UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA – UESB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JOÃO HONORATO SANTOS NETO

Aplicação de ferramentas quimiométricas em métodos usando técnicas espectroanalíticas (ICP OES e F AAS) para análise de matrizes ambientais

JEQUIÉ – BA
MAIO / 2016

JOÃO HONORATO SANTOS NETO

Aplicação de ferramentas quimiométricas em métodos usando técnicas espectroanalíticas (ICP OES e F AAS) para análise de matrizes ambientais

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Cleber Galvão Novaes
Coorientador: Prof. Dr. Djalma Menezes de Oliveira

JEQUIÉ – BA
MAIO / 2016

S236 Santos Neto, João Honorato.

Aplicação de ferramentas quimiométricas em métodos usando técnicas espectroanalíticas (ICP OES E F AAS) para análise de matrizes ambientais / João Honorato Santos Neto. – Jequié.- Ba, 2015

81f.;. il.; 30cm

(Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, sob orientação da Prof. Dr. Cleber Galvão Novaes)

1.Quimiometria 2.Espectrometria 4.Metais 5.Águas naturais – Bacia hidrográfia do Rio de Contas I.Oliveira, Djalma Menezes de II.Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia III.Título.

CDD - 543

Jandira de Souza Leal Rangel - CRB 5/1056. Bibliotecária – UESB - Jequié

João Honorato Santos Neto

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM **06/05/2016.**

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Cleber Galvão Novaes (UFBA, Salvador-BA, 2011)
(Orientador)

Prof. Dr. Djalma Menezes de Oliveira (UFMG, Belo Horizonte-MG, 2012)
(Coorientador)

Prof. Dr. Marcos de Almeida Bezerra (UFBA, Salvador-BA, 2006)

Prof. Dr. Fábio Alan Carqueija Amorim (UFBA, Salvador-BA, 2008)

Este trabalho é dedicado à minha família, em especial à minha mãe Marlene pelo pleno incentivo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, pelo apoio moral que me reforçou todos os dias para o alcance deste objetivo.

Ao Professor, Orientador e amigo Dr. Cleber Galvão Novaes, pelos ensinamentos, pela confiança, mas principalmente pela oportunidade, fator mais importante que me possibilitou estar escrevendo estas linhas agora.

Ao Professor e coorientador Dr. Djalma Menezes de Oliveira, pela oportunidade de mais uma vez me receber como aluno, pela confiança da coorientação e pelos conselhos e ensinamentos sempre na hora certa.

Ao Professor e segundo coorientador Dr. Marcos de Almeida Bezerra, por compartilhar o conhecimento, principalmente quimiométrico.

Ao Professor Dr. Valfredo Azevedo Lemos, pela oportunidade de ser mais uma vez seu aluno e por ceder os laboratórios para o desenvolvimento dos trabalhos durante estes dois anos.

Aos dez irmãos mais novos que encontrei em 2014, Beth, Geovane, Jefinho, Léo, Lucília, Manu, Marcio, Mirela, Valéria e Vanessa. Muito obrigado minha turma, aprendi muito com vocês!

Ao amigo Marcio José, pela atenção e apoio sempre que necessários dentro dos laboratórios.

À Seu Silva de Maracás por ser nosso guia durante as coletas nas águas da sua região.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UESB (PGQUI) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado e apoio financeiro durante estes dois anos.

Muito obrigado!

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Gráficos de pareto para o planejamento fatorial completo 2^4 utilizando (A) desejabilidade e (B) resposta múltipla. 14

Figura 2. Superfícies de respostas obtidas para Vazão do gás do plasma (Plasma gas flow rate) x Potência de Radio Frequência (RF Power). (A) Desejabilidade e (B) Resposta múltipla. 18

Figura 3. Superfícies de respostas obtidas para Vazão do gás de nebulização (Nebulizer gas flow) x Potência de Radio Frequência (RF Power). (A) Desejabilidade e (B) Resposta múltipla. 18

Figura 4. Superfícies de respostas obtidas para Vazão do gás do plasma (Plasma gas flow) x Vazão do gás de nebulização (Nebulizer gas flow). (A) Desejabilidade e (B) Resposta múltipla. 18

Figura 5. Localização dos pontos de coleta na região do médio Rio de Contas. 30

Figura 6. Imagens registradas dos pontos de amostragem no momento da coleta - P1 a P15. 31

Figura 7. Imagens registradas dos pontos de amostragem no momento da coleta - P16 a P27. 32

Figura 8. Valores de pH para as amostras de água. 35

Figura 9. Valores de temperatura para as amostras de água. 36

Figura 10. Curvas analíticas para Ca, Fe, Mg, Mn e Zn (F AAS) e Na e K (F AES). 39

Figura 11. Concentração de cálcio nas amostras de água. 44

Figura 12. Concentração de magnésio nas amostras de água. 44

Figura 13. Concentração de $CaCO_3$ e limite permitido pelo Ministério da Saúde. 45

Figura 14. Concentração de ferro nas amostras de água. 46

Figura 15. Concentração de potássio nas amostras de água. 47

Figura 16. Concentração de manganês nas amostras de água. 48

Figura 17. Concentração de sódio nas amostras de água. 48

Figura 18. Screen-plot para os dados provenientes da análise de água. 51

Figura 19. Gráficos dos escores PC1 versus PC2 para as amostras de água. 52

Figura 20. Gráficos dos escores PC1 versus PC3 para as amostras de água. 53

LISTA DE TABELAS

Pág.

Tabela 1. Trabalhos publicados com otimização multivariada e resposta múltipla utilizando ICP OES. 7

Tabela 2. Parâmetros instrumentais de operação e as condições para o ICP OES. 9

Tabela 3. Matriz e resultados do planejamento fatorial completo 2^4. 13

Tabela 4. Efeitos dos fatores e suas interações utilizando as duas respostas múltiplas. 14

Tabela 5. Matriz e resultados do planejamento Box-Behnken. 16

Tabela 6. Efeitos e coeficientes de regressão dos fatores e suas interações obtidas pelo planejamento Box-Behnken usando as duas funções de respostas múltiplas. 17

Tabela 7. Valores ótimos obtidos para o planejamento Box-Behnken utilizando as intensidades individuais e as respostas múltiplas. 17

Tabela 8. Concentrações dos padrões para confecção das curvas analíticas. 28

Tabela 9. Parâmetros operacionais do espectrômetro. 29

Tabela 10. Informações geofísicas dos pontos de coleta. 33

Tabela 11. Valores médios de temperatura e pH nas amostras de água. 35

Tabela 12. Coeficiente de determinação e faixa de concentração. 38

Tabela 13. Limites de detecção e quantificação da técnica. 40

Tabela 14. Resultados encontrados para análise de material de referência certificado. 41

Tabela 15. Concentrações dos metais de Ca, Fe, K, Mg, Na, Mn e Zn (mg/L) nas amostras de água. 42

Tabela 16. Enquadramentos estabelecidos por diferentes orgãos. 43

Tabela 17. Parâmetros de dureza da água. 44

Tabela 18. Dureza da água por ponto de coleta. 45

Tabela 19. Pesos das variáveis para as quatro primeiras componentes principais. 50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectroscopy*
F AES	Espectrometria de Emissão Atômica com Chama, do inglês *Flame Atomic Emition Spectroscopy*
FUNASA	Fundação Nacional de Saúde
GF AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite, do inglês *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy*
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*
ICP-MS	Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*
OMS	Organização Mundial de Saúde
GPS	Sistema de Posicionamento Global, do inglês *Global Positioning System*

Aplicação de ferramentas quimiométricas em métodos usando técnicas espectroanalíticas (ICP OES e F AAS) para análise de matrizes ambientais

Autor: João Honorato Santos Neto
Orientador: Prof. Dr. Cleber Galvão Novaes
Coorientador: Prof. Dr. Djalma Menezes de Oliveira

RESUMO: Neste trabalho é apresentada a aplicabilidade de ferramentas quimiométricas em metodologias analíticas usando a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) visando a determinação de elementos em matrizes ambientais. No primeiro trabalho foram aplicados os planejamentos fatorial completo 2^4 e Box-Behnken para otimização de quatro variáveis instrumentais do ICP OES (vazão do gás auxiliar, vazão do gás do plasma, vazão do gás de nebulização e potência de radiofrequência). Seis respostas individuais (intensidades de emissão de B, Cd, Cr, Fe, Mn e Zn) e duas funções respostas múltiplas, desejabilidade (*D*) e resposta múltipla (MR), foram utilizadas para estudar os planejamentos. O comportamento dos efeitos entre as variáveis estudadas foram muito similares em termos de sinais e magnitudes entre as respostas D e MR. Assim, a função MR se apresenta como uma alternativa simples para avaliação de sistemas multielementares e não requer grande conhecimento em matemática e computação. No segundo estudo foram avaliados a temperatura, pH e concentração dos metais Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn em águas de rios próximas ao Rio de Contas. Foram coletadas 27 amostras no mês de abril de 2015 e os metais quantificados diretamente por F AAS. Apenas quatro amostras apresentaram concentrações de Mn acima de 0,020 mg/L (LQ_{Mn}). As concentrações de Zn estiveram abaixo de 0,077 mg/L (LQ_{Zn}) para todas as amostras. Os resultados foram tratados utilizando análise de componentes principais. A aplicação de ferramentas quimiométricas em ambos os trabalhos promoveu a otimização, compreensão e interpretação dos resultados de forma rápida e eficiente. Estes trabalhos são vinculados ao projeto "Avaliação de impactos causados por substâncias potencialmente tóxicas em águas, sedimentos, plantas e biota comestível da Baía do Pontal e Bacia do Rio de Contas", Projeto de Pesquisa Ambiental em Redes – FAPESB.

Palavras-chave: Quimiometria, Espectrometria, Metais, Águas Naturais, Bacia Hidrográfica do Rio de Contas.

Application of chemometric tools in methods using spectroanalytical techniques (ICP OES and F AAS) for the analysis of environmental matrices

Author: João Honorato Santos Neto
Advisor: Prof. Dr. Cleber Galvão Novaes
Co-Advisor: Prof. Dr. Djalma Menezes de Oliveira

ABSTRACT: This work presents the applicability of chemometric tools in analytical methodologies using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) and flame atomic absorption spectrometry (F AAS) in order to determine elements in environmental matrices. In the first study were applied full factorial 2^4 and Box-Behnken designs in the optimization of four instrumental variables of an ICP OES spectrometer (auxiliary gas flow rate, plasma gas flow rate, nebulizer gas flow rate and radio frequency power). Six individual responses (emission intensities of B, Cd, Cr, Fe, Mn and Zn) and two functions, desirability *(D)* and multiple response (MR) were used to evaluate the designs. The behavior of the effects of the variables studied were very similar in terms of signs and magnitudes between the D and MR responses. Thus, the MR function is presented as a simple alternative for the evaluation of multielement systems and does not require great knowledge in mathematics and computer science. In the second study were evaluated the temperature, pH and concentration of metals Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na and Zn in water rivers of the Contas River Hydrographic Basin. 27 samples were collected in April 2015 and the metals quantified directly by F AAS. Only four samples showed Mn concentrations above 0.020 $mg.L^{-1}$ (LQ_{Mn}). The Zn concentrations were below 0.077 $mg.L^{-1}$ (LQ_{Zn}) for all samples. The results were treated using principal component analysis. Moreover, the application of chemometric tools in both studies promoted the optimization, understanding and interpretation of results quickly and efficiently.
These studies are linked to the project "Assessment of impacts caused by potentially toxic substances in water, sediment, plants and edible biota of the Bay of Pontal and Contas River Basin", Environmental Research Project Networks - FAPESB.

Keywords: Chemometrics, Spectrometry, Metals, Natural Water, Contas River Hydrographic Basin.

SUMÁRIO

Pág.

INTRODUÇÃO GERAL 1

CAPÍTULO I - Aplicação de resposta múltipla para otimização de variáveis envolvendo determinação multielementar em ICP OES 3

1.1 INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3

1.2. OBJETIVOS 8

1.2.1 Objetivo Geral 8

1.2.2 Objetivos Específicos 8

1.3 PARTE EXPERIMENTAL 9

1.3.1 Instrumentação 9

1.3.2 Reagentes 9

1.3.3 Planejamento fatorial 10

1.3.4 Planejamento Box-behnken 10

1.3.5 Respostas múltiplas 10

1.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 11

1.4.1 Planejamento fatorial completo de dois níveis 11

1.4.2 Planejamento Box-Behnken 14

1.4.3 Aplicação do método em amostras reais 19

1.5 CONCLUSÃO 20

1.6 PERSPECTIVAS 21

CAPÍTULO II - Determinação de metais em águas da região do Médio Rio de Contas 22

2.1 INTRODUÇÃO 22

2.1.1 Cálcio (Ca) e magnésio (Mg) 24

2.1.2 Ferro (Fe) 24

2.1.3 Potássio (K) 25

2.1.4 Manganês (Mn) 25

2.1.5 Sódio (Na) 25

2.1.6 Zinco (Zn) 26
2.2. OBJETIVOS 27
2.2.1 Objetivo Geral 27
2.2.2 Objetivos Específicos 27
2.3 MATERIAIS E MÉTODOS 28
2.3.1 Reagentes e soluções 28
2.3.2 Técnica analítica 28
2.3.3 Coleta das amostras de água 29
2.3.4 Preparo das amostras e leitura por F AAS 33
2.3.5 Ferramentas computacionais 34
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 35
2.4.1 Estudo do pH e da temperatura 35
2.4.2 Validação do método 37
2.4.2.1 Linearidade 37
2.4.2.2 Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) 40
2.4.2.3 Aplicação em amostra certificada 41
2.4.5 Aplicação do método em amostras de água 41
2.4.5.1 Avaliação dos resultados das amostras 43
2.4.5.2 Avaliação dos resultados utilizando análise de componentes principais 49
2.5 CONCLUSÃO 54
2.6 PERSPECTIVAS 55
CONCLUSÃO GERAL 56
REFERÊNCIAS 57
APÊNDICES 63
APÊNDICE A – Resumo do artigo publicado na Current Analytical Chemistry... 63
APÊNDICE B – Resumo do artigo publicado na Química Nova. 64
APÊNDICE C – Resumo do artigo publicado na Exatas online. 65
APÊNDICE D – Resumo do artigo publicado na Microchemical Journal 66
APÊNDICE E – Publicações geradas durante o mestrado. 67

INTRODUÇÃO GERAL

A expansão contínua dos centros urbanos e o aumento da produção industrial para atender ao crescimento populacional geram consequências, às vezes, irreparáveis para o meio ambiente e, consequentemente, para o ser humano. Vetores de contaminação podem ser de naturezas diversas destacando-se em matrizes como solos, vegetação, animais e águas naturais.

Por ter propriedades físico-químicas favoráveis à dissolução de muito dos efluentes e sólidos recebidos por ela, as águas naturais podem transportar, armazenar e disponibilizar componentes químicos prejudiciais. As características dessa matriz, associada à importância que este recurso oferece na sobrevivência da maioria dos seres vivos, torna a análise da qualidade das águas uma atividade extremamente importante.

Para a análise de águas naturais usualmente se estuda uma área específica, e de acordo com o preliminar levantamento geográfico são definidos os pontos de coleta que pode variar seu número de acordo com a área estudada. Resultados para este tipo de análise, em sua maioria, apresentam grandes quantidades de dados, pois implicam vários pontos de coleta, réplicas amostrais e vários elementos a serem quantificados. Este alto número de análises requer estratégias analíticas eficientes e robustas. Estas estratégias podem, se aplicadas coordenadamente, reduzir custos operacionais, diminuir o tempo de análise e gerar menos resíduos. A aplicação de ferramentas quimiométricas na otimização de variáveis experimentais pode ser a melhor alternativa quando se busca obter um método capaz de analisar um número expressivo de amostras, como acontece com águas naturais. Procedimentos analíticos bem como suas variáveis podem ser otimizadas de acordo com o objetivo esperado para cada experimento.

Neste trabalho são apresentadas metodologias analíticas para a determinação de componentes em águas naturais. Estes trabalhos são focados na área de espectrometria atômica (absorção e emissão) e avaliam métodos para: (i) otimização de parâmetros com a utilização de respostas múltiplas e (ii) aplicação da análise direta na quantificação de Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn.

Para o primeiro trabalho com o título "*Aplicação de resposta múltipla para otimização de variáveis envolvendo determinação multielementar em ICP OES",* foi apresentada uma estratégia viável para a análise multielementar utilizando uma resposta global que representasse um conjunto de resultados, chamada de resposta

múltipla, que foi comparada com a Desejabilidade Global (*D*) na otimização de parâmetros instrumentais do ICP OES através dos planejamentos fatorial completo 2^4 e o planejamento Box-Behnken.

Este trabalho foi realizado em colaboração com outros pesquisadores e publicado no periódico *Current Analytical Chemistry, 2016, 12(2): 94-101 (DOI 10.2174/1573411011666150722220335),* com o título "*A Multiple Response Function for Optimization of Analytical Strategies Involving Multi-elemental Determination*" (Apêndice 1).

No segundo trabalho apresentado, a avaliação do método direto para a quantificação de Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn em águas da bacia hidrográfica do Médio Rio de Contas, foi feita com a aplicação da técnica de F AAS. O objetivo foi considerar a análise direta uma alternativa para o aumento da frequência analítica na quantificação destes componentes em amostras desta natureza. A análise busca, além de estudar parâmetros físico-químicos como o pH e a temperatura da água, avaliar os resultados de acordo com os limites permitidos pelos órgãos reguladores brasileiros (CONAMA, CETESB, Ministério da Saúde).

Estes trabalhos, apesar de apresentarem objetivos diferentes quanto aos passos analíticos empregados, demonstram relação comum quando a finalidade é quantificar elementos em matrizes de águas naturais. Ao passo que o primeiro avalia e determina as condições ótimas para uma determinação multielementar utilizando otimização multivariada, o outro é a aplicação de um método validado sem otimização prévia dos parâmetros instrumentais. Estas aplicações podem ser comparadas entre os métodos otimizados através de planejamentos experimentais com respostas múltiplas e os métodos univariados já estabelecidos em técnicas de absorção e emissão.

CAPÍTULO I

Aplicação de resposta múltipla para otimização de variáveis envolvendo determinação multielementar em ICP OES

1.1 INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As técnicas de otimização multivariadas estão sendo muito utilizadas no desenvolvimento de processos analíticos ultimamente [1, 2]. Através de ferramentas matemáticas e estatísticas, estas técnicas viabilizam a avaliação da interação entre os efeitos de determinados fatores e podem minimizar os custos operacionais e tempo de análise Além disso, estas tendem a diminuir o descarte de reagentes e materiais contribuindo para uma menor geração de resíduos uma vez que diminuem a quantidade de experimentos [3, 4]. Dentre as ferramentas quimiométricas mais empregadas na otimização de métodos analíticos pode-se citar: planejamento fatorial [5-8], planejamento composto central [9], matriz Doehlert [1, 10] e o planejamento Box-Behnken [1, 11, 12].

Quando trata-se de planejamento multivariado onde a quantidade de respostas é numerosa, uma estratégia utilizada é a resposta múltipla. Esta tem a finalidade representar um conjunto de dados em um só valor e adapta-lo de acordo com as necessidades do sistema, priorizando o valor máximo ou mínimo em função da condição que se busca para uma determinada análise.

Uma estratégia comumente utilizada para a otimização de sistemas que envolvem respostas múltiplas é a função desejabilidade, proposta em 1980 por Derringer e Suich [13]. A expressão que calcula a desejabilidade simples (d_i) está apresentada na Equação 1 e a desejabilidade global (D) está apresentada na Equação 2.

$$d_i = \begin{cases} 0 \; se \; y < 0 \\ \left(\frac{y-L}{T-L}\right) se \; 1 \; \leq y \leq T \\ 1 \; se \; y > T \end{cases} \qquad \textit{Equação (1)}$$

$$D = \sqrt[n]{d_1 d_2 d_3 \cdots d_n} \qquad \textit{Equação (2)}$$

Para a desejabilidae individual (d_i), y é a intensidade de emissão atômica, L é a menor intensidade medida no conjunto estudado e T o valor alvo estudado. Para a

desejabilidade global (D) *n* representa o número de respostas estudadas no processo de otimização [14]

Para a obtenção de um valor que represente as características de um sistema estudado, deve-se levar em conta o objetivo principal para cada análise, considerando os valores estudados entre o valor máximo e o mínimo, e a condição instrumental que se procura. A função desejabilidade pode ser considerada como uma estratégia que representa, através de um número, o comportamento de um conjunto de dados por apresentar conformidade entre todas as respostas envolvidas. Os critérios para avaliar respostas podem ser escolhidos quando se deseja, por exemplo, aumentar os sinais analíticos para a detecção de determinados componentes químicos. Aplica-se planejamentos experimentais e através de suas respostas individuais, são utilizadas as desejabilidade individuais e por fim a global para cada ensaio. Estes números resultantes da aplicação da função desejabilidade, demonstram o comportamento do conjunto estudado e pode ser aplicado para avaliação, por exemplo, de interações entre os parâmetros na escolha da combinação de fatores que apresentem o menos ou maior sinal analítico, a depender da natureza da análise. A função de desejabilidade individual (d_i) é criada para cada resposta usando os modelos ajustados e estabelecendo critérios de otimização. A nova função é construída de tal maneira que os valores são compreendidos entre 0 (resposta indesejável) e 1 (a resposta mais desejável ou resposta ideal). Uma vez que estas respostas individuais são transformadas em desejabilidade individuais (0 e 1), estas são combinadas em uma única função chamada de Desejabilidade Global (*D*) calculada com os diferentes valores de d_i para encontrar as melhores respostas dos conjuntos [13].

Outra função multi-resposta, desenvolvida por um grupo de pesquisadores brasileiros, denominada de resposta múltipla (MR) tem sido largamente aplicada na otimização de estratégias analíticas envolvendo determinação multielementar. Esta função foi proposta durante o desenvolvimento de um sistema de pré-concentração para determinação de cádmio e chumbo usando espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) [15].

A MR é calculada como mostra a equação 3, onde R_{x1} é a resposta analítica de um elemento em um experimento particular e LS_{x1} é a maior resposta em um conjunto de experimentos para aquele elemento.

$$MR = \left[\frac{R_{x1}}{LS_{x1}} + \frac{R_{x2}}{LS_{x2}} + \frac{R_{x3}}{LS_{x3}} \cdots \frac{R_{xn}}{LS_{xn}}\right] \qquad \textit{Equação (3)}$$

Atualmente alguns trabalhos têm sido publicados na literatura utilizando resposta múltipla e espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com aplicação de planejamento experimental multivariado. Nos parágrafos abaixo serão feitos breves resumos de alguns trabalhos publicados utilizando ferramentas de otimização multivariada e resposta múltipla. Algumas características destes trabalhos estão listadas na Tabela 1. As primeiras publicações utilizando esses recursos ocorreram no início da década de 80 [16], mas sua aplicação vem crescendo exponencialmente, demonstrando assim uma nova vertente eficiente dentro da química analítica.

Entre os trabalhos publicados, tem a otimização de um sistema de digestão assistida por micro-ondas realizada por Araújo e colaboradores, para determinar Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Ba, Fe, K, Mg, Mn, P, S, Sr e Zn em ração de cão e gato. Foram otimizadas as concentrações dos reagentes HNO_3 e H_2O_2 utilizando planejamento fatorial completo de dois níveis, tendo como resposta a eficiência de digestão do material orgânico. Para otimizar as condições operacionais do ICP OES foram escolhidas as variáveis potência de radiofrequência e vazão de nebulização, utilizando planejamento fatorial de três níveis com a triplicata do ponto central para avaliar o erro experimental. As repostas foram obtidas utilizando a razão Mg II/Mg I e otimizadas através da função desejabilidade como resposta múltipla [17].

Araújo e colaboradores, buscando determinar simultaneamente macronutrientes, micronutrientes e elementos traço em fertilizantes minerais através do ICP OES, utilizaram duas técnicas de planejamento experimental: (i) planejamento fatorial completo de dois níveis para otimizar as proporções de reagentes utilizados na digestão da amostra utilizando a resposta múltipla global e (ii) planejamento Doehlert de duas variáveis para otimizar as condições operacionais do ICP OES [18].

Utilizando ácido nítrico diluído e digestão assistida por microondas, dos Santos e colaboradores determinaram elementos essenciais e não essenciais aos seres humanos em amostras de feijão. Para otimizar as variáveis de digestão foi empregado planejamento fatorial fracionado 3^{3-1} com as repostas carbono residual e acidez residual. Para identificar as amostras de acordo com os seus grupos característicos foi utilizada a análise de componentes principais (PCA). A

desejabilidade global foi utilizada como resposta múltipla para otimizar as condições experimentais para a extração simultânea dos analitos [19].

Para desenvolver um procedimento para determinação de As e Se biodisponíveis em sedimento estuarino, Lopes e colaboradores utilizaram um planejamento fatorial completo 2^4 como avaliação preliminar de efeito das variáveis, cujas respostas individuais foram as intensidades dos elementos em estudo e sua respectiva resposta múltipla. As variáveis escolhidas foram: vazão de $NaBH_4$, vazão de HCl, vazão da amostra e pressão de nebulização. Para a metodologia de superfície de resposta foram realizados dois planejamentos Doehlert para determinar as melhores condições para as quatro variáveis. , de acordo com as suas respectivas respostas múltiplas globais apresentadas [20].

Peña-Vázquez e colaboradores utilizaram planejamento fatorial fracionário 2^{6-2} com mais dois pontos centrais para analisar a influência de seis fatores na determinação de Ag, Au, Cd, Cu, Ni e Zn em material certificado. Após este planejamento, foi utilizado composto ortogonal 2^4 + estrela para encontrar os valores ótimos para os fatores. A resposta múltipla utilizada para análise conjunta das respostas individuais foi a função desejabilidade [21].

Na determinação de micronutrientes em leite de coco, Korn e colaboradores otimizaram a técnica de extração dos elementos utilizando sonicação com ácido nítrico diluído, através do planejamento fatorial completo 2^4. Os efeitos foram avaliados transformando as respostas individuais, as taxas de extração, em uma resposta global e analisados através do gráfico de Pareto. Selecionadas as variáveis de maior influência foi realizada uma matriz experimental Doehlert com as suas respectivas respostas globais para cada experimento, que indicou os melhores valores para o tempo de sonicação e concentração do ácido nítrico [22].

Para determinar Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Sr e Zn em amostras de feijão , Santos e colaboradores utilizaram o planejamento de misturas centroide na otimização de variáveis relacionadas às proporções de ácidos clorídrico, nítrico e acético que seriam utilizados como solução extratora. Para o procedimento de extração assistida por ultrassom otimizou-se, através do planejamento Box-Behnken, as variáveis tempo de sonicação, concentração final do extrator e tamanho das partículas. Para os dois procedimentos de otimização multivariada foi utilizada a resposta múltipla global [23].

Tabela 1. Trabalhos publicados com otimização multivariada e resposta múltipla utilizando ICP OES.

Analito	Planejamento	Variáveis otimizadas	Preparo de amostra	Amostras	Resposta múltipla	Ref.
Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Ba, Fe, K, Mg, Mn, P, S, Sr e Zn	Fatorial de 2 e 3 níveis	Potência de radiofrequência; vazão de nebulização; concentração de HNO_3 e concentração de H_2O_2	Digestão assistida por microondas	Ração para cães e gatos	Desejabilidade	[17]
Macronutrientes (Ca, Mg, Na e P), micronutrientes (Cu, Fe, Mn e Zn) elementos traço (Al, As, Cd, Pb e V)	Fatorial 2^3	Concentração de ácido clorídrico, peróxido de hidrogênio e ácido nítrico; potência de radiofrequência	Digestão em placa de aquecimento	Fertilizantes minerais	Resposta múltipla (Global)	[18]
Essenciais (Ca, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Se, e Zn) e não essenciais (Al, As, Ba, Pb, e Sr)	Fatorial 3^{3-1}	Concentração do ácido nítrico; temperatura e tempo de radiação microondas	Digestão assistida por microondas	Feijão	Resposta múltipla (Global)	[19]
As e Se	Fatorial 2^4 e Doehlert	Vazão da amostra; pressão de nebulização; vazão de $NaBH_4$ e vazão de HCl.	HG	Sedimento de estuário	Resposta Múltipla (Global)	[20]
Ag, Au, Cd, Cu, Ni e Zn	Fatorial fracionário 2^{6-2} e composto ortogonal	Concentração de $NaBH_4$, 8-Hidroxiquinolina e Co; Vazão de gás argônio; tipo de ácido e concentração do ácido.	Geração de vapor e HG	Materiais certificados	Desejabilidade	[21]
Micronutrientes minerais (Ca, K, Mg, Mn, Na, P, Cu, Fe e Zn)	Fatorial 2^4e Doehlert	Concentração de ácido nítrico; tempo de sonicação; tempo de centrifugação e velocidade de centrifugação.	Extração assistida por ultrassom	Leite de coco	Resposta múltipla (Global)	[22]
Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Sr e Zn	Planejamento de misturas simplex e Box-Behnken	Proporções de ácido nítrico, clorídrico e acético; tamanho de partícula; concentração final da solução extratora e tempo de sonicação.	Extração assistida por ultrassom	Feijão	Resposta Múltipla (Global)	[23]

H_2O_2 – peróxido de hidrogênio; $NaHB_4$ – Tetrahidroborato de sódio; HG – Geração de hidretos.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar duas funções multirespostas na otimização de parâmetros instrumentais do espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente visando a modelagem eficiente de respostas em um método para determinação multielementar em matrizes ambientais.

1.2.2 Objetivos Específicos

i) Aplicar ferramentas multivariadas (planejamento fatorial completo e Box Behnken) na otimização de parâmetros instrumentais do ICP OES.

ii) Comparar a função resposta múltipla (RM) com desejabilidade (*D*) quanto à sua eficiência na otimização de um sistema multielementar.

iii) Definir os parâmetros mais significativos através da aplicação dos planejamentos multivariados.

iv) Verificar as principais interações que ocorrem entre os parâmetros avaliados que podem influenciar na geração e manutenção do plasma.

1.3 PARTE EXPERIMENTAL

1.3.1 Instrumentação

Todas as medidas foram realizadas utilizando um ICP OES (Spectro CIRUS, Kleve, Alemanha) com vista axial. Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros instrumentais e as condições estabelecidas ou estudadas.

Tabela 2. Parâmetros instrumentais de operação e as condições para o ICP OES.

Parâmetro	Condições
Potência de radiofrequência (W)	1200 – 1400
Gerador de frequência (MHz)	27,15
Vazão do gás do plasma (L/min)	11.0 – 14.0
Vazão do gás auxiliar (L/min)	0.5 – 1.0
Vazão do gás de nebulização (L/min)	0.5 – 1.0
Vazão da amostra (mL/min)	1,4
Nebulizador	Cross Flow
Câmara de nebulização	Duplo passo (Scott)
Configuração da vista	Axial
Detector	Charge Coupled Device (CCD)
Linhas de emissão (nm)	B I (249.773); Cd II (214.438); Cr II (283.563); Fe II (238.204); Mn II (257.611); Zn I (213.856)

1.3.2 Reagentes

Para o preparo de todas as soluções foi utilizada água ultrapura de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore, bedford, MA, EUA) com resistência especifica de 18,0 MΩ cm. Os reagentes utilizados foram de grau analítico. Todas as vidrarias utilizadas foram descontaminadas com ácido nítrico 10% (v/v) por 12 horas e depois enxaguadas com água deionizada e finalmente com água ultrapura. As soluções padrões de trabalho de 1,0 µg/mL (B, Cd, Cr, Fe, Mn e Zn) diluídas em 5% de ácido nítrico foram preparadas através da diluição de um padrão multielementar 1000 µg/mL (Merck).

1.3.3 Planejamento fatorial

Inicialmente um planejamento fatorial completo 2^4 foi aplicado para avaliar o comportamento das variáveis relacionadas à vazão do argônio (vazão do gás auxiliar-AF, vazão do gás do plasma-PF e vazão do gás de nebulização-NF). A potência de radiofrequência (RF) também foi escolhida por ser uma variável diretamente relacionada à energia do plasma. Triplicatas do ponto central foram feitas a fim de determinar o erro experimental. Os ensaios foram realizados em ordem randômica e os dados foram tratados através do programa Statsoft Statistica 10.0.

1.3.4 Planejamento Box-behnken

Após as avaliações preliminares realizadas pelo planejamento fatorial de dois níveis, uma matriz Box-Behnken foi construída com as variáveis: potência de radiofrequência-P, vazão do gás do plasma-PF e vazão do gás de nebulização-NF. Todos os experimentos também foram realizados randomicamente.

1.3.5 Respostas múltiplas

A função desejabilidade (*D*) e a função resposta múltipla (MR) foram aplicadas aos dados obtidos (para os seis elementos) durante os experimentos desenvolvidos usando o planejamento fatorial e a matriz Box-Benhken. A função desejabilidade (*D*) foi calculada combinando as desejabilidades individuais por aplicação da média geométrica de acordo com a Equação 4.

$$D = \sqrt[6]{di_B . di_{Cd} . di_{Cr} . di_{Fe} . di_{Mn} . di_{Zn}} \qquad \textit{Equação (4)}$$

Os valores obtidos para cada resposta foram transformados em uma dimensão de escala menor. A faixa da desejabilidade individual está entre d = 0 e d = 1. A função de desejabilidade global D é definida como uma media geométrica ponderada das desejabilidades individuais. A função MR foi calculada como mostra a Equação 5, sendo I é a intensidade do sinal analítico para um elemento em particular e I_{max} é o maior sinal obtido no conjunto dos experimentos.

$$MR = \left[\frac{I_B}{I_{maxB}} + \frac{I_{Cd}}{I_{maxCd}} + \frac{I_{Cr}}{I_{maxCr}} + \frac{I_{Fe}}{I_{maxFe}} + \frac{I_{Mn}}{I_{maxMn}} + \frac{I_{Zn}}{I_{maxZn}}\right] \qquad \textit{Equação (5)}$$

1.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

1.4.1 Planejamento fatorial completo de dois níveis

Primeiramente, um planejamento fatorial completo de dois níveis 2^4 foi construído. Os domínios experimentais, com valores codificados e reais, para os fatores estudados e as respostas obtidas (6 respostas individuais + 2 respostas múltiplas) estão apresentadas na Tabela 3.

O planejamento fatorial foi avaliado e os efeitos dos fatores principais e suas interações foram calculados [1, 4], considerando as respostas múltiplas D e MR, como apresentados na Tabela 3. Na Tabela 4 são apresentados os valores destes efeitos. Uma avaliação detalhada dos efeitos usando a desejabilidade como resposta múltipla indica que:

- Os quatro fatores principais estudados e suas interações são estatisticamente significativas, exceto a interação P x AF.
- O principal fator é a vazão do gás de nebulização (NF), que apresentou efeito negativo (-0,5531). Isso sugere que o aumento da vazão de nebulização produz um aerossol menos uniforme e com gotículas de tamanhos maiores e irregulares, o que acarreta em grande impacto dessas gotículas nas paredes da câmara de nebulização e estas não chegam ao plasma, provocando assim uma redução na intensidade de emissão dos elementos.
- O segundo fator mais importante é a potência de radiofrequência com valor positivo (0,3424). Isso sugere que o aumento da potência de radiofrequência aumenta o sinal analítico. Esse aumento do sinal é devido a obtenção de um plasma mais quente quando se usa altas potências, isto resulta na formação de mais átomos ionizados ou íons e, consequentemente, aumenta a intensidade de emissão dos elementos.
- A interação P x NF mostrou maior influência no plasma do que o fator AF. O efeito negativo para esta interação indicou que as melhores condições para um melhor desempenho do espectrômetro são encontradas quando a potência de RF é ajustada para o maior nível (+1, 1400 W) e a vazão do gás de nebulização é ajustada no menor nível (-1, 0,50 L/min). Para analisar espécies que requerem maior energia de excitação e ionização, uma alta potência pode se apresentar mais útil. A

vazão de nebulização do argônio é um parâmetro crítico, pois determina diretamente o tempo de residência do analito no centro da descarga do plasma. Deste modo, a vazão do gás de nebulização pode influenciar na excitação, ionização e atomização das espécies. Para os elementos que tem um alto potencial de ionização, uma baixa vazão do gás de nebulização é necessária a fim de obter um longo tempo de residência das espécies na região ótima do plasma.

- A vazão do gás do plasma apresentou um efeito negativo (-0,0686), isto sugere que as altas intensidades de emissão para os elementos ocorrem quando este fator está no seu nível mais baixo (-1, 12,0 L/min). Isso pode ser observado nos experimentos 9 e 13 da Tabela 3.
- A vazão do gás auxiliar apresentou um efeito positivo (0,0251), sugerindo que a melhor condição para este fator será em seu maior nível (+1, 1,0 L/min). Contudo, apesar de estatisticamente significativa, a magnitude do efeito é baixa e seu fator tem uma baixa influência na performance do instrumento nas condições estudadas.

Os efeitos dos fatores e suas interações foram também calculados usando a resposta múltipla (MR) como resposta quimiométrica. Os valores dos efeitos são também mostrados na Tabela 4. Uma avaliação desta tabela revela coerência entre os efeitos dos fatores principais e sua interações encontradas pelas respostas múltiplas *D* e MR. Os valores e sinais apresentaram uma boa similaridade. Deste modo, todas as observações feitas anteriormente usando a função desejabilidade podem ser perfeitamente aplicadas nos resultados obtidos pela resposta múltipla MR.

A regressão por mínimos quadrados foi aplicada usando os valores dos efeitos dos fatores significantes, com um coeficiente de correlação de 0,9998, isso indica uma forte correlação entre os efeitos calculados usando as respostas múltiplas *D* e MR. Os gráficos de Pareto (Figura 1) também mostram similaridade entre os resultados. Uma análise das seis respostas individuais, através do gráfico de Pareto, também foi realizado e verificou-se as mesmas tendências observadas nas respostas globais. Esses resultados não estão apresentados na dissertação pela quantidade de informação gerada ser muito grande e os gráficos obtidos na análise com as respostas globais já demonstrarem as mesmas características.

Tabela 3. Matriz e resultados do planejamento fatorial completo 2^4.

Ensaios	Variáveis				Intensidade de emissão						Respostas múltiplas	
	P (W)	AF (L/min)	PF (L/min)	NF (L/min)	B 249,773	Cd 214,438	Cr 283,563	Fe 238,204	Mn 257,611	Zn 213,856	D	MR
1	(-1) 1200	(-1) 0,70	(-1) 12,0	(-1) 0,50	93158800	136496000	183196000	88521900	210747000	151330000	0,534	3,414
2	(-1) 1200	(-1) 0,70	(-1) 12,0	(+1) 1,00	14029200	11322400	23252500	11094700	56191300	17230400	0,011	0,492
3	(-1) 1200	(-1) 0,70	(+1) 14,0	(-1) 0,50	73780900	112316000	148981000	69386400	147462000	130107000	0,405	2,719
4	(-1) 1200	(-1) 0,70	(+1) 14,0	(+1) 1,00	11982900	10038400	20959900	9832490	51471100	15111100	0,002	0,437
5	(-1) 1200	(+1) 1,00	(-1) 12,0	(-1) 0,50	84861300	146667000	196372000	94784100	248582000	161708000	0,572	3,619
6	(-1) 1200	(+1) 1,00	(-1) 12,0	(+1) 1,00	13118700	11077200	22561700	10726800	54445600	16673500	0,008	0,473
7	(-1) 1200	(+1) 1,00	(+1) 14,0	(-1) 0,50	76895200	126983000	166115000	79075700	185006000	143646000	0,470	3,062
8	(-1) 1200	(+1) 1,00	(+1) 14,0	(+1) 1,00	11770100	9857580	20381900	9650140	48520000	14671100	0,000	0,423
9	(+1) 1400	(-1) 0,70	(-1) 12,0	(-1) 0,50	147477000	230599000	331080000	155330000	337558000	233456000	0,938	5,660
10	(+1) 1400	(-1) 0,70	(-1) 12,0	(+1) 1,00	44820300	59244300	105365000	52473000	250240000	91515600	0,300	2,193
11	(+1) 1400	(-1) 0,70	(+1) 14,0	(-1) 0,50	137185000	200519000	288847000	133499000	254550000	208824000	0,795	4,896
12	(+1) 1400	(-1) 0,70	(+1) 14,0	(+1) 1,00	43337600	56264000	102420000	51046400	242187000	87482800	0,287	2,116
13	(+1) 1400	(+1) 1,00	(-1) 12,0	(-1) 0,50	151173000	243363000	345562000	165198000	381362000	244738000	1,000	6,000
14	(+1) 1400	(+1) 1,00	(-1) 12,0	(+1) 1,00	44047400	55947400	100367000	50339400	235170000	86784700	0,283	2,088
15	(+1) 1400	(+1) 1,00	(+1) 14,0	(-1) 0,50	140130000	217234000	307986000	144594000	302947000	224227000	0,871	5,297
16	(+1) 1400	(+1) 1,00	(+1) 14,0	(+1) 1,00	42041200	53003000	96328000	47983900	228282000	83819700	0,269	2,006
17 (PC)	(0) 1300	(0) 0,85	(0) 13,0	(0) 0,75	63126100	112830000	168098000	87802600	375139000	147642000	0,525	3,486
18 (PC)	(0) 1300	(0) 0,85	(0) 13,0	(0) 0,75	62700400	113860000	168932000	88407300	376522000	148265000	0,527	3,500
19 (PC)	(0) 1300	(0) 0,85	(0) 13,0	(0) 0,75	62809100	113613000	168577000	88823700	376849000	147845000	0,528	3,500

P – Potência de radiofrequência; AF – Vazão do gás auxiliar; PF – Vazão do gás do plasma; NF – Vazão do gás de nebulização; D – Desejabilidade global; MR – Resposta múltipla; PC – Ponto Central.

Tabela 4. Efeitos dos fatores e suas interações utilizando as duas respostas múltiplas.

Fator	Efeitos	
	Função desejabilidade	**Resposta múltipla**
Média global	0,4382	2,9148
P	0,3424	1,9521
AF	0,0251	0,1301
PF	-0,0686	-0,3728
NF	-0,5531	-3,0550
P x AF	0,0007	0,0013
P x PF	-0,0064	-0,0337
P x NF	-0,0632	-0,3078
AF x PF	0,0051	0,0248
AF x NF	-0,0351	-0,1918
PF x NF	0,0571	0,3071

P – Potência de radiofrequência; AF – Vazão do gás auxiliar; PF – Vazão do gás do plasma; NF – Vazão do gás de nebulização.

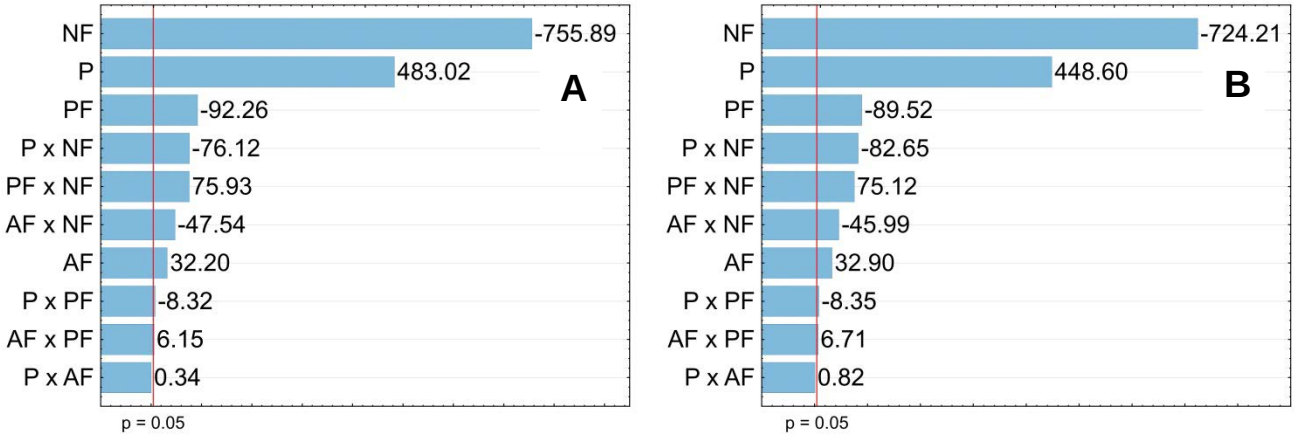

Figura 1. Gráficos de pareto para o planejamento fatorial completo 2^4 utilizando (A) desejabilidade e (B) resposta múltipla.

1.4.2 Planejamento Box-Behnken

Após definir quais variáveis são mais significativas para manter um plasma robusto, obtidas através do planejamento fatorial completo 2^4, um planejamento Box-Behnken foi aplicado para definir as condições ótimas de operação do instrumento, utilizando também as duas funções (*D* e MR). Nesta etapa, a vazão do gás auxiliar (AF) foi fixada em 0,70 L/min. Este nível foi considerado com a finalidade de se consumir menor quantidade de gás não influenciando significativamente no comportamento dos efeitos estudados. A Tabela 5 mostra o domínio experimental para os três fatores avaliados, com valores codificados e

reais, a intensidade da emissão para os seis elementos e também as respostas múltiplas *D* e MR, que foram calculadas após a normalização das intensidades de emissão dos seis elementos.

Os dados obtidos empregando as respostas D e MR geraram dois modelos quadráticos (ambos com falta de ajuste). Os coeficientes de regressão encontrados para estes modelos estão apresentados na Tabela 6. A regressão por mínimos quadrados foi aplicada aos dados do coeficiente de regressão dos dois modelos obtidos. O coeficiente obtido foi de 0,9997, indicando uma boa correlação entre os dois modelos.

Tabela 5. Matriz e resultados do planejamento Box-Behnken.

Ensaio	Variáveis			Intensidades de emissão						Resposta múltipla	
	P (W)	PF (L/min)	NF (L/min)	B 249,773	Cd 214,438	Cr 283,563	Fe 238,204	Mn 257,611	Zn 213,856	D	MR
1	(-1) 1300	(-1) 11,0	(0) 0,65	113956000	270436000	305975000	144674000	636907000	193141000	0,555	4,324
2	(+1) 1400	(-1) 11,0	(0) 0,65	140576000	346527000	368725000	178073000	734912000	229870000	0,801	5,242
3	(-1) 1300	(+1) 13,0	(0) 0,65	96975600	207673000	249185000	122730000	513997000	153086000	0,340	3,516
4	(+1) 1400	(+1) 13,0	(0) 0,65	121789000	300030000	335636000	158549000	668070000	205103000	0,646	4,663
5	(-1) 1300	(0) 12,0	(-1) 0,50	128443000	321956000	355682000	166891000	583515000	202495000	0,654	4,713
6	(+1) 1400	(0) 12,0	(-1) 0,50	167862000	415078000	453175000	213300000	724709000	249594000	0,995	5,986
7	(-1) 1300	(0) 12,0	(+1) 0,80	64083700	98167600	164527000	73926100	358089000	105145000	0,000	2,236
8	(+1) 1400	(0) 12,0	(+1) 0,80	97708900	164827000	236958000	106889000	508070000	151436000	0,283	3,301
9	(0) 1350	(-1) 11,0	(-1) 0,50	159488000	398480000	429401000	203626000	701650000	241920000	0,929	5,736
10	(0) 1350	(+1) 13,0	(-1) 0,50	141712000	352620000	389531000	182627000	631837000	218292000	0,770	5,144
11	(0) 1350	(-1) 11,0	(+1) 0,80	87539700	137854000	206902000	92802000	445513000	133004000	0,171	2,884
12	(0) 1350	(+1) 13,0	(+1) 0,80	79049300	124588000	200726000	84138200	438354000	128533000	0,125	2,720
13 (PC)	(0) 1350	(0) 12,0	(0) 0,65	130654000	311030000	344111000	165528000	709497000	215459000	0,708	4,892
14 (PC)	(0) 1350	(0) 12,0	(0) 0,65	123642000	286686000	320523000	153579000	647482000	197870000	0,611	4,528
15 (PC)	(0) 1350	(0) 12,0	(0) 0,65	127332000	309875000	341808000	164437000	702851000	214016000	0,694	4,844

P – Potência de radiofrequência; PF – Vazão do gás do plasma; NF – Vazão do gás de nebulização; D – Desejabilidade global; MR – Resposta múltipla; PC – Ponto Central.

Tabela 6. Efeitos e coeficientes de regressão dos fatores e suas interações obtidas pelo planejamento Box-Behnken usando as duas funções de respostas múltiplas.

Fator	Efeitos		Coeficientes de regressão	
	D	MR	D	MR
Média global	0,670906*	4,75471*	-40,738100	-149,703000
P(L)	0,294102*	1,10052*	0,055200	0,207000
P(Q)	-0,101045	-0,380210	0,000000	0,000000
PF(L)	-0,143910	-0,535970	0,237100	0,798000
PF(Q)	-0,069869	-0,256610	-0,034900	-0,128000
NF(L)	-0,692040*	-2,60943*	6,003000	21,292000
NF(Q)	-0,274627*	-1,01062*	- 6,1028*	- 22,458*
P(L) x PF(L)	0,030143	0,114810	0,000300	0,001000
P(L) x NF(L)	-0,029295	-0,103950	-0,002000	-0,007000
PF(L) x NF(L)	0,056512	0,214010	0,188400	0,713000

P – Potência de radiofrequência; PF – Vazão do gás do plasma; NF – Vazão do gás de nebulização; D – Desejabilidade global; MR – Resposta múltipla; *Significativo.

Estes dois modelos quadráticos estabeleceram superfícies de respostas com uma grande similaridade dos efeitos em termo das indicações das melhores condições experimentais dos fatores estudados, como podem ser observados nas Figuras 2 a 4. As superfícies também foram avaliadas para os elementos individualmente e, assim como foi feito para os gráficos de Pareto, não foram apresentadas na dissertação por demonstrarem as mesmas características das superfícies geradas com as respostas globais (D e MR).

Os valores ótimos encontrados para os três fatores, usando as seis respostas individuais e as duas respostas globais (D e MR), também foi observado e estes apresentaram resultados muito similares, como pode ser visto Tabela 7.

Tabela 7. Valores ótimos obtidos para o planejamento Box-Behnken utilizando as intensidades individuais e as respostas múltiplas.

Fator	Domínio experimental	B 249,773 nm	Cd 214,438 nm	Cr 283,563 nm	Fe 238,204 nm	Mn 257,611 nm	Zn 213,856 nm	D	MR
P (W)	1300 – 1400	1442,7	1444,3	1448	1464,4	1397,6	1403,3	1423,7	1422,5
PF (L/min)	11,0 – 13,0	9,6	10,43	10,05	10,57	11,24	10,74	10,69	10,65
NF (L/min)	0,50 – 0,80	0,2	0,38	0,17	0,35	0,57	0,47	0,43	0,42

P – Potência de radiofrequência; PF – Vazão do gás do plasma; NF – Vazão do gás de nebulização; D – Desejabilidade global; MR – Resposta múltipla.

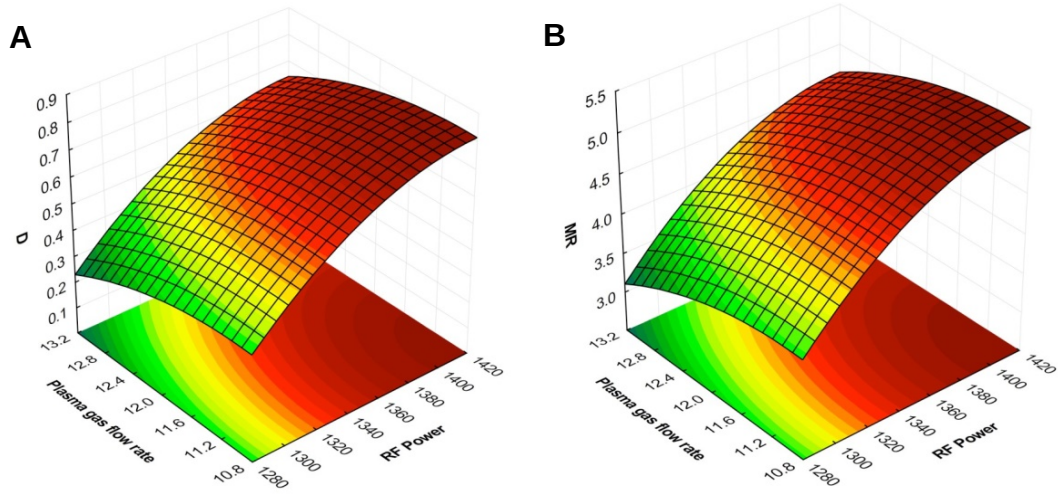

Figura 2. Superfícies de respostas obtidas para Vazão do gás do plasma (Plasma gas flow rate) x Potência de Radio Frequência (RF Power). (A) Desejabilidade e (B) Resposta múltipla.

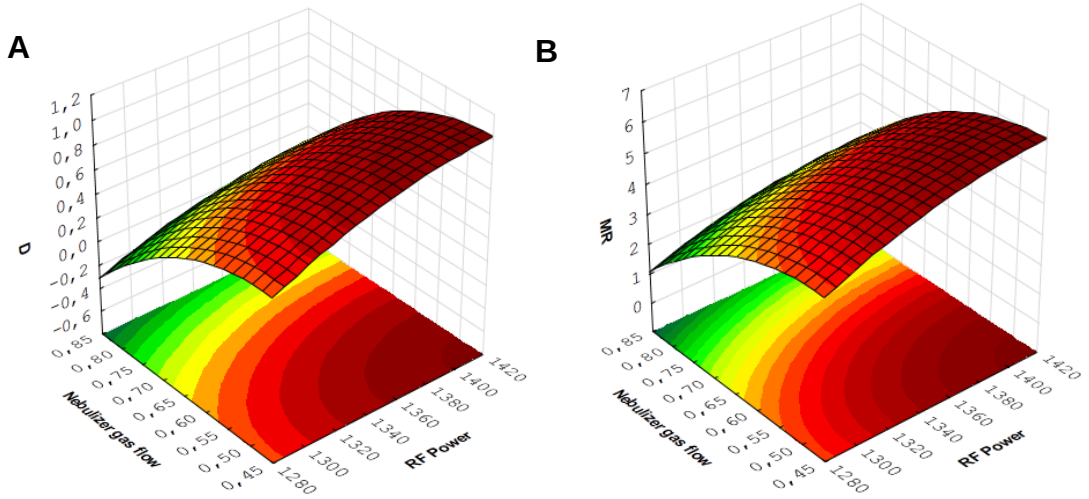

Figura 3. Superfícies de respostas obtidas para Vazão do gás de nebulização (Nebulizer gas flow) x Potência de Radio Frequência (RF Power). (A) Desejabilidade e (B) Resposta múltipla.

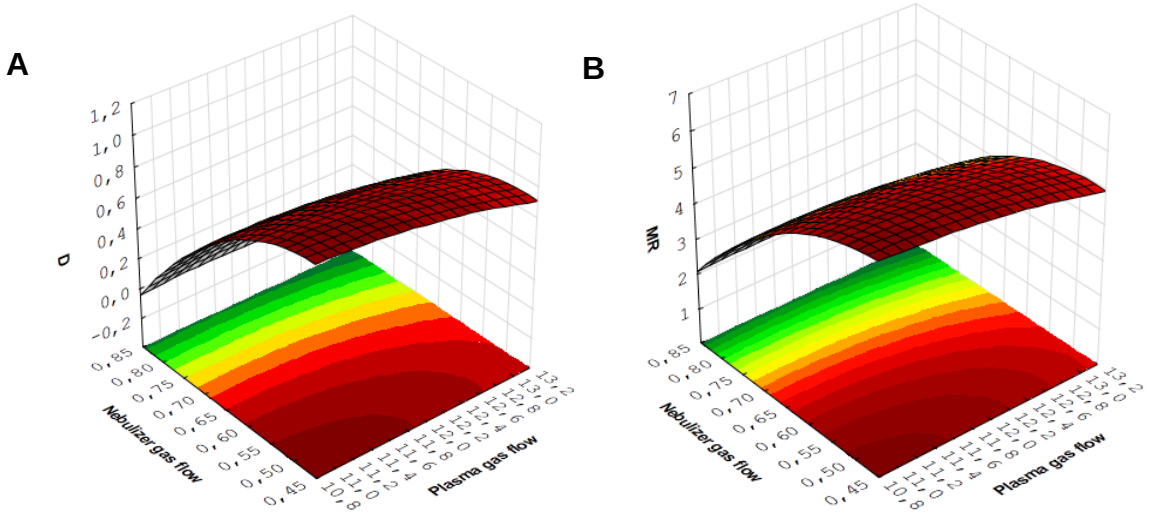

Figura 4. Superfícies de respostas obtidas para Vazão do gás do plasma (Plasma gas flow) x Vazão do gás de nebulização (Nebulizer gas flow). (A) Desejabilidade e (B) Resposta múltipla.

1.4.3 Aplicação do método em amostras reais

Após otimização das variáveis instrumentais estudadas através dos planejamentos fatorial completo e Box-Behnken, o método foi aplicado na análise em rotina de amostras ambientais (águas, sedimentos, solos e efluentes) em uma empresa da área ambiental. Os resultados dessas análises não puderam ser apresentados aqui pelo compromisso no sigilo das informações empresariais.

1.5 CONCLUSÃO

A otimização multivariada dos métodos para a determinação dos elementos por técnica multielementar requer o compromisso de obter condições experimentais que permitam a quantificação das espécies com os melhores parâmetros. Neste contexto as respostas múltiplas podem oferecer uma alternativa eficiente.

Considerar a utilização da resposta múltipla em sistemas de otimizações multivariadas é uma atitude coerente para todo analista, umas vez que os benefícios trazidos pela utilização destas ferramentas estão aliados com a busca por uma melhor resposta analítica.

Os efeitos dos fatores calculados pela aplicação do planejamento fatorial 2^4 usando a desejabilidade *D* e a resposta múltipla MR são similares em termos de sinais e magnitudes. Assim, a interpretação feita pelos dados utilizando *D* pode ser perfeitamente aplicada para os dados obtidos pela função MR.

Os coeficientes de regressão para os dois modelos quadráticos mostraram alta correlação e as superfícies de resposta obtidas apresentaram alta similaridade em termos de formatos, confirmando a eficiência da função MR na otimização de parâmetros instrumentais envolvendo determinações multielementares.

Embora a função MR tenha sido usada por muitos pesquisadores empregando diferentes técnicas de otimização, este é o primeiro estudo que reporta a comparação dos resultados obtidos usando a resposta múltipla MR e a resposta múltipla desejabilidade D.

1.6 PERSPECTIVAS

A resposta múltipla MR não se diferencia significativamente da resposta múltipla desejabilidade *D* e pode ser considerada como uma alternativa já que a sua aplicação envolve processamento matemático mais simplificado. A aplicação da MR pode ser avaliada para outros sistemas de otimização multivariada com mais de uma resposta, devendo ser estudada em outras técnicas instrumentais, a fim de observar o comportamento dos dados frente a mudança da natureza das respostas.

CAPÍTULO II

Determinação de metais em águas da região do Médio Rio de Contas

2.1 INTRODUÇÃO

A Bacia do Rio de Contas faz parte de uma região hidrográfica brasileira chamada Bacias do Leste. Localiza-se na porção centro sul do Estado da Bahia, fazendo parte das bacias que deságuam no litoral central [24]. O Rio de Contas é o rio mais importante de sua bacia e está incluído entre os cinco cursos de água de maior destaque do estado da Bahia. Entre os principais afluentes que compõe esta bacia estão: rio Brumado, rio do Antônio, rio Gongogi, rio Jequiezinho, rio Gavião, rio Sincorá, rio Jiboia e rio Jacaré.

O território de identidade do Médio Rio de Contas compreende dezesseis cidades, desde Contendas do Sincorá até Jequié, destacando-se o reservatório da Barragem de Pedras, situada a 18 km do centro da cidade de Jequié [25]. Essa região é caracterizada por uma forte predominância da agricultura, que é a principal atividade econômica da região, indústrias, pecuária, entre outras [26].

Essas atividades, associadas ao descarte indiscriminado de efluentes domésticos e industriais lançados nos rios da Bacia Hidrográfica do Rio de Contas nas últimas décadas podem ter causado alterações ambientais, dentre elas as mudanças na composição, temperatura e propriedades químicas da água, alterações na composição de sedimentos, assoreamento dos leitos e redução da vazão média dos rios. Esses processos diminuem a diversidade de espécies animais e vegetais e favorecem a bioacumulação de substâncias tóxicas [27].

Ao mesmo tempo, as atividades de mineração podem contribuir para a contaminação dos recursos hídricos e ao acometimento da saúde humana [28]. Nesse campo de atividade, a região sudoeste da Bahia, onde é localizada a Bacia do Rio de Contas, figura como um dos principais alvos de interesse para produção mineral no país e parte dessas jazidas e depósitos já se encontram em processo de exploração ou prospecção de exploração mineral, sendo essas atividades realizadas próximas ao Rio de Contas e seus afluentes, como é o caso da exploração dos metais níquel, ferro, vanádio, urânio, entre outros [29].

Recentemente foi reportado, oficialmente, nos meios de comunicação, um vazamento de rejeitos da mineração de vanádio em um dos afluentes do Rio de Contas, região de Maracás-BA, ocorrida no início de dezembro de 2015 [30]. Outros acontecimentos já ocorreram na Bahia, como é o caso da intoxicação por cádmio e

chumbo identificados na cidade de Santo Amaro [31]. Acontecimentos nacionais também ganharam destaque nos noticiários [32, 33], principalmente com o recente caso, em 2015, do vazamento da barragem de rejeitos em Mariana-MG [34].

Fatos como estes alertam para que estudos contínuos sejam realizados nas localidades onde existam atividades de potencial risco, contribuindo para o banco de informações existentes destes compartimentos. Atualmente, a quantidade de informações de substâncias potencialmente tóxicas no ambiente e em populações da região do Médio Rio de Contas ainda é insuficiente. Por isso, o estudo das concentrações de componentes químicos nas águas e o desenvolvimento de metodologias para atender a essas demandas se torna uma atividade de extrema importância.

As variações nas características físico-químicas de um ambiente aquático devem ser levadas em conta quando o recurso hídrico sofre ação externa provocada pelo homem. Os valores de pH e temperatura, medidos através de técnicas simples, são parâmetros úteis que podem indicar alterações nesses ambientes e podem influenciar na concentração das demais espécies químicas presentes.

A quantificação de componentes inorgânicos nos recursos hídricos pode ser obtida através da espectrometria de absorção atômica (AAS) [35], que apresenta características como: rapidez na análise; boa sensibilidade, baixo custo de operação; robustez do equipamento; facilidade de operação; alta frequência analítica e boa seletividade. Esta técnica pode ser aplicada na determinação de inúmeros elementos desde que sejam adotados os procedimentos corretos com relação ao preparo da amostra e viabilidade para determinação direta [36]. Busca-se principalmente em uma análise a obtenção de resultados que identifiquem e quantifiquem componentes com o máximo de exatidão, mas também leva-se em conta o tempo gasto na análise, o custo operacional e a geração de resíduos. A análise direta de metais em amostras de águas naturais usando AAS também pode ser realizada desde que a concentração destes sejam compatíveis com os limites característicos da técnica. Entre os elementos que podem ser quantificados por análise direta destaca-se o cálcio, o ferro, o magnésio, o potássio e o sódio. Elementos como o zinco e o manganês em concentrações maiores também podem ser quantificados. Por essa razão, estes elementos foram escolhidos para o desenvolvimento do trabalho.

De acordo com o Instituto do Meio Ambiente e Recursos Hídricos (INEMA) [27] as águas da Bacia do Rio de Contas se classifica como água doce, classe 2,

conforme a classificação do CONAMA 357 [37]. Estes valores foram escolhidos como referência para a avaliação dos resultados.

2.1.1 Cálcio (Ca) e magnésio (Mg)

A dureza total é calculada como sendo a soma das concentrações de íons cálcio e magnésio na água, expressos como carbonato de cálcio. A dureza de uma água pode ser temporária ou permanente. A dureza temporária, também chamada de dureza de carbonatos, é causada pela presença de bicarbonatos de cálcio e magnésio. É denominada de temporária porque os bicarbonatos, pela ação do calor, se decompõem em gás carbônico, água e carbonatos insolúveis que se precipitam. A dureza permanente, também chamada de dureza de não carbonatos, é devida à presença de sulfatos, cloretos e nitratos de cálcio e magnésio, resiste também à ação dos sabões, mas não produz incrustações por serem seus sais muito solúveis na água. Não se decompõe pela ação do calor. Alguns cientistas consideram a água como sendo dura se o teor de dureza ultrapassar 150 mg/L [38]. A Portaria MS nº 2.914/2011 estabelece para dureza total o teor de 500 mg/L em termos de $CaCO_3$ como o valor máximo permitido para água potável [39], enquanto que a resolução do CONAMA nº 357 não estabelece valores máximos para este parâmetro.

2.1.2 Ferro (Fe)

O ferro aparece principalmente em águas subterrâneas devido à dissolução do minério pelo gás carbônico da água, conforme a reação:

$$Fe + CO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow FeCO_3$$

O carbonato ferroso é solúvel e frequentemente encontrado em águas de poços contendo elevados níveis de concentração de ferro. Nas águas superficiais, o nível de ferro aumenta nas estações chuvosas devido ao carreamento de solos e a ocorrência de processos de erosão das margens. Também poderá ser importante a contribuição devida a efluentes industriais, pois muitas indústrias metalúrgicas desenvolvem atividades de remoção da camada oxidada (ferrugem) das peças antes de seu uso, processo conhecido por decapagem, que normalmente é procedida através da passagem da peça em banho ácido. No tratamento de águas para abastecimento público, deve-se destacar a influência da presença de ferro na etapa de coagulação e floculação. O ferro constitui-se em padrão de potabilidade, tendo

sido estabelecida a concentração limite de 0,3 mg/L, segundo Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) [40].

2.1.3 Potássio (K)

O elemento potássio é encontrado em baixas concentrações nas águas naturais, já que rochas que contenham potássio são relativamente resistentes às ações do tempo. Entretanto, sais de potássio são largamente usados na indústria e em fertilizantes para agricultura, entrando nas águas doces através das descargas industriais e de áreas agrícolas.

O potássio é usualmente encontrado na forma iônica e os sais são altamente solúveis. Ele é pronto para ser incorporado em estruturas minerais e acumulado pela biota aquática, pois é um elemento nutricional essencial. As concentrações em águas naturais são usualmente menores que 10 mg/L. Valores da ordem de grandeza de 100 e 25.000 mg/L podem indicar a ocorrência de fontes quentes e salmouras, respectivamente [40].

2.1.4 Manganês (Mn)

O manganês e seus compostos são usados na indústria do aço, ligas metálicas, baterias, vidros, oxidantes para limpeza, fertilizantes, vernizes, suplementos veterinários, entre outros usos. Ocorre naturalmente na água superficial e subterrânea, no entanto, as atividades antropogênicas são também responsáveis pela contaminação da água com manganês. Raramente atinge concentrações de 1,0 mg/L em águas superficiais naturais e, normalmente, está presente em concentrações de 0,2 mg/L ou menos. Desenvolve coloração negra na água, podendo se apresentar nos estados de oxidação Mn^{+2} (mais solúvel) e Mn^{+4} (menos solúvel). Concentração menor que 0,05 mg/L geralmente é aceita por consumidores, devido ao fato de não ocorrerem, nesta faixa de concentração, manchas negras ou depósitos de seu óxido nos sistemas de abastecimento de água. É um elemento essencial para muitos organismos, incluindo o ser humano. A principal exposição humana ao manganês é por consumo de alimentos. O padrão de aceitação para consumo humano do manganês é 0,1 mg/L [40].

2.1.5 Sódio (Na)

O sódio é um dos elementos mais abundantes na Terra e seus sais são altamente solúveis em água, encontrando-se na forma iônica (Na^{+}). O aumento da

concentração de sódio na água pode provir de lançamentos de esgotos domésticos, efluentes industriais entre outros. As concentrações nas águas superficiais podem estender-se de 1 mg/L ou menos até 10 mg/L ou mais em salmoura natural. Muitas águas superficiais, incluindo aquelas que recebem efluentes, têm níveis bem abaixo de 50 mg/L. As concentrações nas águas subterrâneas frequentemente excedem 50 mg/L. A concentração de sódio acima de 200 mg/L pode dar à água um gosto não aceitável. É comumente medido onde a água é utilizada para dessedentação de animais ou para agricultura, particularmente na irrigação. Quando o teor de sódio em certos tipos de solo é elevado, sua estrutura pode degradar-se pelo restrito movimento da água, afetando o crescimento das plantas [40].

2.1.6 Zinco (Zn)

O zinco e seus compostos são muito usados na fabricação de ligas e latão, galvanização do aço, na borracha como pigmento branco, suplementos vitamínicos, protetores solares, desodorantes, xampus, etc. A presença de zinco é comum nas águas superficiais naturais, em concentrações geralmente abaixo de 10 µg/L; em águas subterrâneas ocorre entre 10-40 µg/L [40]. Na água de torneira, a concentração do metal pode ser elevada devido à dissolução do zinco das tubulações. O zinco só se torna prejudicial à saúde quando ingerido em concentrações muito elevadas, o que é extremamente raro, e, neste caso, pode acumular-se em outros tecidos do organismo humano. Nos animais, a deficiência em zinco pode conduzir ao atraso no crescimento. A resolução do CONAMA nº357 estabelece o valor máximo para zinco em águas naturais de 0,18 mg/L [37].

2.2. OBJETIVOS

2.2.1 Objetivo Geral

Determinar as concentrações de metais em águas do Médio Rio de Contas através da análise direta utilizando as técnicas de espectrometria de absorção atômica e emissão atômica com chama (F AAS e F AES).

2.2.2 Objetivos Específicos

i) Aplicar metodologia analítica validada na determinação de Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn em águas que compõem a Bacia Hidrográfica do Rio de Contas a fim de avaliar possíveis impactos nestes compartimentos.

ii) Realizar estudos que ajudem a identificar a qualidade dos recursos hídricos e contribuir com resultados em banco de dados para trabalhos posteriores.

iii) Analisar e registrar informações químicas que possam verificar se há uma associação entre o crescimento econômico da região e possíveis impactos ambientais gerados com tal desenvolvimento.

2.3 MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1 Reagentes e soluções

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico e as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura (resistividade de 18,2 MΩ cm) obtida de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). Todas as vidrarias e frascos usados no procedimento de coleta foram previamente descontaminados em banhos contendo HNO_3 10% v/v por 24 h e abundantemente enxaguados com água deionizada. Soluções de ácido nítrico foram preparadas pela diluição de solução estoque 65% v/v (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil). Soluções padrões multielementares para obtenção das curvas analíticas foram preparadas por diluição de soluções estoque 1000 µg/mL (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) de Ca, Cu, Fe, Mn, Na, K e Zn, preparadas em HNO_3 5% v/v, nas concentrações especificadas na Tabela 8.

Tabela 8. Concentrações dos padrões para confecção das curvas analíticas.

	Concentração (mg/L)							
	S1	**S2**	**S3**	**S4**	**S5**	**S6**	**S7**	**S8**
Ca	0	1,00	2,50	5,00	10,00	25,00		
Fe	0	0,10	0,25	0,50	1,00			
K	0	0,50	1,00	2,50				
Mg	0	1,00	2,50	5,00	10,00			
Mn	0	0,05	0,10	0,25	0,50	1,00	2,50	
Na	0	0,10	1,00	2,50	5,00			
Zn	0	0,01	0,02	0,05	0,10	0,25	0,50	1,00

S-Solução

2.3.2 Técnica analítica

A determinação dos metais Ca, Fe, Mg, Mn e Zn foi feita através da técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) e a determinação de K e Na foi feita através da técnica de espectrometria de emissão atômica com chama (F AES). As duas técnicas foram aplicadas através do uso do equipamento de marca Perkin Elmer (Norwalk, CT, EUA), modelo AAnalyst 200, equipado com lâmpada de deutério como corretor de fundo. Para os elementos Ca, Fe, Mg, Mn e Zn lâmpadas de cátodo oco foram utilizadas como fonte de radiação e para os elementos K e Na foi utilizada a emissão proveniente do próprio elemento na amostra para a medida do sinal analítico. Foi utilizada como fonte de energia uma chama de acetileno/ar,

que apresentou temperaturas na faixa de 2100-2400 °C [41]. Na Tabela 9 são descritas as condições operacionais do espectrômetro, sugeridas pelo fabricante.

Tabela 9. Parâmetros operacionais do espectrômetro.

Parâmetros	Ca*	Fe*	Mg*	Mn*	Zn*	K**	Na**
Comprimento de onda (nm)	422,67	248,33	285,21	279,48	213,86	766,49	589,00
Altura da fenda (mm)	0,6	1,35	1,05	0,6	1,8	0,6	0,6
Largura da fenda (mm)	2,7	1,8	2,7	1,8	2,7	1,8	1,8
Vazão do acetileno ($L.min^{-1}$)	2,70	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
Vazão do gás oxidante ($L.min^{-1}$)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Vazão da amostra ($mL.min^{-1}$)	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Corrente da lâmpada (mA)	20	30	20	20	15	-	-

* Espectrometria de absorção atômica com chama; ** Espectrometria de emissão atômica com chama.

2.3.3 Coleta das amostras de água

Para a realização da coleta das amostras foi feito um levantamento geográfico na região do médio Rio de Contas para a identificação dos pontos que poderiam ser mais representativos quanto às áreas possivelmente prejudicadas pelo lançamento de algum efluente que pudesse alterar o sistema hídrico em estudo. Foram coletadas 3 amostras de água em 27 pontos, abrangendo a área urbana e rural, utilizando recipientes de polietileno (200 mL) previamente descontaminados com HNO_3 10% (v/v), enxaguados com água ultrapura, tampado e aberto apenas no momento da coleta [39]. Após a coleta, as amostras foram lacradas e acondicionadas em caixas isotérmicas até sua chegada ao laboratório [40]. A temperatura das amostras de água foram medidas no momento da coleta e o pH foi medido após a chegada no laboratório.

Os pontos amostrados foram marcados com o auxílio de um GPS (Garmin-Etrex 10). A Figura 5 ilustra um mapa com a localização de todos os pontos de coleta e as Figuras 6 e 7 apresentam imagens registradas nos dias da coleta. Informações adicionais sobre os pontos amostrados estão apresentadas na Tabela 10.

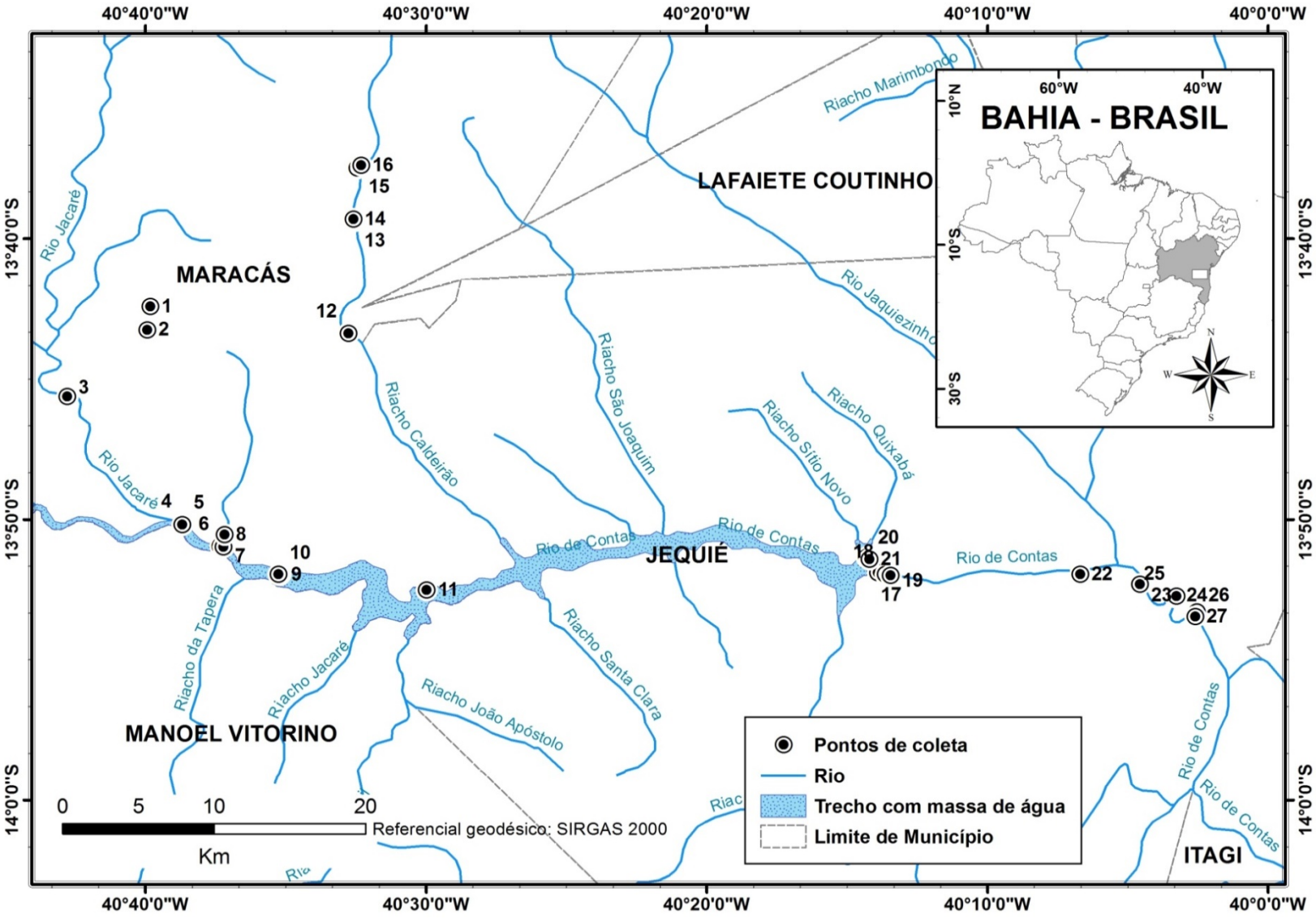

Figura 5. Localização dos pontos de coleta na região do médio Rio de Contas.

Figura 6. Imagens registradas dos pontos de amostragem no momento da coleta - P1 a P15.

Figura 7. Imagens registradas dos pontos de amostragem no momento da coleta - P16 a P27.

Tabela 10. Informações geofísicas dos pontos de coleta.

Pontos	Coordenadas geográficas	Data	Horário	Local de coleta	Condições meteorológicas
1	13°42'24,6"S 40°39'49,5"O	11/04/2015	10:30 h	Lagoa 600 m^2	Nublado
2	13°43'14,6"S 40°39'56,3"O	11/04/2015	12:00 h	Poço Artesiano	Nublado
3	13°45'37,3"S 40°42'46,9"O	11/04/2015	13:00 h	Margem de rio	Parcialmente nublado
4	13°50'08,7"S 40°38'39,4"O	11/04/2015	16:00 h	Margem de rio	Parcialmente nublado
5	13°50'10,8"S 40°38'41,0"O	11/04/2015	15:30 h	Margem de rio	Parcialmente nublado
6	13°50'57,1"S 40°37'19,7"O	11/04/2015	16:50 h	Margem de rio	Parcialmente nublado
7	13°50'59,0"S 40°37'12,8"O	11/04/2015	17:15 h	Margem de rio	Parcialmente nublado
8	13°50'32,3"S 40°37'10,6"O	11/04/2015	22:30 h	Torneira	Sem nuvens
9	13°51'57,9"S 40°35'12,2"O	12/04/2015	09:00 h	Encanamento	Ensolarado
10	13°51'57,5"S 40°35'15,8"O	12/04/2015	09:15 h	Margem de rio	Ensolarado
11	13°52'31,1"S 40°29'58,7"O	12/04/2015	10:45 h	Margem de rio	Ensolarado
12	13°43'22,6"S 40°32'45,8"O	12/04/2015	15:00 h	Margem de rio	Ensolarado
13	13°39'22,8"S 40°32'36,2"O	12/04/2015	15:30 h	Barragem	Ensolarado
14	13°39'18,4"S 40°32'35,1"O	12/04/2015	15:50 h	Reservatório	Ensolarado
15	13°37'28,9"S 40°32'27,0"O	12/04/2015	16:00 h	Margem de rio	Ensolarado
16	13°37'22,9"S 40°32'19,0"O	12/04/2015	16:45 h	Margem de rio	Ensolarado
17	13°52'54,3"S 40°14'54,2"O	21/04/2015	10:24 h	Margem de rio	Ensolarado
18	13°52'56,9"S 40°14'38,1"O	21/04/2015	11:00 h	Torneira	Ensolarado
19	13°52'59,3"S 40°13'26,8"O	21/04/2015	11:30 h	Meio do rio	Ensolarado
20	13°52'21,3"S 40°14'18,5"O	21/04/2015	12:10 h	Meio da barragem	Ensolarado
21	13°51'25,2"S 40°14'12,2"O	21/04/2015	12:30 h	Encanamento	Ensolarado
22	13°52'57,0"S 40°07'42,0"O	22/04/2015	15:30 h	Meio do rio	Nublado
23	13°52'18,4"S 40°05'34,0"O	22/04/2015	16:00 h	Margem de rio	Nublado
24	13°53'45,6"S 40°03'18,4"O	22/04/2015	17:00 h	Meio do rio	Nublado
25	13°53'43,8"S 40°03'16,2"O	22/04/2015	17:00 h	Margem de rio	Nublado
26	13°53'18,2"S 40°02'32,1"O	22/04/2015	17:20 h	Encanamento	Nublado
27	13°53'28,1"S 40°03'36,0"O	22/04/2015	17:40 h	Margem de rio	Nublado

2.3.4 Preparo das amostras e leitura por F AAS

Em laboratório, as amostras foram filtradas em papel filtro quantitativo de 7-12 µm de porosidade (marca Unifil C41), utilizando um sistema de filtração à vácuo. Após a filtração foram transferidas alíquotas de 10 mL das amostras para recipientes de polietilento e acidificadas com HNO_3 até pH na faixa entre 1,0-2,0, preservando a amostra contra a proliferação de corpos biológicos. Estas amostras foram lacradas e acondicionadas a 2 ºC em refrigerador (CONSUL, modelo CRA28888NA) até o momento da análise por F AAS [42, 43].

2.3.5 Ferramentas computacionais

Foram utilizados softwares para o desenvolvimento de cálculos e plotagem dos gráficos, com a função, respectivamente, de reduzir erros operacionais e tornar dinâmica a apresentação de grande quantidade de dados. Para o tratamento dos dados foram utilizados os programas Microsoft Excel 2010 e OriginPro 9.1. Para a plotagem dos gráficos e tratamentos estatísticos foram utilizados o Statsoft Statistica 10.0 e Originpro 9.1. Para o geoprocessamento foi utilizado o ArcGis 10.3 com referencial geodésico SIRGAS 2000.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1 Estudo do pH e da temperatura

O pH indica a condição de acidez, alcalinidade ou neutralidade da água e pode ser resultado de fatores naturais ou pela ação do homem. Valores altos de pH (alcalino) em sistemas hídricos pode estar associado à presença de rochas calcárias que tendem a tornar o meio básico pela presença dos carbonatos e também pela proliferação de vegetais em geral, pois com o aumento da fotossíntese há consumo de gás carbônico e portanto, diminuição do ácido carbônico da água e consequente aumento do pH. A acidez no meio aquático (pH baixo) é causada principalmente pela presença de CO_2, ácidos minerais e sais hidrolizados. Quando um ácido reage com a água, o íon hidrônio (H_3O^+) é formado, acidificando o meio. Um meio com pH muito baixo pode levar à solubilização de metais dos sedimentos tornando-os biodisponíveis [44], podendo ser introduzido na cadeia alimentar através dos peixes e vegetais. A Tabela 11 apresenta os valores médios (n = 3) de pH e temperatura das amostras. As Figuras 8 e 9 apresentam os resultados na forma de gráficos, tornando mais fácil a comparação dos resultados individuais.

Tabela 11. Valores médios de temperatura e pH nas amostras de água.

Ponto	Temperatura (ºC)	pH	Ponto	Temperatura (ºC)	pH	Ponto	Temperatura (ºC)	pH
1	26	7,83	10	27	7,45	19	28	7,42
2	28	6,65	11	29	8,39	20	30	7,85
3	29	7,14	12	29	7,94	21	30	7,83
4	28	7,38	13	29	7,48	22	29	8,22
5	29	7,23	14	32	3,21	23	29	7,16
6	29	7,64	15	31	8,04	24	27	7,17
7	29	7,53	16	29	7,87	25	29	7,94
8	28	7,51	17	29	7,92	26	28	8,00
9	28	7,59	18	30	7,56	27	27	7,02

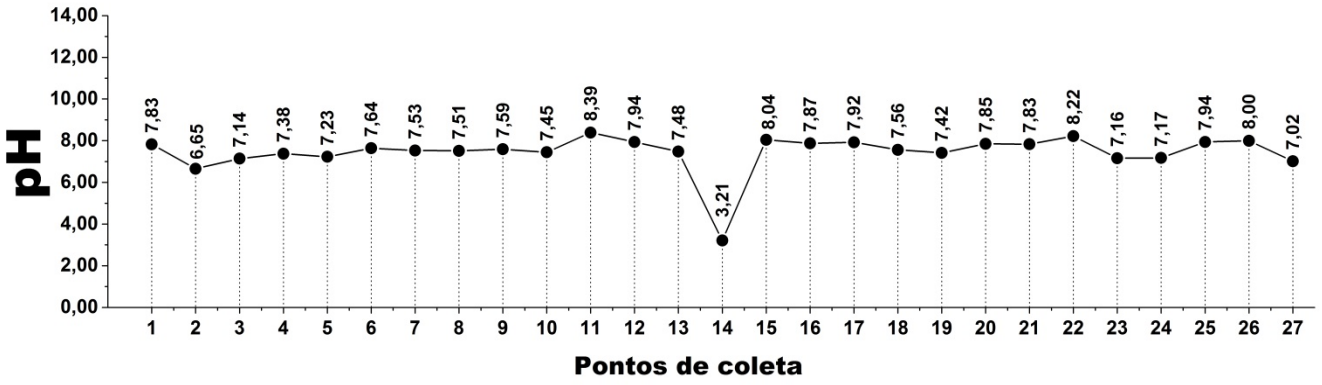

Figura 8. Valores de pH para as amostras de água.

O pH médio resultante da soma de todos os valores de pH dividido pelo número de pontos (27) foi de 7,44. Dois pontos apresentaram caráter ácido (pontos 2 e 14) com pH 6,65 e 3,21, respectivamente. Essas duas amostras foram coletadas em águas armazenadas em reservatórios de plástico por produtores rurais e não fazem parte do leito do rio. Isso pode ter contribuído para a acidez apresentada, principalmente para o ponto 14, que apresentou pH 3,21 e era um tanque para armazenar água da chuva, no qual pode ter sido adicionados reagentes para tratamentos biológicos e químicos sem o controle adequado. Para o ponto 2, a água provêm de poço e seu baixo valor de pH pode ter contribuição do acúmulo de sais hidrolisados [44]. O limite inferior de pH tolerado pela Resolução do CONAMA nº 357 é de pH 6 [37]. Valores maiores de pH obtidos (pontos 11 e 22, com pH 8,39 e 8,22, respectivamente) podem ser explicados pela nítida presença de conchas nas águas e no leito do rio, que tem na sua composição o carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e que apresenta características alcalinas. Os demais pontos apresentaram valores de pH entre 7,0 e 8,04.

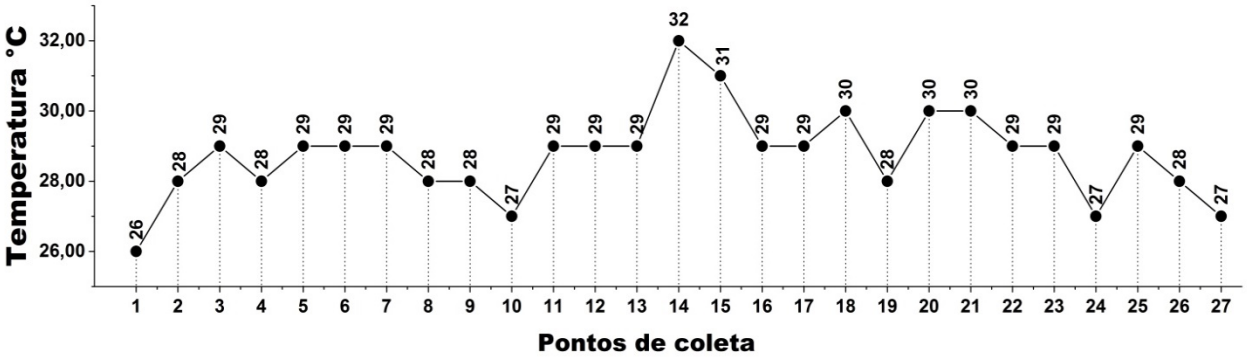

Figura 9. Valores de temperatura para as amostras de água.

A temperatura média da água, para os 27 pontos estudados, foi de 29 °C e se mostrou compatível com o clima e as temperaturas locais. A maior temperatura foi encontrada no ponto 14 (32 °C). Possivelmente o horário de coleta (15:50 h), associado ao fato da água estar armazenada em um recipiente plástico, isolado e exposto ao sol, como mostrado na Figura 6, contribuiu para o aumento na temperatura. Nos demais pontos não houve alterações significativas. A variação observada está associada a fatores tais como latitude, altitude, estação do ano, sombreamento, período do dia, taxa de fluxo e profundidade.

A elevação da temperatura em um corpo d'água geralmente é provocada por despejos industriais e usinas termoelétricas. Em geral, à medida que a temperatura

aumenta, de 0 a 30 °C, viscosidade, tensão superficial, compressibilidade, calor específico, constante de ionização e calor latente de vaporização diminuem, enquanto a condutividade térmica e a pressão de vapor aumentam. Organismos aquáticos possuem limites de tolerância térmica superior e inferior, temperaturas ótimas para crescimento, temperatura preferida em gradientes térmicos e limitações de temperatura para migração, desova e incubação do ovo [40].

2.4.2 Validação do método

2.4.2.1 Linearidade

Para identificar uma resposta instrumental com um determinado valor de concentração analítica, utiliza-se uma função matemática, realizada pela atribuição de um valor conhecido de concentração de um determinado componente a uma resposta analítica instrumental, como por exemplo, a absorbância. Quando o método é capaz de responder em proporção direta à concentração do analito, dentro de uma faixa concentração, este método apresenta linearidade. A equação da reta que relaciona as duas variáveis é (Equação 6):

$$y = a + bx \qquad \text{Equação (6)}$$

sendo:

y = resposta medida (absorbância);

x = concentração;

a = interseção com o eixo y, quando x = 0;

b = inclinação da curva analítica

A linearidade é avaliada através da correlação linear R e do coeficiente de determinação R^2. Os valores do coeficiente de correlação estão na faixa entre 0 e 1, onde 0 demonstra baixa linearidade e 1 alta linearidade [45].

Os valores de linearidade encontrados na construção das curvas analíticas para Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn, foram superiores a 0,99, exceto pela curva do sódio, que apresentou coeficiente de determinação de 0,985. Essa pequena redução de linearidade é explicada pela alta intensidade de emissão do Na frente ao detector provocando oscilação do sinal. Para o elemento K, este comportamento não é evidente por causa da sua baixa de intensidade de emissão, as oscilações foram

mínimas, e a linearidade apresentou R^2=0,999. A curva analítica para os elementos Fe, K, Mg, Mn e Zn mostraram-se essencialmente lineares, com coeficiente de determinação (R^2) maior ou igual a 0,997, valor superior ao mínimo recomendado pelo INMETRO [45]. Os dados referentes às equações estão apresentados na Tabela 12 e as curvas analíticas estão apresentadas na Figura 10.

Tabela 12. Coeficiente de determinação e faixa de concentração.

Elemento	Equação	Linearidade (R^2)	Faixa de concentração
Ca	Abs = (0,025 ± 0,012) + (0,02713 ± 0,00111)*Conc.	0,9933	*0,266 - 25,0 mg/L
Fe	Abs = (0,00259 ± 0,00112) + (0,0665 ± 0,0022)*Conc.	0,9968	*0,143 - 1,0 mg/L
K	Int = (1031,392 ± 98,607) + (5319,857 ± 72,012)*Conc.	0,9996	*0,289 - 2,5 mg/L
Mg	Abs = (0,02754 ± 0,00987) + (0,08218 ± 0,00192)*Conc.	0,9984	*0,815 - 10 mg/L
Mn	Abs = (0,00368 ± 0,00201) + (0,13665 ± 0,00193)*Conc.	0,9990	*0,020 - 2,5 mg/L
Na	Int = (18852,70 ± 1487,94) + (6036,65 ± 523,94)*Conc.	0,9852	*1,583 - 5,0 mg/L
Zn	Abs = (0,01876 ± 0,00149) + (0,4331 ± 0,0037)*Conc.	0,9996	*0,077 - 1,0 mg/L

Abs – Absorbância; Int – Intensidade; Conc – Concentração; *Valores de LQ.

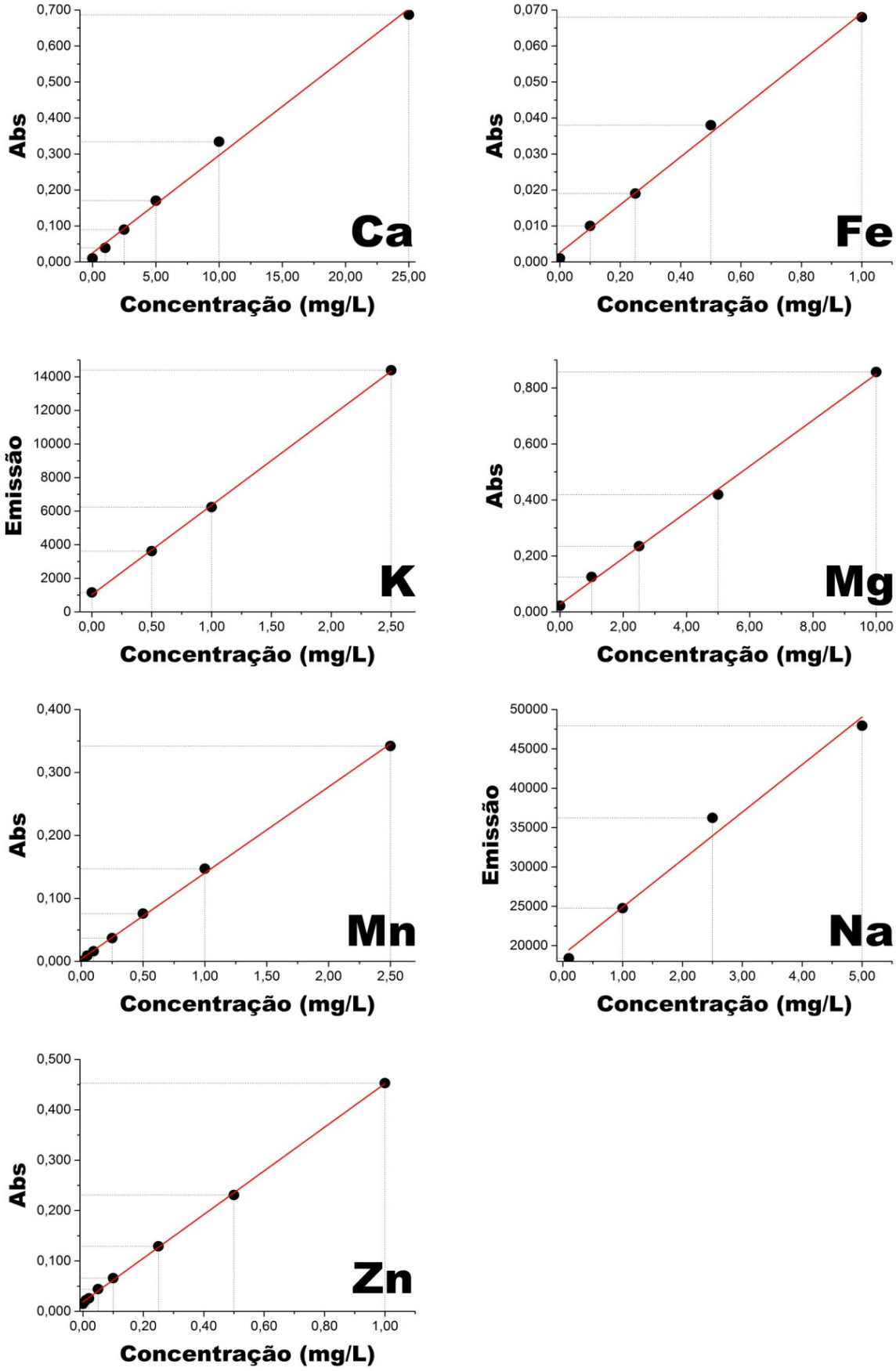

Figura 10. Curvas analíticas para Ca, Fe, Mg, Mn e Zn (F AAS) e Na e K (F AES).

2.4.2.2 Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ)

Para toda técnica analítica existem limitações quanto a capacidade mínima que um determinado componente pode ser identificado e quantificado. Quando uma quantidade de analito na amostra pode ser diferenciada de zero é chamada de limite de detecção (LD). Esta limitação pode ser mensurada através da razão entre três vezes o valor do desvio padrão do sinal correspondente às medidas do branco analítico (s) pelo coeficiente angular da curva (b), como mostra a equação 7 [41].

$$LD = (3 \times s) / b \qquad \text{Equação (7)}$$

Para a quantificação de componentes em uma determinada técnica, a concentração deve ser a medida de uma determinada concentração com certeza estatística calculada, este limite é chamado de limite de quantificação (LQ). Este valor é obtido garantindo nível de precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas. A fórmula que expressa este limite é análoga ao cálculo do LD, porém com valor do desvio padrão multiplicado 10 vezes, como mostra a equação 8 [41].

$$LQ = (10 \times s) / b \qquad \text{Equação (8)}$$

De acordo com as equações citadas, foram calculados os limites de detecção e quantificação para os elementos Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn e estão expressos na Tabela 13. Como o método proposto é de leitura direta e os elementos escolhidos para o estudo estão em concentrações compatíveis, os limites da técnica atende ao objetivo proposto. Dessa forma, não foi necessário buscar métodos alternativos para a redução destes limites.

Tabela 13. Limites de detecção e quantificação da técnica.

Elemento	Limites (mg/L)	
	LD	LQ
Ca	0,080	0,266
Fe	0,043	0,143
K	0,087	0,289
Mg	0,245	0,815
Mn	0,006	0,020
Na	0,475	1,583
Zn	0,023	0,077

LD - Limite de detecção; LQ - Limite de quantificação.

2.4.2.3 Aplicação em amostra certificada

O método utilizado neste trabalho utilizou condições instrumentais recomendadas pelo fabricante do equipamento. Ainda assim, um procedimento de validação foi utilizado para confirmar a viabilidade do método. Este procedimento foi desenvolvido pelo estudante de mestrado e o orientador em um trabalho paralelo que utilizou as mesmas condições instrumentais do F AAS para a determinação de Ca, Fe, Mn e Zn em água e folhas de bromélia *Aechmea blanchetiana* e foi aceito pela Revista Química Nova em 14/01/2016, conforme apresentado no apêndice II [46].

A metodologia foi usada para a análise de materiais de referência certificados (NIST 1575a e NIST 1573a). Os valores encontrados na recuperação dos componentes e as concentrações dos materiais certificados estão apresentados na Tabela 14 e não apresentaram diferença significativa a um nível de confiança de 95%, empregando-se o teste t-pareado. Dessa forma, o método pôde ser empregado com confiabilidade para a determinação dos metais em amostras de água.

Tabela 14. Resultados encontrados para análise de material de referência certificado.

Elemento	Concentração			
	NIST 1575a - Agulhas de pinho		NIST 1573a - Folhas de maçã	
	Certificado	*Encontrado	Certificado	*Encontrado
Ca (%)	---	---	1,526 ± 0,015	1,572 ± 0,047
Fe (mg kg^{-1})	46 ± 2	46,4 ± 1,0	---	---
Mn (mg kg^{-1})	---	---	54 ± 3	52,2 ± 2,6
Zn (mg kg^{-1})	38 ± 2	39,5 ± 0,8	---	---

NIST - National Institute of Standards and Technology; *Limite de confiança de 95%, n = 3.

2.4.5 Aplicação do método em amostras de água

O método foi aplicado em amostras de águas da região do Médio Rio de Contas. Os resultados estão representados como a média de concentração entre as medidas (n = 3), desvio padrão e coeficiente de variação (CV) na Tabela 15. Informações adicionais sobre os 27 pontos amostrados estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 15. Concentrações dos metais de Ca, Fe, K, Mg, Na, Mn e Zn (mg/L) nas amostras de água.

P	Ca			K			Mg			Na			Fe			Mn			Zn		
	Conc.	DP	CV (%)	Conc.	DP	CV (%)	Conc.	DP	CV (%)	Conc.	DP	CV (%)	Conc.	DP	CV (%)	Conc.	DP	CV (%)	Conc.	DP	CV (%)
1	7,93	0,22	2,74	6,77	0,25	3,66	100,39	3,58	3,57	44,30	0,47	1,05	<LQ	-	-	<LQ	-	-	<LQ	-	-
2	61,49	1,29	2,09	31,76	0,37	1,15	1255,18	50,24	4,00	185,24	1,02	0,55	<LQ	-	-	0,04	0,01	35,16	<LQ	-	-
3	18,43	0,53	2,89	10,69	0,10	0,92	268,32	6,21	2,31	61,65	0,21	0,34	<LQ	-	-	0,09	0,01	13,82	<LQ	-	-
4	1,14	0,09	7,90	2,90	0,26	9,08	52,13	4,70	9,01	21,61	0,60	2,78	0,49	0,17	35,29	<LQ	-	-	<LQ	-	-
5	1,06	0,18	16,69	2,53	0,14	5,49	56,59	6,96	12,29	20,58	0,61	2,95	0,53	0,05	9,93	<LQ	-	-	<LQ	-	-
6	9,13	0,23	2,50	6,76	0,23	3,47	108,91	0,99	0,91	38,98	0,65	1,67	<LQ	-	-	<LQ	-	-	<LQ	-	-
7	8,85	0,24	2,66	6,28	0,07	1,18	107,29	1,15	1,07	38,60	1,05	2,73	<LQ	-	-	<LQ	-	-	<LQ	-	-
8	8,83	0,20	2,22	6,16	0,10	1,60	95,93	4,90	5,11	41,60	0,59	1,42	<LQ	-	-	<LQ	-	-	<LQ	-	-
9	5,44	0,25	4,60	6,38	0,49	7,67	101,61	12,41	12,21	38,27	0,44	1,14	0,49	0,17	35,29	<LQ	-	-	<LQ	-	-
10	6,25	0,14	2,17	6,59	0,24	3,63	111,75	5,99	5,36	39,75	1,20	3,01	0,32	0,11	32,90	<LQ	-	-	<LQ	-	-
11	6,09	0,64	10,55	6,64	0,13	1,97	100,80	12,26	12,17	40,41	0,67	1,65	0,93	0,08	8,89	<LQ	-	-	<LQ	-	-
12	60,14	0,15	0,25	24,33	0,90	3,71	1135,52	24,98	2,20	129,68	1,44	1,11	<LQ	-	-	<LQ	-	-	<LQ	-	-
13	1,93	0,09	4,77	10,84	0,30	2,79	80,11	2,07	2,58	14,95	0,16	1,05	7,92	0,90	11,30	0,04	0,01	14,94	<LQ	-	-
14	0,82	0,07	8,44	5,22	0,09	1,62	49,69	7,05	14,19	53,69	1,38	2,58	<LQ	-	-	0,04	0,00	8,62	<LQ	-	-
15	65,93	0,36	0,55	31,89	0,34	1,06	2159,70	11,94	0,55	205,04	3,31	1,61	<LQ	-	-	<LQ	-	-	<LQ	-	-
16	36,42	1,34	3,68	16,47	0,74	4,52	523,86	23,87	4,56	88,58	2,11	2,38	<LQ	-	-	<LQ	-	-	<LQ	-	-
17	5,46	0,16	2,87	6,62	0,56	8,40	110,13	2,98	2,71	40,77	0,86	2,12	1,23	0,23	18,34	<LQ	-	-	<LQ	-	-
18	4,20	0,73	17,38	5,79	0,12	2,08	98,37	16,93	17,21	38,50	1,51	3,91	0,84	0,17	19,69	<LQ	-	-	<LQ	-	-
19	4,46	0,59	13,14	6,23	0,46	7,32	94,31	5,16	5,47	40,65	1,26	3,09	1,04	0,23	22,41	<LQ	-	-	<LQ	-	-
20	4,34	0,52	11,95	6,09	0,50	8,22	97,15	2,07	2,13	40,31	1,15	2,84	0,92	0,22	23,70	<LQ	-	-	<LQ	-	-
21	4,23	0,72	17,09	6,35	0,68	10,63	91,88	9,58	10,43	40,80	2,16	5,30	0,78	0,06	7,71	<LQ	-	-	<LQ	-	-
22	5,42	0,45	8,22	6,09	0,08	1,36	113,78	8,66	7,61	47,66	0,18	0,38	0,65	0,05	6,94	<LQ	-	-	<LQ	-	-
23	8,09	0,85	10,53	6,95	0,19	2,69	128,38	8,60	6,70	53,48	1,27	2,37	<LQ	-	-	<LQ	-	-	<LQ	-	-
24	6,27	1,16	18,46	6,11	0,44	7,18	120,68	9,65	8,00	49,88	1,40	2,81	0,19	0,03	15,83	<LQ	-	-	<LQ	-	-
25	9,45	0,34	3,62	21,45	0,85	3,97	128,38	0,00	0,00	91,79	1,73	1,88	<LQ	-	-	<LQ	-	-	<LQ	-	-
26	7,47	0,78	10,45	7,24	0,19	2,66	117,03	5,47	4,68	54,09	1,14	2,11	<LQ	-	-	<LQ	-	-	<LQ	-	-
27	7,34	0,86	11,73	7,79	0,61	7,86	121,89	13,71	11,25	53,37	1,62	3,04	<LQ	-	-	<LQ	-	-	<LQ	-	-

CV – Coeficiente de variação; Conc. – Concentração; DP – Desvio Padrão; LQ – Limite de Quantificação; P – Ponto de amostragem. LQ (mg/L): Fe = 0,14; Mn = 0,020; Zn = 0,077.

As médias de concentrações encontradas podem ser comparadas com os valores estabelecidos por diferentes legislações (Resolução do CONAMA nº357 de março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento; Portaria MS nº 2.914/2011 e CETESB), que estabelecem concentrações toleráveis, como apresentado na Tabela 16.

Tabela 16. Enquadramentos estabelecidos por diferentes orgãos.

Elemento	Concentração máxima permitida	Enquadramento
Ca e Mg*	500 mg/L	[39]
Fe	0,3 mg/L	[37]
K	10 mg/L	[40]
Mn	0,1 mg/L	[37]
Na	50 mg/L	[40]
Zn	0,18 mg/L	[37]

*Dureza total da água

2.4.5.1 Avaliação dos resultados das amostras

Cálcio (Ca) e Magnésio (Mg)

A concentração média obtida para o elemento cálcio nos 27 pontos foi de 13,58 mg/L. Os pontos 2, 12 e 15 foram os que apresentaram os maiores valores de concentração, 61,5, 60,1 e 65,9 mg/L, respectivamente. Para o magnésio, a concentração média obtida foi de 278,88 mg/L. Os mesmos pontos 2, 12 e 15 apresentaram concentrações bem acima da média, com concentrações de 1255,18, 1135,52 e 2159,69 mg/L, respectivamente.

Esses valores altos para Ca e Mg podem estar associados a dissolução de rochas ricas em cálcio e magnésio, aumentando a concentração destes componentes nestes locais. No ponto 2, por apresentar captação de água subterrânea, a concentração destes elementos tendem a ser maiores devido ao contato direto da água com compostos de cálcio e magnésio, muito abundantes nestes ambientes. Os resultados para esses metais estão apresentados nas Figuras 11 e 12 e podem ser utilizados para comparação entre os pontos individualmente.

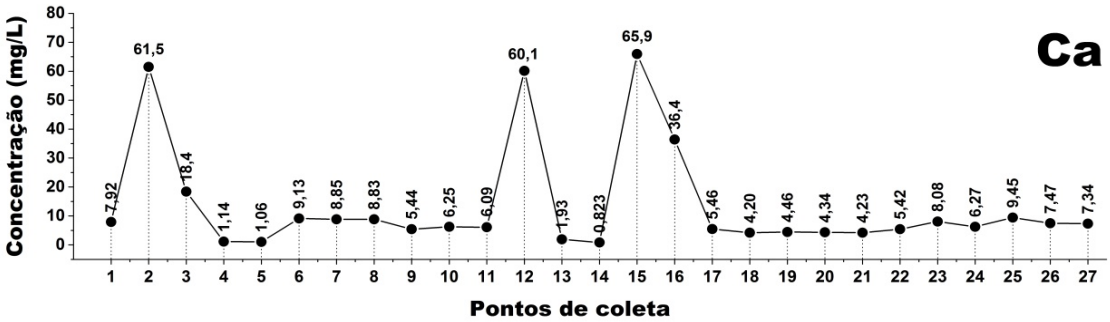

Figura 11. Concentração de cálcio nas amostras de água.

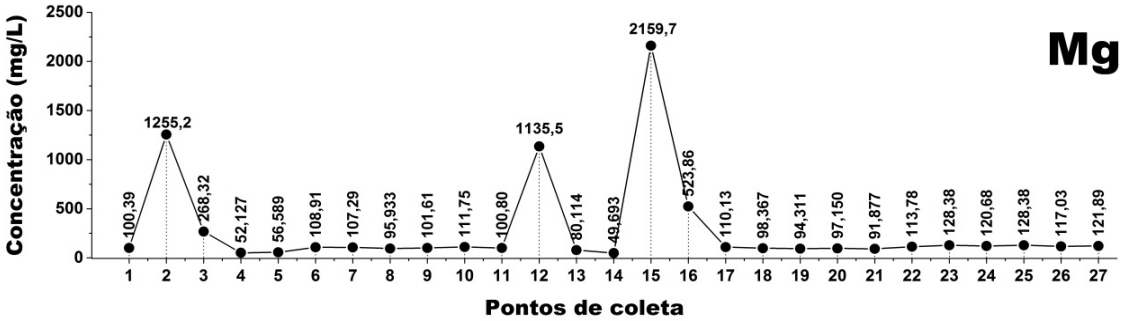

Figura 12. Concentração de magnésio nas amostras de água.

A soma das concentrações de Ca e Mg foram avaliadas como dureza total de acordo com os parâmetros da dureza da água em concentração de $CaCO_3$ expostos na Tabela 17 [47].

Tabela 17. Parâmetros de dureza da água.

Dureza	[$CaCO_3$] mg/L
Branda	< 50
Pouco dura	50 - 100
Dura	100- 200
Muito dura	> 200

Para o cálculo das concentrações de $CaCO_3$ foi considerada a estequiometria da reação de 1:1 em Ca/Mg para $CaCO_3$. Os valores de dureza obtidos estão demonstrados na Tabela 18.

Tabela 18. Dureza da água por ponto de coleta.

Pontos	$[Ca^{2+}]$ mol/L	$[Mg^{2+}]$ mol/L	$[Ca^{2+}]+[Mg^{2+}]$ mol/L	$[CaCO_3]$ mg/L	Dureza
1	1,98E-04	4,13E-03	4,33E-03	433,27	Muito dura
2	1,53E-03	5,17E-02	5,32E-02	5323,03	Muito dura
3	4,60E-04	1,10E-02	1,15E-02	1151,10	Muito dura
4	2,85E-05	2,15E-03	2,17E-03	217,54	Muito dura
5	2,64E-05	2,33E-03	2,36E-03	235,70	Muito dura
6	2,28E-04	4,48E-03	4,71E-03	471,36	Muito dura
7	2,21E-04	4,42E-03	4,64E-03	463,97	Muito dura
8	2,20E-04	3,95E-03	4,17E-03	417,16	Muito dura
9	1,36E-04	4,18E-03	4,32E-03	432,08	Muito dura
10	1,56E-04	4,60E-03	4,75E-03	475,87	Muito dura
11	1,52E-04	4,15E-03	4,30E-03	430,37	Muito dura
12	1,50E-03	4,67E-02	4,82E-02	4826,85	Muito dura
13	4,81E-05	3,30E-03	3,35E-03	334,77	Muito dura
14	2,05E-05	2,04E-03	2,07E-03	206,72	Muito dura
15	1,65E-03	8,89E-02	9,05E-02	9059,38	Muito dura
16	9,09E-04	2,16E-02	2,25E-02	2248,45	Muito dura
17	1,36E-04	4,53E-03	4,67E-03	467,19	Muito dura
18	1,05E-04	4,05E-03	4,15E-03	415,62	Muito dura
19	1,11E-04	3,88E-03	3,99E-03	399,56	Muito dura
20	1,08E-04	4,00E-03	4,11E-03	410,94	Muito dura
21	1,05E-04	3,78E-03	3,89E-03	388,95	Muito dura
22	1,35E-04	4,68E-03	4,82E-03	482,14	Muito dura
23	2,02E-04	5,28E-03	5,48E-03	548,93	Muito dura
24	1,56E-04	4,97E-03	5,12E-03	512,65	Muito dura
25	2,36E-04	5,28E-03	5,52E-03	552,34	Muito dura
26	1,86E-04	4,82E-03	5,00E-03	500,62	Muito dura
27	1,83E-04	5,02E-03	5,20E-03	520,33	Muito dura

Todos os pontos apresentaram o padrão de dureza acima de 200 mg/L de $CaCO_3$, conferindo assim a característica de água como muito dura. Mais de 1/3 das amostras estão acima do valor máximo estabelecido pelo Ministério da Saúde do Brasil, de 500 mg/L [39] e portanto não são apropriadas para o consumo humano. Estes pontos estão especificados na Figura 13.

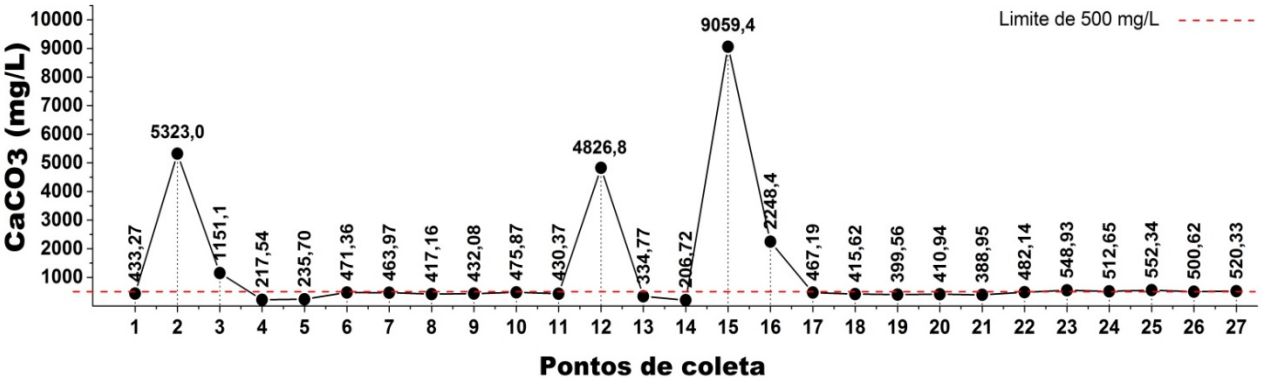

Figura 13. Concentração de $CaCO_3$ e limite permitido pelo Ministério da Saúde.

Ferro (Fe)

As amostras analisadas apresentaram valores médios para as concentrações (n = 13) de ferro de 1,26 mg/L. O limite máximo para águas doce de classe 2 determinado pelo CONAMA é de 0,3 mg/L [37]. Das 27 amostras analisadas 13 estiveram acima do limite de quantificação da técnica (0,14 mg/L). Apenas a amostra 24 apresentou concentração abaixo do limite permitido pelo CONAMA, enquanto que a amostra 13 apresentou a maior concentração (7,92 mg/L). A Figura 14 apresenta os resultados individualmente.

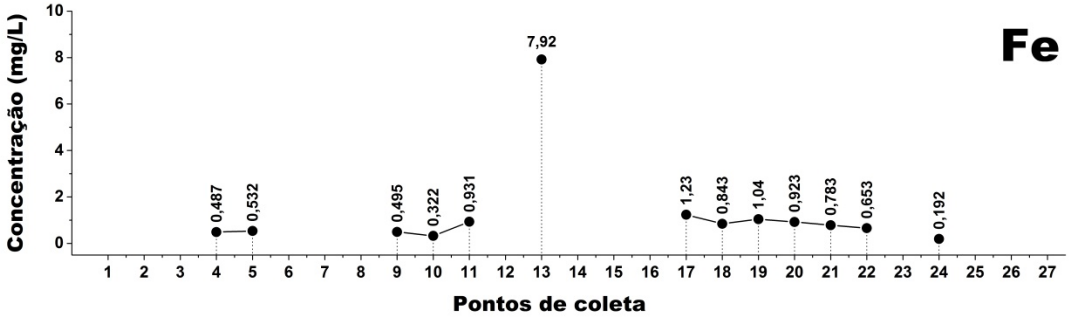

Figura 14. Concentração de ferro nas amostras de água.

Alguns resultados apresentados na Figura 14 merecem destaque em relação às informações registradas no momento da coleta. Os pontos 4 e 5 são pontos à margem do Rio de Contas, que separam o distrito de Porto Alegre (Maracás) e o município de Manoel Vitorino. Nestes pontos está localizada uma embarcação para realizar a travessia de veículos, principalmente aqueles das empresas vinculadas à construção da ferrovia de integração Oeste-Leste, que está sendo instalada próximo às margens do Rio de Contas. Nestes pontos foi observado oxidação do casco da embarcação, bem como resíduos lançados pelo óleo do motor, e isto podem ser responsáveis pelos teores encontrados de 0,487 mg/L e 0,532 mg/L, respectivamente. O mesmo ocorre para os pontos 9, 10 e 11, que além da presença de embarcações e motores de irrigação, apresentam solo vermelho, indicando a presença de ferro na forma de óxidos.

No ponto 13, que apresentou o maior teor de ferro, foi registrada a presença de solo com consistência argilosa e cor muito vermelha (Figura 6), o que caracteriza solo muito rico em ferro, presentes principalmente na forma de óxidos. Este ponto, assim como os pontos 9, 10 e 11, precisam ser feitos estudos mais detalhados na composição do sedimento e do solo para averiguação destas hipóteses.

O ponto 24 apresentou uma concentração de ferro maior do que o ponto 23, entretanto a distância entre os dois pontos é muito pequena (< 100 m). O ponto 24 é localizado na saída da estação de tratamento de esgoto da cidade de Jequié, e os maiores valores encontrados para ferro pode estar associado à adição de sais de ferro como agentes coagulantes em estações de tratamento, na forma de sulfato ferroso ou sulfato de alumínio. O ponto 23 é localizado antes do descarte realizado pela estação de tratamento e não apresentou concentrações de ferro mensuráveis pela técnica utilizada.

Os pontos 17 até o 22 estão localizados a partir da barragem de pedras até a entrada da zona urbana da cidade de Jequié, ocorrendo maior descarte de resíduos pela população, atividades de pesca, inclusive com presença de veículo aquático de lazer e atuação de indústrias, o que podem contribuir para níveis maiores de ferro.

Potássio (K)

A ocorrência do potássio para estes pontos estudados no Rio de Contas se mostrou, em sua maior parte, dentro da faixa encontrada usualmente em águas naturais, apresentando uma média de concentração de 9,96 mg/L. A Figura 15 apresenta os resultados individualmente.

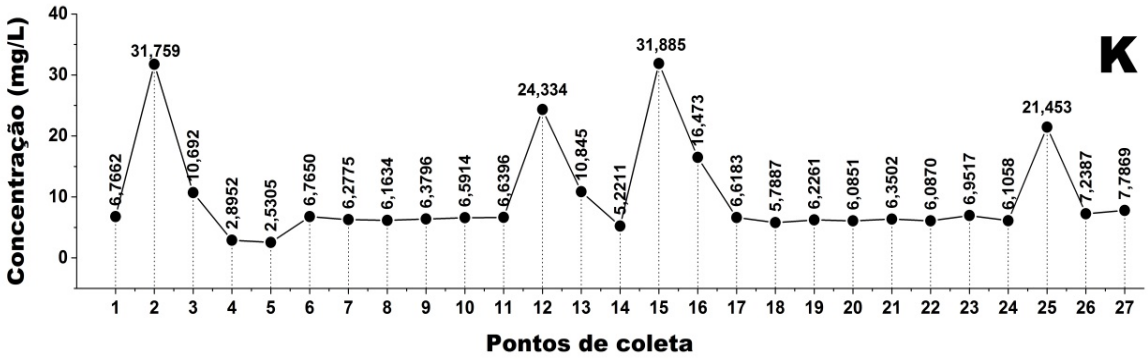

Figura 15. Concentração de potássio nas amostras de água.

Os pontos 2, 12, 15 e 25 apresentaram valores altos se comparados à média. Esses maiores valores podem estar associados à utilização de sais de potássio como fertilizantes agrícolas em muitas propriedades rurais e ao despejo de efluentes pela estação de tratamento [40].

Manganês (Mn)

Apenas os pontos 2, 3, 13 e 14 apresentaram concentrações de manganês possíveis de quantificação direta pela técnica utilizada (LQ_{Mn} = 0,020 mg/L). Este comportamento era previsto, pois a ocorrência natural deste componente é de no máximo 1,0 mg/L [40]. Todos os valores das concentrações se apresentaram abaixo do valor máximo tolerado pelo CONAMA, de 0,1 mg/L, indicando portanto que nestes pontos as concentrações são derivadas dos processos naturais com baixa ou nenhuma influência de vetores contaminantes externos. A Figura 16 apresenta os resultados individualmente.

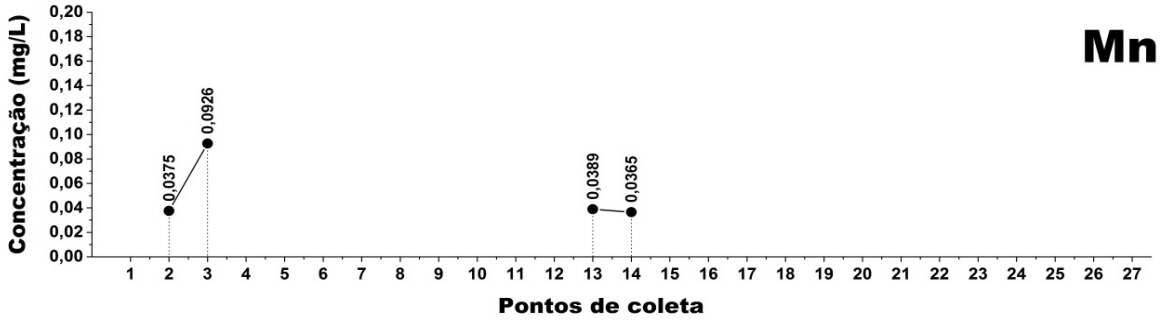

Figura 16. Concentração de manganês nas amostras de água.

Sódio (Na)

A média dos resultados encontrados para o elemento sódio foi de 59,79 mg/L, estando portanto dentro dos limites permitidos em águas superficiais [40]. Os resultados individuais estão apresentados na Figura 17.

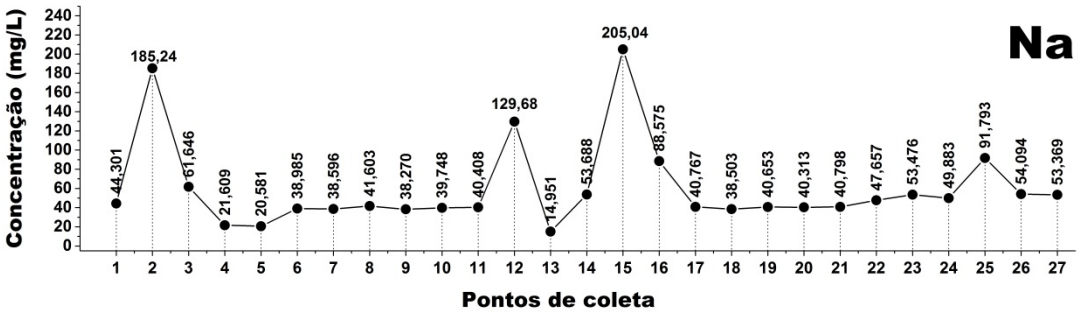

Figura 17. Concentração de sódio nas amostras de água.

Os principais pontos que excederam o valor médio foram o 2, 12, 15 e 25, com concentrações de 185,24, 129,68, 205,04 e 91,79 mg/L, respectivamente. Para o ponto 2, atribui-se o aumento de sua concentração à sua origem subterrânea, pois estas água frequentemente excedem 50 mg/L. Os pontos 12 e 15 são pontos

frequentes para dessedentação de animais. A urina bovina pode aumentar a concentração de sódio em corpos d'água de pouco volume e sem fluxo contínuo, a depender da quantidade e frequência de animais que fazem uso destas águas [40].

A concentração de sódio no ponto 25 (91,79 mg/L) pode estar associada ao lançamento de efluentes da estação de tratamento, haja vista que este é o ponto que tem um aumento significativo de concentração comparado aos pontos anteriores, com valores entre 40 e 55 mg/L de sódio.

Zinco (Zn)

Em todas as amostras a quantificação de zinco não foi possível porque o limite da técnica utilizada (LQ_{Zn} = 0,077 mg/L) é maior do que as concentrações das amostras. O limite máximo da concentração de zinco tolerada pelo CONAMA para águas naturais é de 0,18 mg/L, portanto os pontos analisados são considerados dentro dos limites tolerados pelo órgão regulador. Levando-se em consideração que o zinco ocorre em águas naturais superficiais em concentrações abaixo de 10 µg/L [40], a quantificação deste elemento pode ser viabilizada por técnicas de detecção mais sensíveis ou com adição de etapa de pré-concentração a fim de aumentar o sinal analítico.

2.4.5.2 Avaliação dos resultados utilizando análise de componentes principais

O tratamento dos resultados obtidos após a determinação de Ca, Fe, K, Mg, Mn e Na (Tabela 15), temperatura e pH foi realizada empregando a análise por componentes principais (PCA) [48]. Este método pode resumir em poucas e importantes dimensões a maior parte da variabilidade de um grande conjunto de dados [49]. É interessante realizar esse tratamento matemático para tornar a compreensão e interpretação dos dados mais fácil, geralmente tornando possível identificar algumas características em comum apresentadas no conjunto.

A primeira etapa constituiu na montagem de uma matriz de dados (27 amostras x 8 variáveis) contendo as informações referentes às amostras de água dispostas em linhas e as informações referentes às variáveis (valores individuais dos parâmetros) dispostas em colunas. Para o tratamento utilizando PCA os dados referentes ao zinco não foi incluído por que não se tem os valores reais de

concentração, mas a interpretação necessária não será afetada pela omissão dessas informações.

Assim, o número de componentes principais (PCs) que podem ser obtidas foi igual ao número de variáveis disponíveis, neste caso 8 (os elementos Ca, Fe, K, Mg, Mn e Na, temperatura e pH). No entanto, a maior parte das informações está contida nas primeiras PCs e as restantes podem ser descartadas contribuindo para a redução da dimensionalidade dos dados. Isto não pode ser feito com as variáveis originais. Existem diferentes critérios para escolher o número de componentes principais necessárias para descrição do comportamento dos dados, entre elas a percentagem de variância explicada, a magnitude do autovalor e a inflexão do gráfico screen-plot [50].

Na Tabela 19 estão apresentados os valores associados às correlações entre as variáveis e as quatro primeiras componentes principais, após auto-escalonamento dos dados. Considerou-se como de contribuição significativa a variável com valor de correlação acima de 0,7, apresentado em negrito na Tabela 19.

Tabela 19. Pesos das variáveis para as quatro primeiras componentes principais.

	PC1	**PC2**	**PC3**	**PC4**
Ca	**0,972**	0,081	0,037	0,071
K	**0,956**	0,019	0,161	0,056
Mg	**0,966**	0,050	0,060	- 0,079
Na	**0,986**	0,027	- 0,071	0,039
Fe	- 0,238	- 0,287	**0,887**	- 0,129
Mn	0,164	**- 0,766**	0,213	0,480
pH	0,051	**0,797**	0,444	- 0,138
T	0,258	- 0,601	- 0,095	**- 0,726**

Nota-se na Tabela 19 que as variáveis que mais contribuem na variância total (Ca, K, Mg e Na) apresentaram valores significantes na PC1, ressaltando que essa primeira componente principal representa 48,98 % da variância dos dados. A segunda componente principal (PC2) é responsável por 20,99 % dos dados, sendo Mn e pH as variáveis que apresentaram maior valor na PC. A terceira componente principal (PC3) é responsável por 13,43 % da variância dos dados referente à variável Fe. A PC 4 é responsável por 10,09 % da variância dos dados e representa a variável temperatura.

Foi utilizado o critério da inflexão do gráfico do screen-plot para relacionar o número de PCs com seu autovalor. Este critério baseia-se no fenômeno descrito pelo surgimento de uma inflexão quando se atinge PCs relacionadas às variâncias residuais. No screen plot apresentado na Figura 18 observa-se que ocorre uma inflexão na segunda PC e que as quatro primeiras componentes principais respondem por uma grande variância dos dados. As quatro PCs juntas explicam 93,48 % da variação dos dados.

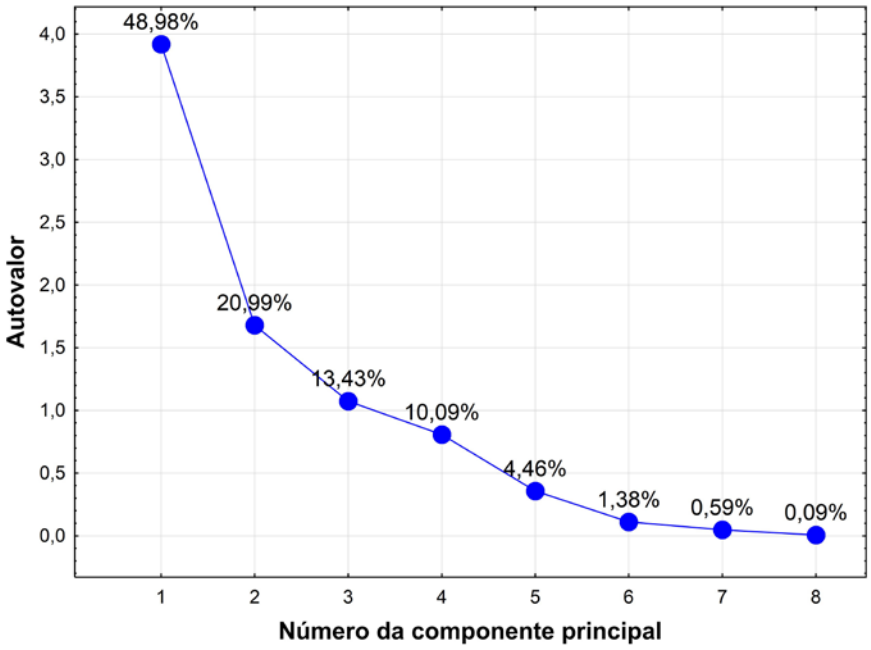

Figura 18. Screen-plot para os dados provenientes da análise de água.

A interpretação dos resultados através de análise de componentes principais é usualmente realizada pela visualização de gráficos de escores e de loadings. A Figura 19 apresenta o gráfico de escores com as PCs mais significativas (PC1 *versus* PC2) para os dados das Tabelas 11 e 15.

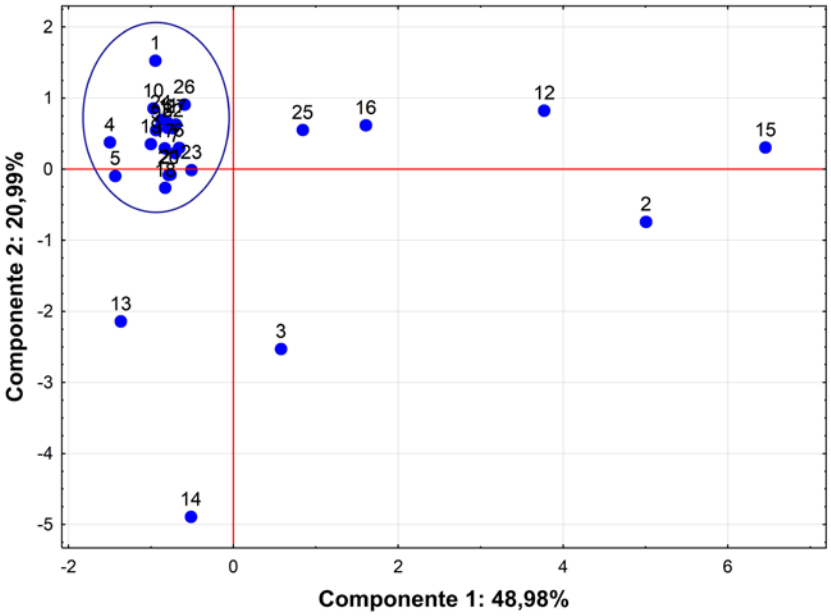

Figura 19. Gráficos dos escores PC1 versus PC2 para as amostras de água.

As características apresentadas na Figura 19 indicam que há uma alta similaridade entre a maioria dos pontos estudados, isto é evidenciado pela formação de um grupo formado na parte negativa da componente 1 e positiva da componente 2 (círculo azul da Figura 19). As amostras 2, 3, 12, 13, 14, 15, 16 e 25 apresentaram comportamentos diferenciados em relação às demais amostras. Uma explicação possível pode ser atribuída ao fato de que estes pontos de coleta são localizados fora do leito do Rio de Contas, como é o caso dos pontos 2, 3, 13, 14, 15 e 16, demonstrando características diferentes da maioria dos pontos estudados. Um fator que contribui para a separação do ponto 25 está associado ao fato de que o ponto de coleta está localizado próximo à saída de descarte da estação de tratamento de esgoto de Jequié.

Na Figura 19 é possível observar a separação dos pontos 2, 12, 15 e 16 em virtude das altas concentrações dos elementos Ca, K, Mg e Na. O ponto 3 apresentou altas concentrações para Ca, K e Mg. O ponto 13 foi característico pelas altas concentrações de K, Mn e principalmente de Fe. O elemento manganês esteve presente em poucos pontos, entre eles os pontos 2, 3 e 14, fato que proporcionou a separação destes pontos do grupo principal formado. Além disso, o ponto 14 foi o único que apresentou valor de pH (3,21) bem diferente dos demais (6,65-8,39). O ponto 25 é caracterizado pelas altas concentrações de Na e K. Os demais pontos apresentaram concentrações próximas (e baixas) para as principais variáveis estudadas e por isso formou o grupo em destaque na Figura 19. Essas observações podem ser constatadas nos dados apresentados nas Tabelas 11 e 15.

O comportamento destes dados é semelhante também quando se analisa o gráfico PC1 *versus* PC3 (Figura 20), onde é possível identificar a formação de um grupo característico das águas naturais. Alheios a este agrupamento principal, são observados pontos distintos com características químicas diferentes. Essas observações são similares com as apresentadas no gráfico PC1 *versus* PC2 (Figura 19).

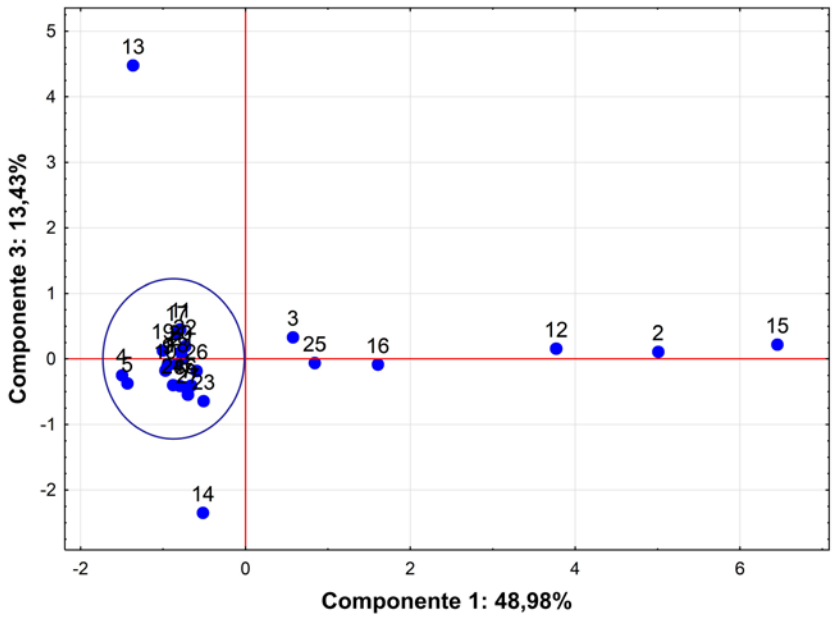

Figura 20. Gráficos dos escores PC1 versus PC3 para as amostras de água.

2.5 CONCLUSÃO

A técnica utilizada, espectrometria de absorção atômica com chama, foi efetiva para quantificar os elementos Ca, Fe, K , Mg e Na em águas de rios da região do Médio Rio de Contas. Os elementos Mn e Zn não puderam ser quantificados em todos os pontos devido às baixas concentrações destes elementos em águas, entretanto essas informações, mesmo que abaixo dos limites de quantificação, são importantes porque sinalizam que nos pontos amostrados não houve contaminação antrópica mensuráveis pela técnica. Além das medidas das concentrações de metais, as medidas de pH e temperatura foram úteis para as observações discutidas.

O procedimento proposto apresentou linearidade, limite de detecção, e limite de quantificação adequados para a determinação da maioria dos metais nas amostras. A exatidão para alguns elementos pôde ser comprovada através da análise de amostras certificadas.

O uso de PCA facilitou a interpretação do conjunto de dados, demonstrando claramente os pontos de amostragem que apresentam composição química similar e os pontos que não apresentaram a mesma identidade.

Os resultados obtidos com este trabalho servirão como um bom referencial da análise das águas do Médio Rio de Contas, já que a coleta foi feita num período onde a intervenção industrial em algumas áreas era baixa e as instalações de outros empreendimentos estão acontecendo, com grande potencial de contaminação dos rios. As informações químicas obtidas já sinalizaram que o crescimento econômico e industrial da região proporciona impactos ambientais com tal desenvolvimento.

2.6 PERSPECTIVAS

Algumas dúvidas foram elencadas durante o trabalho e podem ser respondidas com a determinação de outros parâmetros físico-químicos que poderiam caracterizar melhor a qualidade das águas e a análise de outras matrizes, como solos, sedimentos e vegetais da região estudada. Essas análises também poderiam ser feitas em diferentes estações do ano para tentar observar a influência de fatores climáticos na composição química das águas. Entretanto, esses estudos requer um tempo maior de atuação e podem ser feitos em períodos mais longos de pesquisa e em diferentes trabalhos.

Em virtude das baixas concentrações de alguns elementos traços presentes nas águas que fazem parte do Médio Rio de Contas será necessária a utilização de técnicas mais sensíveis para a quantificação desses elementos, como a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) ou as técnicas eletroanalíticas.

Outra alternativa para a melhorar a sensibilidade do método usando F AAS é através do uso de estratégias de pré-concentração, tais como: extração em ponto nuvem, extração em fase sólida, microextração, extração líquido-líquido, entre outras. Com esses recursos poderão ser estudados elementos como Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn. Essas estratégias poderão ser aplicadas em trabalhos futuros.

CONCLUSÃO GERAL

As técnicas utilizadas nestes estudos (ICP OES e F AAS) foram muito úteis e de grande relevância para a análise de matrizes ambientais, considerando suas características como: aplicações simples, fácil de serem manuseadas, determinação multielementar, precisão e rapidez nas análises. Assim, os objetivos propostos nos trabalhos foram alcançados com êxito, o que não impede a realização de novos estudos mais detalhados para complementar as informações obtidas.

A aplicação de ferramentas quimiométricas em ambos os trabalhos promoveu a otimização, compreensão e interpretação dos resultados de forma rápida e eficiente, tanto na aplicação do planejamento linear e quadrático para otimizar um método usando ICP OES ou no tratamento de dados com PCA.

REFERÊNCIAS

[1] FERREIRA, S.L.C. **Introdução às Técnicas de Planejamento de Experimentos**. Salvador: Editora Vento Leste, 2015.

[2] BEZERRA, M.A.; SANTELLI, R.E.; OLIVEIRA, E.P.; VILLAR, L.S.; ESCALEIRA, L.A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, **Talanta**, v.76, p.965-977, 2008.

[3] MASSART, D.L.; VANDEGINSTE, B.M.G.; BUYDEN, L.M.C.; JONG, S.; LEWI, P.J. **Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A**. Amsterdam: Elsevier, 1997.

[4] BRUNS, R.E.; SCARMINIO, I.S.; DE BARROS NETO, B. **Statistical Design - Chemometrics**. Elsevier Science, 2006.

[5] BARBOSA, U.A.; SILVA, L.O.B.; SANTOS, I.F.; FERREIRA, S.L.C.; SANTOS, A.M.P. Determination of mercury in iron supplement using slurry sampling and Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry, **Current Analytical Chemistry**, v.11, p.44-49, 2015.

[6] FIORENTINO, F. A. M.; SANGOI, M.S.; STEPPE, M.; SALGADO, H.R.N. Development and Validation of A Stability-Indicating Mekc Method for Determination of Flucloxacillin Sodium in Capsules, **Current Analytical Chemistry**, v.10, p.149-157, 2014.

[7] NATHALIE, R.W.; MATHEUS, A.G.N.; AMANDA, T.B.; PATRICIA, G.; EDSON, I.M.; ERICO, M.M.F.; MARTIN, S. Ultra-performance LC-ESI/Q-TOF MS for the Rapid Analysis of Rivaroxaban: Method Validation Using Experimental Design for Robustness Evaluation, **Current Analytical Chemistry**, v.11, p.124-129, 2015.

[8] MOLLO, A.; FERREIRA, S.L.C.; KNOCHEN, M. Sequential injection analysis in Selenium Determination by HG-AAS: Optimisation and Interference Study, **Current Analytical Chemistry**, v.9, p.293-304, 2013.

[9] ANDRÉS, M.H.B.; PEDRO, J.M.-Á.; LUIS, V.; GUILLERMO, R.; FRANCISCO, J.S.; ELENA, I. Optimization of Countercurrent Supercritical Fluid Extraction of Minor Components from Olive Oil, **Current Analytical Chemistry**, v.10, p.78-85, 2014.

[10] FERREIRA, S.L.C.; DOS SANTOS, W.N.L.; QUINTELLA, C.M.; NETO, B.B.; BOSQUE-SENDRA, J.M. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry – review, **Talanta**, v.63, p.1061-1067, 2004.

[11] FERREIRA, S.L.; BRUNS, R.E.; FERREIRA, H.S.; MATOS, G.D.; DAVID, J.M.; BRANDAO, G.C.; DA SILVA, E.G.; PORTUGAL, L.A.; DOS REIS, P.S.; SOUZA, A.S.; DOS SANTOS, W.N. Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods, **Analytica Chimica Acta**, v.597, p.179-186, 2007.

[12] SAYAR, O.; ABOUFAZELI, F.; ZHAD, H.R.L.Z.; SADEGHI, O.; KARIMI, M.; NAJAFI, E. Optimization of Solid-phase Extraction by Experimental Design Methodology for Determination of Lead Ions Using Graphene Modified Nano-sheets as a Novel Sorbent, **Current Analytical Chemistry**, v.10, p.512-521, 2014.

[13] DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous-Optimization of Several Response Variables, **Journal of Quality Technology**, v.12, p.214-219, 1980.

[14] CANDIOTI, L.V.; DE ZAN, M.M.; CAMARA, M.S.; GOICOECHEA, H.C. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development, **Talanta**, v.124, p.123-138, 2014.

[15] FERREIRA, S.L.C.; KORN, M.D.G.A.; FERREIRA, H.S.; DA SILVA, E.G.P.; ARAUJO, R.G.O.; SOUZA, A.S.; MACEDO, S.M.; LIMA, D.D.C.; DE JESUS, R.M.; AMORIM, F.A.C.; BOSQUE-SENDRA, J.M. Application of multivariate techniques in optimization of spectroanalytical methods, **Applied Spectroscopy Reviews**, v.42, p.475-491, 2007.

[16] BARROS NETO, B.D.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. 25 anos de quimiometria no Brasil, **Química Nova**, v.29, p.1401-1406, 2006.

[17] DA COSTA, S.S.; PEREIRA, A.C.; PASSOS, E.A.; ALVES JDO, P.; GARCIA, C.A.; ARAUJO, R.G. Multivariate optimization of an analytical method for the analysis of dog and cat foods by ICP OES, **Talanta**, v.108, p.157-164, 2013.

[18] DE OLIVEIRA SOUZA, S.; DA COSTA, S.S.L.; SANTOS, D.M.; DOS SANTOS PINTO, J.; GARCIA, C.A.B.; ALVES, J.D.P.H.; ARAUJO, R.G.O. Simultaneous determination of macronutrients, micronutrients and trace elements in mineral fertilizers by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v.96, p.1-7, 2014.

[19] DOS SANTOS, W.P.C.; SANTOS, D.C.M.B.; FERNANDES, A.P.; CASTRO, J.T.; KORN, M.G.A. Geographical Characterization of Beans Based on Trace Elements After Microwave-Assisted Digestion Using Diluted Nitric Acid, **Food Analytical Methods**, v.6, p.1133-1143, 2012.

[20] LOPES WDA, L.; SANTELLI, R.E.; OLIVEIRA, E.P.; DE CARVALHO MDE, F.; BEZERRA, M.A. Application of multivariate techniques in the optimization of a procedure for the determination of bioavailable concentrations of Se and As in estuarine sediments by ICP OES using a concomitant metals analyzer as a hydride generator, **Talanta**, v.79, p.1276-1282, 2009.

[21] PENA-VAZQUEZ, E.; VILLANUEVA-ALONSO, J.; BERMEJO-BARRERA, P. Optimization of a vapour generation method for metal determination using ICP-OES, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.22, p.642-649, 2007.

[22] SANTOS, D.C.M.B.; CARVALHO, L.S.B.; LIMA, D.C.; LEÃO, D.J.; TEIXEIRA, L.S.G.; KORN, M.G.A. Determination of micronutrient minerals in coconut milk by ICP OES after ultrasound-assisted extraction procedure, **Journal of Food Composition and Analysis**, v.34, p.75-80, 2014.

[23] SANTOS, W.P.C.; CASTRO, J.T.; BEZERRA, M.A.; FERNANDES, A.P.; FERREIRA, S.L.C.; KORN, M.G.A. Application of multivariate optimization in the development of an ultrasound-assisted extraction procedure for multielemental determination in bean seeds samples using ICP OES, **Microchemical Journal**, v.91, p.153-158, 2009.

[24] SANTOS, J.S.D.; SANTOS, M.L.P.D.; OLIVEIRA, E.D. Estudo da mobilização de metais e elementos traços em ambientes aquáticos do semi-árido brasileiro aplicando análises de componentes principais, **Química Nova**, v.31, p.1107-1111, 2008.

[25] BAHIA, G.D.E.D., **Estatísticas dos municípios Baianos**, Superintendência de Estudos Econômicos e Sociais da Bahia, Salvador-BA, pp. 314, 2014.

[26] BAHIA, G.D.E.D., **Anuário Estatístico 2013**, Superintendência de Estudos Econômicos e Sociais da Bahia, Salvador-BA, 2014, pp. 696.

[27] INEMA. **Comitê de bacias hidrográficas - Rio de Contas.** Disponível em: <http://www.inema.ba.gov.br/gestao-2/comites-de-bacias/comites/cbh-contas>. Acesso em: Janeiro de 2014

[28] MUNIZ, D.H.D.F.; OLIVEIRA-FILHO, E.C. Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente, **Universitas: Ciências da Saúde**, v.4, p.17, 2006.

[29] EXAME. **Bahia vira novo polo de mineração do Brasil.** Disponível em: <http://exame.abril.com.br/brasil/noticias/bahia-vira-novo-polo-de-mineracao-do-brasil>. Acesso em: 17 de Janeiro de 2016

[30] NOTÍCIAS, B. **Mineradora esclarece vazamento de barragem que matou animais e plantas em Maracás.** Disponível em: <http://www.bahianoticias.com.br/municipios/noticia/3727-mineradora-esclarece-vazamento-de-barragem-que-matou-animais-e-plantas-em-maracas.html>. Acesso em: 17 de janeiro de 2016

[31] ANJOS, J.Â.S.A.D., **Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça (wetland) no controle da poluição por metais pesados: o caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificação/BA**, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

[32] PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L.D.; FISMAN, M.; LIMA, N.R.W. Metais pesados nos pescados da Baía de Sepetiba, Estado do Rio de janeiro, RJ., **Ciência e cultura**, v.37, 1985.

[33] MACHADO, I.C.E.A. Estudo da ocorrência dos metais pesado Pb, Cd, Hg, Cu, e Zn, na ostra de mangue Crossatrea Brasiliana do Estuário de Cananéia-SP, **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v.6, p.13-18, 2002.

[34] BRASIL, B. **Mesmo sem ser tóxica, lama de barragem em Mariana deve prejudicar ecossistema por anos.** Disponível em: <http://www.bbc.com/portuguese/noticias/2015/11/151107_barragem_mariana_mdb_fd.shtml>. Acesso em:

[35] WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. Wiley, 2008.

[36] AMORIM, F.A.C.; LOBO, I.P.; SANTOS, V.L.C.S.; FERREIRA, S.L.C. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares, **Química Nova**, v.31, p.1784-1790, 2008.

[37] AMBIENTE-CONAMA, C.N.D.M., **Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.**, Brasil, 2005, pp. 58-63.

[38] BAIRD, C.; CANN, M. **Environmental Chemistry**. W. H. Freeman, 2008.

[39] FUNASA, **Manual prático de análise de água**, Brasília, 2013, pp. 150.

[40] CETESB, **Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade de águas e dos sedimentos e metodolgias analíticas e de amostragem**, Qualidade das águas interiores do estado de São Paulo, Secretaria do meio ambiente, São Paulo, 2009.

[41] WEST, D.M.; SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J. **Fundamentos da química analítica**. 1 ed: Cengage 2006, 1116.

[42] DUNCAN, D.; HARVEY, F.; WALKER, M.; CENTRE, A.W.Q., **Regulatory monitoring and testing Water and wastewater sampling**, in: E.S. Australia (Ed.) EPA Guidelines, EPA South Australia, 2007, pp. 58.

[43] FILIZOLA, H.F., **Manual de procedimentos de coleta de amostas em áreas agrícolas para análise da qualidade ambiental: Solo, água e sedimentos**, in: H.F. Filizola;M.A.F. Gomes, M.D.d. Souza (Eds.), Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna-SP, 2006, pp. 169.

[44] PEREIRA, R.S. Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos, **Revista Eletrônica de Recursos Hídricos. IPH –UFRGS.**, v.1, p.20-36, 2004.

[45] INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, N.E.Q.I.I. Orientações sobre validação de métodos analíticos: documento de caráter orientativo, **Coordenação Geral de Acreditação**, DOI 2010.

[46] RIBEIRO, J.R.; SIQUEIRA, S.; NOVAES, C.G.; NETO, J.H.S. Determinação de metais em água e folha de *Aechmea blanchetiana* (Baker) L.B, **Química Nova**, DOI: No Prelo, 2016.

[47] CUSTODIA, E.L., M.R. Hidrologia subterrânea, **Barcelona: Omega**, v.1, p.2350, 1983.

[48] CORREIA, P.R.; FERREIRA, M.M. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos, **Química Nova**, v.30, p.481, 2007.

[49] YABE, M.J.S.; OLIVEIRA, E.D. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas, **Química Nova**, v.21, p.551-556, 1998.

[50] OTTO, M. **Chemometrics: Statistics and computer application in analytical chemistry**. 2ª ed: Wiley, 2007.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Resumo do artigo publicado na Current Analytical Chemistry

Send Orders for Reprints to reprints@benthamscience.ae

Current Analytical Chemistry, 2016, *12*, 000-000 1

A Multiple Response Function for Optimization of Analytical Strategies Involving Multi-elemental Determination

Cleber G. Novaes[1,2]*, Sergio L.C. Ferreira[2,3], João H.S. Neto[1], Fernanda A. de Santana[2,3], Lindomar A. Portugal[4] and Héctor C. Goicoechea[5]

[1]Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Núcleo de Química Analítica da Bahia (NQA), Laboratório de Química Analítica (LQA), Campus de Jequié, 45.206-190 Jequié, BA, Brazil; [2]Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, CEP 40170-270, Salvador-Bahia, Brazil; [3]Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia, INCT, de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, 40170-290 Salvador-BA, Brazil; [4]Group of Analytical Chemistry, Automation and Environment, Department of Chemistry, University of the Balearic Islands, E-07122, Palma de Mallorca, Spain; [5]Laboratorio de Desarrollo Analítico y Quimiometría, Facultad de Bioquímica y Cs. Biológicas, Universidad Nacional del Litoral – CONICET, Ciudad Universitaria - 3000 – Santa Fe - Argentina

Cleber G. Novaes

Abstract: This paper presents a comparison between a multiple response function (MR) proposed for optimization of analytical strategies involving multi-element determinations with the desirability function D, which was proposed by Derringer and Suich in 1980. The MR function is established by the average of the sum of the normalized responses for each analyte considering the highest value of these. This comparison was performed during the optimization of an spectrometer for quantification of six elements using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). Four instrumental factors were studied (auxiliary gas flow rate, plasma gas flow rate, nebulizer gas flow rate and radio frequency power). A (2^4) two-level full factorial design and a Box Behnken matrix were developed to evaluate the performance of the two multiple response functions. The results found demonstrated great similarity in the interpretations obtained considering the effect values of the factors calculated using the two-level full factorial design employing the two multiple responses. Also a Box Behnken design was performed to compare the applicability of the two multiple response functions in quadratic models. The results achieved demonstrated high correlation (0.9998) between the regression coefficients of the two models. Also the response surfaces obtained showed great similarity in terms of formats and experimental conditions found for the studied factors. Thus, the multiple response (MR) is presented as a simple tool, easy to manipulate, efficient and very helpful for application in analytical procedures involving multi-response. An overview of applications of this function in several multivariate optimization tools as well as in various analytical techniques is presented.

Keyword: Multiple response function, Experimental design, Desirability function D, ICP OES.

1. INTRODUCTION

In recent times, the multivariate optimization techniques have been widely employed during the development of analytical methods [1, 2], considering that these strategies allow obtaining mathematical models that permit assessment of the statistical significance of the factors studied, as well as evaluate the effects of the interactions between these factors. Furthermore, these designs have as advantages the reduction in the number of experiments that need to be executed, lower reagent consumption and considerably less laboratory work [3, 4]. The chemometric tools more employed for optimization of analytical methods are: factorial design [5-8], central composite design [9], Doehlert matrix [1, 10] and Box–Behnken design [1, 11, 12].

*Address correspondence to this author at the Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Núcleo de Química Analítica da Bahia (NQA), Laboratório de Química Analítica (LQA), Campus de Jequié, 45.206-190 Jequié, BA, Brazil; Tel/Fax: 55-71-32836831;
E-mail: galvaonovaes@yahoo.com.br

During the multivariate optimization of analytical systems that involve many responses (dependent variables), the establishment of a multiple response is necessary. This multiple response obtained should be compatible with the goals of the optimization, prioritizing and/or minimizing individual responses according to the proposed interests. The strategy more utilized to optimize multiple responses is the desirability function D, which was proposed by Derringer and Suich [13]. The function is built considering that the quality of a product or process that has many features is completely unacceptable if one of them is beyond a "desirable" limit. According to this, the main object is to find operating conditions that ensure compliance with the criteria of all the involved responses and, at the same time, provide the best value of compromise in the desirable joint response. Thus, the multiple responses are converted into a single one by combining the individual responses into a composite function followed by its optimization. The function is established in view of the experimental conditions which allow reaching simultaneously the optimal value for all the evaluated variables. This concept includes the researcher's priorities during

1573-4110/16 $58.00+.00 © 2016 Bentham Science Publishers

APÊNDICE B – Resumo do artigo publicado na Química Nova.

Quim. Nova, Vol. XY, No. 00, 1-8, 200_ doi number

Artigo

DETERMINAÇÃO DE METAIS EM ÁGUA E FOLHA DE *Aechmea blanchetiana* (Baker) L.B

Jaline R. Ribeiro[a], Sergio Siqueira[a], Cleber G. Novaes[b,*] e João H. Santos Neto[b]
[a]Departamento de Ciências Biológicas, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 45206-190 Jequié – BA, Brasil
[b]Departamento de Química e Exatas, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 45206-190 Jequié – BA, Brasil

Recebido em 13/10/2015; aceito em 14/01/2016; publicado na web em 12/04/2016

DETERMINATION OF METALS IN WATER AND LEAF OF *Aechmea blanchetiana* (Baker) L.B. The aim of this research was to determine the concentrations of calcium, iron, manganese, zinc, potassium and sodium in the water and leaves of *Aechmea blanchetiana* (Baker) L.B species collected between the cities of Ilhéus and Itacaré, Bahia, Brazil and verify if the metals found in the water can be absorbed by the leaves. Flame atomic absorption spectrometry (F AAS) and flame photometry were used for the determination of metals. pH measurements, dissolved oxygen and water temperature were also made. The results obtained were used in an exploratory analysis. Principal component analysis (PCA) showed clearly the distinct formation of two clusters and the correlation analysis indicated that the leaves of *A. blanchetiana* seem to absorb iron, calcium, manganese and zinc from the water tank.

Keywords: Bromeliaceae; *Aechmea blanchetiana*; metals; water and leaves.

INTRODUÇÃO

A *Aechmea blanchetiana* (Baker) L.B é uma espécie da família Bromeliaceae Juss., um importante táxon vegetal, com 58 gêneros e 3.172 espécies.[1] O embricamento das folhas em forma de roseta, em muitas espécies, forma um reservatório (fitotelma) onde se acumula água e nutrientes, por isso essas bromélias são conhecidas como bromélias-tanque. Este microhabitat é utilizado como abrigo e para reprodução por diversos organismos, como algas, bactérias, anfíbios, répteis e insetos, sendo inclusive o único ambiente onde algumas espécies podem sobreviver.[2] Esses organismos deixam restos de suas atividades metabólicas no reservatório, tornando-o um local rico em nutrientes e um importante microhabitat nos ecossistemas dos quais fazem parte.[3]

Na família Bromeliaceae a captação de nutrientes também ocorre pelos tricomas foliares, especialmente as bromélias epífitas, que utilizam essas estruturas como única forma de obtenção de água e nutrientes.[4] Estes tricomas acabam absorvendo também poluentes atmosféricos e, por isso, são muito úteis para o biomonitoramento de contaminação atmosférica.[5,6] Essa característica faz com que esses organismos sejam bastante utilizados como uma ferramenta efetiva e de baixo custo para a avaliação da deposição de elementos traço.[7,8]

Zampieri *et al.* avaliaram a absorção e translocação de Ca, Co, Fe, K e Zn em *Aechmea blanchetiana* com plantas cultivadas *in vitro* em meios de cultivo contendo diferentes concentrações de Zn. A espécie apresentou tolerância a altos níveis do metal, possibilitando a utilização no biomonitoramento de áreas contaminadas por Zn.[9] Giampaoli *et al.* estudaram o crescimento e desenvolvimento de *Aechmea blanchetiana* com plantas *in vitro* na presença de Cu e Zn. Acúmulo significante ocorreu para os dois elementos, caracterizando a espécie como capaz de bioacumular esses metais.[10] Além de absorver água e nutrientes, alguns autores citam as bromélias como fontes de criadouros de *Aedes aegypti*.[11,12]

O uso de organismos vivos na caracterização ambiental tem sido cada vez mais frequente, uma vez que estes auxiliam no mapeamento espacial e temporal da poluição atmosférica e das oscilações naturais ocorridas nos ecossistemas.[13,14] Isto só é possível porque as espécies evoluíram e se adaptaram dentro de um sistema no qual encontrou condições favoráveis ao seu desenvolvimento.[15]

*e-mail: galvaonovaes@yahoo.com.br

Algumas espécies químicas normalmente são importantes para os processos biológicos, mas o caráter essencial ou toxicológico está relacionado com a concentração destas espécies.[16] Doses mais altas que a capacidade de assimilação dos organismos têm efeito tóxico, assim como níveis abaixo do necessário podem comprometer alguns processos fisiológicos da planta.[17] O elemento cobre, por exemplo, se estiver presente em baixas concentrações na planta, pode levá-la a apresentar alterações genéticas e morfológicas, já o excesso pode impedir o transporte de elétrons na fotossíntese, inibindo seu crescimento.[18] Certos elementos, como o As, Cd e Pb, não apresentam função biológica e merecem atenção pois são capazes de substituir elementos essenciais em macromoléculas e enzimas, proporcionando alta toxicidade mesmo em concentrações pequenas.[19,20]

O conhecimento da concentração de elementos-traço em águas e folhas de bromélias tanque torna-se especialmente importante. Além dessas plantas terem sido apontadas como acumuladoras de poluentes atmosféricos, a água acumulada no reservatório também pode ser contaminada pelo ambiente ao redor, prejudicando as diversas formas de vida que dependem desse microecossistema para realizar suas atividades metabólicas. Desse modo, o objetivo desse estudo foi determinar a concentração de metais (Ca, Fe, K, Mn, Na e Zn) em água e folha de *Aechmea blanchetiana* e, através da correlação dos resultados, avaliar o potencial dessa planta para ser utilizada no biomonitoramento de áreas contaminadas por algum desses elementos.

DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

As coletas das amostras aconteceram na BA 001 entre os municípios de Ilhéus e Itacaré. A região pertence ao domínio morfoclimático da Mata Atlântica e caracteriza-se por possuir clima tropical úmido, com pequena ou nenhuma deficiência hídrica mensal, médias pluviométricas de 2000 a 2400 mm anuais e pequenas oscilações de temperatura do ar, entre 20 e 25 °C ao longo do ano.[21] As florestas úmidas desta região são caracterizadas por árvores altas, com folhas sempre verdes, abundância de epífitas e conservam ainda uma grande diversidade de espécies da fauna.[22]

Ilhéus é o maior entre os municípios onde houve a coleta, ocupando uma área de 1.584,693 km^2, e o mais antropizado entre os municípios estudados. Sua economia baseia-se na agricultura, sendo o principal produtor de cacau do estado da Bahia; turismo e

APÊNDICE C – Resumo do artigo publicado na Exatas online.

Ex@tas Online

ISSN 2178-0471
vol. 6 n.2 Dez. 2015
pág. 11-20

Determinação de Ca, Fe, K, Mg e Zn em frutos de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) usando Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente

Determination of Ca, Fe, K, Mg and Zn in pequi fruits (*Caryocar brasiliense* Camb.) using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

Cleber Galvão Novaes[1]; João Honorato Santos Neto[1], Poliana Freitas Ledo[1], Márcio José Silva dos Santos[1], Berlane Gomes Santos[1], Jéssica Palhares Ribeiro[1]

[1]Departamento de Química e Exatas, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 45206-190, Jequié – BA, Brasil.

Resumo

Neste trabalho foram determinadas as concentrações de Ca, Fe, K, Mg e Zn em polpa e amêndoa de frutos de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.), coletadas nas feiras livres dos municípios de Caetité, Guanambi e Jacaraci, Bahia, usando a espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES). Inicialmente foram realizados estudos de otimização dos parâmetros instrumentais do ICP: potência de radiofrequência (1000 a 1500 W), vazão de fluxo de nebulização, (0,5 a 1,0 L min^{-1}) e vazão do gás auxiliar (0,5 a 1,0 L min^{-1}). Valores ótimos foram obtidos em 1300 W, 0,70 L min^{-1} e 0,80 L min^{-1}, respectivamente. Aproximadamente 0,1000 g das amostras foram digeridas em forno microondas, com adição de 1,5 mL de ácido nítrico concentrado e 0,5 mL de peróxido de hidrogênio 30 % (v/v), avolumadas no final para 25 mL e analisadas no ICP OES. As faixas de concentrações encontradas foram: 1709,1 a 2453,2 µg g^{-1} para Ca, 5,51 a 36,4 µg g^{-1} para Fe, 684,3 a 1845,4 µg g^{-1} para K, 448,9 a 511,7 µg g^{-1} para Mg e 54,9 a 133,7 µg g^{-1} para Zn.

Palavras-chave: Macronutrientes; Composição química; Pequi; *Caryocar brasiliense;* ICP OES.

Abstract

In this work was determined the concentrations of Ca, Fe, K, Mg and Zn in pulp and almond of pequi fruits (*Caryocar brasiliense* Camb.), collected in fairs in the municipalities of Caetité, Guanambi and Jacaraci, Bahia by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). Initially studies were performed to optimize the instrumental parameters of the ICP OES: RF Power (1000-1500 W), nebulizer gas flow (0.5 to 1.0 L min^{-1}) and auxiliary gas flow (0.5 and 1.0 L min^{-1}). Optimum values were obtained at 1300 W, 0.70 L min^{-1} and 0.80 L min^{-1}, respectively. Approximately 0,1000 g of samples were digested in microwave oven with the addition of 1.5 ml of concentrated nitric acid and 0.5 ml of hydrogen peroxide 30% (v/v), completed to 25 ml final volume and analyzed by ICP OES. The concentrations ranges for the elements in this study were: 1709.1 to 2453.2 mg g^{-1} for Ca, from 5.51 to 36.4 mg g^{-1} for Fe, from 684.3 to 1845.4 mg g^{-1} to K, 448.9 to 511.7 mg g^{-1} for Mg and 54.9 to 133.7 mg g^{-1} for Zn.

11

APÊNDICE D – Resumo do artigo publicado na Microchemical Journal .

Microchemical Journal 128 (2016) 331–346

Contents lists available at ScienceDirect

Microchemical Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/microc

Review article

A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES)

Cleber Galvão Novaes [a,*], Marcos Almeida Bezerra [a], Erik Galvão Paranhos da Silva [b], Ana Maria Pinto dos Santos [c], Ivana Lago da Silva Romão [a,c], João Honorato Santos Neto [a]

[a] Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Laboratório de Química Analítica, Jequié, Bahia State 45206-190, Brazil
[b] Universidade Estadual de Santa Cruz, Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas, Campus Soane Nazaré, Ilhéus, Bahia State 45662-900, Brazil
[c] Universidade Federal da Bahia, Grupo de Pesquisa em Química e Quimiometria Instituto de Química, Salvador, Bahia CEP 40170-270, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
Received 18 May 2016
Accepted 24 May 2016
Available online 24 May 2016

Keywords:
ICP OES
Two level factorial design
Central composite design
Box–Behnken design
Doehlert design
Mixture designs

ABSTRACT

This review covers the application of multivariate designs and mathematical-statistical techniques to establish optimal conditions of the analytical methods for elemental analysis using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) as a detection technique. The main experimental designs, such as two level factorial design, central-composite design, Box Behnken design, Doehlert design and mixtures designs are presented and discussed in connection to the method stage, in which multivariate designs were used in the instrumental variable optimization related to plasma, sample decomposition, preconcentration stage and sample introduction technique.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

Contents

1. Introduction . . . 331
2. Multivariate experimental design . . . 332
   2.1. Comments regarding the multivariate design . . . 332
   2.2. Multivariate experimental designs for variable screening . . . 333
   2.3. Multivariate designs for response surface methodology in the study of process variables . . . 333
   2.4. Multivariate designs for response surface methodology of mixture variables . . . 335
   2.5. Validation of the fitted mathematical model . . . 335
   2.6. Multivariate optimization by Simplex method . . . 336
3. Multivariate strategic design application in the optimization of analytical methods with ICP OES detection . . . 336
   3.1. Optimization of instrumental parameters regarding plasma . . . 337
   3.2. Optimization of the sample preparation stage . . . 337
   3.3. Optimization of preconcentration procedures . . . 339
   3.4. Optimization methods for sample introduction in ICP OES . . . 341
4. Conclusion . . . 341
Acknowledgments . . . 341
References . . . 343

1. Introduction

Analytical techniques based on the emission of radiant energy by the atoms are one of the oldest tools used for multi-elementary

* Corresponding author.
E-mail address: cgalvaonovaes@gmail.com (C.G. Novaes).

http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2016.05.015
0026-265X/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

APÊNDICE E – Publicações geradas durante o mestrado.

ARTIGOS PUBLICADOS

1 - **Novaes, C.G.**; Ferreira, S.L.C.; **Santos Neto, J.H.**; de Santana, F.A. Portugal, L.A.; Goicoechea, H.C. A Multiple Response Function for Optimization of Analytical Strategies Involving Multi-elemental Determination. Current Analytical Chemistry, 2016, 12, xxx-xxx.

2 - Ribeiro, J.R.; Siqueira, S.; **Novaes, C.G.**; **Santos Neto, J.H.** Determinação de metais em água e folha de *Aechmea blanchetiana* (Baker) L.B. Química Nova, Vol. XY, No. 00, 1-9, 200_. Artigo recebido em 13/10/2015; aceito em 14/01/2016; publicado na web em 12/04/2016.

3 - **Novaes, C.G.**; **Santos Neto, J.H.**; Ledo, P.F.; Santos, M.J.S.; Santos, B.G.; Ribeiro, J.P. Determinação de Ca, Fe, K, Mg e Zn em frutos de pequi (*Caryocar brasiliense Camb.*) usando Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente. Revista Científica do Departamento de Química Exatas, v. 6, p. 11-20, 2015.

4 - **Novaes, C.G.**; Bezerra, M.A.; da Silva, E.G.P.; dos Santos, A.M.P.; Romão, I.L. da S.; **Santos Neto, J.H.** A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). Revista Microchemical Journal, V. 128, p. 331-346, 2016.

ARTIGOS SUBMETIDOS

1 - Moreno, I.; dos Santos, Q.O.; **Santos Neto, J.H.**; Barreto, J.A.; dos Santos, L.; **Novaes, C.G.**; Lemos, V.A.; Bezerra, M.A. Use of desirability function associated to multivariate designs in the development of a simultaneous preconcentration system for cobalt and manganese determination in cachaça. Revista Journal of the Brazilian Chemical Society, submetido em dezembro de 2015.

APRESENTAÇÕES ORAIS

1 - **Novaes, C.G.**; Oliveira, D.M.; **Santos Neto, J.H.**; Santos, M.J.S.; Santos, B.G. Comparação de resposta múltipla para avaliação de dados de ICP OES: Comparação com a desejabilidade. VI Semana de Química da UESB e I Workshop do PGQUI-UESB, Jequié-BA, dez/2015.

2 - **Novaes, C.G.**; Oliveira, D.M.; **Santos Neto, J.H.**; Santos, M.J.S.; Santos, B.G. Comparação entre duas respostas múltiplas para avaliar parâmetros instrumentais do ICP OES. VI Workshop de Quimiometria, Ilhéus-BA, abr/2015.

3 - **Novaes, C.G.**; **Santos Neto, J.H.**; Ferreira, S.L.C. Proposta de resposta múltipla para tratamento de dados analíticos. V Workshop de Quimiometria, Arembepe-Camaçari-BA, abr/2014.

APRESENTAÇÕES EM PAINEIS

1 - Romão, I.L. da S.; **Santos Neto, J.H.; Novaes, C.G.**; Lemos, V.A.; dos Santos, A.M.P.; Santos, M.J.S.; Santos, B.G.; Ribeiro, J.P. Identificação de agrupamentos em duas espécies de maracujá através de Mapas Auto-Organizáveis de Kohonen. VII Workshop de Quimiometria, Londrina-PR, abr/2016.

2 - **Novaes, C.G.**; Ferreira, S.L.C.; **Santos Neto, J.H.**; de Santana, F.A. Portugal, L.A.; Goicoechea, H.C. Optimization of analytical strategies using Multiple Response function. 8º Congreso Argentino de Química Analítica, La Plata, Argentina, nov/2015.

3 - **Novaes, C.G.**; Oliveira, D.M.; **Santos Neto, J.H.**; Santos, M.J.S.; Santos, B.G. Comparação entre duas respostas múltiplas para avaliar parâmetros instrumentais do ICP OES. VI Workshop de quimiometria, Ilhéus-BA, abr/2015.

4 - **Santos Neto, J.H.**; Batista, P.L.; Meira, L.A.; Guarino, M.E.P.A.; da Silva, M.V.O.; **Novaes, C.G.** Determinação do teor de Ca, Fe, K, Mg, Mn, P e Zn em molhos de pimenta industrializados comercializados na cidade de Jequié, Bahia, Brasil. 3er Congreso Uruguayo de Química Analítica, Montevideo-Uruguai, out/2014.