

COMPARAÇÃO ENTRE RESULTADOS ANALÍTICOS DE METAIS PESADOS OBTIDOS DE AMOSTRAS NÃO FILTRADAS E FILTRADAS E AMOSTRADAS PELO MÉTODO DE PURGA POR BAIXA VAZÃO. UMA CONTRIBUIÇÃO AO GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS

Manoel Gomes dos Santos Filho ^{1 2}

Resumo – Este trabalho comparou resultados analíticos de metais de amostras não filtradas e filtradas. Inicialmente as amostras foram testadas mediante análise da *estatística t*, e validadas em relação às diferenças nas concentrações devido ao processo de filtração. A seguir com os resultados discutidos, observou-se que a purga por baixa vazão foi importante, pois proporcionou menor distúrbio das condições hidráulicas e manutenção das características hidroquímicas, minimizando arraste de partículas, precipitações e/ou dissolução de espécies químicas; e a filtragem, apesar de não reter todas as partículas móveis, contribuiu como uma garantia adicional; ou seja, a purga por baixa vazão e a filtragem, contribuíram para minimizar variações nas concentrações que seriam detectadas nas análises químicas devido à influência das partículas ainda arrastadas e passantes.

Abstract – This study compared the analytical results between filter and non-filtered groundwater samples. The samples have been tested by the *t statistical* analysis and validated based on the differences in relation to the concentrations of the filtered samples. Following the discussion of the results, the importance of the low flow purge was recognized due to the fact that this method has not caused major disturbance in the hydraulics of the well and has helped maintain the hydrochemicals conditions, which have led to minimal changes in suspended particles, precipitation and/or dissolution of chemical species. Despite the fact that filtration may be able to retain all the mobile particles and colloids, it has added an extra level of assurance to the process. The use of low flow sampling and filtration of the groundwater samples have helped minimize the deviations in concentrations that would have been detected in the chemical analysis due to the influence of the passing and dragged particles.

Palavras-Chave – Águas subterrâneas; amostragem baixa vazão; áreas contaminadas.

¹ Centro Universitário Fundação Santo André – Faculdade de Engenharia “Prof. Celso Daniel”
Av. Príncipe de Gales, 821 – VI. Príncipe de Gales - CEP: 09060-650 – Santo André – SP – Brasil. Tel. 4979-3300 – eMail: manoel.gomes@fsa.br

² Universidade Nove de Julho
R. Vergueiro, 235/249 – Liberdade - CEP 01504-001 – São Paulo – SP – Brasil. Tel. 2633-9000 – eMail: manoel.gomes@uni9.pro.br

1- INTRODUÇÃO

As águas armazenadas nos aquíferos são extraídas continuamente por populações durante séculos em todas as partes do mundo, sobretudo dos aquíferos não confinados ou freáticos vulneráveis a atividade humana diretamente acima delas, por não possuírem camada de baixa permeabilidade ou impermeáveis sobre elas. Essa água representa um dos bens a proteger mais sensível e, ao mesmo tempo, é um importante meio de propagação de plumas de contaminações de áreas contaminadas que podem afetar outros bens, como a saúde humana (CETESB, 2001a).

As contaminações ocorrem tanto por motivos antrópicos quanto por motivos naturais, e as plumas contaminantes resultantes, são também uma das maiores preocupações ambientais, pois poucas quantidades de líquidos contaminantes geram uma grande quantidade de contaminação. A mobilidade dos contaminantes a partir de uma fonte, e sua propagação como uma pluma de contaminação nos solos e águas subterrâneas (AS), está sujeita a mecanismos físico químicos e hidrogeológicos, bastante complexos; por exemplo, os metais pesados como cádmio, cromo, chumbo e mercúrio, apresentam baixa mobilidade em muitos ambientes naturais, mas este comportamento pode ser alterado sob forte mudanças nas condições físico químicas.

Para os estudos de qualidade, fluxo das (AS), e mobilidade dos contaminantes, são utilizados poços de monitoramentos (PM) que são perfurações estrategicamente construídas, de acordo com o conhecimento hidrogeológico local e normas técnicas, que dão acesso às águas subterrâneas para medidas de nível d'água (NA) para elaboração de mapas de fluxo da AS, para realizar ensaios para obter propriedades hidrogeológicas de aquíferos e aquitardes, e para coletar amostras para caracterização hidroquímica, investigação de contaminação, extensão e migração das plumas dessas contaminações; portanto os PM são instrumentos que devem ser projetados e construídos para serem confiáveis e adequados às necessidades de cada projeto.

1.1- A purga nas amostragens de águas subterrâneas

A água estagnada num PM é considerada não representativa da formação hidrogeológica, pois não apresenta as características hidroquímicas do local, e deve ser removida, de tal forma que seja substituída para que forneça amostras representativas e confiáveis da AS monitorada. Isto é devido à exposição da água ao ar do topo do tubo, susceptível a modificações físico químicas, principalmente a água contida no tubo revestimento que permanece imóvel, ao contrário da água no interior da zona filtrante integrada ao sistema de fluxo natural. Mas, mesmo a água da seção filtrante é considerada, também não representativa, pois pode interagir com a água do topo do tubo.

A remoção da água não representativa do interior do poço é feita pela operação de purga, cujos métodos: volume determinado, baixa vazão (micropurga), e mínima, com suas respectivas,

descrições, aplicabilidades, vantagens e limitações, são apresentados em (ABNT, 2010). Independente do método utilizado, a purga é dependente do desempenho do poço, mediante suas características construtivas e hidrogeológicas da formação na qual está inserido. Os efeitos indesejáveis são a captação de água não representativa da formação ao redor do poço e o aumento de turbidez provocada durante a purga, que podem resultar em alterações nos resultados analíticos como falsos negativos e falsos positivos.

A ABNT (2010) cita que o rebaixamento excessivo altera a condição natural do fluxo no entorno do poço, refletindo no movimento da pluma e nas características químicas e bioquímicas da amostra; e pode causar um fluxo induzido repentino alterando o escoamento natural de água a partir do topo do tubo filtro, pré-filtro e formação geológica, levando a perda dos gases dissolvidos, alteração no estado de oxirredução da água, e aprisionamento de ar no pré-filtro. Essas mudanças podem resultar na alteração da concentração de compostos voláteis ou bioatenuáveis, e na oxidação de metais dissolvidos.

Como a purga depende do desempenho do poço, há técnicas que podem provocar rebaixamentos excessivos durante a extração d'água aumentando o gradiente hidráulico e conseqüentemente a velocidade, provocando turbulência nas vizinhanças do poço, e forçar a recarga; e ainda num extremo, se na purga, o esgotamento for realizado rapidamente numa formação de elevada condutividade hidráulica, a recarga elevada provocará até mesmo, a formação de quedas d'água dentro do poço. Pulls e Powell (1992) enfatizam que os distúrbios na coluna do poço e manuseio das amostras devem ser reduzidos ao máximo para que se obtenha amostras representativas. Um fluxo turbulento devido a rebaixamentos excessivos, e turbulências devido à imersão de amostradores podem provocar alterações nas concentrações de compostos orgânicos de elevada pressão de vapor devido à volatilização. Compostos também podem ser volatilizados pelo aquecimento da água devido ao motor de bombas elétricas; Soriano Jr e Reis (2005) mediram um aumento de até 3°C quando compararam o uso de bombas elétricas com outros métodos de amostragem. Também podem ocorrer problemas de diminuição ou aumento de concentrações devido à diluição ou migração de águas contaminadas provenientes de zonas quimicamente diferentes da formação.

Partículas em suspensão conferem turbidez às amostras, que é a dificuldade da luz em atravessar certa quantidade de água amostrada devido à presença de materiais sólidos em suspensão, como: silte, argila, colóides, e matéria orgânica. A turbidez é medida através de um turbidímetro, comparando-se o espalhamento de um feixe de luz ao passar pela amostra com o espalhamento de um feixe de igual intensidade ao passar por uma suspensão padrão. Quanto maior o espalhamento, maior será a turbidez e, os valores são expressos em Unidade Nefelométrica de Turbidez (UNT). A

cor da água interfere negativamente na medida da turbidez devido à sua propriedade de absorver luz; e o limite máximo de turbidez desejada 5 UNT (ABNT, 2008).

Apesar de alguns estudos mostrarem que o transporte de colóides pode ocorrer em formações grosseiras sob gradientes naturais (RYAN e GSCHWEND, 1990), e que em alguns casos, águas ricas em íons de ferro podem apresentar uma elevação de sua turbidez quando entram em contato com o oxigênio do ar, as AS normalmente não apresentam problemas devido ao excesso de turbidez; entretanto, o aumento da velocidade e turbulência em relação às condições de fluxo natural podem provocar a mobilização de partículas de solo e/ou colóides, que não poderiam ser movidas sob velocidades naturais da AS (HEIDLAUF e BARTLEET, 1993); e ainda segundo esses autores, a turbulência na AS pode ser provocada por um conjunto de combinações, como dimensões das seções filtrantes, solos com grãos grosseiros, fraturas largas, e/ou rebaixamentos elevados.

1.2- A filtração de amostras de águas subterrâneas

A filtração ou não de amostras, normalmente é usada para avaliar a concentração de metais totais e dissolvidos nas AS; e os métodos de purga empregados durante as amostragens devem reduzir os distúrbios na coluna d'água do poço e evitar o arraste de partículas sólidas em suspensão, particularmente quando a amostragem é feita para análise de metais (GREACEN e SILVIA, 2004).

O sistema de AS normalmente era visto por duas fases: (1) uma formada pelas rochas/solo e imóvel, e (2) outra de água móvel, cujas moléculas dissolvidas na AS são muito menores que 0,1 μm ; entretanto, uma visão mais complexa, trata sobre a presença dos colóides, cuja mobilidade nas AS é tratada de forma mais ativa nos últimos anos. Essas partículas são muito pequenas com diâmetros que variam de 0,1 μm a 10 μm , e podem ser inorgânicas ou orgânicas com composições, cargas, e condições no aquífero que variam ao longo do tempo e espaço; por exemplo, partículas com diâmetros de cerca de 2 μm podem mover-se com a AS, e partículas maiores podem ser prisioneiras nos espaços porosos da matriz devido a gravidade (SAAR, 1997).

Essas partículas coloidais estão presentes naturalmente na AS, mas podem ser liberadas, e suas concentrações podem aumentar durante a instalação de PM ou durante os processos de amostragem, sobretudo quando são usados métodos que provocam muita movimentação d'água dentro do poço, do filtro e pré-filtro, e na formação geológica. Então, deve-se evitar que a fase coloidal intermediária que normalmente estaria imóvel sob condições naturais, aprisionadas na fase imóvel solo/rocha, torne-se móvel devido aos distúrbios provocados no fluxo da AS.

Nos procedimentos de filtragem para amostragem de metais são usadas membradas de 0,45 μm , e Pulls & Barcelona (1989) chamam a atenção que esse diâmetro de poro da membrana situa-se no meio do intervalo dos diâmetros, nos quais estão situados os diâmetros das partículas coloidais

(0,1 a 10 μm) e, portanto, não fornece um corte preciso entre as espécies dissolvidas e coloidais, ainda mais se considerarmos que as características de aquíferos e aquíferos, poços, e condições de amostragens, podem variar largamente.

O procedimento de filtração de amostras de AS para a análise química remove partículas em suspensão que podem representar um depósito adicional de metais adsorvidos. A não filtração exige adição de ácido nítrico (CETESB, 2001b) para preservação química de amostras, mas que libera os metais adsorvidos para a fase dissolvida, e segundo Ribeiro e Bertolo (2010), serão detectados em quantidades superiores em relação ao conteúdo originalmente dissolvido na amostra e, portanto, a decisão de filtrar a amostra é determinante no momento de se declarar uma área como contaminada. A filtração em campo é normalmente usada para remover sedimentos mobilizados durante a construção do PM e na amostragem, pois a inclusão dessas partículas em suspensão pode influenciar nas determinações analíticas, fornecendo resultados elevados e errôneos de substâncias móveis (RIBEIRO e BERTOLO, 2010).

Embora, o procedimento de filtração em campo com filtros de 0,45 μm ignorem a presença de partículas coloidais na AS, o diminuto tamanho dos colóides, faz com que estes sejam móveis em vários sistemas de AS, e juntamente com suas elevadas superfícies específicas expostas ao meio, há um incremento das capacidades de sorção (POHLMANN *et al.*, 1994); e diante disso, Pohmann *et al.* (1994) tem mostrado que a associação de metais com colóides compreendem um importante mecanismo para transporte desses metais em AS.

Para a origem e transporte de partículas coloidais na AS, basicamente são necessários: (1) uma fonte dessas partículas no meio; (2) condições que promovam a suspensão ou estabilidade das partículas; e (3) transporte advectivo sem filtração significativa ou interação superficial (DOMENICO e SCHWARTZ, 1997).

O transporte começa com as partículas de tamanho correto a partir da fonte, como por exemplo, substâncias húmicas provenientes da zona vadosa, vírus e bactérias presentes em águas residuárias de fossas sépticas, macromoléculas variadas de lixiviados de aterros, sólidos precipitados a partir de soluções devido a supersaturação de uma fase mineral decorrente de abruptas mudanças na química da água por variações de pH, concentrações de ferro, ou potencial redox; e há também, outras partículas formadas por precipitação que podem ser pequenos metais sólidos ou radionuclídeos que se formam em reações de hidrólise.

Mas a simples presença de colóides na AS não assegura que eles sejam transportados. Para o transporte é necessário que estejam estáveis. Essa estabilidade é determinada como resultado da competição entre as forças elétricas fracas de van der Waals que atraem átomos e moléculas. Essas forças são criadas pelas oscilações superficiais na distribuição das cargas positivas e negativas

envolvidas, e produzem forças eletrostáticas de atração entre cargas diferentes ou repulsão entre cargas similares. A carga superficial é o resultado de imperfeições ou substituições dentro da estrutura cristalina, ou reações de dissociação química na superfície da partícula. As substituições iônicas provocam uma distribuição de carga positivas ou negativas na rede cristalina. Este desbalanceamento de cargas é compensado por uma superfície de íons de carga oposta, que compreendem uma camada adsorvida de composição mutável, pois os íons dessa camada podem ser trocados continuamente por outros íons, e assim desbalanceando as cargas na rede cristalina.

2- OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo a realização de comparação entre resultados analíticos de metais pesados obtidos de amostras não filtradas e filtradas amostradas pelo método de purga por baixa vazão.

2.1- Objetivos específicos

Ao fazer comparações entre grupos de amostras, testamos suas diferenças, e essas diferenças devem ser distribuídas de forma a assumir uma curva normal; porém do ponto de vista prático, poucas vezes é possível coletar amostras suficientes para satisfazer tal exigência; e esse *afastamento da normalidade* pode comprometer as interpretações e conclusões. Diante disso, este estudo pretende utilizar a chamada *razão t* ou *estatística t* para compensar estatisticamente esse *afastamento da normalidade*, traduzindo uma diferença média amostral em unidades de erro padrão da diferença, interpretada com referência a *graus de liberdade*.

O sistema de AS normalmente era visto por duas fases: (1) uma formada pelas rochas/solo e imóvel, e (2) outra de água móvel, cujas moléculas dissolvidas na AS são muito menores que 0,1 µm; entretanto, esta visão tornou-se mais complexa à medida que estuda-se a presença de partículas sólidas e coloidais nesse sistema. Assim este trabalho procura contribuir com as discussões envolvendo a presença dessas partículas durante o processo de amostragem, sobretudo na decisão de filtragem, que pode ser importante num processo de declaração de uma área como contaminada.

3- METODOLOGIA DO ESTUDO

3.1- A área do estudo

Para o estudo foi escolhido um PM situado numa área de uma antiga unidade de eletrólise de um processo industrial cloro-soda, baseado no fenômeno da eletrólise através da passagem de corrente elétrica por uma solução de sal marinho (salmoura), e os produtos obtidos são o cloro gasoso (Cl₂), hidróxido de sódio (NaOH), e hidrogênio (H₂).

As células eletrolíticas a mercúrio (Hg) são compostas de duas câmaras: uma catódica ou eletrolisadora onde é gerada a NaOH e o H₂; e outra câmara anódica ou decompositora onde é produzido o Cl₂. Na eletrolisadora, há duas camadas líquidas que fluem por gravidade de uma extremidade à outra. A camada inferior é de Hg e age como cátodo; e sobre esta flui a outra camada constituída de uma solução de água saturada e cloreto de sódio (salmoura), na qual ficam imersos os anodos de titânio (Ti) recobertos por óxido de metais do grupo da platina (Pt). Durante a eletrólise, o Cl₂ é liberado nos anodos, e os íons de sódio (Na) são atraídos ao cátodo de Hg onde são descarregados formando Na metálico, e dissolve-se no Hg formando uma amálgama líquida, que flui para a decompositora onde reage com água desmineralizada formando NaOH e H₂, além de regenerar o Hg que retornará à célula.

Muito do despejo mundial de Hg em ambiente aquoso foi originado desses tipos de plantas industriais, que produzem os *commodities* Cl₂ e NaOH em grande volume que são uma das bases da indústria química. Os sedimentos de rios, lagos e oceanos poluídos com Hg são perigosos porque o Hg confinado pode permanecer ativo como substrato para a metilação por décadas, mesmo quando a fonte é eliminada. A distribuição do Hg nos sedimentos está relacionada com o conteúdo de carbono orgânico, argila, ferro, fósforo, potencial redox e enxofre, dentre outros. Os agentes orgânicos complexantes solúveis em água, tais como humatos e fulvatos, podem quelar as espécies solúveis e insolúveis na água; os últimos precipitam-se diretamente da solução para o sedimento (BISINOTI e JARDIM, 2004).

Áreas semelhantes a esta, onde houve manipulações de substâncias capazes de contaminar os solos e AS são caracterizadas como áreas potencialmente contaminadas; e precisam que os solos e AS sejam amostrados e os resultados analíticos obtidos, inicialmente comparados com as concentrações dos valores orientadores (VO) estabelecidos por órgãos ambientais para que a área seja declarada ou não como contaminada (BRASIL, 2009).

Essa unidade de eletrólise foi construída numa área aplainada por corte e aterro onde originalmente afloravam solos de alteração da rocha do embasamento cristalino e sedimentos aluvionares. O NA é raso e está a cerca de 1,0 a 1,5 metros de profundidade. O PM selecionado possui 3,8 metros de profundidade, e a seção filtrante possui com 3,0 metros, totalmente penetrante em sedimento aluvionar quaternário, arenoso fino argiloso de coloração cinza escuro dada pela presença de matéria orgânica, e sobreposto por 1,2 metros de um aterro heterogêneo constituído por siltes e argilas.

3.2- Seleção dos elementos químicos de interesse

A massa específica é uma propriedade muito utilizada para definir um metal pesado; entretanto outros autores destacam aspectos importantes a serem considerados, como Hawkes (1997) *apud* Lima (2011), que observou que, além da elevada massa específica, existem outras propriedades importantes para a sua definição, como a formação de sulfetos e hidróxidos insolúveis em água, a formação de sais que geram soluções aquosas coloridas, e a formação de complexos coloridos. Até aqui, essas classificações estão associadas com propriedades químicas que não expressam seu potencial tóxico; mas em sua revisão bibliográfica, Duffus (2002) constatou que, nas últimas décadas, o conceito metal pesado tem sido usado em várias publicações e legislações como um grupo de metais e semimetais associados com contaminações e potencial toxicidade e ecotoxicidade. Mas, ao analisar os elementos listados como metais pesados, Duffus (2002), constatou que existem diferenças em relação aos textos, o que representa uma incerteza em torno do uso desse conceito. Essa incerteza é um reflexo da evolução do entendimento e do refinamento desse conceito, tendo em vista que, ao longo do tempo, novos critérios foram sendo incorporados.

Apesar dessas incertezas, para este estudo, com exceção do alumínio (Al), foram selecionados os metais com massa específica maiores que $7,0 \text{ g/cm}^3$. São eles: zinco (Zn), cromo (Cr), manganês (Mn), ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), cádmio (Cd), molibdênio (Mo), prata (Ag), chumbo (Pb), e mercúrio (Hg). Salienta-se que dentro dessa escolha, o Al foi selecionado por ser um elemento metálico abundante na crosta terrestre, e o terceiro elemento mais abundante depois do oxigênio e do silício; e está presente em argilas da família dos argilominerais originados do intemperismo de rochas, e formam partículas sólidas e colóides que podem ser arrastados para dentro de PM durante a operação de purga. Também, abrangendo um conceito de toxicidade, nota-se que autores como Azevedo e Chasin (2003), consideram o Cr, Cd, Pb, e Hg, preocupantes dentro do conceito de toxicidade. Salienta-se também, que o Hg está presente no processo como cátodo, e o elemento Ni como óxido recobrando os anodos de Ti. O Hg é o elemento de maior interesse em relação aos demais metais, devido à sua presença no processo produtivo e elevada toxicidade.

3.3- A amostragem de água subterrânea pelo método de baixa vazão

A purga adequada deve ser baseado no desempenho hidráulico do poço e na estabilização química de parâmetros indicativos da qualidade da água (BARCELONA, 1984); e devem reduzir os distúrbios na coluna do poço e na formação, reduzindo e controlando a turbidez, que são partículas sólidas em suspensão (GREACEN e SILVIA, 2004); portanto, o controle da vazão de bombeamento tem como objetivo reduzir os distúrbios gerados através do rebaixamento excessivo do NA, como o aumento da velocidade do movimento da AS e evitar regime turbulento.

O procedimento adequado limita a vazão de bombeamento para valores nunca superiores a 1,0 l/min e compatível com a capacidade de produção do PM, evitando-se ao máximo o rebaixamento da coluna d'água do poço, assim, as amostragens de baixa vazão são desenvolvidas para diminuir o efeito do arrastamento desses materiais sólidos em suspensão, que podem interferir nos resultados das concentrações de contaminantes, principalmente em análises de metais (GREACEN e SILVIA, 2004). É interessante notar, que este método, além das amostragens para metais como citado por Greacen e Silvia, 2004, também é indicado para análise de amostras de outros contaminantes presentes em AS, como outros componentes inorgânicos, compostos orgânicos voláteis e semivoláteis, radionucleares, e constituintes biológicos, entre outros. No entanto, como também baseia-se na estabilização química, é fundamental o monitoramento dos parâmetros que indicam a qualidade da água até que se possa determinar o fim da purga; e assim que esses parâmetros e o nível de rebaixamento se estabilizem, garante-se que a água bombeada é representativa da formação.

O equipamento utilizado para a amostragem foi composto por uma bomba pneumática de bexiga alimentada por gás carbônico armazenado num cilindro, com vazão de descarga controlada por um painel de controle digital. Como numa amostragem busca-se o mínimo de distúrbio possível, a bomba de bexiga foi posicionada lentamente no meio da seção filtrante do poço e mediu-se o NA para determinação da vazão no interior do poço. A bomba envia a água para uma célula de fluxo onde ficam acoplados os sensores analíticos para medição dos parâmetros físico químicos. A célula de fluxo faz-se necessária para que não haja contato da água amostrada com o ambiente externo durante as leituras. Após posicionamento da bomba e montagem de todo o sistema, foi calculado o volume de água contido na tubulação, que foi somado aos volumes contidos na bomba e na célula de fluxo. Todo esse volume é denominado de volume do sistema.

Após a estabilização hidráulica (rebaixamento), foram iniciadas as medições dos parâmetros físico químicos após a passagem do primeiro volume do sistema pela célula de fluxo, e a frequência entre as leituras foi baseada no tempo necessário para se renovar pelo menos um volume da célula de fluxo, como estabelecido em ABNT (2010).

O procedimento adequado pela ABNT (2010), estabelece que os parâmetros indicativos estão estáveis, quando suas variações permanecem dentro de uma faixa de oscilação predeterminada, por no mínimo 3 leituras consecutivas dentro das faixas aceitáveis de oscilação, sendo temperatura (T) ($\pm 0,5^{\circ}\text{C}$); pH ($\pm 0,2$ unidades); condutividade elétrica (CE) ($\pm 5,0\%$ das leituras); oxigênio dissolvido (OD) ($\pm 10\%$ das leituras ou $\pm 0,2$ mg/L, o que for maior); e, potencial redox (E^h) (± 20 mV). Seguindo o procedimento, as medidas obtidas foram: T=20°C; pH=11,18; CE=6,06 mS; OD=0,51 mg/l; e E^h =-23,3 mV.

3.4- Preparação das amostras e análises químicas

A proposta do estudo é comparar amostras não filtradas e filtradas; então, após a finalização da purga fez-se a coleta das amostras, e primeiramente foi feita a amostragem não filtrada (nf) constituída de três alíquotas coletadas e preservadas em sequência e denominadas: 1º frasco (nf 1/3), 2º frasco (nf 2/3), e 3º frasco (nf 3/3); e a seguir foi feita a amostragem filtrada (f), também constituída de três alíquotas coletadas e preservadas em sequência, denominadas: 1º frasco (f 1/3), 2º frasco (f 2/3), e 3º frasco (f 3/3).

A **tabela 1** apresenta a identificação e nomenclatura das amostras coletadas para o estudo, e procedimentos de preservação para as análises químicas; e **tabela 2** apresenta os resultados analíticos das amostras.

Tabela 1- Identificação e nomenclatura das amostras coletadas para o estudo, e procedimentos de preservação para as análises químicas segundo CETESB (2001b).

Elementos Químicos	AMOSTRAS					
	não filtradas (nf)			filtradas (f)		
	1º frasco (nf 1/3)	2º frasco (nf 2/3)	3º frasco (nf 3/3)	1º frasco (f 1/3)	2º frasco (f 2/3)	3º frasco (f 3/3)
Al, Zn, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Mo, Ag, Pb	Alíquotas não filtradas com 250 ml de volume cada, acondicionadas em frasco de polietileno, e preservadas em campo por acidificação (HNO ₃ até pH < 2).			Alíquotas filtradas com 250 ml de volume cada, acondicionadas em frasco de polietileno, e preservadas em campo por acidificação (HNO ₃ até pH < 2).		
Hg	Alíquotas não filtradas com 250 ml de volume cada, acondicionadas em frasco de vidro escuro, e preservadas em campo por adição de 15 ml de solução preservante (10g de K ₂ Cr ₂ O ₇ p.a. + 200 ml de água destilada + 1000 ml de HNO ₃ concentrado p.a., destilado).			Alíquotas filtradas com 250 ml de volume cada, acondicionadas em frasco de vidro escuro, e preservadas em campo por adição de 15 ml de solução preservante (10g de K ₂ Cr ₂ O ₇ p.a. + 200 ml de água destilada + 1000 ml de HNO ₃ concentrado p.a., destilado).		

Tabela 2- Resultados analíticos para determinação dos metais selecionados.

Elementos Químicos	AMOSTRAS (*)						(*) Limite de Quantificação (LQ)	Unidades
	não filtradas (nf)			filtradas (f)				
	1ºfrasco (nf 1/3)	2ºfrasco (nf 2/3)	3ºfrasco (nf 3/3)	1ºfrasco (f 1/3)	2ºfrasco (f 2/3)	3ºfrasco (f 3/3)		
Al	26,50	21,50	26,50	5,60	5,40	5,50	0,01	mg / l
Zn	0,11	0,10	0,11	< (*)	0,06	0,03	0,02	mg / l
Cr	0,18	0,18	0,18	0,11	0,10	0,10	0,01	mg / l
Mn	0,130	0,100	0,13	0,006	0,006	0,005	0,005	mg / l
Fe	4,500	3,500	4,400	0,330	0,400	0,540	0,005	mg / l

(*) Resultados analíticos e Limites de Quantificação (LQ) determinados em CTQ (2011).

Tabela 2 (Continuação)- Resultados analíticos para determinação dos metais selecionados.

Elementos Químicos	AMOSTRAS (*)						(*) Limite de Quantificação (LQ)	Unidades
	não filtradas (nf)			filtradas (f)				
	1ºfrasco (nf 1/3)	2ºfrasco (nf 2/3)	3ºfrasco (nf 3/3)	1ºfrasco (f 1/3)	2ºfrasco (f 2/3)	3ºfrasco (f 3/3)		
Co	< (8)	< (*)	< (*)	< (*)	< (*)	< (*)	0,01	mg / l
Ni	< (*)	< (*)	< (*)	< (*)	< (*)	< (*)	0,005	mg / l
Cu	0,08	0,07	0,08	< (*)	< (*)	< (*)	0,01	mg / l
Cd	< (*)	< (*)	< (*)	< (*)	< (*)	< (*)	0,0025	mg / l
Mo	0,20	0,21	0,20	< (*)	< (*)	< (*)	0,01	mg / l
Ag	< (*)	< (*)	< (*)	< (*)	< (*)	< (*)	0,01	mg / l
Pb	0,110	0,090	0,112	< (*)	< (*)	< (*)	0,020	mg / l
Hg	1,80000	2,50000	2,20000	0,68000	0,66000	0,36000	0,00002	mg / l

(*) Resultados analíticos e Limites de Quantificação (LQ) determinados em CTQ (2011).

3.5- Análise estatística

Num processo de tomada de decisão, é necessário fazer comparações, e isso implica em testar as diferenças entre amostras; neste caso, entre o grupo das amostras dos metais não filtrados *versus* o grupo das amostras dos metais filtrados.

Torna-se habitual numa análise estatística começar pelo teste da chamada *hipótese nula*. De acordo com essa hipótese, qualquer diferença observada entre as amostras é considerada como uma ocorrência casual, ou mero resultado de erro amostral. Portanto, uma diferença entre duas médias amostrais não representa, à luz da *hipótese nula*, uma verdadeira diferença entre as médias populacionais. Nesse contexto, a *hipótese nula* pode ser simbolizada da seguinte forma:

$$\overline{M}_{nf} = \overline{M}_f \quad (1)$$

onde:

\overline{M}_{nf} : Média das concentrações analíticas de um metal, obtida das amostras não filtradas,

\overline{M}_f : Média das concentrações analíticas de um metal, obtida das amostras filtradas.

Então, no contexto deste estudo, a *hipótese nula* foi descrita como: “*As concentrações analíticas de cada metal, obtido dos grupos das amostras não filtradas e filtradas, não apresentam erro em função do procedimento de filtragem*”.

Se rejeitarmos a *hipótese nula*, ou seja, se concluirmos que a hipótese que antecipa a inexistência de diferença entre as médias é frágil, automaticamente aceitamos a *hipótese experimental*, que afirma existir uma verdadeira diferença populacional. Em pesquisa, esse é o resultado final sempre esperado. A *hipótese experimental* estabelece que os dois grupos de amostras são portadoras de médias diferentes; e diz mais, que a diferença obtida do confronto entre as médias amostrais é grande para ser explicada apenas por ocorrência casual ou erro de amostragem. A *hipótese experimental* relativa à diferença entre duas médias é simbolizada como se segue:

$$\overline{M}_{nf} \neq \overline{M}_f \quad (2)$$

onde:

\overline{M}_{nf} : Média das concentrações analíticas de um metal, obtida das amostras não filtradas,

\overline{M}_f : Média das concentrações analíticas de um metal, obtida das amostras filtradas.

Então, o sinal \neq significa: “não é igual”, e no contexto deste estudo, a *hipótese experimental* foi descrita como: “As concentrações analíticas de cada metal, variam em função do procedimento de filtragem, ou seja, variam entre os grupos dos não filtrados versus filtrados”.

As diferenças numa distribuição amostral deve assumir a forma de uma curva normal para ser considerada como uma distribuição de probabilidade. Diz-se que a probabilidade decresce à medida que se afasta da média das diferenças (“zero”); e em termos probabilísticos, isso indica que qualquer diferença entre médias amostrais estará dentro desse intervalo. A distribuição amostral de diferenças oferece uma sólida base para testarmos hipóteses acerca da diferença média entre duas amostras aleatórias.

Então, se a diferença média que obtivermos situar-se longe da diferença “zero”, de maneira a lhe conferir somente uma pequena probabilidade de ocorrência na distribuição amostral de diferenças, rejeitaremos a *hipótese nula*, ou seja, a hipótese que afirma ser a diferença obtida apenas o resultado da ação do acaso; porém, se a diferença média amostral cai tão perto de “zero”, de forma que sua probabilidade de ocorrência é grande, aceitaremos a *hipótese experimental* e trataremos a diferença obtida como resultante do processo de filtragem. Portanto, devemos procurar determinar a qual distância, a diferença média obtida fica da diferença média de “zero”.

Porém, neste estudo, trabalhamos com um número pequeno de amostras devido à dificuldade de coletar e analisar maiores quantidades de amostras. Na vida prática, essa dificuldade é comum, pois coletar, amostrar, e analisar, envolvem recursos financeiros, tempo, e pessoal, normalmente limitados. Com quantidade limitada de amostras, não conseguimos satisfazer a condição de que a distribuição amostral de diferenças assuma a forma de uma *curva normal*, e os resultados baseados nesse *afastamento da normalidade*, podem comprometer as interpretações e conclusões.

Os resultados analíticos das amostras da **tabela 2** devem ser necessários e convenientes para a interpretação estatística, porém, com poucas coletas de amostras para compor os dois grupos amostrais, ou seja, três coletas para o grupo das não filtradas e três para as filtradas, não se tem condições de satisfazer a exigência da curva normal; porém, esse *afastamento da normalidade* na distribuição das diferenças pode ser compensado estatisticamente mediante o uso da *razão t* ou *estatística t*, que pode ser usada para traduzir uma diferença média amostral em unidades de erro padrão da diferença; e é obtida da seguinte forma:

$$t = \frac{\overline{M}_{nf} - \overline{M}_f}{\sigma_{dif}} \quad (3)$$

onde:

\overline{M}_{nf} : Média das concentrações analíticas de um metal, obtida das amostras não filtradas,

\overline{M}_f : Média das concentrações analíticas de um metal, obtida das amostras filtradas,

σ_{dif} : Erro padrão da diferença.

Para aplicar a fórmula foram necessários os seguintes cinco passos (**tabela 3**). Primeiramente, no 1º passo, calculou-se a média de cada metal dos grupos amostrais, não filtrada (\overline{M}_{nf}) e filtrada (\overline{M}_f), e lembrando que N_{nf} e N_f são compostas por 3 alíquotas ou amostras, respectivamente:

$$\overline{M}_{nf} = \frac{\Sigma M_{nf}}{N_{nf}} \quad \text{e} \quad \overline{M}_f = \frac{\Sigma M_f}{N_f} \quad (4.1) \quad \text{e} \quad (4.2)$$

ΣM_{nf} : Soma das concentrações analíticas de um metal, obtida das amostras não filtradas,

N_{nf} : Tamanho das amostras do grupo amostral não filtradas. Note que o grupo amostral não filtradas é composto por 3 alíquotas ou amostras: (nf 1/3, nf 2/3, e nf 3/3),

ΣM_f : Soma das concentrações analíticas de um metal, obtida das amostras filtradas,

N_f : Tamanho das amostras do grupo amostral filtradas. Note que o grupo amostral filtradas é composto por 3 alíquotas ou amostras: (f 1/3, f 2/3, e f 3/3).

No 2º passo, a seguir, calculou-se o desvio padrão dos grupos amostrais, não filtrada (s_{nf}) e filtrada (s_f):

$$s_{nf} = \sqrt{\frac{(\Sigma M_{nf})^2}{N_{nf}} - \overline{M}_{nf}^2} \quad \text{e} \quad s_f = \sqrt{\frac{(\Sigma M_f)^2}{N_f} - \overline{M}_f^2} \quad (5.1) \quad \text{e} \quad (5.2)$$

No 3º passo, o cálculo do erro padrão de cada média dos grupos amostrais, não filtrada ($\sigma_{\overline{M}_{nf}}$) e filtrada ($\sigma_{\overline{M}_f}$):

$$\sigma_{\overline{M}_{nf}} = \frac{s_{nf}}{\sqrt{N_{nf}-1}} \quad \text{e} \quad \sigma_{\overline{M}_f} = \frac{s_f}{\sqrt{N_f-1}} \quad (6.1) \quad \text{e} \quad (6.2)$$

No 4º passo, deve-se calcular o erro padrão da diferença (σ_{dif}), ente os erros padrões das médias dos grupos amostrais, não filtrada ($\sigma_{\overline{M}_{nf}}$) e filtrada ($\sigma_{\overline{M}_f}$):

$$\sigma_{dif} = \sqrt{(\sigma_{\overline{M}_{nf}})^2 + (\sigma_{\overline{M}_f})^2} \quad (7)$$

E por fim, no 5º passo consiste em traduzir a diferença média amostral em unidades de erro padrão de diferença (**tabela 4**), aplicando a equação (1):

$$t = \frac{\overline{M}_{nf} - \overline{M}_f}{\sigma_{dif}} \quad (1)$$

Tabela 3: Resultados do passo-a-passo, para os cálculos do erro padrão de cada média dos grupos amostrais, não filtrada ($\sigma_{\overline{M}_{nf}}$) e filtrada ($\sigma_{\overline{M}_f}$).

Elementos Químicos	AMOSTRAS						Unidades
	não filtradas (nf)			Filtradas (f)			
	1º Passo	2º Passo	3º Passo	1º Passo	2º Passo	3º Passo	
	Média de cada amostra de metais	Desvio padrão de cada amostra de metal	Erro padrão de cada média	Média de cada amostra de metais	Desvio padrão de cada amostra de metal	Erro padrão de cada média	
Al	24.833	2.357	1.667	5.500	0.082	0.058	mg / l
Zn	0.107	0.005	0.003	0.045	0.015	0.011	mg / l
Cr	0.180	0.000	0.000	0.103	0.005	0.003	mg / l
Mn	0.120	0.014	0.010	0.006	0.000	0.000	mg / l
Fe	4.133	0.450	0.318	0.423	0.087	0.062	mg / l
Co	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	mg / l
Ni	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	mg / l
Cu	0.077	0.005	0.003	n.c.	n.c.	n.c.	mg / l
Cd	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	mg / l
Mo	0.203	0.005	0.003	n.c.	n.c.	n.c.	mg / l
Ag	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	mg / l
Pb	0.104	0.010	0.007	n.c.	n.c.	n.c.	mg / l
Hg	2.167	0.287	0.203	0.567	0.146	0.103	mg / l

n.c.: não calculado, não foram detectadas concentrações abaixo dos Limites de Quantificação (LQ), CTQ (2011).

Tabela 4 – Resultados dos cálculos para traduzir a diferença média amostral em unidades de erro padrão de diferença ($t_{experimental}$ ou $t_{calculado}$).

Elementos Químicos	4º Passo	5º Passo
	Erro padrão da diferença $\sigma_{dif} = \sqrt{(\sigma_{\overline{M}_{nf}})^2 + (\sigma_{\overline{M}_f})^2}$	Diferença média amostral em unidade de erro padrão da diferença $t = \frac{\overline{M}_{nf} - \overline{M}_f}{\sigma_{dif}}$
Al	1,688	11,593
Zn	0,011	25,000
Cr	0,003	23,000
Mn	0,010	11,427
Fe	0,324	11,454
Co	n.c.	n.c.
Ni	n.c.	n.c.
Cu	0,003	23,000
Cd	n.c.	n.c.
Mo	0,003	61,000
Ag	n.c.	n.c.
Pb	0,007	14,807
Hg	0,228	7,028

n.c.: não calculado, não foram detectadas concentrações abaixo dos Limites de Quantificação (LQ), CTQ (2011).

No entanto, a *razão t* precisa ser interpretada com referência a *graus de liberdade (gl)*, que não só variam no tamanho da amostra, mas que são responsáveis diretos pelo formato das distribuições normais de diferenças. Quanto maior a amostra, maior o número de *graus de liberdade*, e maior a aproximação da distribuição de diferenças à curva normal. Como trabalhamos com amostras pequenas, o número de *graus de liberdade (gl)* pode ser calculado pela fórmula:

$$gl = N_{nf} + N_f - 2 \quad (8)$$

Sendo assim no 6º passo, temos o *grau de liberdade* calculado pela equação (8), e novamente lembrando que os tamanhos de N_{nf} e N_f são compostos por 3 alíquotas ou amostras, respectivamente; portanto calculamos: $gl = N_{nf} + N_f - 2 = 3 + 3 - 2 = 4$ *graus de liberdade*.

No 7º passo, com o número calculado com referência a *graus de liberdade* igual a 4, podemos interpretar qualquer valor obtido de *t experimental* com o auxílio da **tabela 5**, que registra os valores de *t teóricos*, também chamado de *t crítico*, necessários para a rejeição ou não de uma *hipótese nula* aos *níveis de significância* estabelecidos para o estudo, associados a diferentes *graus de liberdade*. Assim, para o teste de hipótese deste estudo, foi estabelecido 5% (ou 0,05) como *nível de significância (P)*; ou seja, a *hipótese nula* será rejeitada, somente no caso de haver 5 possibilidades em 100 de que a diferença média amostral encontrada deva ser apenas à ação do acaso ou um erro analítico.

Tabela 5- Valores de *t teóricos* aos *níveis de significância (P)* de 0,05 e 0,01. (modificado de LEVIN, 1987).

<i>graus de liberdade (gl)</i>	<i>níveis de significância (P)</i>	
	0,05	0,01
1	12,706	63,657
2	4,303	9,925
3	3,182	5,841
4	2,776	4,604
5	2,447	4,032

A **tabela 6** resume os resultados obtidos e estabelecidos para o teste de hipótese mediante uso da *razão t* ou *estatística t*. O 8º passo final consiste em comparar o valor *t teórico* (tabelado) igual a 2,776 com os valores *t experimentais* (calculados) para cada metal apresentado na **tabela 4**.

Para a *hipótese nula* ser rejeitada ao *nível de significância (P)* de 0,05 com 4 *graus de liberdade (gl)*, os *t experimentais* (calculados) para cada um dos metais devem ser iguais a 2,776 ou maiores. Então, neste estudo, temos que não houve em cada um dos metais, *t experimentais* menores que o *t teórico* e; portanto, a *hipótese nula* foi rejeitada e aceitamos a *hipótese*

experimental: “As concentrações analíticas de cada metal, variam em função do procedimento de filtragem, ou seja, variam entre os grupos dos não filtrados versus filtrados”.

Tabela 6- Resumo dos resultados obtidos e estabelecidos para o teste de hipótese mediante uso da *razão t* ou *estatística t*.

$t_o = experimental$ ou <i>obtido</i> (calculado)	Calculado para cada metal na tabela 4
$t_c = t$ <i>teórico</i> ou <i>crítico</i> (tabelado)	2,776
<i>graus de liberdade</i> (gl)	4
<i>significância</i> (P)	0,05

4- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1- Sobre a análise estatística

A **tabela 6** resumiu os resultados obtidos e estabelecidos para o teste de hipótese mediante uso da *razão t* ou *estatística t*; e o passo final consistiu em comparar o valor *t teórico* (tabelado) igual a 2,776 com os valores *t experimentais* (calculados) para cada metal apresentado na **tabela 4**. A partir desta comparação, a *hipótese nula* foi rejeitada ao nível de *significância* (P) de 0,05, com 4 *graus de liberdade* (gl), pois os *t experimentais* (calculados) para cada um dos metais foram maiores que *t teórico* de 2,776; e então, portanto, para os metais selecionados neste estudo, a *hipótese nula* foi rejeitada e aceitamos a *hipótese experimental*: “As concentrações analíticas de cada metal, variam em função do procedimento de filtragem, ou seja, variam entre os grupos dos não filtrados versus filtrados”.

Uma vez rejeitada a *hipótese nula*, a *hipótese experimental* validou as diferenças entre as concentrações analíticas dos metais em função do procedimento de filtragem para continuidade das interpretações deste estudo. Logo, a partir dos resultados dos grupos amostrais (não filtradas e filtradas) e da validação estatística a respeito do procedimento de filtragem, nota-se que a amostragem com purga por baixa vazão foi importante para garantir a estabilidade hidráulica e química para as coletas que seriam submetidas à filtragem ou não; pois a manutenção de fluxo reduzido buscando menor distúrbio possível e regime laminar permitiu: a (1) manutenção do aprisionamento de partículas e colóides na fonte, ou seja, na textura granulométrica da formação geológica, e (2) menor arraste dessas partículas provenientes dessa fonte geológica, como indicado pela manutenção da turbidez em 5 NTU, e a estabilidade química : T=20°C; pH=11,18; CE=6,06 mS; OD=0,51 mg/l; e $E^h = -23,3$ mV.

4.2- Sobre a amostragem

Uma vez, estabilizada as condições hidráulicas e hidroquímicas, a filtragem foi usada para remover partículas em suspensão mobilizadas durante a amostragem, e removeu as partículas acima de 45µm, mas não a totalidade das partículas coloidais, porque os tamanhos podem variar de 0,1 a 100 µm; e esses colóides passantes (0,1 a cerca de 44 µm) podem ainda influenciar na disponibilidade de elementos químicos para a fase dissolvida; entretanto, neste estudo, a remoção foi bastante significativa, a julgar pela comparação entre as concentrações dos dois grupos amostrais e suas respectivas concentrações médias, como visto na **tabela 7**; mesmo considerando características desvantajosas para inibição de partículas coloidais como: (1) PM com filtro longo totalmente penetrante em 3,0 metros na seção saturada, e (2) em material pobremente selecionado em meio argiloso, e (3) com matéria orgânica. Essas características devem ainda fornecer materiais coloidais, devido: (1) à captação de águas provenientes de várias porções da zona saturada; e também devido, (2) às maiores superfícies específicas para adsorção disponibilizadas pelas argilas e colóides, sejam elas orgânicas ou não.

Tabela 7- Comparação entre as concentrações obtidas das análises químicas com as concentrações dos valores orientadores da Resolução CONAMA nº 420 de 28/12/2009 (BRASIL, 2009).

Elementos Químicos	AMOSTRAS								Valores Orientadores (CONAMA, 2009)	Unidade
	não filtradas (nf)				filtradas (f)					
	1ºfrasco (nf 1/3)	2ºfrasco (nf 2/3)	3ºfrasco (nf 3/3)	Média de cada amostra de metais	1ºfrasco (f 1/3)	2ºfrasco (f 2/3)	3ºfrasco (f 3/3)	Média de cada amostra de metais		
Al	26,50	21,50	26,50	24,83	5,60	5,40	5,50	5,50	3,500***	mg / l
Zn	0,11	0,10	0,11	0,11	< (*)	0,06	0,03	0,05	1,050***	mg / l
Cr	0,18	0,18	0,18	0,18	0,11	0,10	0,10	0,10	0,05**	mg / l
Mn	0,13	0,10	0,13	0,12	0,006	0,006	0,005	0,006	0,400***	mg / l
Fe	4,50	3,50	4,40	4,13	0,33	0,40	0,54	0,42	2,450***	mg / l
Co	< (*)	< (*)	< (*)	n.c.	< (*)	< (*)	< (*)	n.c.	0,070	mg / l
Ni	< (*)	< (*)	< (*)	n.c.	< (*)	< (*)	< (*)	n.c.	0,020	mg / l
Cu	0,08	0,07	0,08	0,08	< (*)	< (*)	< (*)	n.c.	2,000**	mg / l
Cd	< (*)	< (*)	< (*)	n.c.	< (*)	< (*)	< (*)	n.c.	0,5**	mg / l
Mo	0,20	0,21	0,20	0,20	< (*)	< (*)	< (*)	n.c.	0,070	mg / l
Ag	< (*)	< (*)	< (*)	n.c.	< (*)	< (*)	< (*)	n.c.	0,050	mg / l
Pb	0,11	0,09	0,11	0,10	< (*)	< (*)	< (*)	n.c.	0,010**	mg / l
Hg	1,80	2,50	2,20	2,17	0,680	0,660	0,360	0,103	0,001**	mg / l

(*) Resultados analíticos e Limites de Quantificação (LQ) determinados em CTQ (2011).

(**) Padrões de potabilidade de substâncias químicas que representam risco à saúde definidos na Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2009).

(***) Valores calculados com base em risco à saúde humana, de acordo com o escopo de BRASIL (2009), e diferem dos padrões de aceitação para consumo humano definidos na Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde e dos valores máximos permitidos para consumo humano definidos na Resolução CONAMA nº 396/2008 (BRASIL, 2009).

n.c.: não calculado, não foram detectadas concentrações abaixo dos Limites de Quantificação (LQ).

A filtração, também fornece uma garantia adicional, em PM poucos “maduros”, ou seja, recém construídos, pouco ou mal desenvolvidos, ou rotineiramente pouco amostrados. Por outro lado, tanto amostras não filtradas como filtradas são preservadas mediante acidificação, e tal procedimento libera metais adsorvidos para a fase dissolvida, que podem ser detectados na análise química, alterando as concentrações originais dissolvidas na amostra.

Assim, temos que o procedimento de filtração com membrana padrão de 45 µm, não será suficiente para estabelecer um limite de corte total entre a faixa granulométrica das partículas coloidais e os passantes submetidos à acidificação, portanto, poderão ainda liberar metais para a fase dissolvida, seja de metais contaminantes antrópicos adsorvidos nas partículas, seja de metais naturais constituintes da mineralogia das partículas da fonte geológica.

4.3- Sobre as concentrações obtidas

A **tabela 7**, além de apresentar as concentrações obtidas das análises químicas das amostras dos dois grupos amostrais, também apresenta os VO da Resolução CONAMA nº 420 de 28/12/2009 (BRASIL, 2009) para cada um dos metais deste estudo, e que dispõe sobre o critério e VO de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas, e estabelece diretrizes para o gerenciamento de áreas contaminadas (GAC) por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

Estes resultados foram interpretados pela simples comparação com estas concentrações de referência, apresentadas na lista de VO para AS. O artigo 25 dessa resolução, cita que uma área será declarada como contaminada sob investigação pelo órgão ambiental competente, quando for comprovadamente constatado, mediante investigação confirmatória, a contaminação com concentrações de substâncias no solo ou nas AS acima desses valores. Utilizando essa resolução de âmbito nacional como referência, pretendeu-se fornecer elementos para estudos e decisões futuras envolvendo não filtração e filtração de amostras.

Numa primeira interpretação observando as amostras não filtradas; nota-se que dos treze metais analisados nestas amostras e detectados acima dos valores de quantificação (LQ), seis encontram-se acima dos VO de referência, são eles: Al, Cr, Mn, Fe, Mo, Pb e Hg. A seguir, numa segunda interpretação, agora observando as amostras filtradas; temos que dos treze metais analisados e detectados acima dos LQ, três encontram-se acima dos VO de referência. Em ambas as interpretações, a área de estudo seria declarada como contaminada; porém, na segunda interpretação envolvendo apenas as amostras filtradas, a área seria declarada contaminada em três metais: Al, Cr e Hg; sendo o Hg sabidamente conhecido como contaminante de origem antrópica, a julgar pelo processo industrial descrito.

4.4- Sobre questionamentos e contribuições para o gerenciamento de áreas contaminadas

Destes resultados, também temos algumas questões abertas, que devem ser levadas em consideração para trabalhos futuros envolvendo o GAC.

A filtragem é usada para remover partículas mobilizadas durante a amostragem; porém, ainda há partículas passantes, pois a membrana padrão não estabelece um limite de corte entre as espécies coloidais e dissolvidas, e ainda, é provável que normalmente haverá alteração nas concentrações devido à preservação por acidificação. Seria esse aumento nas concentrações suficientes para declarar uma área como contaminada ?

Alguns metais detectados, sejam eles acima ou abaixo dos VO, como Al, Zn, Cr, Fe, Cu, Mo, Pb, podem não possuir correlação com o processo produtivo ou fonte de contaminação. Se não possuem correlação com a fonte; então, porque ocorrem ? Poderíamos neste caso, suspeitar, ou há outra fonte antrópica, ou os metais ocorrem naturalmente na mineralogia da formação. Se não correlacionam-se com a fonte; então, quais espécies podem ser devidas a formação geológica natural ? Se são de ocorrência natural, então, quais espécies poderiam ser precipitadas ou liberadas para solução mediante tal ambiente hidrogeoquímico ?

Nas amostras filtradas, termos como detectados acima ou abaixo dos VO, os metais: Al, Zn, Cr, Mn, Fe, Hg; e destes o Al, Cr e Hg estão acima dos VO. Numa análise simplista, para efeito de questionamentos e contribuição para discussões e estudos futuros, podemos suspeitar que o Al e Cr tem origem natural proveniente da formação geológica, e o Hg é realmente de origem antrópica decorrente do processo produtivo; e neste caso, temos estes três metais acima dos VO, sendo o Cr e Hg metais pesados tóxicos; e assim, a área seria declarada contaminada para estes três metais, mas talvez de fato, apenas o Hg seria o contaminante antrópico.

Além dos questionamentos e das incertezas apresentadas; o meio natural é de difícil controle, e a purga por baixa vazão foi importante, pois proporcionou o menor distúrbio possível das condições hidráulicas e manutenção das características hidroquímicas, minimizando arraste de partículas, precipitações e/ou dissolução de espécies químicas; e a filtragem, apesar de não reter todas as partículas e colóides móveis, contribuiu como uma garantia adicional; ou seja, a purga por baixa vazão e a filtragem, contribuem para minimizar variações nas concentrações que seriam detectadas nas análises químicas, devido a influência das partículas ainda arrastadas e passantes.

O meio natural sempre será de difícil controle e as incertezas também existirão; nesse sentido, estas contribuições, como métodos de amostragem e preservação adequados e bem conduzidos, devem ser somadas, a um modelo conceitual inicial ou final, bem elaborado envolvendo fluxo das AS, caracterização das fontes, e um plano de amostragem.

5- CONCLUSÕES

Do ponto de vista prático, poucas vezes é possível coletar amostras suficientes para testarmos diferenças, que devem ser distribuídas de forma a assumir uma curva normal, e assim comparar amostras para contribuir num processo de tomada de decisão. Com poucas amostras coletadas é difícil satisfazer tal exigência, e esse um *afastamento da normalidade* pode comprometer as interpretações e conclusões num processo de estudo para tomada de decisões. Diante disso, neste estudo, o uso da *razão t* ou *estatística t* mostrou-se como uma ferramenta para compensar estatisticamente esse *afastamento da normalidade*, e validou as diferenças entre as concentrações analíticas dos metais em função do procedimento de filtração para continuidade das interpretações deste estudo.

O procedimento de filtração com membrana padrão de 45 µm, não é suficiente para estabelecer um limite de corte entre a faixa granulométrica das partículas coloidais, e os passantes submetidos à acidificação na preservação, poderão ainda liberar metais para a fase dissolvida, seja de metais contaminantes antrópicos adsorvidos nas partículas, seja de metais naturais constituintes da mineralogia das partículas da fonte geológica. Mas independente da decisão de filtrar ou não, notou-se que a amostragem com purga por baixa vazão foi importante para garantir a estabilidade hidráulica e química para as coletas, pois manteve um fluxo reduzido e regime laminar, permitindo a manutenção do aprisionamento de partículas e colóides na textura granulométrica da formação geológica, e um menor arraste dessas partículas provenientes dessa fonte geológica.

As concentrações obtidas das análises químicas das amostras dos dois grupos amostrais foram comparadas com os valores orientadores da Resolução CONAMA nº 420; e numa primeira interpretação observando as amostras não filtradas; notou-se que dos treze metais analisados e detectados acima dos LQ, seis encontram-se acima dos valores de referência, são eles: Al, Cr, Fe, Mo, Pb e Hg. A seguir, numa segunda interpretação, observando as amostras filtradas; temos que dos treze metais analisados e detectados acima dos LQ, três encontram-se acima dos valores de referência. Em ambas as interpretações, a área de estudo seria declarada como contaminada; porém, na segunda interpretação envolvendo apenas as amostras filtradas, a área seria declarada contaminada em três metais: Al, Cr e Hg; sendo o Hg sabidamente conhecido como contaminante de origem antrópica, a julgar pelo processo industrial descrito.

Algumas questões e incertezas permanecem, como por exemplo, alguns metais detectados, acima ou abaixo dos VO, podem não possuir correlação antrópica, e ainda, quais espécies poderiam ser precipitadas ou liberadas para solução em função do ambiente hidrogeológico, e após mediante processo de preservação.

Além dos questionamentos e das incertezas apresentadas; o meio natural é de difícil controle, e a purga por baixa vazão foi importante, pois proporcionou o menor distúrbio possível das condições hidráulicas e manutenção das características hidroquímicas, minimizando arraste de partículas, precipitações e/ou dissolução de espécies químicas; e a filtragem, apesar de não reter todas as partículas e colóides móveis, contribuiu como uma garantia adicional; ou seja, a purga por baixa vazão e a filtragem, contribuem para minimizar variações nas concentrações que seriam detectadas nas análises químicas, devido a influência das partículas ainda arrastadas e passantes.

O meio natural sempre será de difícil controle e as incertezas também existirão; nesse sentido, estas contribuições, com métodos de amostragem e preservação adequados e bem conduzidos, devem ser somadas, a um modelo conceitual inicial ou final, bem elaborado envolvendo fluxo das AS, caracterização das fontes, e um plano de amostragem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15495-2**: Poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulares. Parte 2: Desenvolvimento. Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15847**: Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento: Método de purga. Rio de Janeiro, 2010.

AZEVEDO, F.A e CHASIN, A.A.M. Metais: Gerenciamento de toxicidade. São Paulo: Editora Atheneu, Ed.1, 2003. 554p.

BACKHUS, D.A. *et al.* Sampling colloids and colloid-associated contaminants in ground water. **Groundwater**. v.31, n.3, p.466-479

BARCELONA *et al.* **Practical guide for ground-water sampling: Contract Report 374**. Champaign, Illinois, 1984. 94p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critério e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência e atividades antrópicas. **Diário Oficial da União** n.249, Poder Executivo, Brasília, DF, 30 nov. 2009, p.81-84.

BISINOTI, M.C. e JARDIM, W.F. O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente. **QUÍMICA NOVA**, v.27, n.4, p.593-600. 2004.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. 2 ed. São Paulo, 2001a. 389 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Amostragem e monitoramento das águas subterrâneas: Norma CETESB, 1988. In: COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. 2 ed. São Paulo, 2001b. 389 p.

CTQ ANALISES QUÍMICAS E AMBIENTAIS (CTQ). **Ensaio analítico realizado em amostras de água: Relatório de ensaio nº 115/11**. Santo André, 2011. 7p.

DOMENICO, P.A. e SCHWARTZ, F.W. **Physical and chemical hydrogeology**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, New York, 1997. 506p.

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

GIBBONS, R.D. e SARA M.N. Statistical comparison of metal concentrations in filtered and unfiltered ground water sample. In: Groundwater sampling, 2005, A workbook summary **EPA/600/R/205**, 2005, Ada, Okalahoma: USEPA Office of research and development, 2005. p.54-58. Mai. 2005.

GREACEN, J. e SILVIA, K. A comparison of low flow vs. high flow sampling methodologies on groundwater metals concentrations. In: THE EIGHTH NATIONAL OUTDOOR ACTION CONFERENCE AND EXPOSITION, 2004. **Proceedings ...** Mineapolis, Minnsota, 2004, p.345-353.

HEIDLARUF, D.T. e BARTLETT, T.R. Effects of monitoring well purge and sampling techniques on the concentration of metal analytes in unfiltered ground water samples. In: SEVENTH

OUTDOOR ACTION CONFERENCE AND EXPOSITION. 1993. **Proceedings ...** Dublin, Ohio, 1993. p.437-450.

LEVIN, J. **Estatística: Aplicada a ciências humanas a ciência humanas**. 2 ed. São Paulo: Ed. Harba, 1987. 391p.

LIMA, V.F. e MERÇON, F. Conceitos científicos em destaque: Metais Pesados no Ensino de Química. **Química Nova Escola**, v.33, n.4, p.199-205, nov. 2011.

POHJMANN, K.F.; Gary A. ICOPINI, G.A.; Richard D. McARTHUR R.D. e Charlita G. ROSAL C.G. **Evaluation of sampling and field-filtration methods for the analysis of trace metals in ground water**. Las Vegas NV: USEPA Office of research and development, 1994, 79p. (EPA/600/SR-94/119).

PULS, R.W. e POWEL, R.M. Transport of inorganic Colloids Through Natural Aquifer Material: Implications for Contaminant Transport. **Environmental Science and technology**, v.26, n.3, p.614-621, 1992. 1992.

PULS, R.W. e McCANTHY J.F. Well purging and sampling. In: Ground Water Sampling, 1995, **workshop summary EPA/600/R/205**, Washington, DC. USEPA Office of research and development, 1995. p.82-87.

PULS, R.W. e BARCELONA, M.J. Ground water sampling for metals analysis; **USEPA Superfund Ground Water Issue EPAI540/4-89/001**, Washington, DC. Office of solid waste and emergency response, 1989, 6p.

RIBEIRO, L. A. F. S. e BERTOLO, R. A. **Avaliação de necessidade de realização de filtração de amostras de água durante a realização de investigações ambientais**. Disponível em: <<https://sistemas.usp.br/siicusp/cdOnlineTrabalhoVisualizarResumo?numeroInscricaoTrabalho=1428&numeroEdicao=18>> Acesso em: 25 set. 2011.

RYAN, J.N e GSCHWEND, P.M. Colloidal mobilization in two Atlantic Coastal Piam Aquifers: Fiels studies. **Water Ressources Research**, v.26, p.307-322, 1990.

SORIANO, J.R e REIS, F.A.G.U. Análise comparativa entre métodos de amostragem de águas subterrâneas. **Revista Engenharia Ambiental**. Espírito Santo do Pinhal, v.2, n.1, p.149-467, 2005.

SAAR, R. Filtration of ground water samples: A review of industry practice. **Groundwater Monitoring & Remediation**. v.17, n.1. 56-62, winter 1997.

SANTOS FILHO, M.G. dos *et. al.* **Comparação entre resultados de metais obtidos das análises de amostras de água subterrânea não-filtradas e filtradas em campo**. 2011. 18p. Trabalho de conclusão de curso de graduação (Engenharia ambiental). Faculdade de Engenharia “Prof. Celso Daniel”, Centro Universitário Fundação Santo André, Santo André, 2011.

VARLYEN, M.M; BARCELONA, J.; KAMINSKI, O.D. Ground Water Purging and Sampling methods, history VS hysteria. **Groundwater Monitoring & Remediation**. v.25, p.52-62, winter 2005.