

## **Análise das Concentrações Médias de Fe, Al e K em Águas Naturais por EDXRF via Protocolo de Termoconcentração**

### **Analysis of Average Concentrations of Fe, Al and K in Natural Waters by EDXRF via Thermoconcentration Protocol**

Leonardo Roggen e Silva<sup>1</sup>, Rodrigo José de Castro<sup>1</sup>, Janieli Aparecida Minski da Motta<sup>1</sup>, Caroline Emiliano Santos<sup>1</sup>, Paulo Roberto Bairros da Silva<sup>2,\*</sup>, Rubia Camila Ronqui Bottini<sup>3</sup>, Danielle Caroline Schnitzler<sup>3</sup>, Arci Dirceu Wastowski<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Federal University of Santa Maria, Frederico Westphalen, Departament of Environmental Engineering and Technology, 98400-000, Frederico Westphalen - RS, Brasil.

<sup>2</sup>Federal University of Santa Maria, Polytechnic School, 97105-900, Santa Maria - RS, Brasil. E-mail: paulo.bairros-silva@ufsm.br (\*corresponding author).

<sup>3</sup>Federal University of Technology - Paraná, Curitiba, Academic Department of Biology and Chemistry, 81280-340, Curitiba - PR, Brasil.

### **Resumo**

Técnicas instrumentais de naturezas distintas têm sido empregadas na determinação das concentrações médias de espécies químicas inorgânicas em águas naturais possibilitando assim a avaliação da qualidade ambiental dos sistemas hídricos. A fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF) representa uma alternativa promissora na quantificação desses elementos por apresentar simplicidade na preparação de amostras e baixo custo de operação quando comparada a outras técnicas analíticas. Nesse estudo, avaliamos a capacidade de se quantificar de forma fidedigna os elementos Fe, Al, Mg, Ca, Na, K, Li e Sr em águas naturais por EDXRF. Também, utilizamos a técnica para avaliar a qualidade de águas da bacia hidrográfica Rio Lajeado Pardo, localizada no noroeste do estado do Rio Grande do Sul, sul do Brasil. Os resultados apontam para bons acordos na análise dos elementos Fe, Al e K. Além disso, a técnica EDXRF mostrou-se capaz de diferenciar as concentrações médias de áreas geográficas distintas, acompanhando a variação das concentrações médias das espécies químicas locais das amostras de água, que são inerentes ao uso e ocupação distinto dos solos. A análise estatística de componentes principais (PCA) foi empregada aos parâmetros do monitoramento de qualidade da água, demonstrando uma relação moderada entre as variáveis que permite a distinção de comportamento entre os pontos amostrais.

**Palavras-chave:** Desempenho analítico, Elementos Inorgânicos, Qualidade das águas.

### **Abstract**

Instrumental techniques of different natures have been used to determine the average concentrations of inorganic chemical species in natural waters, thus enabling the assessment of the environmental quality of water systems. Dispersive energy X-ray fluorescence (EDXRF) represents a promising alternative in the quantification of these elements as it presents simplicity in sample preparation and low operating cost when compared to other analytical techniques. In this study, we evaluated the ability to reliably quantify the elements Fe, Al, Mg, Ca, Na, K, Li and Sr in natural waters by EDXRF. We also used the technique to assess the water quality of the Rio Lajeado Pardo hydrographic basin, located in the northwest of the state of Rio Grande do Sul, southern Brazil. The results point to good agreements in the analysis of the elements Fe, Al and K. In addition, the EDXRF technique was able to differentiate the

average concentrations of different geographical areas, following the variation of the average concentrations of the local chemical species in the water samples. , which are inherent to the use and occupation other than soils. The principal component statistical analysis (PCA) was used for the parameters of the water quality monitoring, showing a moderate relationship between the variables that allows the distinction of behavior between the sampling points.

**Keywords:** Analytical performance, Inorganic Elements, Water quality.

## Introdução

A qualidade das águas naturais se diferencia em função de sua capacidade em dissolver compostos e devido a ações de caráter antrópico na bacia hidrográfica por onde escoam <sup>1,2,3</sup>. Atualmente existe um consenso de que o fornecimento sustentável de longo prazo de água de alta qualidade para consumo está ligado à preservação dos ecossistemas aquáticos <sup>4,5,6</sup>.

Em sistemas hídricos contaminados, as concentrações de espécies químicas na coluna de água tendem a serem superiores aos níveis estabelecidos pelos órgãos reguladores e podem expressar danos significativos para o ecossistema aquático <sup>2,3,6,7</sup>. A presença de compostos antropogênicos cresce continuamente, sendo um dos principais problemas modernos para a qualidade das águas <sup>2,4,5</sup>.

Entre esses, as espécies químicas inorgânicas se diferenciam por não serem facilmente degradáveis, podendo se acumular em todos os compartimentos ambientais dos sistemas hídricos, influenciando em sua toxicidade <sup>1,6,8</sup>. Embora as espécies químicas inorgânicas ocorram naturalmente nos sistemas hídricos, sua presença pode ser intensificada por atividades humanas levando a alterações ecológicas específicas, como o bloqueio de atividades biológicas em sítios específicos de organismos vivos <sup>4,9</sup>.

A gestão dos riscos ambientais oriundos da contaminação por elementos inorgânicos (metais, ametais, semimetais) em sistemas aquáticos permanece um desafio importante para as ciências ambientais, pois estes continuam a ser empregados em grande escala nos produtos utilizados pelas sociedades modernas <sup>1,6,7</sup>. As estratégias utilizadas para estimar as concentrações médias de espécies químicas inorgânicas em águas naturais têm progredido ao longo das últimas décadas e técnicas analíticas de diferentes naturezas têm sido empregadas na quantificação de compostos <sup>1,5,7,8,9</sup>.

Tradicionalmente são empregados métodos analíticos bem estabelecidos, que forneçam resultados confiáveis na determinação de elementos químicos em águas naturais, tais como as técnicas ICP MS (Espectrometria de Massa indutivamente acoplado), ICP AES (Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente), AAS (Espectrometria de Absorção Atômica) e métodos voltamétricos <sup>4,7,8,9</sup>. A fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF), tem sido empregada na quantificação de espécies químicas em amostras de caráter ambiental (solos, madeira e sedimentos) e surge como uma alternativa promissora para análise de espécies químicas inorgânicas em amostras de águas naturais quando empregado um correto protocolo de preparação amostral <sup>1,7,4,9</sup>.

A EDXRF é uma técnica quali-quantitativa, multielementar, simultânea, não destrutiva, de preparação amostral simplificada que permite análise direta de amostras, dispensando processos de abertura amostral e que apresenta pequeno custo de operação quando comparado a outros métodos <sup>1,9,10,11</sup>. Atualmente, métodos de pré-concentração das amostras líquidas tem permitido a ampliação dos limites de detecção da EDXRF <sup>4,11,12,13</sup>. A maioria desses faz o uso de agentes precipitantes como o ditiocarbamato de sódio, dibenzilditiocarbamato de sódio e pirrolidinocitiocarbamato <sup>9,7,12,13</sup>.

Nesse sentido, o monitoramento de espécies químicas inorgânicas em águas naturais, pela técnica EDXRF, representa uma abordagem promissora na área ambiental <sup>8,7,9</sup>. Além disso, pesquisas que avaliem o grau de fidedignidade de resultados obtidos por técnicas instrumentais de diferentes naturezas, quando confrontados a uma mesma matriz ambiental, são de grande importância na área ambiental <sup>4,7,8,10</sup>.

Dessa forma, este estudo centrou-se na avaliação da exatidão da técnica Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF), executada no equipamento Shimadzu (modelo Rany, Série EDX - 720), adotando-se como referência a técnica de espectrometria de emissão ótica por plasma indutivo acoplado (ICP-OES), realizadas no aparelho Perkin Elmer (modelo Optima 8300), com o

intuito de quantificar as espécies químicas inorgânicas Fe, Al, Mg, Ca, Na, K, Li e Sr em águas naturais por meio do uso de uma rotina de termoconcentração das amostras. Somado a isso, desenvolvemos um estudo de caso a fim de investigar se a aplicação da técnica EDXRF para análise de amostras de água naturais preparadas pelo o protocolo de termoconcentração atenderia ao requisito de demonstrar as variações de concentrações em diferentes pontos do sistema hídrico que estão sujeitos a condições ambientais distintas.

## Metodologia

### Área de estudo

A Figura 1 apresenta o mapa de localização espacial da microbacia e delimita sua área de abrangência.

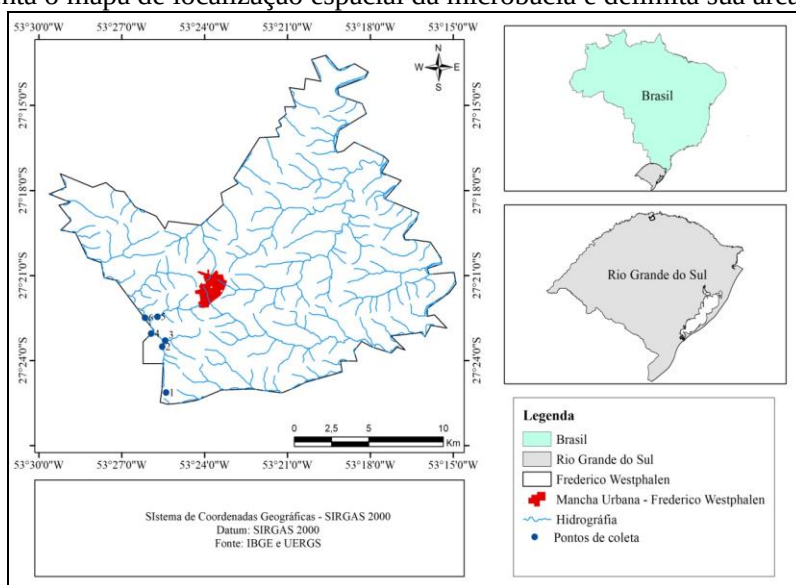


Figura 1: Localização espacial do Rio Lajeado Pardo no município de Frederico Westphalen, norte do estado do Rio Grande do Sul. Em que: 1 = Nascente; 2 = Ponte UFSM; 3 = Cascata; 4 = Ponte IFF; 5 = Faguense; 6 = Entrada do Reservatório.

A bacia hidrográfica do Rio Lajeado Pardo encontra-se no município de Frederico Westphalen, estado do Rio Grande do Sul, sul do Brasil. O clima local segundo classificação Köppen é subtropical, as precipitações médias variam entre 1800 e 2100 mm e a temperatura média anual local é de 18 °C<sup>14,15</sup>. Há predominância de solos na microbacia classificados como Latossolo Vermelho Distroférico e Latossolo Alumínioférico e a economia da região é predominantemente ligada a atividades agropecuárias e agrícolas<sup>14,16</sup>.

A Figura 1 destaca ainda o reservatório público do Rio Lageado Pardo (53°26'08'' W; 27°22'28'' S) gerido pela Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN), que abastece de água 33914 habitantes dos municípios de Frederico Westphalen e Caiçara, sul do Brasil, segundo CENSO 2010<sup>17</sup>. Por meio do Portal HidroWeb<sup>18</sup> foram identificados os principais locais de acesso ao corpo hídrico, caracterizando as águas a montante do reservatório em pontos de coleta estratégicos, sendo tais: nascente do rio Lajeado Pardo, cachoeira do Parque Faguense, a Cascata próxima ao campus da Universidade Federal de Santa Maria, sanga dos italianos representada pela Ponte da UFSM e também o ponto de coleta na Ponte do Instituto Federal Farroupilha, conforme a Figura 1.

### Amostragem, acondicionamento e preparação de soluções

As coletas amostrais, a preparação de recipientes de armazenamento, os cuidados no processo de amostragem e o manuseio de amostras foram baseados em protocolos de técnicas limpas garantindo a integralidade das amostras e evitando possíveis contaminações<sup>19</sup>. Os recipientes de coleta e armazenamento passaram por processos de preparação em sistemas de banhos de detergente a 10% por 24 horas, três lavagens com água destilada, seguido por banho de ácido nítrico a 10% por 24 horas, com cinco lavagens com água ultrapura e secagem em escuridão a temperatura ambiente<sup>8,20</sup>.

Uma das amostras de água (1 L), coletada no reservatório do Rio Lajeado Prado próximo ao barramento (S 27° 22' 32'' e W 53° 26' 8,4''), foi fracionada em duas sub-amostras (350 mL), uma destinada a análise por ICP-OES e outra destinada a análise por EDXRF. Uma terceira amostra (300 mL) foi mantida no laboratório como testemunho. O objetivo deste procedimento foi assegurar que cada uma das técnicas analíticas instrumentais recebesse a mesma amostra para a tomada de dados permitindo assim a comparação instrumental.

Na Figura 2 é apresentado um esquema do fracionamento da amostra e são indicados os protocolos de preparação amostral utilizados em cada técnica analítica.

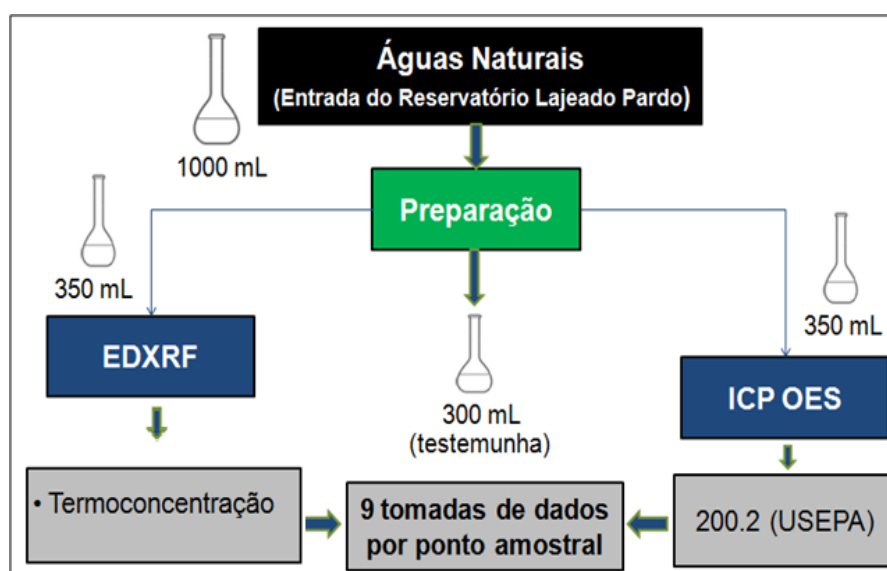


Figura 2: Preparação amostral empregada nas técnicas Instrumentais ICP-OES e EDXRF.

Na coleta das demais amostras foram determinados parâmetros físicos e químicos *in situ* (pH, NTU, CE, STD, OD e temperatura) com equipamento multiparâmetros marca Hanna (modelo HI 9829). Os procedimentos de coleta de água foram realizados por duas pessoas (*abordagem mãos sujas e mãos limpas*), onde uma é responsável pelo manuseio dos materiais que entram em contato direto com as amostras e a outra manipula os materiais destinados a receber a amostra<sup>2,8</sup>.

As amostras de água foram coletadas com garrafa Van Dorn e armazenadas em frascos boca larga (1 L) com tampa ambos em polipropileno. Os frascos foram aclimatados com água do próprio ambiente, posteriormente estes foram depositadas em sacos de polipropileno tipo zip lock (2 L), duplos, identificadas com etiquetas (internas e externas, escritas a lápis) e armazenadas em caixa térmica com criogel até a chegada ao laboratório (Silva et al. 2016; Parron et al. 2011). No laboratório as amostras foram acidificadas com ácido nítrico ultrapuro (marca Merck) até pH ser inferior a 2, e mantidas sob refrigeração -5°C.

Todos os reagentes químicos utilizados no estudo possuíam grau analítico e as soluções foram preparadas com água ultrapura proveniente do aparelho Direct-K 8UV marca Milipore. O manuseio de amostras foi sobre bancadas de granito, previamente limpas e cobertas com papel toalha, com espátulas e luvas descartáveis de polietileno sem talco. Materiais como membranas de filtração (acetato de celulose 0,47 mm) foram manipuladas com auxílio de pinças plásticas<sup>2,20</sup>.

***Determinação de espécies químicas inorgânicas em amostras de águas por ICP-OES***

A espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) foi empregada na quantificação de espécies químicas frente ao protocolo 200.2 (USEPA)<sup>21</sup> com 9 tomadas de dados das concentrações de espécies químicas. A preparação amostral consistiu em um processo de digestão no qual se tem a tomada de 100 mL de amostra de água com ácido nítrico (100 %) e ácido Clorídrico (100 %), na proporção 1 + 2 mL, em béquer de 250 mL recoberto com vidro de relógio, sobre chapa de aquecimento a temperatura de 85 °C, propiciando a redução de volume amostral até 25 mL, com posterior aferição em balão volumétrico para 50 mL.

O aparelho empregado na quantificação das espécies metálicas foi um ICP-OES Perkin Elmer (modelo Optima 8300) e as condições de uso foram: potência de radiofrequência (1300 W); plano de visão axial; fluxo de gás refrigerante (8 L min<sup>-1</sup>, argônio); fluxo de gás de arraste (0,2 L min<sup>-1</sup>, nitrogênio) e velocidade da solução no nebulizador (0,55 mL min<sup>-1</sup>); retardamento da leitura (60 s); tempo de integração (1-5 s); vazão da bomba peristáltica (1 mL min<sup>-1</sup>). A averiguação da qualidade do processo analítico se deu pela determinação da curva analítica, Limite de Quantificação (LQ) e Limite de Determinação (LD) que foram estabelecidas por meio da solução multielementar para ICP marca Sigma-Aldrich<sup>1,22</sup>.

***Determinação de espécies químicas inorgânicas em amostras de águas por EDXRF***

A amostra também foi quali-quantificada em espectrômetro de fluorescência de raios-X da marca Shimadzu (modelo EDX-720, Série Rany). As condições de operação do EDX-720 foram: tubo de raios X de Rh 3,0 kW; excitação de 15 kV para Si K $\alpha$  e 50 kV para U L $\alpha$ ; colimador de 10 mm; detector de Si(Li) arrefecido com nitrogênio líquido e tempo de integração de 100 s.

A calibração do equipamento EDXRF para análise simultânea das espécies químicas foi realizado com base no método de parâmetros fundamentais associado à técnica da mancha, com o uso de 25  $\mu$ L de padrão líquido multielementar para ICP marca Sigma-Aldrich suportado sobre membrana de acetato de celulose (0,45  $\mu$ m) e com 30 de dados de recuperação<sup>7,8,13</sup>. As preparações das amostras de águas naturais seguiram o protocolo de Termoconcentração: evaporação a temperatura constante (50 °C), em sistema concentrador laboratorial (marca Tecnal, modelo TE - 0194), facilitada pela injeção de ar com injeção de ar comprimido isento de óleo (compressor marca Schulz, modelo CSD 9/30) na superfície das amostras (tubo termoconcentrador com 100 mL de amostra e redução de volume para 1 mL). A seguir retira-se com micropipeta uma alíquota de 25  $\mu$ L e deposita-se sobre membrana de acetato de celulose (0,45  $\mu$ m) com posterior secagem em estufa a 35 °C por 2 horas.

***Monitoramento dos parâmetros físicos, químicos e espécies químicas inorgânicas***

Após a definição de quais espécies químicas inorgânicas poderiam ser quantificados de forma fidedigna, foi realizado um estudo de caso monitorando parâmetros físicos e químicos de qualidade das águas do Rio Lajeado Pardo. A campanha amostral foi realizada da nascente até ao reservatório do Lajeado Pardo possibilitando avaliação de variabilidade espacial dos parâmetros oxigênio dissolvido, pH, condutividade elétrica, potencial de oxirredução, turbidez, sólidos dissolvidos totais e temperatura *in situ* com o auxílio de sonda multiparamétrica (marca Hanna, modelo HI 9829, utilizou-se eletrodos de referência da marca Hanna, calibrados com soluções padrões recomendadas pelo fabricante) e dos elementos Fe, Al e K segundo protocolo de termoconcentração por EDXRF.

## Ensaio estatísticos e construções gráficas

Para a criação de gráficos utilizou-se o software SciDAVis multiplataforma<sup>23</sup>. No software Paleontological Statistics, versão 3.08<sup>24</sup>, foram feitos os testes de normalidade Jarque-Bera, sumário estatístico, teste T e PCA (Análise de componentes principais). Também se fez uso dos Programas Word e Excel do pacote Microsoft Office 2007.

## Resultados e Discussão

As análises da amostra de água pela técnica ICP-OES, segundo o protocolo de preparação amostral 200.2 (USEPA)<sup>21</sup> foram realizadas em aparelho Parkin Elmer (modelo Optima 8300), frente à solução padrão multielementar para ICP Sigma Aldrich (Fluka 90243 - 100 mL, TreceCert®), segundo desempenho instrumental referendado pelas figuras de mérito apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Figuras de mérito analítico da técnica ICP OES

| Material de Referência |                  | ICP OES              |                |      |       |
|------------------------|------------------|----------------------|----------------|------|-------|
|                        | $\bar{X} \pm IC$ | Curva analítica      | R <sup>2</sup> | LD   | LQ    |
| Na                     | 50,0 ± 0,2       | y = 7507,2x - 19686  | 0,99           | 1,05 | 3,51  |
| Mg                     | 10,0 ± 0,04      | y = 43530x - 4586,9  | 0,99           | 0,00 | 0,01  |
| Al                     | 50,0 ± 0,2       | y = 11417x - 8234,1  | 0,99           | 0,04 | 0,15  |
| K                      | 100,0 ± 0,4      | y = 3695x - 5498,2   | 0,99           | 0,23 | 0,78  |
| Ca                     | 10,0 ± 0,04      | y = 23862x - 184,64  | 0,99           | 6,08 | 20,27 |
| Fe                     | 10,0 ± 0,04      | y = 12668x - 1507,5  | 0,99           | 0,00 | 0,01  |
| Sr                     | 10,0 ± 0,04      | y = 2000000x - 83292 | 0,99           | 0,00 | 0,01  |
| Li                     | 50,0 ± 0,2       | y = 121236x - 17504  | 0,99           | 0,00 | 0,01  |

R<sup>2</sup> = Declividade da curva analítica; LD = Limite de Determinação; LQ = Limite de Quantificação

As curvas analíticas apresentaram boas correlações lineares R<sup>2</sup> para a técnica ICP-OES e os limites de quantificação (LQ) e detecção (LD) mostraram-se precisos e confiáveis para aplicação analítica instrumental<sup>22</sup>. O estabelecimento das figuras de mérito analítico para EDXRF, precisão pelo Coeficiente de Variação (CV), a recuperação (REC) e o teste Z-Score, frente à solução padrão líquida multielementar para ICP (Sigma Aldrich) suportada sobre filme de acetato de celulose marca Sartorius Stedim (diâmetro 47 mm, porosidade 45 µm), secas em estufa de circulação a 50°C por 30 minutos, é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Figuras de mérito analítico da técnica EDXRF

| Material de Referência |                  | EDXRF            |        |         |         |
|------------------------|------------------|------------------|--------|---------|---------|
|                        | $\bar{X} \pm IC$ | $\bar{X} \pm IC$ | CV (%) | REC (%) | Z-Score |
| Na                     | 50,0 ± 0,2       | 45,8 ± 0,8       | 3,5    | 96,6    | 1,0     |
| Mg                     | 10,0 ± 0,04      | 9,2 ± 1,2        | 22,5   | 97,4    | 0,1     |
| Al                     | 50,0 ± 0,2       | 46,1 ± 1,6       | 6,7    | 97,2    | 0,4     |
| K                      | 100,0 ± 0,4      | 118,0 ± 3,8      | 6,2    | 104,6   | -3,2    |
| Ca                     | 10,0 ± 0,04      | 10,6 ± 0,2       | 3,4    | 112,5   | -3,2    |
| Fe                     | 10,0 ± 0,04      | 7,2 ± 0,2        | 5,1    | 76,3    | 6,1     |
| Sr                     | 10,0 ± 0,04      | 9,2 ± 0,8        | 16,3   | 97,4    | 0,2     |
| Li                     | 50,0 ± 0,2       | 59,4 ± 0,9       | 3,0    | 125,4   | -6,7    |

$\bar{X}$  = Concentração média; IC = Intervalo de confiança; CV = Precisão; REC = Recuperação

A precisão na forma de CV (%) apresentam valores elevados para Cd e Mg, indicando que para estes elementos a técnica não foi precisa no requisito de reprodutibilidade analítica dos dados. Variações da

ordem de até 20 % é aceitável na precisão de resultados obtidos com amostras ambientais<sup>1,8</sup>. Para matrizes ambientais, a recuperação de métodos analíticos pode variar entre 80 % e 120%<sup>1,22</sup>.

A Tabela 3 apresenta as concentrações médias das espécies químicas obtidas nas amostras de água do reservatório do Lajeado Pardo, nos distintos pontos amostrais, frente aos protocolos de preparação amostral para análise em ICPOES e EDXRF.

Tabela 03: Concentrações médias (mg L<sup>-1</sup>) obtidas pelas técnicas ICP OES e EDXRF para os diferentes protocolos

|    | ICP-OES<br>(200.2 USEPA)<br>$\bar{X} \pm IC$ | EDXRF<br>(Protocolo de Termoconcentração)<br>$\bar{X} \pm IC$ |
|----|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Na | 4,69 ± 0,01                                  | 0,09 ± 0,01                                                   |
| Mg | 1,58 ± 0,01                                  | 2,22 ± 0,23                                                   |
| Al | 0,49 ± 0,01                                  | 0,41 ± 0,09                                                   |
| K  | 2,53 ± 0,04                                  | 2,44 ± 0,13                                                   |
| Ca | 9,94 ± 0,02                                  | 0,76 ± 0,02                                                   |
| Fe | 0,41 ± 0,01                                  | 0,42 ± 0,03                                                   |
| Sr | 0,04 ± 0,01                                  | 0,04 ± 0,01                                                   |
| Li | 0,35 ± 0,01                                  | ND                                                            |

\*ND = Não detectado

Na Tabela 3 apresentam-se melhores acordos entre a técnica ICP-OES (protocolo 200.2 USEPA<sup>21</sup>) e a técnica EDXRF (protocolo de Termoconcentração) para os analitos Al, Fe, Mg, K e Sr. Os elementos Li, Mg, Ca e Na demonstraram a incompatibilidade via resultados dos distintos protocolos.

Os aparelhos XRF de bancada normalmente possibilitam a detecção de espécies químicas do Na (numero atômico 11) ao Urânio (numero atômico 92), apresentando impossibilidade técnica de leitura de elementos como Lítio (numero atômico 3), o que justifica a sua não detecção apresentada nos resultados dos diferentes protocolos de preparação amostral EDXRF. Os baixo número atômico do Na (11) aliado a sua característica de alta solubilidade em meios líquidos pode justificar sua incompatibilidade na análise EDXRF (protocolo de Termoconcentração), Mg (de numero atômico 12) já havia apresentado problemas de recuperação na técnica EDXRF. As determinações das concentrações de Ca (numero atômico 20) não se mostraram viáveis via EDXRF (protocolo de Termoconcentração).

Na Figura 3, tem-se o gráfico comparativo de concentrações das espécies químicas, determinadas pelas técnicas analíticas ICP OES (protocolo 200.2 USEPA<sup>21</sup>) e EDXRF (Método da Termoconcentração) para as amostras de água natural do reservatório do Lajeado Pardo.

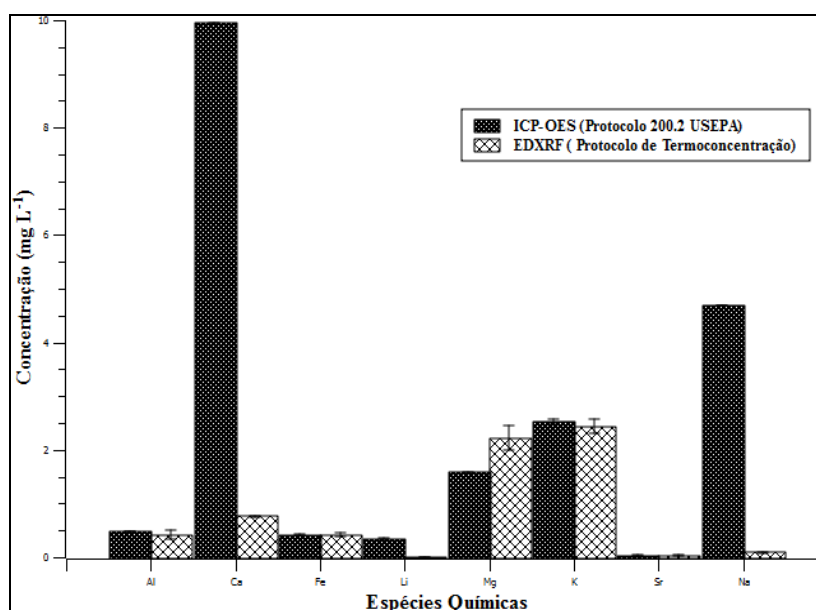


Figura 3: Comparação das técnicas ICP-OES (método 200.2 USEPA) e EDXRF (Método da Termoconcentração).

A Figura 3 demonstra existência de desvios-padrão maiores na EDXRF quando comparada a ICP-OES. Nota-se que existe uma tendência de aproximação das concentrações médias para as espécies Al, Fe, K quando compara o ICP OES (protocolo 2002. USEPA<sup>21</sup>) e o EDXRF (protocolo de Termoconcentração).

A fim de investigar a concordância entre as técnicas instrumentais, os dados gerados por ambas as técnicas foram submetidos a testes estatísticos. O teste de normalidade Jarque-Bera (JB),  $p > 0,05$ , apresentado na Tabela 4 confirma o encaixe dos dados no modelo de distribuição gaussiana, permitindo o emprego de estatísticas paramétricas.

Tabela 4: Teste de Normalidade Jarque-Bera aplicado aos dados

|                  | Al        |         | Fe        |         | K         |         |
|------------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|
|                  | (ICP-OES) | (EDXRF) | (ICP-OES) | (EDXRF) | (ICP-OES) | (EDXRF) |
| <b>N</b>         | 9         | 9       | 9         | 9       | 9         | 9       |
| <b>JB</b>        | 0,15      | 1,02    | 0,51      | 2,06    | 0,40      | 0,93    |
| <b>p(normal)</b> | 0,93      | 0,60    | 0,77      | 0,36    | 0,89      | 0,63    |

N = Numero de interações; JB = estatística Jarque-Bera

O sumario estatístico de dados das espécies químicas Al, Fe e K é apresentado na Tabela 5.

Tabela 5: Tabela de sumario estatístico de dados

|                     | Al        |         | Fe        |         | K         |         |
|---------------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|
|                     | (ICP-OES) | (EDXRF) | (ICP-OES) | (EDXRF) | (ICP-OES) | (EDXRF) |
| <b>N</b>            | 9         | 9       | 9         | 9       | 9         | 9       |
| <b>Min</b>          | 0,47      | 0,25    | 0,38      | 0,37    | 2,49      | 2,20    |
| <b>Max</b>          | 0,50      | 0,60    | 0,46      | 0,47    | 2,56      | 2,69    |
| <b>Mean</b>         | 0,48      | 0,43    | 0,42      | 0,41    | 2,50      | 2,46    |
| <b>Median</b>       | 0,49      | 0,45    | 0,41      | 0,39    | 2,53      | 2,38    |
| <b>75 percentil</b> | 0,49      | 0,55    | 0,43      | 0,43    | 2,54      | 2,68    |

Os dados dos analitos Al, Fe e K foram submetidos a comparação de médias pelo teste T afim de se averiguar a conformidade analítica entre a técnica ICP-OES (protocolo 200.2 USEPA<sup>21</sup>) e EDXRF (protocolo de Termoconcentração). A Tabela 6 apresenta os resultados para o Teste T, valores de confiança  $p > 0,05$  não sendo possível excluir a hipótese de semelhança entre os valores apresentados.

Tabela 6: Teste T dados ICP-OES (protocolo 200.2 USEPA) e EDXRF (protocolo Termoconcentração)

|           |           | <b>N</b> | <b>Média</b> | <b>Variância</b> | <b>T</b> | <b>p (Valor)</b> |
|-----------|-----------|----------|--------------|------------------|----------|------------------|
| <b>Al</b> | (ICP-OES) | 9        | 0,48556      | 0,0000778        | 1,2774   | 0,21969          |
|           | (EDXRF)   | 9        | 0,42667      | 0,01905          |          |                  |
| <b>Fe</b> | (ICP-OES) | 9        | 0,41556      | 0,00067778       | 0,65771  | 0,52008          |
|           | (EDXRF)   | 9        | 0,40556      | 0,0014028        |          |                  |
| <b>K</b>  | (ICP-OES) | 9        | 2,5289       | 0,0004111        | 0,94717  | 0,35764          |
|           | (EDXRF)   | 9        | 2,4644       | 0,041253         |          |                  |

Em sequência a validação da análise dos elementos Al, Fe e K por meio da técnica EDXRF, iniciou-se um estudo de caso das águas naturais do Rio Lajeado Pardo em pontos geográficos distintos. O intuito dessa abordagem foi avaliar se as amostras de águas naturais preparadas por protocolo de termoconcentração e analisadas por EDXRF seriam capazes de demonstrar variações espaciais em zonas da bacia hidrográfica com uso e ocupação dos solos distintos.

---

O resultado da avaliação dessas espécies químicas associadas de parâmetros físicos e químicos da coluna de água é apresentado na Tabela 7. Nela podem ser observados os valores estabelecidos para os distintos pontos amostrais na bacia hidrográfica.

**Tabela 7.** Monitoramento das espécies químicas inorgânicas Fe, Al e K validados e parâmetros físicos e químicos de qualidade da água

|                   |   | <b>Al</b><br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | <b>Fe</b><br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | <b>K</b><br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | <b>OD</b><br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | <b>CE</b><br>(mS.cm <sup>-1</sup> ) | <b>pH</b><br>- | <b>Turbidez</b><br>NTU | <b>Temperatura</b><br>(°C) | <b>ORP</b><br>(mV) |
|-------------------|---|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|----------------|------------------------|----------------------------|--------------------|
| <b>Faguense</b>   | 1 | 120,62                             | 272,13                             | 151,18                            | 6,60                               | 116,40                              | 9,00           | 6,31                   | 22,40                      | 290,00             |
|                   | 2 | 127,54                             | 252,27                             | 133,6                             | 6,70                               | 116,60                              | 9,06           | 6,46                   | 22,80                      | 280,00             |
|                   | 3 | 160,64                             | 259,78                             | 153,15                            | 7,70                               | 116,80                              | 9,04           | 6,41                   | 22,90                      | 275,00             |
| <b>Nascente</b>   | 1 | 23,10                              | 19,41                              | 151,51                            | 9,50                               | 104,80                              | 9,21           | 11,00                  | 21,30                      | 290,00             |
|                   | 2 | 18,26                              | 20,48                              | 113,27                            | 7,20                               | 102,60                              | 9,14           | 10,90                  | 21,50                      | 284,00             |
|                   | 3 | 19,72                              | 19,41                              | 121,00                            | 8,00                               | 103,90                              | 9,06           | 11,30                  | 21,30                      | 273,00             |
| <b>Cascata</b>    | 1 | 323,19                             | 32,81                              | 80,94                             | 10,80                              | 124,60                              | 9,27           | 9,00                   | 21,00                      | 272,00             |
|                   | 2 | 524,13                             | 37,56                              | 81,02                             | 10,00                              | 124,40                              | 9,14           | 8,47                   | 21,30                      | 264,00             |
|                   | 3 | 634,55                             | 33,87                              | 76,72                             | 8,80                               | 126,20                              | 9,12           | 7,68                   | 21,50                      | 260,00             |
| <b>Ponte IFF</b>  | 1 | 16,23                              | 15,8                               | 133,17                            | 7,40                               | 0,22                                | 9,32           | 51,90                  | 21,80                      | 278,00             |
|                   | 2 | 11,09                              | 13,11                              | 146,21                            | 6,40                               | 0,22                                | 9,27           | 50,90                  | 21,80                      | 266,00             |
|                   | 3 | 54,38                              | 17,38                              | 154,77                            | 7,50                               | 0,22                                | 9,17           | 51,60                  | 21,90                      | 256,00             |
| <b>Ponte UFSM</b> | 1 | 14,00                              | 8,96                               | 122,42                            | 19,50                              | 114,40                              | 9,26           | 7,60                   | 19,50                      | 293,00             |
|                   | 2 | 16,18                              | 8,75                               | 173,18                            | 19,20                              | 114,80                              | 9,19           | 5,96                   | 19,70                      | 283,00             |
|                   | 3 | 15,78                              | 8,97                               | 134,48                            | 20,20                              | 114,80                              | 9,11           | 7,34                   | 19,80                      | 277,00             |

No ponto Ponte IFF, altos valores de turbidez apontam para o aporte de efluentes devido a atividades agropecuárias desenvolvidas no entorno do local e/ou para lixiviação do solo exposto da estrada rural para dentro do corpo hídrico, uma vez que o local não possui barreiras de contenção naturais e é de grande movimentação diária. As altas concentrações das espécies químicas Al e Fe foram encontradas nas amostras da Cascata e na Cachoeira Faguense.

Estes locais são áreas de proteção ambiental, no entanto, as atividades de uso e ocupação do solo no seu entorno influenciam a qualidade das águas. A presença de pequenos núcleos habitacionais com despejos diretos de efluentes domésticos nas águas que aportam ao Rio Lajeado Pardo, aliados a característica de suscetibilidade dos solos locais Latossolo Vermelho Distroférico e Latossolos aluminoférricos<sup>14,16</sup>, podem refletir as concentrações elevadas de Al e Fe nas amostras de água coletadas neste ponto amostral em relação aos demais pontos de coleta.

No transcorrer do curso do Rio Lajeado Pardo percebe-se que sua seção média, quase que continua, com exceção na localidade da Ponte da UFSM, onde há um alargamento da seção, bem como uma alteração significativa no sentido do fluxo das águas. Tal condição pode justificar as elevada concentração de oxigênio dissolvido nessa área, em relação aos demais pontos amostrais, uma vez que há alteração das características hidrodinâmicas do curso de água<sup>25,26</sup>.

Os valores de pH das águas naturais do Rio Lajeado Pardo revelaram seu caráter básico, fato que favorece a precipitação de espécies metálicas junto aos sedimentos de fundo e que também propicia a liberação de amônia, ambos potencialmente deletérios (Tucker et al. 2017; CETESB 2017; CONAMA 2011). As medidas *in situ* do ORP das amostras de águas revelam que o ambiente é oxidante, cujos elementos possuem a tendência de transferir elétrons e facilitar processos oxidativos<sup>2,25,26</sup>.

Os valores de CE das amostras de água expressão a capacidade de condução de corrente elétrica e, em geral, níveis superiores a 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  indicam ambientes impactados, o que não ocorreu nas amostras de água do Rio Lajeado Pardo<sup>3,25</sup>.

O monitoramento das variáveis possibilitou a construção de uma PCA (Análise de Componentes Principais) integrando fatores de interpretação e possibilitando a redução do número de variáveis do conjunto de dados originais. Tal estatística tem o intuito de estabelecer a correlação dentre os diferentes fatores ambientais nos locais de monitoramento, uma vez que qualidade da água pode variar em função do local de amostragem<sup>1,27</sup>.

Cada parâmetro monitorado ao longo do Rio Lajeado Pardo é considerado um componente principal na análise estatística PCA. No entanto, como os dados obtidos do monitoramento possuem unidades de medida distintas, para efeito de análise por PCA, convém realizar-se um processo de transformada de dados, no caso subtrai-se o valor medido pela média dos dados e divide-se pelo desvio padrão do conjunto de dados. A PCA permitiu a análise de dados multivariados, reduzindo o conjunto de componentes a dois eixos principais e gerando um gráfico bidimensional de informação. A Figura 4 reflete os autovalores e a porcentagem de variância correspondentes às componentes principais, demonstrando que as duas primeiras componentes principais explicam 63,61 % das variações nos dados.

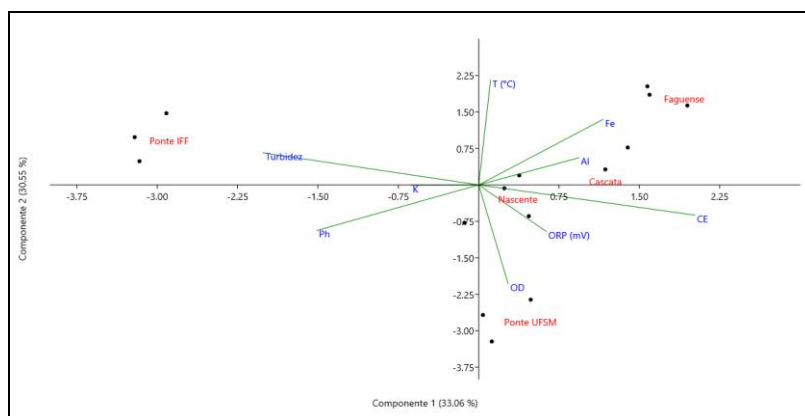


Figura 4: Gráfico *biplot* da Componente 1 e Componente 2

A Figura 4 aponta para relações espaciais entre as variáveis monitoradas em cinco locais distintos no transcorrer do rio Lajeado Pardo. Evidencia-se aproximação do comportamento de parâmetros de qualidade ambiental das águas naturais nos pontos amostrais Faguense, Cascata, Nascente e Ponte da UFSM com relação aos parâmetros Fe, Al, CE, OD e Temperatura distinguindo o ponto amostral ponte do IFF dos demais.

### Considerações Finais

A comparação do desempenho analítico sugere um bom acordo na quantificação das espécies químicas Al, Fe e K pela técnica EDXRF com o uso do protocolo da técnica de termoconcentração quando comparado com a técnica ICP OAS segundo o protocolo 200.2 (USEPA). As figuras de mérito analítico associadas aos distintos critérios estatísticos asseguram a similaridade do conjunto de informações geradas pela técnica EDXRF com os da técnica ICP OES para valores significativos ( $p < 0.05$ ). Além disso, a técnica EDXRF mostrou-se capaz de atuar no monitoramento ambiental de águas em pontos distintos do Rio da Várzea, sul do Brasil. O uso de análise multivariada dos dados ambientais mostrou-se coerente com a demanda de monitoramento do rio Lajeado Pardo, uma vez que foi possível compreender e identificar as particularidades que contribuem para uma melhor determinação da qualidade da água desde a nascente do rio até o reservatório de acúmulo para abastecimento público.

### Referências

- [1] Silva, P.R.B.; Dalla Nora, F.E.; Castro, R.J.; Wastowski, A.D.; Mauad, F.F. (2019). The environmental quality of sediments of rivers near prospection areas of semiprecious rocks. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(364). <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7456-6>.
- [2] Silva, P.R.B.; Makara, C.N.; Munaro, A.P.; Wastowski, A.D.; Poletto, C. (2017). Risks Associated of the Waters from Hydric Systems Urban's The case of the rio Barigui, south of Brazil. *Revista De Chimie*, 68(8): 1834 – 1842.
- [3] Aguiar, C.P.O.; Peleja, J.R.P.; Sousa, K.N.S.; Gorch, Y.G.F; Guimarães, A.S. (2015). Nível de trofia em microbacias hidrográficas sob diferentes usos de solo, na região amazônica. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, 20(4): 10932-1102.
- [4] Kontos, N.K.; Foteinis, S.; Vazgiouraki, E.M.; Karydas, A.G.; OSÁN, J.; Chatzisyneon, E. (2019). Solid-state polymer membranes for simple, sensitive, and low-cost monitoring of mercury in water. *Science of the Total Environment*, 697: 134099
- [5] Tucker, C.; Mischke, C.C.; Brown, T.W.; Torrains, E.L. (2017). Water Quality and Plankton Communities in Hybrid Catfish (♀ Channel Catfish, *Ictalurus punctatus* × ♂ Blue Catfish, *Ictalurus furcatus*) Ponds After Partial Fish Harvest. *Journal of the World Aquaculture Society*, 48 (1). Doi: 10.1111/jwas.12348.
- [6] Gerbersdorf, S.U.; Cimattorius, C.; Class, H.; Engesser, K.H.; Hebich, S.; Hollert, H.; Lange, C.; Kranert, M.; Metzger, J.; Nowak, W.; Seiler, T.B.; Steger, K.; Steinmetz, H.; Weuprech, S. (2015). Antropogenic trace compounds (ATCs) in aquatic habitats – Research needs on sources, fate, directions and toxicity to ensure timely elimination strategies and risk management. *Environment International*, 79: 85-105.
- [7] Rathod, T.D.; Tiwari, M.; Maity, S.; Sahu, S.K.; Pandit, G.G. (2018). Multi-element detection in sea water using preconcentration procedure and EDXRF technique. *Applied Radiation and Isotopes*, 135: 57-60.

- [8] Silva, P.R.B; Makara, C.N.; Munaro, A.P.; Schnitzler, D.C.; Wastowski, A.D.; Poletto, C. (2016) Comparison of the analytical performance of EDXRF and FAAS techniques in the determination of metal species concentrations using protocol 3050B (USEPA). *International Journal River Basin Management*, 14(4), 401-406.
- [9] Serrano, C.; Estévez, J.; Montero, A.; Pupo, I.; Leyva, D.; Van Espen, P.; Arteche, J.; Varcárcel, L.; Dos Santos Jr, J.A. (2019). *Brazilian Journal of Radiation Sciences*, 07-02A: 01-13.
- [10] Kontos, K.N; Foteinis, S.; Paignotaki, K.; Papadoginnakis, M. (2016). A Robust X-ray fluorescence technique for multielemental analysis of solid samples. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188: 120-130.
- [11] Fiamegos, Y.; Guntiñas, M.B.C. 2018. Validation strategy for an ED-XRF method to determine trace elements in a wide range of organic and inorganic matrices based on fulfilment of performance criteria. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 150, p. 59–66.
- [12] Anosovaa, A.A.; Chubarova, V.M.; Pashkovab, G.V.; Finkelshteina, A.L.; Bezrukovac, E.V. 2019. Wavelength dispersive X-ray fluorescence determination of major oxides in bottom and peat sediments for paleoclimatic studies. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 144, p. 118–123.
- [13] Marguí, E., Zawisza, B. and Sitko, R., 2014. Trace and ultratrace analysis of liquid samples by X-ray fluorescence spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 53, 73–83.
- [14] Mancuso, M.A.; Azevedo, F. ; Wastowski, A.D. ; Fioreze, M. (2016). Determination of the chemical properties of water and sediments in agricultural land use by using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Geologia USP. Série Científica*, 16(1): 85-100.
- [15] Rossato, M. S. (2011). Os climas do Rio Grande do Sul: variabilidade, tendências e tipologia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Tese de doutorado, 240p.
- [16] EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. (2011). Estudos de Solos do Município de Frederico Westphalen, RS. Circular Técnica 116. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Pelotas, 1(116), 32p. Disponível em <<https://www.embrapa.br/clima-temperado/busca-de-publicacoes/-/publicacao/905019/estudos-de-solos-do-municipio-de-frederico-westphalen-rs>>. Acessado em 10 de dezembro de 2018
- [17] IBGE Cidades. Disponível em <<https://cidades.ibge.gov.br/>>, acessado em 12/11/2019.
- [18] ANA - Agência Nacional de Águas. Sistema de informações hidrológicas. Disponível em: <<http://hidroweb.ana.gov.br/HidroWeb>>, acessado em 17 de setembro de 2018.
- [19] Anosovaa, A.A.; Chubarova, V.M.; Pashkovab, G.V.; Finkelshteina, A.L.; Bezrukovac, E.V. 2019. Wavelength dispersive X-ray fluorescence determination of major oxides in bottom and peat sediments for paleoclimatic studies. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 144, p. 118–123.
- [20] Parron, L.M.; Munis, D.H.F.; Pereira, C.M. (2011). Amostragens para Análise Físico-Química. Manual de Procedimentos de Amostragem e Análise Físico-Química de Água. Colombo: Embrapa Florestas, 69p.
- [21] USEPA - United States Environmental Protection Agency. (1994). Method 200.2: Sample Preparation Procedure for Spectrochemical Determination of Total Recoverable Elements, Washington, DC.

- [22] INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. (2019). Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos. São Paulo: Coordenação Geral de Acreditação. Disponível em < [http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc\\_organismos.asp?torganismo=calibensaio](http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc_organismos.asp?torganismo=calibensaio)>, Acessado em 02/02/2019.
- [23] Sourceforge. Software de geração gráfica SciDAVis. Disponível em <<http://scidavis.sourceforge.net/>>, acessado em 02 de Janeiro de 2018.
- [24] Hammer, Ø. (2015). Software Past (Paleontological Statistics), Version 3.08. Natural History Museum. University of Oslo, 243p.
- [25] CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. (2017). Relatório de Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo. Disponível em < <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/publicacoes-e-relatorios/>>, Acessado em 12 de Fevereiro de 2019.
- [26] CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. (2011). Resolução 357. Disponível em <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>, Acessado em 23 de Novembro de 2018
- [27] Yousry, M.; El Gammal, H. (2015). Factor Analysis as a Tool to Identify Water Quality Index Parameters along the Nile River, Egypt. Journal of American Science; 11 (2): 36-44.