

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

BERLANE GOMES SANTOS

Avaliação das concentrações de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em águas naturais coletadas na área abrangida pela Bacia Hidrográfica do Rio de Contas, Bahia, Brasil

JEQUIÉ – BA
JULHO / 2019

BERLANE GOMES SANTOS

Avaliação das concentrações de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em águas naturais coletadas na área abrangida pela Bacia Hidrográfica do Rio de Contas, Bahia, Brasil

Dissertação (em formato de artigo) 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

JEQUIÉ – BA
JULHO / 2019

S237a Santos, Berlane Gomes.

Avaliação das concentrações de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em águas naturais coletadas na área abrangida pela Bacia Hidrográfica do Rio de Contas, Bahia, Brasil / Berlane Gomes Santos.- Jequié, 2019.
46f.

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

1.Elementos Essenciais e Potencialmente Tóxicos 2. Águas Naturais
3.Bacia Hidrográfica do Rio de Contas 4.MIP OES 5.PCA I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia II. Título

CDD – 628.35

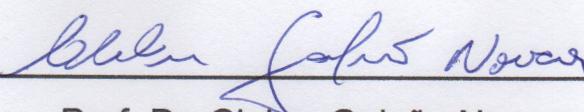
TERMO DE APROVAÇÃO

BERLANE GOMES SANTOS

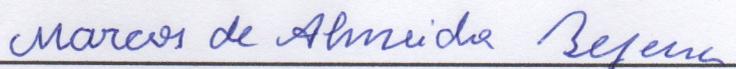
Avaliação das concentrações de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em águas naturais coletadas na área abrangida pela Bacia Hidrográfica do Rio de Contas, Bahia, Brasil

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.

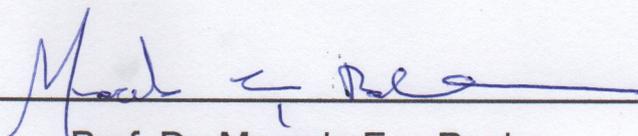
COMISSÃO EXAMINADORA



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



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



Prof. Dr. Marcelo Eça Rocha
(UFBA, Salvador - BA, 2016)

Dissertação aprovada pelo Colegiado do Curso de Pós-graduação em Química em 12 / 07 / 2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus

Agradeço à minha família e amigos, pelo incentivo e apoio em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Cleber Galvão Novaes, um agradecimento especial pela orientação, pela compreensão, pela paciência e por ter dedicado muito do seu valioso tempo para a realização deste trabalho e, sobretudo, pela grande capacidade de doação e acolhimento.

Aos colegas e amigos do grupo de pesquisa Ivana, Jéssica, Franciele, Joselânio e João Honarato.

Ao Laboratório de Química Analítica (LQA) da UESB, sob a coordenação do Prof. Dr. Valfredo Azevedo Lemos, que concedeu os espaços e recursos para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao Laboratório de Química Analítica da Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC), em parceria com o Prof. Dr. Erik Galvão Paranhos da Silva onde foram feitas as análises utilizando a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES).

A todos os colegas do LQA aqui não citados, muito obrigado.

A todos que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho.

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. Regiões de Planejamento e Gestão de Águas da Bahia. VIII - Bacia Hidrográfica do Rio de Contas. Adaptado de INEMA).....	7
Figura 2. Delimitação das sub-bacias componentes da bacia hidrográfica do rio de Contas. Adaptado de Secron et al. (2012).....	8
Figura 3. Mapa contendo a localização da sub-bacia de transição.	8
Figura 4. Barragem de Pedra – Jequié. Fonte: Chesf.....	8
Figura 5. Mapa com a localização dos pontos de amostragem (P1 a P16).....	11
Figura 6. Imagens registradas dos pontos de amostragem durante a coleta - P1 a P16.....	12
Figura 7. Concentração de Al, Ba, Fe e Sr nas amostras de água analisados por MIP OES (n=3).....	20
Figura 8. Concentração de Zn, Mg, P e Ca nas amostras de água analisados por MIP OES (n=3).....	23
Figura 9. Concentração de Na e K nas amostras de água analisados por MIP OES (n=3)	25
Figura 10. Screen-plot obtido para a avaliação por PCA	28
Figura 11. PC1 × PC2 para os resultados das amostras de água. (a) Gráfico de loadings e (b) Gráfico de scores	29

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1. Concentrações dos padrões para construção das curvas analíticas.	10
Tabela 2. Informações geofísicas dos pontos de coleta.	11
Tabela 3. Parâmetros operacionais para a análise das amostras de água por MIP OES	13
Tabela 4. Valores médios de temperatura e pH nas amostras de água	14
Tabela 5. Parâmetros analíticos para o método utilizando MIP OES	16
Tabela 6. Concentrações dos microelementos (mg/L) nas amostras de água.	17
Tabela 7. Concentrações dos macroelementos (mg/L) nas amostras de água.	18
Tabela 8. Valores para as correlações entre componentes principais e parâmetros	28

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CV	Coefficiente de Variação
DP	Desvio Padrão
FUNASA	Fundação Nacional de Saúde
GFAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite, do inglês <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy</i>
ICP-MS	Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MIP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Microondas, do inglês <i>Inductively by Microwave Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
OMS	Organização Mundial de Saúde
PC	Componente Principal, do inglês, Principal Component

Avaliação das concentrações de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em águas naturais coletadas na área abrangida pela Bacia Hidrográfica do Rio de Contas, Bahia, Brasil

Autor: Berlane Gomes Santos

Orientador: Prof. Dr. Cleber Galvão Novaes

RESUMO: Neste trabalho foi feita a quantificação de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em águas da Bacia Hidrográfica do Médio Rio de Contas usando a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES). Para os microelementos como Al, Ba, Fe, Sr, Zn as concentrações variaram de 0,01 a 58,25 mg/L e para os macroelementos Ca, Fe, K, Mg, Na, P a variação foi de 3,31 a 3891,08 mg/L. Metais como o Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e V não foi possível quantificar pois seus teores estavam abaixo do limite de quantificação: Cd 0,008 mg/L; Co 0,029 mg/L; Cr 0,003 mg/L; Cu 0,005 mg/L; Mn 0,004 mg/L; Ni 0,0150 mg/L; Pb 0,004 mg/L; V 0,036 mg/L. Foi utilizada Análise de Componentes Principais para o tratamento dos dados. Este estudo serviu para avaliar a qualidade da água em relação ao teor de elementos químicos presentes. Com os resultados obtidos verificou-se que os teores de elementos potencialmente tóxicos não estão acima do estabelecido pela legislação vigente (CONAMA).

Palavras-chave: Elementos Essenciais e Potencialmente Tóxicos, Águas Naturais, Bacia Hidrográfica do Rio de Contas, MIP OES, PCA.

Evaluation of concentrations of essential and potentially toxic elements in natural waters collected in the area covered by the Contas River Basin, Bahia, Brazil

Author: Berlane Gomes Santos

Advisor: Prof. Dr. Cleber Galvão Novaes

ABSTRACT: In this work, the quantification of essential and potentially toxic elements in waters of the Contas River Basin using microwave-induced optical emission spectrometry was performed. Metals such as Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni Pb, V could not be quantified because their contents were below the limit of quantification: Cd 0.008 mg/L; Co 0.029 mg/L; Cr 0.003 mg/L; Cu 0.005 mg/L; Mn 0.004 mg/L; Neither 0.0150 mg/L; Pb 0.004 mg/L; V 0.036 mg/L. For the microelements such as Al, Ba, Fe, Sr, Zn the concentrations varied from 0.01 to 58.25 mg/L and for the macroelements Ca, Fe, K, Mg, Na, P the variation was from 3.31 a 3891.08 mg/L. Principal Component Analysis was used that was interesting to discriminate the samples. This study served to evaluate the quality of water in relation to the chemical elements present. With the results obtained it was verified that the levels of potentially toxic elements are not above the established by the current legislation (CONAMA).

Keywords: Keywords: Essential and Potentially Toxic elements, Natural Waters, Rio de Contas Hydrographic Basin, MIP OES, PCA.

SUMÁRIO

	Pág.
APRESENTAÇÃO.....	1
1. INTRODUÇÃO.....	2
1.1 DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	7
2. OBJETIVO GERAL.....	9
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	9
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	10
3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES.....	10
3.2 COLETA DAS AMOSTRAS.....	10
3.3 INSTRUMENTAÇÃO.....	12
3.4 FERRAMENTAS COMPUTACIONAIS E TRATAMENTO DOS DADOS.....	13
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	14
4.1 ESTUDO DO pH E DA TEMPERATURA.....	14
4.2 CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS DO MÉTODO.....	14
4.3 ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE ÁGUA.....	16
4.4 AVALIAÇÃO MULTIVARIADA UTILIZANDO ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS.....	27
5. CONCLUSÃO.....	31
6. PERSPECTIVAS.....	31
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	32

Apresentação

Esta Dissertação de Mestrado faz parte dos estudos desenvolvidos no âmbito do Projeto de Pesquisa denominado *Avaliação de impactos causados por substâncias potencialmente tóxicas em águas e sedimentos da bacia hidrográfica do Rio de Contas*. Este projeto foi contemplado no edital para CHAMADA UNIVERSAL MCTI/CNPq N° 01/2016 do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) – Faixa A, N° do Processo: 431491/2016-0.

O trabalho de dissertação foi desenvolvido no Laboratório de Química Analítica III da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus de Jequié. As análises utilizando a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) foram realizadas no Laboratório de Química Analítica da Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC), em parceria com o Prof. Dr. Erik Galvão Paranhos da Silva.

Este trabalho foi escrito seguindo o formato de *Publicação*, conforme as orientações constantes no *Manual para Elaboração de Dissertações* do Programa de Pós-Graduação em Química (PGQUI-UESB). A escrita da dissertação seguiu as instruções do periódico *Química Nova*, para submissão após as alterações sugeridas pela banca examinadora.

1. INTRODUÇÃO

Bacia hidrográfica é o conjunto de terras drenadas por um rio e seus afluentes, formada nas regiões mais altas do relevo por divisores de água, onde as águas pluviais infiltram no solo para formação de nascentes e do lençol freático ou escoam superficialmente formando os rios e riachos. As cabeceiras são formadas por riachos que brotam em terrenos íngremes das serras e montanhas e à medida que as águas descem juntam-se a outros riachos, aumentando o volume e formando os primeiros rios, que continuam seus trajetos recebendo água de outros tributários, formando rios maiores até desembocarem no oceano.¹

Uma das bacias hidrográficas mais importantes do estado da Bahia é a bacia do rio de Contas. Devido aos grandes benefícios que as águas desta bacia trazem para a população, faz-se necessário obter informações químicas e biológicas dos ambientes que compõem a bacia para que a população tenha conhecimento sobre a qualidade do recurso que é bastante utilizado por diferentes atividades. Além disso, as informações são cruciais para alertar a todos os usuários sobre o uso racional e sustentável deste recurso natural.

Dentre os constituintes químicos mais comuns em águas, os metais e metalóides se apresentam com diferentes potencialidades, onde vários apresentam caráter essencial, ou seja, aqueles que têm função biológica benéfica, e outros apresentam caráter potencialmente tóxico, que são elementos químicos que mesmo em baixas concentrações podem causar grandes prejuízos à saúde humana, de animais e ao ambiente. Ainda assim, alguns elementos que apresentam essencialidade, quando presentes em concentrações elevadas, podem atingir níveis tóxicos.²

A quantificação de espécies químicas com potencial de toxicidade elevado é fundamental para avaliar o possível grau de contaminação de determinado ambiente. Alguns metais são considerados exclusivamente tóxicos, como o chumbo (Pb), que é capaz de induzir várias disfunções em seres humanos e animais, modificando a atividade antioxidante por inibição do grupo funcional -SH em muitas enzimas.³ O sítio primário de armazenamento de chumbo no organismo são os ossos, que absorve aproximadamente 95% do metal em adultos.⁴

Outro elemento com elevado potencial tóxico é o cádmio (Cd), geralmente encontrado no meio ambiente em concentrações traços. Nos seres vivos, o cádmio pode afetar diversos órgãos, como os, pulmões, fígado, ossos, rins, ovários, entre outros.⁵ O cádmio pode facilmente atravessar várias membranas biológicas, e uma vez dentro das células vivas, tem uma alta afinidade para se ligar a ligantes e formar complexos bastante

estáveis.⁶ O cromo existe principalmente nos estados trivalente, Cr (III), e hexavalente, Cr(VI), apresentando diferentes propriedades químicas que estão associadas ao seu estado de oxidação. Enquanto o Cr(III) é um micronutriente essencial, associado ao metabolismo de carboidratos e lipídios, cuja ausência está relacionada à doenças cardiovasculares e diabetes, o Cr (VI) é considerado perigoso para os seres humanos devido às suas propriedades carcinogênicas e mutagênicas.⁷ Uma contraindicação da ingestão de altas doses de Cr (III) refere-se ao prejuízo no estado nutricional relativo ao ferro, devido ao fato de o cromo competir com o ferro pela ligação com a transferrina, proteína responsável pelo transporte de ferro.⁸

O Al foi considerado por muito tempo como um elemento isento de risco para o ser humano. No entanto, a partir da década de 70, alguns autores relacionaram o elemento à doença de Alzheimer e a outros tipos de escleroses. Não há função bioquímica conhecida que seja realizada pelo alumínio, e quando absorvido é distribuído principalmente nos ossos, fígado, rins e cérebro. A sua biodisponibilidade é também diretamente dependente da sua forma química.⁹

Dentre os elementos essenciais, o Zn ajuda no controle dos mecanismos fisiológicos e bioquímicos dos tecidos vivos, atuando como cofator para muitas proteínas e enzimas.¹⁰ No entanto, a absorção excessiva do metal ao organismo pode levar a um quadro de intoxicação, resultando em sintomas tais como vômitos, diarreias, inflamação, febre e cólicas. O selênio (Se) é um oligoelemento essencial não-metálico, necessário para a síntese de selenocisteína e para a produção de selenoproteínas. As selenoproteínas atuam como catalisadores para a ativação do hormônio tireoidiano e como antioxidantes, como glutathione peroxidases¹¹. A ingestão diária máxima de selênio não deve exceder 70 µg/dia e doses acima de 400 µg/dia pode exercer ações tóxicas.¹² O vanádio (V) pertence ao grupo biologicamente importante dos elementos de transição. Este elemento participa na síntese de clorofila em organismos fotossintéticos e é um micronutriente para várias espécies marinhas e terrestres. Possuem a capacidade de existir em vários estados de oxidação e de formar íons complexos. O estado de oxidação V (V) é predominante sob condições fisiológicas.¹³ Outras espécies consideradas essenciais incluem estrôncio (I), ferro (II), cobre (II), cobalto (I), manganês (II), molibdênio (VI), rubídio (I), sódio Na (I), potássio K (I), entre outras.

Diversos desastres ambientais recentes têm disponibilizado espécies químicas em altas quantidades aos ambientes aquáticos, gerando grandes prejuízos aos animais, plantas e à população que utiliza destes recursos para subsistência. Dentre eles, em 2015, um vazamento de material proveniente da mineração de vanádio ocorreu em um dos afluentes do Rio de Contas, mais precisamente no distrito de Porto Alegre, município de Maracás-BA,

provocando mortandade de peixes em locais próximos e contaminação de águas e solos.¹⁴ Outra ocorrência mais grave foi registrada na Bahia, na cidade de Santo Amaro da Purificação, com intoxicação por cádmio e chumbo por fábrica que operou durante 33 anos e foi fechada em 1993, produzindo cerca de 900 mil toneladas de barras de chumbo, que contaminou a população da cidade.¹⁵

Em 2015, um desastre ambiental de abrangência nacional ocorreu decorrente do rompimento da barragem de Fundão, em Mariana-MG, provocando o despejo inadequado da lama de rejeitos de minérios por todo o leito do Rio Doce. Alterações nas concentrações de metais potencialmente tóxicos foram observadas no meio hídrico, prejudicando o abastecimento de água para o consumo humano, a dessedentação de animais e a irrigação da lavoura.¹⁶ Mais recentemente, em 2019, houve o rompimento de uma das barragens da mina Córrego do Feijão, em Brumadinho-MG. Cerca de 12 milhões de metros cúbicos de rejeitos úmidos de minério de ferro vazaram e percorreram o leito do ribeirão Ferro-Carvão. A onda de lama de rejeitos alcançou de imediato toda a localidade de Córrego do Feijão e posteriormente a cidade de Brumadinho, atingindo residências e áreas rurais, de criações de animais e plantações da população local.¹⁷

Ocorrências dessa natureza geram consequências muitas vezes irreversíveis tais como: morte de peixes, degradação da qualidade da água, poluição estética, consumo de água não potável, poluição bacteriana, diminuição do oxigênio dissolvido na água, eutrofização, deposição de sedimentos, contaminação por metais potencialmente tóxicos, diminuição da capacidade de autodepuração dos recursos hídricos, entre outros.¹⁸ Portanto, a necessidade de realizar estudos para avaliar a qualidade das águas é cada vez mais frequente. Atualmente, a quantidade de informações relacionadas às substâncias potencialmente tóxicas em águas e em populações da região do médio rio de Contas é insuficiente. Assim, o desenvolvimento de estratégias analíticas para atender a essas demandas se torna uma atividade de extrema importância.

Poucos são os estudos realizados em amostras ambientais do médio rio de Contas visando a determinação de espécies inorgânicas. Dentre eles, Santos et al. (2016) determinaram cádmio, cobre e níquel em sedimentos coletados no perímetro urbano do rio de Contas na cidade de Jequié-BA. As concentrações encontradas foram: 0,57 a 0,94 $\mu\text{g/g}$ para Cd, 35,2 a 47,4 $\mu\text{g/g}$ para Cu e 0,49 a 3,6 $\mu\text{g/g}$ para Ni. Os valores encontrados estão dentro do limite aceitável pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).¹⁹ Em outro estudo também na cidade de Jequié (2012), em uma área que abrange o perímetro urbano e parte da zona rural, foram avaliadas as influências do regime de chuva e do uso do solo na mobilidade de Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn no sedimento do rio. Os resultados

mostraram que as concentrações dos metais nas frações solúveis dos sedimentos estão diretamente associadas aos índices pluviométricos ocorridos na região. Dos elementos avaliados, Cd, Cu, Ni e Zn apresentaram maiores enriquecimentos no sedimento dentro do perímetro urbano.²⁰

Em outro estudo realizado por Santos et al. (2008), foi investigado a influência do reservatório do rio Gavião/Represa de Anagé, localizado na região de Vitória da Conquista, na mobilização de metais em ambientes aquáticos. O estudo demonstrou a influência do pH nas concentrações de Ca, Cd, Fe, Mg, Mn, Pb, Sr e Zn na interface coluna d'água/sedimento de fundo dos reservatórios, principalmente quando suas concentrações se aproximam dos limites de saturação.²¹

Campos et al. (2013) avaliaram o teor de U, Th e K em amostras de água e solo na cidade de Caetité-BA, onde há a exploração de urânio para suprimento de energia nuclear. Apenas um ponto de coleta de água teve maior concentração, no entanto, abaixo dos limites recomendados pela Organização Mundial de Saúde (OMS).²²

Paula et al. (2010) apresentaram estimativas das cargas naturais e antrópicas de N, P, Zn, Cu, Cd, Pb e Hg para a bacia inferior do Rio de Contas e verificaram que os aportes de nutrientes (N e P) oriundos dos usos da terra no baixo Rio de Contas já superam em muito os aportes naturais, despontando a agricultura e os esgotos domésticos como principal fonte de N e a agropecuária como principal fonte de P. Estes aportes já são responsáveis pelo processo de eutrofização evidenciado na bacia inferior. Para os metais, a disposição inadequada de resíduos sólidos urbanos aparece como fonte principal para Pb, Cd e Hg.²³

Santos et al. (2004) identificaram o processo de acumulação de espécies salinas durante a inundação em recursos hídricos da bacia do rio de Contas, próximo a cidade de Vitória da Conquista. Foram avaliados as espécies químicas Na, K, Ca, Mg, Cl⁻, CO₃²⁻ e SO₄²⁻.²⁴ Ainda em relação à salinização (2011), foram avaliados os teores de Na, K, Ca e Mg sob a influência do regime de chuva no processo de desalinização do reservatório Anagé. Os resultados indicaram que a circulação e a distribuição das espécies químicas nesse sistema aquático é relativamente bem definida. Foi observado ainda que as águas do reservatório apresentaram as maiores variações nos valores da razão de adsorção do sódio entre os dois períodos de coleta, demonstrando assim uma maior influência do regime de chuva na qualidade da água do reservatório.²⁵

Jesus et al. (2014) determinamos níveis de Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Pb em tecidos comestíveis e não comestíveis de duas espécies de peixes carnívoros (*Hoplias malabaricus* e *Serrasalmus brandtii*) coletadas ao longo do rio de Contas. O elemento Pb não foi quantificado nas amostras por estar presente em concentrações abaixo do LQ. Nas partes

comestíveis, os níveis de Cr estavam acima dos limites permitidos por agências brasileiras os níveis de Ni estavam altos em indivíduos de *S. Brandti*. Em partes não comestíveis (vísceras), além do Cr, a concentração de Cu foi maior que a permitida pelas leis brasileiras. Ambas as espécies de peixes provaram ser sensíveis à contaminação ambiental, demonstrando que os predadores aquáticos são eficientes bioindicadores da qualidade da água e biomagnificação.²⁶ Em outro estudo com peixes, Jesus et al. (2016) avaliaram a incidência de anormalidades nucleares (AN) em quatro espécies, sendo duas carnívoras (*Serrasalmus brandtii* e *Hoplias malabaricus*) e duas onívoras (*Oreochromis niloticus* e *Geophagus brasiliensis*), utilizados e comercializados como fontes alimentares pelas populações locais. Anormalidades nucleares (bulbos, lobos, binúcleos, micronúcleos, entalhes e vacúolos) foram observadas em todas as amostras, com alta ocorrência em *S. brandtii* e *H. malabaricus*. Espécimes nativos coletados perto de áreas urbanas apresentou maiores frequências de AN enquanto *O. Niloticus* parece ser mais tolerante à contaminação ambiental. Este estudo corrobora com análises anteriores de acumulação de metais traço em ambas as espécies, sugerindo associação de efeitos genotóxicos e biomagnificação. Os autores alertam a necessidade de implementar políticas efetivas para reduzir a contaminação do rio de Contas, uma vez que a poluição por xenobióticos são ameaças potenciais para a biodiversidade local e população humana.²⁷

Tecidos da espécie *Leptodactylus ocellatus* (*Anura Leptodactylidae*) foram estudados como bioindicador de poluição por Correia et al. (2014). O estudo foi baseado na determinação e correlação das concentrações de Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn nos sedimentos e tecidos (pele, músculos e vísceras) do sapo *Leptodactylus ocellatus* coletados na região do médio rio de Contas. Os maiores níveis dos metais foram encontrados nas vísceras deste animal e uma maior correlação da concentração destes metais com os encontrados nos sedimentos também foi observado. No entanto, na pele e nos músculos desses anfíbios não houve correlação com o sedimento onde foram coletados. Portanto, as vísceras da espécie *L. ocellatus* apresenta-se como um bom bioindicador de contaminação para os metais avaliados.²⁸

Na literatura não foram encontrados trabalhos com objetivos focados na determinação de elementos essenciais e potencialmente tóxicos nas águas que compõe a bacia hidrográfica do médio rio de Contas. Portanto, diante da necessidade de viabilizar um diagnóstico mais recente, este estudo teve como objetivo quantificar os elementos Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sr, V e Zn em águas da região do médio rio de Contas, a qual está passando por período de transição econômica, principalmente associado à implantação de atividades de mineração, necessitando de estudos que

proporcionem informações sobre a concentração de elementos com potencial de toxicidade elevado.

1.1 DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A bacia do rio de Contas pertence às bacias do Atlântico Leste e é composta por dez sub-bacias (Figura 1 e 2). Possui uma área total de 55.000 km² e é a maior bacia hidrográfica inteiramente contida no Estado da Bahia, com sua foz localizada na cidade de Itacaré.²³ Seus principais afluentes são os rios: Brumado, do Antônio, Gongogi, Jequezinho, Gavião, Sincorá, Jiboia e Jacaré. Está classificada dentro das Regiões de Planejamento e Gestão das Águas (Figura 1), abrangendo 76 municípios, com uma população estimada de mais de 1.200.000 pessoas.²⁹

Na região que compreende o médio rio de Contas (sub-bacia de transição) (Figura 3) predomina o bioma caatinga, com temperaturas elevadas e o clima típico de zonas semiáridas, apresentando chuvas escassas (médias anuais < 700 mm), quase que totalmente durante o verão. Devido à escassa quantidade de chuva, a maior parte dos tributários é efêmera ou intermitente.²¹ Nessa região está presente a Barragem de Pedra (Figuras 3 e 4), um importante reservatório que abastece a cidade de Jequié, sendo utilizado também para criação de peixes e irrigar plantações. A região que compreende a bacia do rio de Contas atualmente 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 magnésio, níquel, ferro, vanádio e urânio.

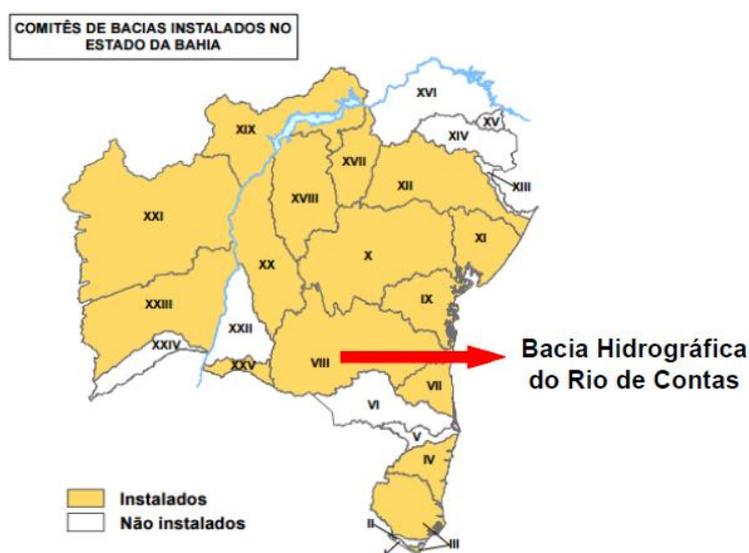


Figura 1. Regiões de Planejamento e Gestão de Águas da Bahia. VIII - Bacia Hidrográfica do Rio de Contas. Adaptado de INEMA²⁹



Figura 2. Delimitação das sub-bacias componentes da bacia hidrográfica do rio de Contas. Adaptado de Secron et al. (2012)³⁰

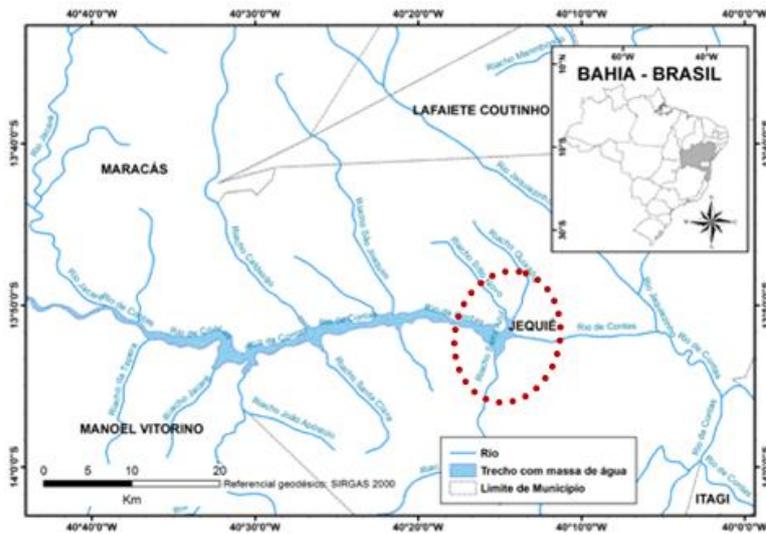


Figura 3. Mapa contendo a localização da sub-bacia de transição



Figura 4. Barragem de Pedra – Jequiê. Fonte: Chesf³¹

2. OBJETIVO GERAL

Avaliar as concentrações de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em águas coletadas em corpos d'água localizados na região do Médio Rio de Contas.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

i) Aplicar a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) para determinação de Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sr, V e Zn em amostras de águas da Bacia Hidrográfica do Rio de Contas;

ii) Avaliar os dados analíticos através da técnica multivariada de Análise de Componentes Principais (PCA);

iii) Avaliar possíveis impactos em relação ao teor de elementos essenciais e potencialmente tóxicos nas amostras de águas analisadas;

iv) Contribuir com estudos analíticos que ajudem a identificar a qualidade dos recursos hídricos da região do Médio Rio de Contas;

v) Contribuir com informações da área de química que estão associados ao atual crescimento industrial na região do Médio Rio de Contas;

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados neste trabalho foram com grau de pureza analítica e no preparo das soluções foi utilizada água ultrapura (resistividade de 18,2 MΩ cm) obtida de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). Todos os frascos e vidrarias utilizados na coleta foram descontaminados previamente usando soluções de HNO₃ 10% v/v por 24 horas e posteriormente enxaguados com água deionizada. Soluções diluídas de HNO₃ foram preparadas a partir de uma solução estoque 65% v/v (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil). Soluções padrão para construção das curvas analíticas foram preparadas diluindo soluções estoque de 1000 µg/mL (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) de Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sr, V e Zn preparadas em HNO₃ 5% v/v, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Concentrações dos padrões para construção das curvas analíticas.

Elementos	Concentração (mg/L)								
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
Co	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,75		
Al/Ba	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,75	5,0	
Cd/Cr/Cu/Fe/Mn/Ni/Pb/Sr/Zn	0	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,75	5,0
Ca/K/Mg/Na/P	0	1,00	2,0	4,0	8,0	10,0			

S-Solução

3.2 Coleta das amostras

Antes da realização das coletas foi feita uma pesquisa na região do médio Rio de Contas para identificar locais de coletas que pudessem ser mais representativos com relação às áreas com possível risco de contaminação. Após definição dos pontos, foram coletadas triplicatas das amostras de água em 16 pontos, no verão de 2017, utilizando recipientes de polietileno (200 mL), que foram previamente descontaminados, enxaguados com água ultrapura, tampado e aberto apenas no momento da coleta. As amostras foram acidificadas com ácido nítrico e transportadas em caixas isotérmicas para o laboratório, onde foram filtradas usando papel filtro quantitativo (0,45 µm, marca Quanty) e armazenadas em refrigerador a 4 °C até realizar a análise.³² Também foram realizadas in situ as medidas de pH e temperatura da água. A localização exata dos pontos onde foram feitas as coletas foi marcada com o auxílio de um sistema de posicionamento global (GPS, Garmin-Etrex 30x). O

mapa contendo a localização dos pontos está ilustrado na Figura 5 e informações geofísicas estão apresentadas na Tabela 2. A Figura 6 apresenta imagens registradas nos momentos da coleta.

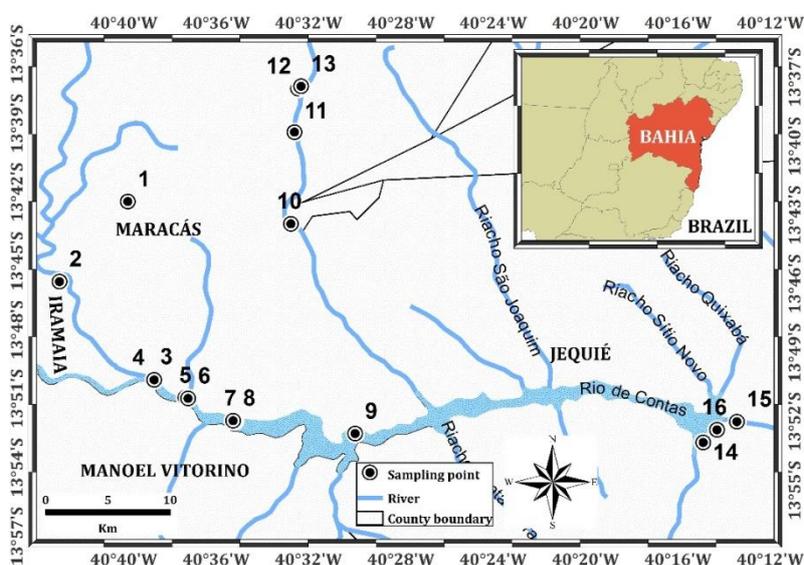


Figura 5. Mapa com a localização dos pontos de amostragem (P1 a P16)

Tabela 2. Informações geofísicas dos pontos de coleta.

Pontos	Coordenadas geográficas	Local de coleta	Condições atmosféricas
1	13°42'24,6"S 40°39'49,5"O	Lagoa 600 m ²	Nublado
2	13°45'37,3"S 40°42'46,9"O	Margem de Rio de Contas	Parcialmente nublado
3	13°50'08,7"S 40°38'39,4"O	Margem de Rio de Contas	Parcialmente nublado
4	13°50'10,8"S 40°38'41,0"O	Margem de Rio de Contas	Parcialmente nublado
5	13°50'57,1"S 40°37'19,7"O	Margem de Rio de Contas	Parcialmente nublado
6	13°50'59,0"S 40°37'12,8"O	Margem de Rio de Contas	Parcialmente nublado
7	13°51'57,9"S 40°35'12,2"O	Margem de Rio de Contas	Ensolarado
8	13°51'57,5"S 40°35'15,8"O	Margem de Rio de Contas	Ensolarado
9	13°52'31,1"S 40°29'58,7"O	Margem de Rio de Contas	Ensolarado
10	13°43'22,6"S 40°32'45,8"O	Margem de Rio de Contas	Ensolarado
11	13°39'22,8"S 40°32'36,2"O	Lagoa	Ensolarado
12	13°37'28,9"S 40°32'27,0"O	Margem de Rio de Contas	Ensolarado
13	13°37'22,9"S 40°32'19,0"O	Barragem de Caldeirão	Ensolarado
14	13°52'54,3"S 40°14'54,2"O	Após barragem de Pedra	Ensolarado
15	13°52'59,3"S 40°13'26,8"O	Meio do rio	Ensolarado
16	13°52'21,3"S 40°14'18,5"O	Meio da barragem de Pedra	Ensolarado

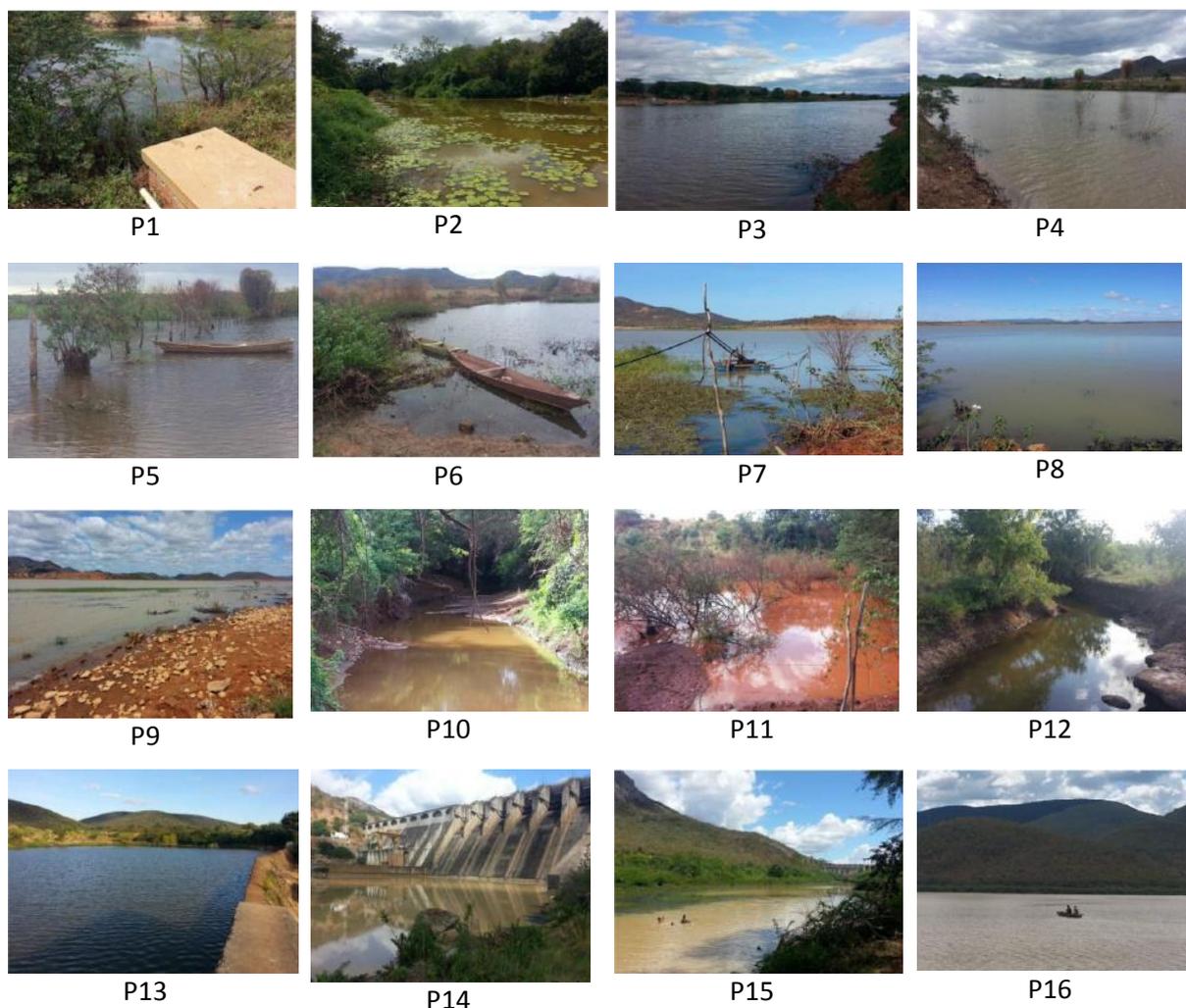


Figura 6. Imagens registradas dos pontos de amostragem durante a coleta - P1 a P16.

3.3 Instrumentação

A quantificação dos elementos Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sr, V e Zn foi feita em um espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES 4200 Agilent, Santa Clara, Califórnia, USA). Na Tabela 3 estão apresentadas as condições operacionais do equipamento.

Tabela 3. Parâmetros operacionais para a análise das amostras de água por MIP OES

Parâmetro	Condição
Replicatas	3
Rotação da bomba (rpm)	15
Tempo de análise (s)	3
Tempo de estabilização (s)	15
Frequência do microondas (MHz)	2450
Potência do microondas (W)	1000
Gás de plasma	N ₂
Configuração	Axial
Nebulizador	Meinhard
Câmara de nebulização	Duplo passo ciclônica
Fluxo de nebulização (L min ⁻¹)	0,40-0,95
Linhas analíticas de emissão (nm)	Al 396,152; Ba 455,403; Ca 393,366; Cd 228,802; Cr 425,433; Cu 324,754; Co 340,512; Fe 371,993; K 766,491; Mg 279,553; Mn 403,076; Na 588,995; Ni 361,939; P 213,618; Pb 368,346; Sr 421,552; V 309,311 e Zn 213,857

3.4 Ferramentas computacionais e tratamento dos dados

Para o geoprocessamento do mapa dos pontos de coleta foi utilizado o ArcGis 10.3 com referencial geodésico SIRGAS 2000. Para plotagem dos gráficos e desenvolvimento de cálculos estatísticos básicos foi utilizado o programa Microsoft Excel 2010. Os dados obtidos por Análise de Componentes Principais foram realizados utilizando o software Statsoft Statistica 10.0.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo do pH e da temperatura

O potencial hidrogeniônico, pH, indica acidez, alcalinidade ou neutralidade do meio. Dependendo do pH, os elementos químicos podem apresentar maior ou menor solubilidade, assim como aumentar ou diminuir a biodisponibilidade.³³ Na Tabela 4 estão apresentados os valores de pH obtidos nas amostras coletadas na Região do Médio Rio de Contas.

Tabela 4. Valores médios de temperatura e pH nas amostras de água

Ponto	Temperatura (°C)	pH	Ponto	Temperatura (°C)	pH
1	26	7,83	9	29	8,39
2	29	7,14	10	29	7,94
3	28	7,38	11	29	7,48
4	29	7,23	12	31	8,04
5	29	7,64	13	29	7,87
6	29	7,53	14	29	7,92
7	28	7,59	15	28	7,42
8	27	7,45	16	30	7,85

Os valores de pH apresentados na Tabela 4 estão compreendidos entre 7,14 a 8,39. Os valores estão dentro do permitido pela Resolução CONAMA N° 357/2005, que estabelece como padrão valores de pH entre 6,0 a 9,0.³⁴ Maiores valores de pH obtidos, tais como no ponto 9 (8,39) e ponto 12 (8,04), pode ser explicado pela presença de inúmeras conchas na água e no leito do rio, que tem na sua composição o carbonato de cálcio (CaCO_3) e que apresenta características alcalinas. O valor médio de pH obtido para os dezesseis pontos de coleta foi de 7,67.

Em relação à temperatura da água, uma média 28,7 °C foi encontrada para os pontos estudados. Os valores estão concordantes com as características do ponto de coleta, tais como altitude, longitude, vegetação, estação do ano, período do dia, sombreamento, profundidade e vazão do rio.

4.2 Características analíticas do método

Antes de fazer a determinação dos elementos nas amostras de água por MIP OES foi avaliada a linearidade do método através da construção de uma curva analítica (Tabela 1). A linearidade mede a variação da tendência para diferentes valores de referência na faixa de interesse. Um método que tem boa linearidade é capaz de produzir resultados

proporcionais à concentração do analito nas soluções. A partir da equação gerada é possível calcular a concentração do componente a ser determinado na amostra real em uma dada faixa de concentração.³⁵ A equação da regressão linear é obtida através do método dos mínimos quadrados e está apresentada na Equação 1.

$$Y = ax + b \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

Y = resposta medida (neste caso emissão de radiação);

x = concentração;

a = inclinação da curva analítica

b = interseção com o eixo y, quando x = 0.

A linearidade pode ser avaliada através do coeficiente de determinação (R^2). Um valor de R^2 próximo da unidade (1 ou -1) demonstra que o método possui uma boa linearidade dentro da faixa de concentração estudada. As equações da regressão linear a partir das curvas analíticas, preparada para cada elemento, o coeficiente de determinação R^2 bem como a faixa linear estão apresentadas na Tabela 5. Os coeficientes de correlação R^2 foram superiores a 0,9938, o que implica boa linearidade das curvas. Os valores de R^2 obtidos estão dentro das exigências mínimas estabelecidas pelo INMETRO.³⁵

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) também foram calculados. A estimativa do limite de detecção pode ser feita com base na relação de três vezes o desvio padrão (s) do valor do sinal analítico correspondente aos brancos dividido pelo coeficiente angular da curva (a), como mostra a Equação (2).

$$LD = \frac{3 \times s}{a} \quad \text{Equação (2)}$$

O limite de quantificação é calculado de forma semelhante ao LD, sendo dez vezes o desvio padrão (s) do branco dividido pela inclinação da curva (a), como mostra a Equação (3).³⁶ A Tabela 5 apresenta os respectivos LD e LQ para o método.

$$LQ = \frac{10 \times s}{a} \quad \text{Equação (3)}$$

O método utilizado para quantificação dos elementos por MIP OES seguiu as recomendações do fabricante do instrumento, mediante validação utilizando material de referência certificado para amostras ambientais.^{37,38}

Tabela 5. Parâmetros analíticos para o método utilizando MIP OES

Elemento	Equação	R ²	Faixa de concentração (mg/L)	Limites (mg/L)	
				LD	LQ
Al	Int. = 9819,6*Conc. - 9953,7	0,9999	LQ - 5,0	0,003	0,009
Ba	Int. = 123186*Conc. + 7640,8	0,9998	LQ - 5,0	0,001	0,004
Ca	Int. = 392021*Conc. - 210995	0,9984	LQ - 10,0	0,023	0,076
Cd	Int. = 11550*Conc. + 242,42	0,9999	LQ - 5,0	0,003	0,008
Co	Int. = 8851,5*Conc. - 598,92	0,9992	LQ - 3,75	0,009	0,029
Cr	Int. = 25950*Conc. - 1555,1	0,9988	LQ - 5,0	0,001	0,003
Cu	Int. = 74144*Conc. - 1668,1	0,9997	LQ - 5,0	0,002	0,005
Fe	Int. = 7096,7*Conc. - 347,46	0,9992	LQ - 5,0	0,007	0,024
K	Int. = 127349*Conc. - 1229,2	0,9988	LQ - 10,0	0,006	0,021
Mg	Int. = 30663*Conc. - 1293,7	0,9994	LQ - 10,0	0,003	0,011
Mn	Int. = 30663*Conc. - 1293,7	0,9994	LQ - 5,0	0,001	0,004
Na	Int. = 185921*Conc. - 98751	0,9981	LQ - 10,0	0,032	0,106
Ni	Int. = 5471,3*Conc. - 200,1	0,9994	LQ - 5,0	0,005	0,015
P	Int. = 96,054*Conc. + 101,29	0,9938	LQ - 10,0	0,522	1,740
Pb	Int. = 1444,1*Conc. - 53,336	0,9995	LQ - 5,0	0,001	0,004
Sr	Int. = 201388*Conc. + 3109,4	0,9998	LQ - 5,0	0,004	0,013
V	Int. = 16263*Conc. + 348,82	0,9999	LQ - 5,0	0,011	0,036
Zn	Int. = 6011,4*Conc. + 395,98	0,9996	LQ - 5,0	0,010	0,033

4.3 Análise das amostras de água

Após a realização das análises de calibração do instrumento, o método foi aplicado para determinação de Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sr, V e Zn nas amostras de água da região do Médio Rio de Contas usando o MIP OES. Os dados foram tratados usando planilhas eletrônicas no Excel e então os resultados foram tabulados como média ($n = 3$), desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV). Na Tabela 6 estão os resultados para os microelementos e na Tabela 7 para os macroelementos.

Tabela 6. Concentrações dos microelementos (mg/L) nas amostras de água.

Ponto	Al			Ba			Fe			Sr			Zn		
	Conc.	DP	CV(%)	Conc.	DP	CV(%)	Conc.	DP	CV(%)	Conc.	DP	CV(%)	Conc.	DP	CV(%)
1	<LQ	---	---	0,09	0,00	2,47	0,10	0,15	157,12	0,09	0,00	1,62	<LQ	---	---
2	<LQ	---	---	0,09	0,01	6,65	<LQ	---	---	0,14	0,00	3,10	<LQ	---	---
3	3,66	0,60	16,29	<LQ	---	---	0,55	0,32	58,00	0,01	0,00	18,01	<LQ	---	---
4	3,84	1,26	32,92	<LQ	---	---	0,49	0,44	88,24	0,01	0,00	16,44	<LQ	---	---
5	<LQ	---	---	<LQ	---	---	<LQ	---	---	0,10	0,00	3,96	<LQ	---	---
6	<LQ	---	---	<LQ	---	---	0,12	0,21	173,85	0,11	0,01	7,59	<LQ	---	---
7	2,33	0,93	39,92	0,02	0,01	28,43	0,29	0,12	39,93	0,08	0,00	5,59	<LQ	---	---
8	1,46	0,25	16,97	0,02	0,00	21,85	0,17	0,03	16,06	0,08	0,00	4,87	<LQ	---	---
9	10,18	0,59	5,76	0,04	0,00	11,46	0,97	0,45	46,18	0,09	0,00	5,23	<LQ	---	---
10	<LQ	---	---	0,79	0,26	32,75	<LQ	---	---	0,82	0,07	9,11	<LQ	---	---
11	58,25	3,39	5,83	0,08	0,02	29,95	7,92	0,90	11,30	0,10	0,00	3,06	<LQ	---	---
12	<LQ	---	---	0,70	0,01	1,38	<LQ	---	---	3,08	0,04	1,27	<LQ	---	---
13	<LQ	---	---	0,18	0,03	16,33	<LQ	---	---	0,35	0,01	3,51	<LQ	---	---
14	1,19	0,02	1,76	0,04	0,01	17,59	0,29	0,22	74,80	0,09	0,01	5,65	<LQ	---	---
15	14,04	1,86	13,26	0,06	0,01	23,33	2,13	0,26	12,00	0,09	0,01	15,86	<LQ	---	---
16	26,41	0,27	0,87	0,18	0,01	6,34	3,95	0,35	8,76	0,28	0,11	40,43	0,89	0,12	13,70

DP: Desvio Padrão (n=3); CV: Coeficiente de Variação; LQ (mg/L): Al = 0,009; Ba = 0,004; Fe = 0,024; Sr = 0,013 e Zn = 0,033.

Tabela 7. Concentrações dos macroelementos (mg/L) nas amostras de água.

Ponto	Mg			P			Ca			Na			K		
	Conc.	DP	CV(%)	Conc.	DP	CV(%)	Conc.	DP	CV(%)	Conc.	DP	CV(%)	Conc.	DP	CV(%)
1	13,44	0,01	0,11	9,74	1,08	8,63	390,96	1,11	0,28	472,79	1,84	0,39	21,06	0,02	0,08
2	39,42	0,05	0,13	6,18	2,10	33,98	707,74	3,89	0,55	607,20	1,14	0,19	21,83	0,01	0,04
3	3,98	0,02	0,60	9,59	0,04	0,44	242,39	1,62	0,67	210,17	0,44	0,21	12,63	0,01	0,07
4	3,31	0,01	0,23	11,01	1,53	13,92	217,32	1,54	0,71	188,65	0,23	0,12	11,74	0,02	0,13
5	13,42	0,03	0,20	13,44	1,77	13,14	442,79	1,64	0,37	340,56	0,48	0,14	18,15	0,04	0,23
6	13,11	0,05	0,41	14,78	0,55	3,69	321,37	0,16	0,05	329,37	1,04	0,31	16,20	0,06	0,38
7	9,67	0,00	0,03	16,21	0,95	5,83	158,35	0,31	0,19	279,59	0,26	0,09	11,93	0,02	0,15
8	11,20	0,01	0,08	17,83	0,24	1,35	287,12	1,38	0,48	305,17	0,19	0,06	12,64	0,01	0,04
9	10,16	0,02	0,15	17,82	1,16	6,51	307,96	1,57	0,51	297,59	0,25	0,08	12,45	0,00	0,02
10	173,25	0,14	0,08	17,85	0,48	2,68	1963,07	6,69	0,34	2452,21	1,49	0,06	33,34	0,04	0,13
11	19,56	0,20	1,01	18,92	0,07	0,36	511,65	1,02	0,20	283,37	1,71	0,60	22,44	0,12	0,56
12	446,44	0,78	0,18	21,14	1,06	4,99	2748,39	1,92	0,07	3891,08	6,33	0,16	25,41	0,04	0,15
13	47,75	0,11	0,22	21,18	0,32	1,51	751,50	1,81	0,24	771,02	1,50	0,19	16,55	0,03	0,16
14	7,79	0,05	0,67	22,32	0,36	1,60	284,44	0,66	0,23	235,78	0,61	0,26	10,59	0,02	0,23
15	11,78	0,03	0,24	22,56	0,51	2,26	361,50	0,90	0,25	316,40	0,72	0,23	12,70	0,02	0,16
16	31,47	0,27	0,87	23,34	0,63	2,70	366,14	1,47	0,40	488,53	0,45	0,09	17,90	0,00	0,02

DP: Desvio Padrão (n=3); CV: Coeficiente de Variação.

Os resultados das análises mostraram que os elementos que apresentaram as maiores concentrações foram Na, Ca, Mg, K e P. Já as concentrações dos elementos Al, Ba, Fe, Sr e Zn foram as menores. Para os elementos Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e V não foi possível determinar a concentração com precisão e, portanto, para estes elementos só é possível deduzir que as concentrações são menores do que os valores do limite de quantificação.

Para melhor interpretação desses dados, os resultados em grupos foram avaliados em gráficos de barras (Figuras 7-9). A análise univariada permite uma observação mais detalhada dos resultados uma vez que as variáveis são estudadas individualmente. Mais adiante neste estudo será feita uma análise multivariada para avaliar se existem pontos de amostragem que apresentam características semelhantes em relação ao conjunto de dados.

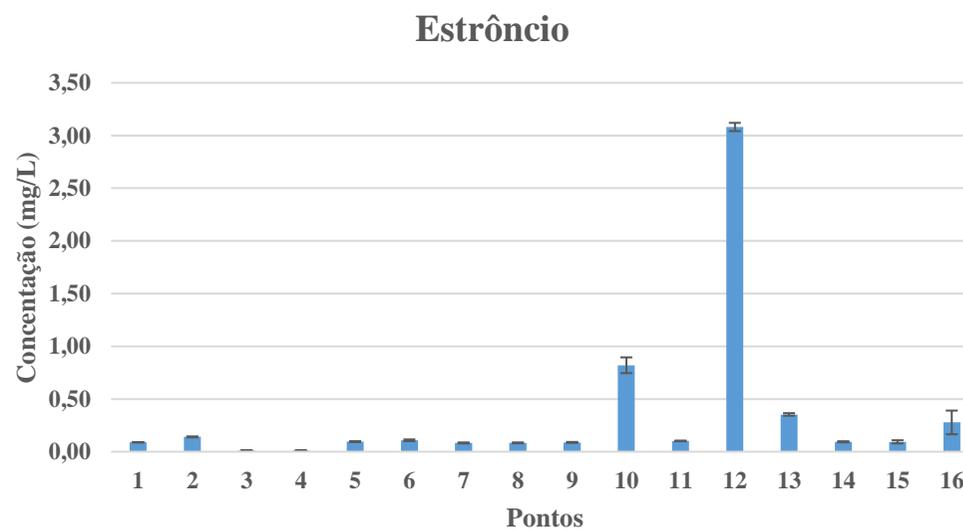
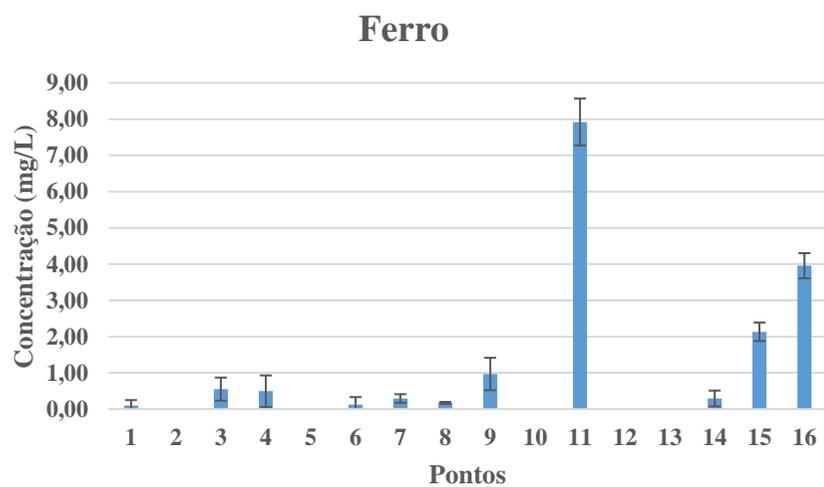
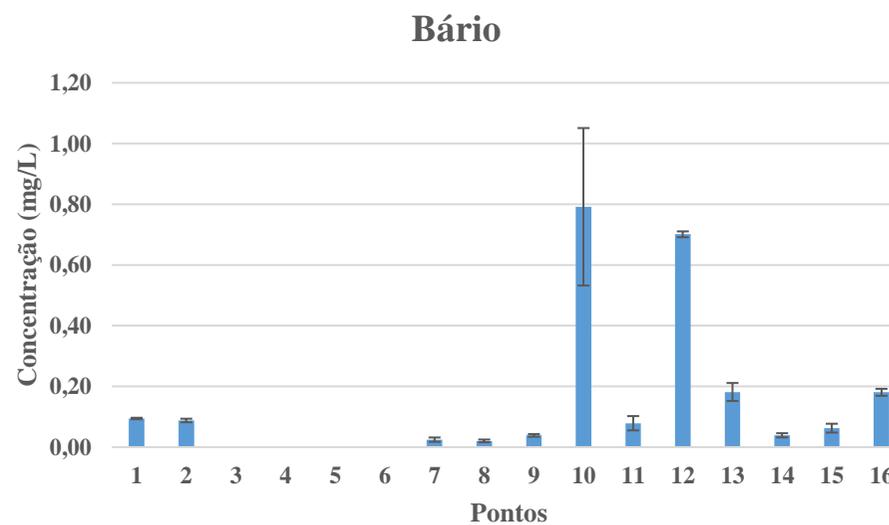
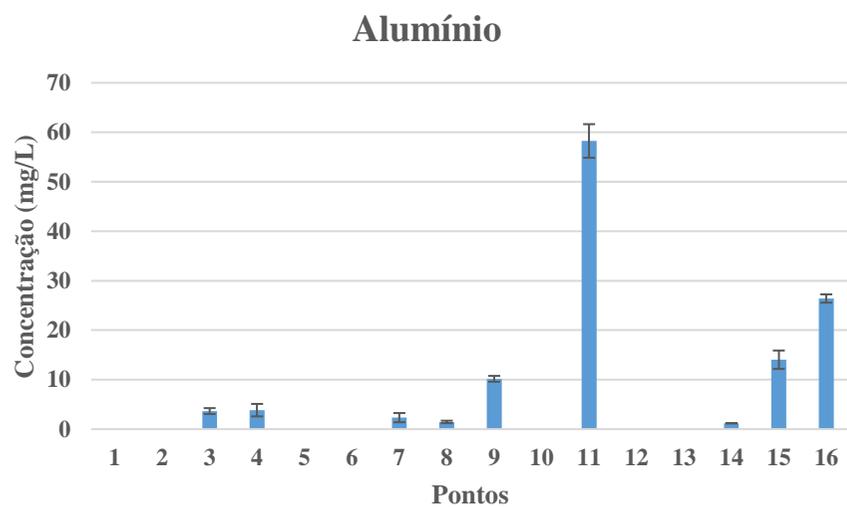


Figura 7. Concentração de Al, Ba, Fe e Sr nas amostras de água analisados por MIP OES (n=3)

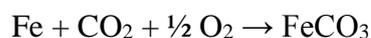
Analisando os dados para o elemento Al, é possível observar que em alguns pontos há concentrações elevadas para este metal, principalmente nos pontos P9, P11, P15 e P16 com concentrações de 10,18; 14,04; 26,41 e 58,25 mg/L, respectivamente. Segundo a Resolução CONAMA Nº 357/2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, estabelece como valor máximo de alumínio dissolvido como sendo 0,1 mg/L. Os valores encontrados na maioria dos pontos são muito superiores ao estabelecido.

O alumínio presente nas rochas e minerais é liberado nos corpos de água por meio do intemperismo, essa pode ser a provável causa dos teores elevado de alumínio. Outra provável fonte de alumínio são os efluentes domésticos. A água é o principal agente do intemperismo químico, pois absorve o CO₂ da atmosfera e adquire características ácidas. Quando entra em contato com a matéria orgânica presente no solo a água torna-se mais ácida ainda, o que favorece a dissolução do alumínio. O intemperismo químico atua através de reações de dissolução, hidrólise, hidratação e oxidação.³⁹

Para o elemento bário, a resolução CONAMA 357/2005 estabelece como teor máximo permitido de 0,7 mg/L de bário total. A resolução CONAMA 396/2008 estabelece como teor máximo permitido de 1,0 mg/L para água destinada para recreação. Portanto, de acordo com os resultados obtidos das análises todos os pontos apresentaram teores menores do que os limites permitidos, visto que as águas que apresentaram maiores concentrações não são destinadas a consumo humano. O Ba ocorre naturalmente em águas superficiais e sua concentração depende do teor lixiviado das rochas. A água potável contém concentrações menores do que 100 µg/L e o metal pode estar presente na água subterrânea. Os teores no solo variam de 15 a 3500 ppm (parte por milhão) em peso seco.⁴⁰

Para o elemento ferro, segundo a resolução CONAMA 357/2005, a concentração máxima estabelecida é de 0,3 mg/L de ferro dissolvido. Nos pontos P3, P4, P9, P11, P15 e P16 os teores encontrados estão acima do estabelecido. No ponto P11, onde a concentração foi de 7,92 mg/L, a coloração da água era muito vermelha, o que pode indicar alto teor de ferro na forma de óxidos. Esses óxidos podem ser oriundos de rochas e através do processo de lixiviação e intemperismo alcançam os corpos d'água. Além disso, existiam equipamentos de bombeamento de água com várias partes oxidadas em contato direto com a água, sendo isso possivelmente outra causa do teor elevado de ferro.

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



O carbonato ferroso é solúvel e frequentemente é encontrado em águas de poços contendo elevados níveis de concentração de ferro. Em águas superficiais, o teor de ferro aumenta nas estações chuvosas por causa do carreamento de solos e ocorrência de processos de erosão das margens.⁴¹

A concentração de estrôncio variou de 0,01 a 3,08 mg/L. A resolução CONANA 357/2005 não estabelece o teor de estrôncio para água doce. O Sr está presente em águas naturais em quantidades variáveis. Em água do mar é o elemento-traço mais abundante, alcançando valores de 8 mg/L.⁴² Estudos que determinaram teores de estrôncio mostraram que nos rios da Amazônia a concentração de Sr no material em suspensão varia de 40 a 176 mg/L, e em solução situa-se entre 4,3 e 39 µg/L. Concentrações de Sr extremamente elevadas, entre 15,44 e 67,7 mg/L, foram encontradas em águas subsuperficiais da zona costeira na região Bragantina-PA.⁴³ Tomando esses trabalhos como referência, os valores de concentração de Sr determinados neste estudo estão bem inferiores.

Os pontos P10, P11 e P12 apresentaram teores muito elevados de alguns metais em relação aos demais pontos. Isso pode ser explicado devido ao fato de que esses pontos são trechos intermitentes do efluente, onde o nível de água estava muito baixo e por conta disso ocorre a concentração dos elementos. O ponto P11 merece destaque, pois apresentava coloração bastante vermelha e a concentração de alumínio e ferro foram elevadas em comparação aos demais pontos. Nesse tipo de corpo d'água, as espécies químicas acabam se concentrando devido à pouca movimentação das águas. Isso dificulta a dispersão das espécies e, principalmente no período seco, esse processo é mais comum, pois devido a altas temperaturas ambientais ocorre maior evaporação da água confinada.⁴⁴

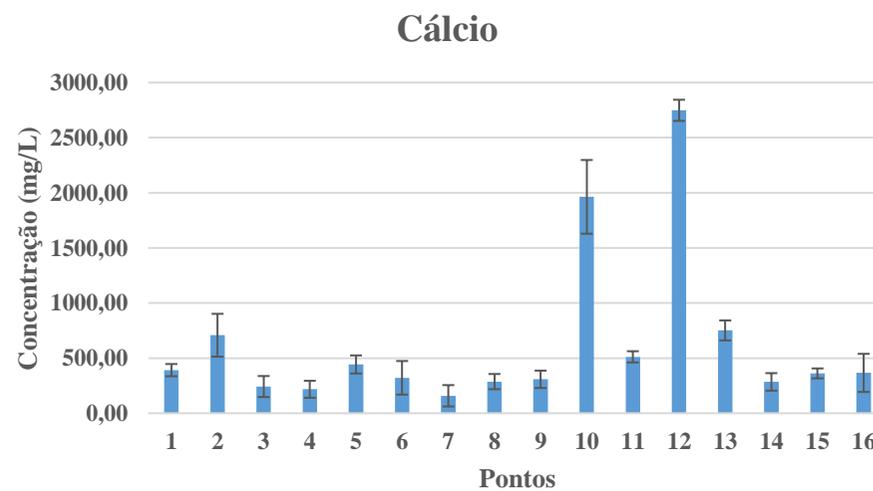
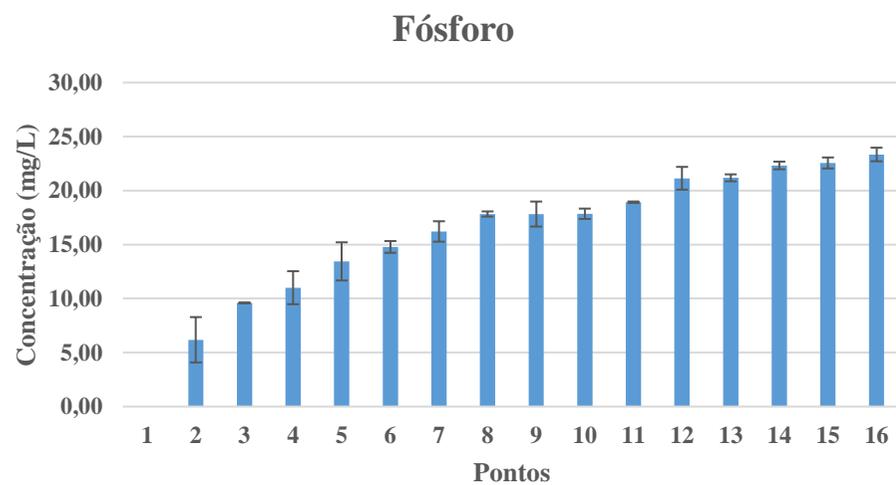
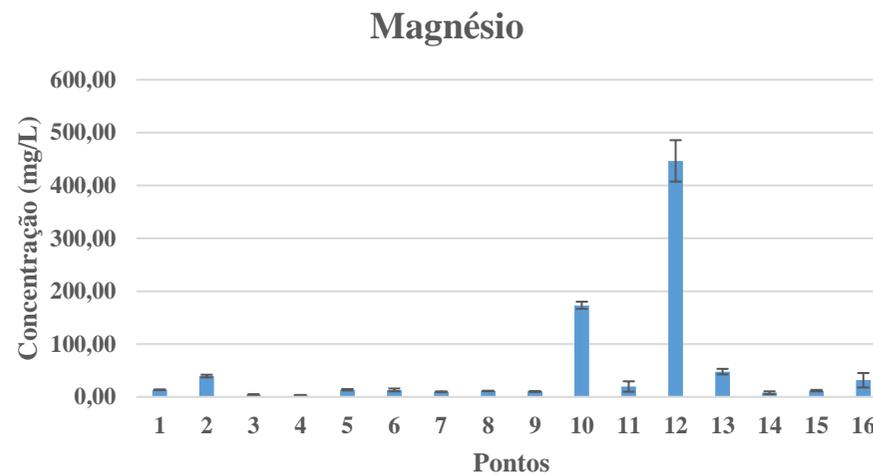
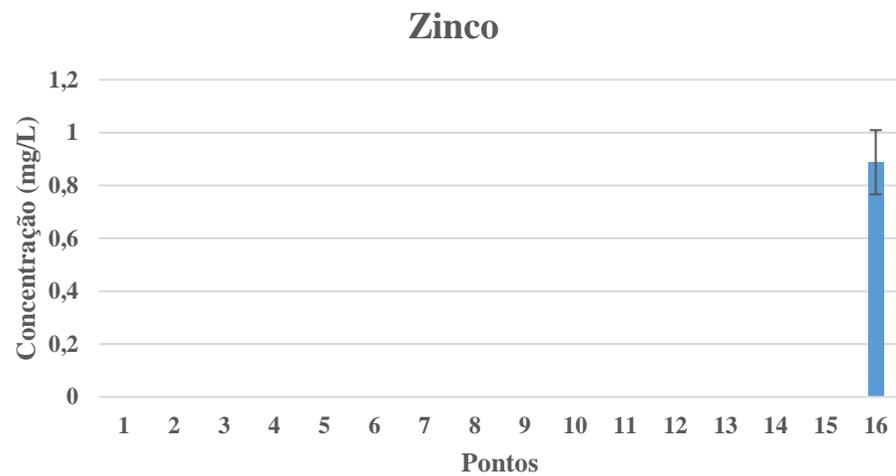


Figura 8. Concentração de Zn, Mg, P e Ca nas amostras de água analisados por MIP OES (n=3)

Para o elemento zinco, o valor estabelecido na resolução CONAMA 357/2005 é de 0,18 mg/L para zinco total. Nos pontos avaliados só foi possível determinar a concentração apenas do ponto P16, onde a concentração foi de 0,89 mg/L, valor superior ao permitido. Para os demais pontos, os valores de concentração estavam abaixo do LQ da técnica (0,033 mg/L).

A concentração de zinco em água superficial geralmente é menor que 10 µg/L, enquanto que na água do mar está entre 0,002 e 0,1 µg/L e na água subterrânea de 10 a 40 µg/L. Em água de torneira o teor de zinco pode ser maior devido a dissolução do metal em tubulações. Segundo a Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde, a concentração de zinco permitida em água potável é 5,0 mg/L, seguindo o Padrão organoléptico de potabilidade.⁴⁵

Para o fósforo o valor de concentração máxima estabelecido é de 0,02 mg/L e os valores encontrados ficaram entre 6,18 e 23,34 mg/L, portanto, em todos os pontos a concentração de fósforo estava acima do permitido.

A legislação brasileira não considera o P como um poluente, mas vários estudos demonstram este potencial. O P pode ser encontrado nas formas orgânicas e inorgânicas, sendo que a orgânica aumenta com o aumento da matéria orgânica e com a diminuição do pH, sendo que na faixa entre 4 e 8 predomina a forma H_2PO_4^- , principal forma de absorção das plantas. O P pode ainda ser encontrado nas seguintes formas: i) P fixado: está fortemente adsorvido ao solo, geralmente ligado ao Ca, Fe e Al dos minerais de argila; ii) P disponível: está fracamente adsorvido ou presente na solução do solo; iii) P solúvel: disponível às plantas e está nas formas H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} ; iv) P orgânico: ligado aos compostos orgânicos, como fosfolipídios, ácidos nucleicos, etc.⁴⁶

Pode-se inferir que uma considerável parcela do elemento fósforo é atribuída ao lançamento de detergentes nas águas, visto que a grande maioria das comunidades e indústrias próximas à região do Médio Rio de Contas não tem sistema de esgotamento sanitário, tornando-se, portanto, em uma importante fonte de fósforo nos ambientes aquáticos.

O fósforo é assimilado pelo fitoplâncton, bactérias, e plantas bênticas, e é remineralizado por atividades heterotróficas dos animais e micro-organismos.⁴⁷ Nas águas, o excesso de fósforo tende a aumentar a produtividade biológica, podendo desencadear a eutrofização, que consiste no enriquecimento das águas por nutrientes (geralmente fósforo e azoto) que proporcionam um rápido crescimento do fitoplâncton, provocando um aumento da turbidez da água, e, conseqüentemente, as algas que se encontram a uma maior

profundidade deixam de receber luz, impossibilitando de realizar a fotossíntese, por conseguinte acabam morrendo e entram em decomposição.^{48,49}

Para o magnésio a concentração máxima estabelecida pelo Ministério da Saúde do Brasil é de 500 mg/L.³² Os valores encontrados variaram de 3,31 a 446,44 mg/L, portanto não foram superiores ao estabelecido. Apenas os pontos P10 e P12 apresentaram concentrações maiores, 173,25 e 446,44 mg/L, respectivamente.

A concentração do elemento cálcio variou de 158,35 a 2.748,39 mg/L, sendo que a concentração estabelecida é de 500 mg/L. Portanto, essas amostras não são apropriadas para o consumo humano. As maiores concentrações foram encontradas nos pontos P2, P10, P11, P12 e P13 foram 707,74; 1963,07; 511,65; 2748,39 e 751,50 mg/L, respectivamente.

Não há restrições imediatas quanto à concentração de Ca e Mg, uma vez que estes apresentam, inclusive, propriedades benéficas para a saúde humana. Nas águas subterrâneas as principais fontes de Ca são a calcita (carbonato de cálcio) e dolomita (carbonato de cálcio e magnésio). Para o Mg, além da dolomita destacam-se a biotita, piroxênios e anfibólios, os quais são mais estáveis ao intemperismo químico.⁵⁰

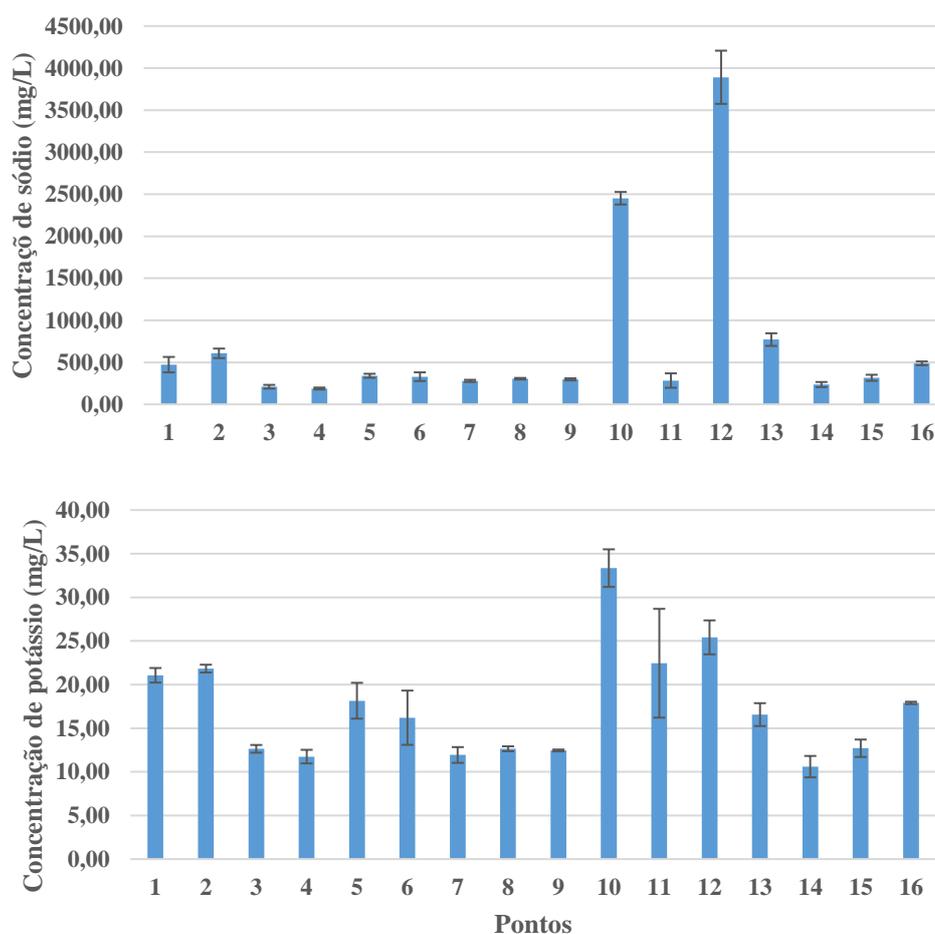


Figura 9. Concentração de Na e K nas amostras de água analisados por MIP OES (n=3)

Os teores de potássio variaram de 10,59 a 33,34 mg/L. Para este elemento não foram encontrados limites em águas citados em literatura. Este resultado está concordante com os valores obtidos por Soares et al.⁵¹ em amostras coletadas na mesma região, porém em um período anterior.

O potássio é um elemento que está presente naturalmente na estrutura de muitos minerais, como as micas e os feldspatos potássicos, e nos solos associado às argilas. O K está presente em águas normalmente entre 0,5 e 1,0 mg/L. A dissolução em meio ácido ou mediada por reação de complexação envolvendo matéria orgânica, de micas como a muscovita $[KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2]$, de feldspatos potássicos $(KAlSi_3O_8)$ e a biotita correspondem às principais vias de introdução indireta do elemento nos aquíferos.⁵² O uso de fertilizantes agrícolas e de sais minerais como suplementos alimentares para animais de campo pode contribuir para o aumento desse elemento em corpos d'água. Adicionalmente, o despejo de esgotos em áreas urbanas pode contribuir para esse desequilíbrio.⁵³

Para o elemento sódio, as concentrações variaram de 188,65 e 3891,08 mg/L. A presença de sódio em amostras de água é muito comum visto que o sódio é um metal muito abundante. No entanto, alguns pontos foram característicos pela concentração muito elevada deste elemento. A explicação pode estar associada ao fato de que animais fazem uso regular destas águas, pois a saliva e a urina bovina podem aumentar a concentração de sódio em corpos d'água de pouco volume sem fluxo contínuo. Foi percebida a presença de equinos e bovinos próximos ao ponto de coleta.

É possível perceber nos gráficos de concentração das Figuras 8 e 9 que os elementos Na, K, Ca e Mg estiveram presentes em quantidades bem elevadas nos pontos P10 e P12, justamente os pontos que apresentaram pouco volume de água e sem fluxo contínuo. Estes são os elementos de maior abundância nas águas superficiais e encontram-se associados principalmente com HCO_3^- e Cl^- e, em menor quantidade, com SO_4^{2-} , CO_3^{2-} e NO_3^- , formando sais altamente solúveis. Estudos que avaliaram a dinâmica do processo de salinização em reservatórios hídricos localizados no semiárido brasileiro indicaram que os elementos Na, K, Ca e Mg constituem importantes parâmetros indicativos do processo de concentrações por evaporação (salinização) das espécies químicas dissolvidas nas águas dos reservatórios superficiais.⁵¹

4.4 Avaliação multivariada utilizando Análise de Componentes Principais

O tratamento dos resultados obtidos após a determinação dos elementos que apresentaram concentração acima do LQ da técnica (Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Na, P e Sr) nas amostras de água (Tabelas 6 e 7) foi realizado empregando Análise por Componentes Principais.⁵⁴ Este método é um recurso que consiste em reescrever as coordenadas das amostras em outro sistema de eixo mais conveniente para a análise dos dados. Através de suas combinações lineares as variáveis originais geram n-componentes principais, cuja característica principal é que são obtidos em ordem decrescente de máxima variância, ou seja, a primeira componente principal possui informação estatística mais representativa do que a segunda componente, que por sua vez é mais representativa que a terceira, e assim sucessivamente. Esta ferramenta permite a redução da dimensionalidade dos pontos representativos das amostras, pois, embora a informação estatística presente nas n-variáveis originais seja a mesma dos n-componentes principais, é comum obter nas duas ou três primeiras PCs mais de 90% da informação de variância.⁵⁵

A primeira etapa constituiu na montagem de uma matriz de dados (16 amostras \times 9 variáveis) com as informações dos pontos de amostragem dispostas em linhas e as informações relacionadas às concentrações (os parâmetros) dispostas em colunas. Para os elementos que apresentaram concentrações abaixo do LQ da técnica (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e V), estes não foram incluídos no tratamento utilizando PCA por que não se tem os valores reais de concentração, mas ainda assim informações significativas foram obtidas através da avaliação dos demais elementos.

O número de PCs que podem ser obtidas foi igual ao número de parâmetros disponíveis (9 neste caso), correspondente aos elementos considerados. Como já mencionado, a maior contribuição da variância 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, pois perderia muitas informações consistentes. Diferentes critérios podem ser utilizados para escolher o número de PCs necessárias para descrição do comportamento dos dados, entre elas a magnitude do autovalor, a percentagem de variância explicada e a inflexão do gráfico screen-plot.⁵⁶

Neste estudo, o critério da inflexão do gráfico do screen-plot foi utilizado 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 10 não é tão nítida a inflexão, no entanto é possível

observar que as três primeiras PCs explicam 94,85 % da variação dos dados e praticamente as quatro primeiras PCs explicam toda variância (99,30%).

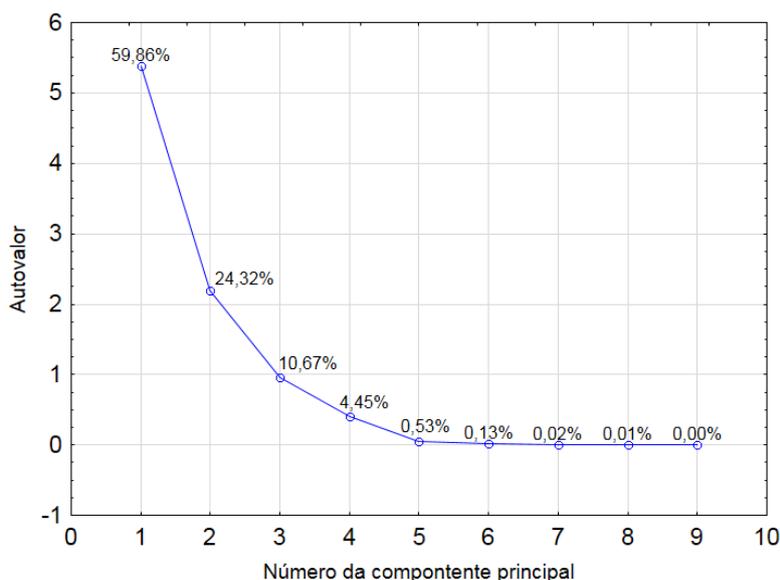


Figura 10. Screen-plot obtido para a avaliação por PCA

Na Tabela 8 estão apresentados os valores associados às correlações entre os parâmetros e as quatro primeiras PCs. Considerou-se como de contribuição significativa a variável com valor de correlação acima de 0,7, apresentado em negrito na Tabela 8.

Tabela 8. Valores para as correlações entre componentes principais e parâmetros

	PC1	PC2	PC3	PC4
Al	0,183	-0,961	-0,157	0,124
Ba	-0,950	-0,074	-0,071	-0,251
Ca	-0,994	-0,012	-0,051	0,011
Fe	0,182	-0,965	-0,148	0,109
K	-0,748	-0,186	-0,558	-0,280
Mg	-0,968	-0,003	0,099	0,228
Na	-0,997	0,027	0,023	0,052
P	-0,262	-0,540	0,743	-0,291
Sr	-0,933	-0,014	0,179	0,303

Na Tabela 8 nota-se que os parâmetros que mais contribuem na variância total (Ba, Ca, K, Mg, Na e Sr) apresentaram valores significantes na PC1 ($> |0,70|$) representando 59,86 % da variância dos dados. A segunda componente principal (PC2) é responsável por 24,32 % da variância dos dados, sendo Al e Fe os parâmetros que apresentaram maior valor

na PC. A terceira componente principal (PC3) é responsável por 10,67 % da variância dos dados, explicando apenas o parâmetro P. A PC4 é responsável por 4,45 % da variância dos dados e já não representa nenhum parâmetro, visto que todos eles já foram explicados nas três primeiras PCs.

A interpretação dos resultados de uma PCA é usualmente realizada pela visualização de gráficos de loadings e escores. O gráfico da componente principal 1 versus a componente principal 2 fornece uma janela privilegiada (estatisticamente) para observação dos pontos no espaço n-dimensional. Na Figura 11(a) é possível observar os parâmetros originais escolhidos (PC1 \times PC2), os quais apresentam maior peso (loadings). Este gráfico permite avaliar a importância de cada parâmetro na separação de grupos. A correlação entre os parâmetros é descrita pelo cosseno do ângulo entre os vetores loadings, sendo que quanto menor for o ângulo entre os vetores, maior será a correlação entre os parâmetros. Os parâmetros que apresentam ângulo entre os seus vetores próximos a 180° significa que não estão correlacionados.⁵⁷ A Figura 1(b) apresenta o gráfico de escore com as PCs mais significativas (PC1 \times PC2) para os valores de concentrações dos componentes inorgânicos em água, apresentados nas Tabelas 6 e 7.

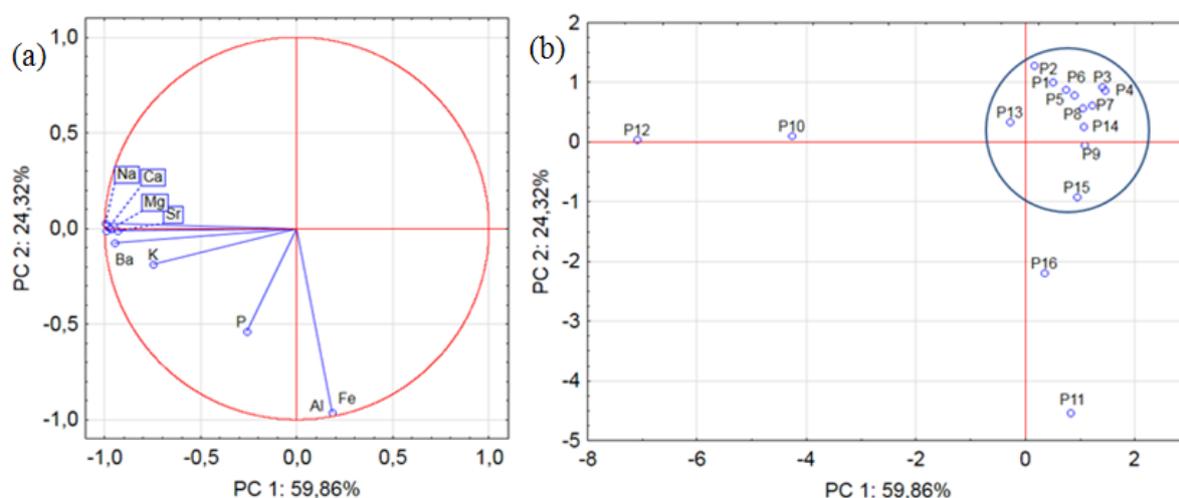


Figura 11. PC1 \times PC2 para os resultados das amostras de água. (a) Gráfico de loadings e (b) Gráfico de scores

A Figura 11(a) mostra que a modelagem das variáveis Al e Fe estão altamente correlacionadas e elas são responsáveis pela similaridade dos pontos P11 e P16, enquanto que a variável P é pouco significativa para todos os pontos. A modelagem das variáveis K, Ba, Ca, Na, Mg e Sr são também altamente correlacionadas e são responsáveis por aproximar os demais pontos, contribuindo positivamente para os pontos P10 e P12 e negativamente para os pontos P01 a P09 e P13 a P15. A Figura 11(b) mostra uma tendência

em formar um agrupamento constituído pela maioria das amostras P01 a P09 e P13 a P15. Como esse agrupamento de amostras está em oposição a maioria dos vetores dos elementos, a similaridade dessas amostras se justifica pela baixa concentração desses elementos. As amostras P10 e P12 estão mais próximas devido as concentrações mais elevadas dos elementos K, Ba Ca, Na, Mg e Sr. Assim como as amostras P11 e P16 estão mais próximas devido as elevadas concentrações de Al e Fe. Os pontos P10, P11 e P12 estão mais deslocados com relação aos demais devido à significativa diferença de concentração de alguns elementos como já mencionado. Esses valores de concentrações estão elevados possivelmente porque no período de coleta das amostras, nesses pontos, haviam pouco fluxo de água devido aos longos períodos sem chuvas que causam a evaporação da água e isso faz aumentar a concentração dos elementos.

5. CONCLUSÃO

Foi possível quantificar dos elementos Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Sr, e Zn em um Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas através de determinação direta. Não foi possível quantificar os elementos Cd, Co, Cr, Cu Ni, V Mn Pb porque suas concentrações estavam abaixo do limite de quantificação da técnica. As concentrações encontradas dos elementos potencialmente tóxicos não estavam acima dos teores estabelecidos por órgãos como o CONAMA. A Análise de Componentes Principais mostrou que algumas amostras possuem composição similar. Os resultados desse trabalho servirão como fonte informação sobre a composição de águas que compõem a Bacia Hidrográfica do Médio Rio de Contas.

6. PERSPECTIVAS

Foram coletadas amostras de água e sedimento em outro período na área de estudo. As amostras estão armazenadas e num outro momento essas análises serão realizadas. Os elementos para os quais não foi possível quantificar, podem ser usados estratégias de pre-concentração como Extração Líquido-Líquido, Extração em Fase Sólida, Extração em Ponto Nuvem e Microextração Líquido-Líquido Dispersiva bem como o uso de técnicas mais sensíveis com G FAAS e ICP MS que permitem quantificar elementos em baixíssimas concentrações.

7. Referências

- ¹ Teodoro, V. L. I.; Teixeira, D.; Costa, D. J. L.; Fuller, B. B.; **O conceito de bacia hidrográfica e a importância da caracterização morfométrica para o entendimento da dinâmica ambiental local.** *Revista Uniara.* **2007**, 20.
- ² Baird, C.; Cann, M.; *Química Ambiental*, 4^a ed. Bookman, Porto Alegre, 2011.
- ³ Schwanz, M.; Ferreira, J. J.; Fröhlich, P.; Zuanazzi, J. A. S.; Henriques, A. T.; **Analysis of heavy metals in samples of *Peumus boldus* Mol. (Monimiaceae).** *Rev. Bras. Farmacogn. Braz J. Pharmacogn.* **2008** 18, 1.
- ⁴ Moreira, F. R.; Moreira, J. C.; **Lead kinetics in human body and its significance to health** *Ciência & Saúde Coletiva.* 2004, 9, 1.
- ⁵ Pais, A. R.; Dina, L. N.; Alves, E. R.; Rezende, H. C. De; Silva, L. A. da; Alves, V. A.; **determinação de cádmio em bijuterias oriundas da china.** *Quim. Nova.* **2018.** 41, 10.
- ⁶ Bosch A. C.; O’neill, B.; Sigge, G. O.; Kerwath, S. E.; Hoffman, L. C.; **Heavy metals in marine fish meat and consumer health: a review.** *J.Sci.Food Agric.* **2016**, 96.
- ⁷ Toledo, T. V.; Bellato, C. R.; Pessoa, K. D.; Fontes, M. P. F.; **Remoção de cromo (vi) de soluções aquosas utilizando o composto magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico.** *Quim. Nova.* **2013**, 36, 3.
- ⁸ Gomes, M. R.; Rogero, M. M.; Tirapegui, J.; **Considerations about chromium, insulin and physical exercise.** *Rev Bras Med Esporte.* **2005**, 11, 5.
- ⁹ Dantas, S. T.; Saron, E. S.; Dantas, F. B. H.; Yamashita, D. M.; Kiyataka, P. H. M.; **Determining aluminum dissolution when cooking food in aluminium cans.** *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **2007**, 27, 2.
- ¹⁰ Fraige, K.; Crespilho, F. N.; Rezende, M. O. O.; **Determinação de zinco em solo utilizando colorimetria.** *Quim. Nova.* **2007**, 30, 3.
- ¹¹ Stoffaneller, R.; Morse, N. L.; **A review of dietary selenium intake and selenium status in europe and the middle east.** *Nutrients.* **2015**, 7.
- ¹² Kieliszek, M.; Błazejak, S.; **Review Current Knowledge on the Importance of Selenium in Food for Living Organisms: A Review.** *Molecules.* **2016**, 21, 609.
- ¹³ Badmaev, V.; Prakash, S.; Majeed, M.; **Vanadium: a review of its potential role in the fight against diabetes.** *The Journal Of Alternative And Complementary Medicine.* **1999**, 5, 3.
- ¹⁴ <http://www.bahianoticias.com.br/municipios/noticia/3727-mineradora-esclarece-vazamento-de-barragem-que-matou-animais-e-plantas-em-maracas.html>. Acessada em Janeiro de 2019.
- ¹⁵ Andrade, M. F. de; Moraes, L. R. S.; **Lead contamination in santo amaro defies decades of research and delayed reaction on the part of the public authorities.** *Ambiente & Sociedade.* **2013**, XVI, 2.

-
- ¹⁶ Torres, J. P. M.; Souza, J.; Padilha, J.; Oliveira, G.; Paiva, T.; **Relatório Final Contaminação Por Metais Pesados Na Água Utilizada Por Agricultores Familiares Na Região Do Rio Doce** - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.
- ¹⁷ Romão, A.; Froes, C.; Barcellos, C.; Silva, D. X.; Saldanha, R.; Gracie, R.; Pascoal, V.; **Avaliação dos impactos sobre a saúde do desastre da mineração da Vale (Brumadinho, MG)** Instituto de Comunicação e Informação Científica e Tecnológica em saúde Fundação Oswaldo Cruz, 2019.
- ¹⁸ Londe, L. De R.; Coutinho, M. P.; Gregório, L. T. Di; Santos, L. B. L.; Soriano, E.; **DESASTRES RELACIONADOS À ÁGUA NO BRASIL: PERSPECTIVAS E RECOMENDAÇÕES.** *Ambiente & Sociedade.* **2014**, Xvii, 4.
- ¹⁹ Santos, L. dos; Santos, Q. O. Dos; Moreno, I.; Novaes, C. G., Santos, M. J. S. Dos; Bezerra, M. A.; *J. Multivariate Optimization of a Simultaneous Cloud Point Extraction Procedure of Cd, Cu and Ni from Sediments Samples and Determination by ICP OES Braz. Chem. Soc.* **2016**, 27, 4.
- ²⁰ Santos, J. S. dos; Santos, M. J. S. dos; Santos, M. L. P. dos; **Influence of the Rainfall Regime on the Mobility of Zn, Cd, Ni, Cu, Mn and Fe in the Surface Sediments of the Contas River Located in the Brazilian Semi-Arid Region.** *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, 23, 4.
- ²¹ Santos, J. S. dos; Santos, M. L. P. dos; Oliveira, E. De; **estudo da mobilização de metais e elementos traços em ambientes aquáticos do semiárido brasileiro aplicando análises de componentes principais.** *Quim. Nova.* **2008**, 31, 5.
- ²² Campos, S. S.; Veiga, A. J.P.; Gennari, R. F.; Souza, S. O.; **application of the geographic information systems (gis) in the spatialization of u, th and k concentrations on the proximity of brazilian uranium mines.** International Nuclear Atlantic Conference – Inac, Recife, Pe, Brazil, 2013.
- ²³ Paula, F. C. F. de; Lacerda, L. D. de; Marins, R. V.; Aguiar, J. E.; Ovalle, A. R. C.; Filho, C. A. T. F.; **emissões naturais e antrópicas de metais e nutrientes para a bacia inferior do rio de contas, bahia.** *Quim. Nova,* **2010**, 33, 1.
- ²⁴ Santos, J. S. dos; Oliveira, E. De; Bruns, R. E.; Gennari, R. F.; **Evaluation of the salt accumulation process during inundation in water resource of Contas river basin (Bahia–Brazil) applying principal component analysis.** *WaterResearch.* **2004**, 38.
- ²⁵ Santos, J. S. dos; Santos, M. L. P. dos; Alexandrino, D. M.; *J. Comparative Study of the Salinization Process in Surface Water Reservoirs Located in Two Distinct Regions in Southwestern Bahia, Brazil.* *Braz. Chem. Soc.* **2011**, 22, 8.
- ²⁶ Jesus, I. S. de; Medeiros, R. L. Da S.; Cestari, M. M.; Bezerra, M. de A.; Affonso, P. R. A. de M.; **Analysis of Metal Contamination and Bioindicator Potential of Predatory Fish Species Along Contas River Basin in Northeastern Brazil.** *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology.* **2014**, 92, 5.

-
- ²⁷ Jesus, I. S. de; Cestari, M. M.; Bezerra, M. de A.; Affonso, P. R. A. de M.; **Genotoxicity Effects in Freshwater Fish from a Brazilian Impacted River.** *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology.* **2016**, 96, 4.
- ²⁸ Correia, L. O.; Júnior, S. S.; C. P. L.S.; Bezerra, M. A.; **Evaluation of the use of *Leptodactylus ocellatus* (Anura: Leptodactylidae) frog tissues as bioindicator of metal contamination in Contas River, Northeastern Brazil.** *Anais da Academia Brasileira de Ciências.* 2014, 86, 4.
- ²⁹<http://www.inema.ba.gov.br/gestao-2/comites-de-bacias/comites/cbh-contas/?s=rio+de+contas#> Acessado em setembro de 2018.
- ³⁰ Secron, M. B.; Azevedo, J. P. S. De; Miguez, M. G.; Rosman, P. C. C.; Savas, T. K.; **Estudo hídrico integrado aplicado à avaliação ambiental preliminar no processo de seleção de áreas para a implantação de empreendimento pontual: estudo de caso da sub-bacia do baixo contas-ba,** XXXIII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2012, Salvador.
- ³¹ <https://www.chesf.gov.br/sistemachesf/pages/sistemageracao/pedra.aspx#> Acessado em Janeiro de 2019.
- ³² FUNASA, **Manual prático de análise de água, Brasília,** 2013, pp. 150.
- ³³ Skoog, D. A.; West, D. M. Holler, F. J. *Fundamentals of Analytical Chemistry.* 9th Edition, 2014.
- ³⁴ 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.
- ³⁵ INMETRO DOQ-CGCRE-008: **Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos,** 2003.
- ³⁶ Novaes, C. G.; Romão, I. L. da S.; Santos, B. G.; Ribeiro J. P.; Bezerra, M. A.; Da Silva, E. G. P.; **Screening of *Passiflora L.* mineral content using principal component analysis and Kohonen self-organizing maps.** *Food Chemistry* 2017, 233.
- ³⁷ Drvodelic, N.; **Elemental analysis of river sediment using the Agilent 4200 MP-AES Application note. Environmental: Soils, sludges & sediments.** *Agilent Technologies, Melbourne,* 2015.
- ³⁸ Hettipathirana. T.; **Determination of metals in industrial wastewaters by microwave plasma atomic emission spectrometry Application note.** *Agilent Technologies Melbourne,* 2016.
- ³⁹ <http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Canal-Escola/O-Intemperismo-e-a-Erosao-1313.html>. Acessado em maio de 2019.
- ⁴⁰ <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Bario.pdf>. Acessado em 07 de maio de 2019.

-
- ⁴¹ CETESB. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Parâmetros de qualidade. 2005. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/rios/parametros.htm>>. Acessado em 10 de maio de 2019.
- ⁴² Nascimento, M. A. do.; **Avaliação dos níveis plasmáticos de estrôncio e de cálcio na regeneração de defeito crítico em calvária de rato** - Dissertação (Mestrado) Universidade Federal da Bahia, *Instituto de Ciências da Saúde*, 2010.
- ⁴³ Bordalo, A. O.; Moura, C. A. V.; Scheller, T.; **Determinação da composição isotópica de estrôncio em águas naturais: exemplos de sua aplicação em águas subsuperficiais da zona costeira na região Bragantina-PA.** *Quim. Nova*, 30, 4, 2007
- ⁴⁴ Oliveira, C. N. de; Campos, V. P.; Medeiros, Y. D. P.; **Avaliação e identificação de parâmetros importantes para a qualidade de corpos d'água no semiárido baiano. Estudo de caso: bacia hidrográfica do Rio Salitre.** *Quim. Nova*, 33, 5, 2010
- ⁴⁵ <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Zinco.pdf>. Acessado em maio de 2019.
- ⁴⁶ Klein, C.; Agne, S. A. A.; **Fósforo: de nutriente à poluente!** *Rev. Elet. em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*. 2012, 8, 8.
- ⁴⁷ Santos, M. de L. S.; Muniz, K.; Feitosa, F. A. do N.; Neto, B. de B.; **Estudo das diferentes formas de fósforo nas águas da plataforma continental do Amazonas.** *Quim. Nova*, 2007, 30, 3.
- ⁴⁸ Quevedo, C. M. G.; Paganini, W. S. **A disponibilização de fósforo nas águas pelo uso de detergentes em pó: aspectos ambientais e de Saúde Pública.** *Ciência & Saúde Coletiva*, 2018, 23 11.
- ⁴⁹ Emídio, V. J. G.; **A problemática do fósforo nas águas para consumo humano e águas residuais e soluções para o seu tratamento.** Dissertação de Mestrado, 2012. *Faculdade de Ciências e Tecnologia*.
- ⁵⁰ Abdalla, K. V. P.; Cavalcante, P. R. S.; Neto, J. P. C.; Barbieri, R.; Neto, M. C, de M.; **Avaliação da dureza e das concentrações de cálcio e magnésio em águas subterrâneas da zona urbana e rural do município de Rosário-MA.** *XVI Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas e XVII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços*, 1-11, São Luís-MA, 2010.
- ⁵¹ Santos, J. S. dos; Santos, M. J. S. dos; Santos, M. L. P. dos; **Parâmetros indicativos do processo de salinização em rios urbanos do semi-árido brasileiro.** *Quim. Nova*, 2009, 32, 6,
- ⁵² Prochnow, T. R.; Prochnow, E. A.; Liberman, B.; **Efeitos antrópicos sobre concentrações de metais alcalinos na região da microbacia do Arroio Araçá, Canoas – Rio Grande do Sul.** *Quim. Nova*, 2009, 32, 7.
- ⁵³ Baldez, D. L.; Avila, L. O.; Torres, D. P.; Martinazzo, R.; Silveira, C. A. P.; Vieira, M. A.; **Determinação de potássio em rochas silicáticas por espectrometria de emissão**

-
- atômica com chama após dissolução assistida por ultrassom. *Quim. Nova*, 2018, 41, 10,
- ⁵⁴ Correia, P.R.; Ferreira, M.M. **Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos**, *Química Nova*, 2007, 30.
- ⁵⁵ Jolliffe, I. T.; Cadima, J.; **Principal component analysis: a review and recent developments**. *Phil. Trans. R. Soc. A* 2016, 374, 16.
- ⁵⁶ Otto, M.; *Chemometrics: Statistics and computer application in analytical chemistry*. 2nd edition: Wiley, 2007.
- ⁵⁷ Vicini, L. **Análise multivariada da teoria à prática**. 2005. Monografia (especialização em Estatística e Modelagem Quantitativa) - Departamento de Estatística, Universidade Federal de Santa Maria UFSM, 2005.