

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

FRANCIELE CASTRO NOVAIS

**Avaliação quimométrica das concentrações de macro e microelementos
nutrientes ou potencialmente tóxicos em águas do Rio de Contas em Jequié,
Bahia, Brasil**

Agosto / 2021

FRANCIELE CASTRO NOVAIS

**Avaliação quimométrica das concentrações de macro e microelementos
nutrientes ou potencialmente tóxicos em águas do Rio de Contas em Jequié,
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 Mestra em
Química.

Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Cleber Galvão Novaes

JEQUIÉ – BA

Agosto / 2021

N935a Novais, Franciele Castro.

Avaliação quimométrica das concentrações de macro e microelementos nutrientes ou potencialmente tóxicos em águas do Rio de Contas em Jequié, Bahia, Brasil / Franciele Castro Novais.- Jequié, 2021.
8f.

(Dissertação 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 inorgânicos 2.Águas Naturais 3.Bacia Hidrográfica do Rio de Contas 4.ICP OES 5.PCA I.Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
II.Título

CDD – 574

Rafaella Cândia Portela de Sousa - CRB 5/1710. Bibliotecária – UESB - Jequié

TERMO DE APROVAÇÃO

FRANCIELE CASTRO NOVAIS

“Avaliação quimiométrica das concentrações de macro e microelementos nutrientes ou potencialmente tóxicos em água de rio no semiárido, 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. Allison Gonçalves Silva
(UFBA, Salvador – BA, 2013)



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

Dissertação aprovada pelo Colegiado do Curso de Pós-graduação em Química em 13 / 08 / 2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus.

A meus pais e irmãos por todo amor, amparo, incentivo e apoio nas minhas escolhas.

Aos amigos, em especial as Marias (Matheus, Mércia, Rebeca e Uillian) por entre tantas coisas sempre se fazerem morada, segurança, respiro e sorriso nos momentos mais difíceis.

Ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (PGQUI) pela oportunidade concedida e aos docentes deste Programa por todos os ensinamentos preciosos. Especialmente ao meu orientador Prof. Dr. Cleber Galvão Novaes, pela paciência, confiança, amizade, orientação, saberes e, sobretudo, pela capacidade de doação e acolhimento.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, pelo pagamento integral de bolsa de mestrado incluindo prorrogação por mais 05 meses. Agradecimento também ao CNPq pelo financiamento de projeto de pesquisa aprovado na Chamada Universal 01/2016 - Faixa A, processo nº 431491/2016-0, recurso essencial para o desenvolvimento das atividades.

Aos colegas do Laboratório de Química Analítica III pelo apoio, amizade, confraternização e solidariedade. Aos egressos do LQAI, Berlane Gomes e João Honorato, atualmente no doutorado em Química da USP e UFBA, respectivamente, pelo apoio nas informações de coleta, geoprocessamento, tratamento de dados, etc.

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

Ao Laboratório de Química Analítica da Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC) e o Prof. Dr. Raildo Mota de Jesus, pela parceria e colaboração nas análises utilizando a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES).

À todos os demais colegas do Grupo de Pesquisa LQA, muito obrigado.

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Delimitação das sub-bacias componentes da bacia hidrográfica do rio de Contas.....	4
Figura 2. Barragem de Pedra – Jequié (a). Imagem aérea e (b) Comportas.....	4
Figura 3. Mapa com a localização dos pontos de amostragem (P1 a P10).....	6
Figura 4. Concentração de K, Mg, Ca, Na e P nas amostras de água analisados por ICP OES (n=2).....	15
Figura 5. Concentração de Al, Ba, Fe e Mn nas amostras de água analisados por ICP OES (n=2).....	20
Figura 6. Screen-plot para os dados provenientes da análise elementar das amostras de água.....	25
Figura 7. a) Gráfico dos loadings para PC1 versus PC2 e b) Gráfico de escore para PC1 versus PC2.....	25
Figura 8. a) Gráfico dos loadings para PC1 versus PC3 e b) Gráfico de escore para PC1 versus PC3.....	27

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1. Concentrações dos padrões para construção das curvas analíticas.....	5
Tabela 2. Informações geofísicas dos pontos de coleta.....	7
Tabela 3. Parâmetros operacionais para a análise das amostras de água por ICP OES.....	8
Tabela 4. Valores médios de temperatura e pH nas amostras de água.....	9
Tabela 5. Parâmetros analíticos obtidos para o método utilizando ICP OES.....	11
Tabela 6. Resultados encontrados para análise de material de referência certificado (n=3).....	12
Tabela 6. Concentrações dos macroelementos nas amostras de água.....	13
Tabela 7. Concentrações dos microelementos nas amostras de água.....	19
Tabela 8. Valores para as correlações entre componentes principais e variáveis analisadas na água.....	24

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CV	Coeficiente 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 OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente <u>A</u> coplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
OMS	Organização Mundial de Saúde
PC	Componente Principal, do inglês, <i>Principal Component</i>
PCA	Análise de Componentes Principais, do inglês, <i>Principal Component Analysis</i>
PNRH	Política Nacional de Recursos Hídricos

Avaliação quimiométrica por PCA para análise de macro, micro e elementos potencialmente tóxicos em águas do Rio de Contas coletadas na região de Jequié, Bahia, Brasil

Autora: Franciele Castro Novais

Orientador: Prof. Dr. Cleber Galvão Novaes

RESUMO: A bacia hidrográfica do Rio de Contas é uma das mais importantes do estado da Bahia, sendo a principal fonte de água potável para a população. O presente trabalho visou quantificar os elementos Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Pb, V e Zn em águas naturais do médio Rio de Contas, localizadas no município de Jequié-Bahia. As amostras foram coletadas em duplicata, acidificadas com HNO_3 e a análise direta foi realizada através da espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). As figuras de mérito analítica mostram uma boa linearidade e exatidão bem como sensibilidade para a determinação da maioria dos elementos nas amostras. Metais como o Cd, Co, Cr, Cu, Pb, V e Zn apresentaram resultados inferiores aos limites de quantificação do método, e dentro dos níveis críticos experimentais sendo um fator positivo já que os mesmos são considerados elementos potencialmente tóxicos. Os elementos Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na e P apresentaram, de modo geral, valores iguais ou menores aos limites estabelecidos pelos órgãos responsáveis pela qualidade da água de acordo com seus devidos fins. A aplicação de Análise de Componentes Principais (PCA) para o tratamento dos dados foi bastante útil para discriminação das amostras. Este estudo se mostrou importante para avaliação da qualidade da água em relação ao teor de componentes inorgânicos. Os resultados obtidos são essenciais para caracterizar melhor os ambientes aquáticos da região do médio Rio de Contas, principalmente por conta do crescente desenvolvimento em mineração e haver poucos registros de informações químicas em matrizes ambientais nessa região.

Palavras-chave: Elementos inorgânicos, Águas Naturais, Bacia Hidrográfica do Rio de Contas, ICP OES, PCA.

Chemometric evaluation by PCA for analysis of macro, micro and potentially toxic elements in waters from the Rio de Contas, Jequié, Bahia, Brazil

Author: Franciele Castro Novais

Advisor: Prof. Dr. Cleber Galvão Novaes

ABSTRACT: The Rio de Contas river basin is one of the most important in the state of Bahia, being the main source of drinking water for the population. The present work aimed to quantify the elements Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Pb, V and Zn in natural waters collected in the middle region of the Contas River, Jequié, Bahia. Samples were collected in duplicate, acidified with HNO₃ and direct analysis was performed using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). The method used showed linearity and accuracy as well as sensitivity for determining most elements in the samples. Metals such as Cd, Co, Cr, Cu, Pb, V and Zn presented results below the quantification limits of the method, and within the experimental critical levels, being a positive factor since they are considered potentially toxic elements. The elements Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na and P presented, in general, values equal to or less than the limits established by the agencies responsible for the water quality. The application of Principal Component Analysis (PCA) for data processing was very useful for sample discrimination. This study proved to be important for evaluating the quality of water in relation to the content of inorganic components. The results obtained are essential to better characterize the aquatic environments of the middle region of the Contas River, mainly due to the growing in the mining area and there are few reports of chemical studies in environmental matrices in this region.

Keywords: Inorganic elements, Natural Waters, Rio de Contas River Basin, ICP OES, PCA.

SUMÁRIO

pág.

Apresentação

1.	INTRODUÇÃO.....	1
1.1.	Descrição da área de estudo.....	3
2.	PARTE EXPERIMENTAL.....	5
2.1.	Reagentes e soluções.....	5
2.2.	Coleta das amostras.....	5
2.3.	Instrumentação.....	7
2.4.	Ferramentas computacionais e tratamento dos dados.....	8
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	9
3.1.	Estudo do pH e da temperatura.....	9
3.2.	Características analíticas do método.....	9
3.3.	Validação do método analítico.....	11
3.4.	Análise das amostras de água.....	11
3.5.	Tratamento dos dados usando análise de componentes principais.....	23
4.	CONCLUSÃO.....	28
5.	PERSPECTIVAS.....	28
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	30
	ANEXO I – Produção científica gerada durante o mestrado.....	36

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 Nº 01/2016 do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) – Faixa A, Nº 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 indutivamente acoplado (ICP OES) foram realizadas no Laboratório de Química Analítica da Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC), em parceria com o Prof. Dr. Raildo Mota de Jesus.

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.

Além do trabalho principal apresentado nessa dissertação, foi feito alguns trabalhos de colaboração com outros pesquisadores do Programa e externos, os quais geraram publicações (apresentadas nos anexos) em revistas reconhecidas pela área de Química da CAPES.

Link para acesso ao Manual de dissertações do PGQUI:

http://www2.uesb.br/ppg/ppgquimica/wp-content/uploads/2018/09/Manual-para-elabora%C3%A7%C3%A3o-de-disserta%C3%A7%C3%A3o-Vers%C3%A3o-Final-_01.04.pdf

1. INTRODUÇÃO

A Região do Atlântico Leste compreende uma série de bacias hidrográficas de médio porte (entre 10.000 e 100.000 km²), que deságuam no oceano entre os paralelos 10 e 20° S. A bacia hidrográfica do Rio de Contas é pertencente a essa região e se trata de uma das mais importantes do estado da Bahia, sendo a principal fonte de água potável para a população.¹

Essa região se caracteriza pela presença de cidades pequenas a médias, onde a atividade econômica é centrada principalmente na agricultura e pecuária. Na última década, empresas de mineração, gasoduto e produção de alimentos têm demonstrado grande interesse nessa região por a mesma disponibilizar os recursos hídricos necessários. Além disso, a proximidade com as rodovias favorecem o escoamento dos produtos obtidos nas atividades. Entretanto, o uso constante e muitas vezes irregular dos recursos naturais para beneficiamento dos produtos geram resíduos em excesso aos ambientes, diminuindo a qualidade dos mesmos.

De acordo com a Lei Federal nº 9.433/97 do Ministério das Minas e Energia, bacia hidrográfica é uma unidade territorial para aplicação da Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH), abrangendo a aplicação do enquadramento dos corpos d'água, outorga e cobrança pelo uso de recursos hídricos. De forma mais abrangente, bacia hidrográfica pode ser definida como uma unidade fisiográfica delimitada por um rio e seus afluentes e sub-afluentes.^{2,3}

Em matrizes como águas naturais, naturalmente estão presentes espécies químicas iônicas dúbias, ou seja, em baixas concentrações apresentam função biológica benéfica e são essenciais aos organismos, uma vez que esses íons tem a capacidade de formar complexos com lipídios, ácidos nucleicos, proteínas e outras moléculas, enquanto que em concentrações elevadas apresentam caráter potencialmente tóxico. Além de espécies que são tóxicas e não possuem função conhecida no organismo.⁴

Dentre os elementos que apresentam característica dúbia, podem ser citados o manganês, cálcio, sódio e potássio. O Mn é considerado essencial na síntese da dopamina e do colesterol, além de atuar como cofator de uma grande variedade de enzimas, já a ingestão em excesso é eminentemente citotóxica, podendo produzir moléculas reativas com capacidade de provocar ação deletéria.⁵ O Ca é um elemento vital, necessário para muitas funções biológicas críticas como coagulação sanguínea, contração muscular e transmissão nervosa, porém em concentrações elevadas pode causar insuficiência renal, calcificação de tecidos moles e cálculos renais.⁶ O K e Na são elementos que desempenham um importante papel no equilíbrio da bomba Na:K. A interdependência desses na patogênese da hipertensão indica que a restrição de íons Na⁺ e o

aumento da ingestão de íons K^+ são importantes para a prevenção e tratamento da hipertensão.⁷ Entretanto, o K em elevadas concentrações pode causar a hiperpotassemia.⁸

Por outro lado, algumas espécies tais como o Ba, Cd, Cr(VI), Pb, entre outros, apresentam caráter exclusivamente tóxico, onde mesmo em baixas concentrações podem causar prejuízos à saúde e ao meio ambiente.⁹

O Pb pode interferir no funcionamento das enzimas e membranas celulares formando complexos estáveis com ligantes contendo S, P, N ou O, que funcionam como doadores de elétrons. O Pb também tem alta afinidade com os aminoácidos simples e as aminas.¹⁰ No caso da ingestão do Ba, os mecanismos de toxicidade ainda não são totalmente elucidados, mas o efeito predominante é a hipocalcemia, pois a presença de bário no plasma sanguíneo diminui a concentração de potássio e pode causar complicações cardíacas, renais, hematológicas, entre outras.¹¹ Para o Cd, uma vez absorvido é transportado pela corrente sanguínea até o fígado, podendo formar um complexo com proteínas de baixo peso molecular. Adicionalmente, as proteínas Transportadora Divalente de Metal e Proteína Exportadora de Metal passam a transportar o Cd em vez de transportar o Fe durante a absorção no intestino.¹²

No caso do Cr(VI), esse elemento existe como ânion cromato tetraédrico em pH fisiológico e é permeável aos canais da membrana celular enquanto que o Cr(III) forma complexos octaédricos e não entram facilmente através dos canais. Uma vez dentro das células, o Cr(VI) se reduz para Cr(III) formando as espécies Cr(IV), Cr(V) e radicais livres como intermediários, espécies com potencial carcinogênico.¹³ Em seu estado trivalente, Cr(III), está associado ao metabolismo de carboidratos e lipídios, cuja ausência está relacionada às doenças cardiovasculares e diabetes, entretanto em excesso causa deficiência nutricional de ferro, devido a competição pela ligação com a transferrina, proteína responsável pelo transporte de ferro no organismo.¹⁴

Algumas dessas espécies supracitadas não são facilmente decompostas e representam potenciais riscos a partir da sua disponibilização em altas concentrações nos ambientes aquáticos, gerando grandes prejuízos aos animais, plantas e à população que utiliza destes recursos para subsistência. A presença desses elementos pode se dar devido a processos naturais como deposição atmosférica, erosão e intemperismo mineral, bem como de atividades urbanas, industriais e da agricultura.^{9,15}

Recentemente, desastres ambientais têm sido causadores de contaminação por metais em altas quantidades aos ambientes aquáticos. Em 2015, ocorreu o vazamento de rejeitos proveniente de uma atividade de mineração no Rio Jacaré, afluente do Rio de Contas, mais precisamente no distrito de Porto Alegre, município de Maracás-BA, provocando a contaminação de águas e solo,

com consequente mortandade de peixes e plantas.¹⁶ No mesmo ano ocorreu o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana-MG, provocando o despejo inadequado 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.¹⁷ 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 de minério de ferro vazaram e percorreram o leito do ribeirão Ferro-Carvão abrangendo a localidade de Córrego do Feijão e posteriormente a cidade de Brumadinho, danificando residências e áreas rurais, criações de animais e plantações.¹⁸

Mesmo com os desastres ocorridos e da necessidade de conservação e avaliação desses recursos hídricos, raros são os estudos realizados em amostras ambientais da região do médio Rio de Contas visando a determinação de espécies inorgânicas potencialmente tóxicas e de valor nutricional. Neste contexto, um estudo recente foi realizado nas áreas de mineração de ferro e urânio pertencentes ao município de Caetité e na área de mineração de vanádio em Maracás com o objetivo de avaliar o nível de contaminação em recursos hídricos. Onze metais (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, U, V e Zn) foram determinados por ICP OES em amostras de sedimentos, águas superficiais e subterrâneas. Os resultados obtidos para amostras de água indicaram contaminação significativa por Cd, Pb e U, com base nos limites estabelecidos pela legislação regulatória brasileira e internacional. No caso de amostras de sedimentos, maiores concentrações de Cr, Cu, Ni e V foram observados.¹⁹

Fica nítido que o desenvolvimento de estratégias analíticas para atender a essas demandas se torna uma atividade de extrema importância. 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, P, Pb, V e Zn em águas naturais do médio Rio de Contas, uma vez que a região está em processo de intensa transição econômica e estudos que proporcionem informações sobre a concentração de elementos essenciais bem como aqueles com potencial de toxicidade elevado precisam ser evidenciados.

1.1. DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A bacia do Rio de Contas possui uma área de aproximadamente 55.000 km² e é composta por dez sub-bacias (Figura 1), é a maior bacia hidrográfica inteiramente contida no Estado da Bahia, com sua foz localizada na cidade de Itacaré. **Erro! Indicador não definido.** Na região que compreende o médio Rio de Contas (sub-bacia de transição) predomina o bioma caatinga, com

temperaturas elevadas e o clima típico de zonas semi-áridas, 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.^{1,20} **Erro! Indicador não definido.** Nessa região está presente a Barragem de Pedra (Figura 2), um importante reservatório que abastece a cidade de Jequié e demais cidades da região, sendo utilizado também para criação de peixes, irrigação de plantações e atividades de mineração (magnésio, manganês, níquel, ferro, vanádio e urânio) em municípios que margeiam o rio.

Figura 1. Delimitação das sub-bacias componentes da bacia hidrográfica do Rio de Contas. Adaptado de Secron et al. (2012)²¹



Figura 2. Barragem de Pedra – Jequié. (a) Imagem aérea e (b) Comportas. Fonte: Acervo de fotos dos autores.

(a)



(b)



2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados nas análises foram com grau de pureza analítica e para o preparo das soluções foi utilizada água ultrapura (resistividade de 18,2 MΩ cm) obtida a partir de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). As soluções diluídas de HNO₃ foram preparadas a partir de uma solução estoque 65% v/v (Synth, São Paulo, SP, Brasil). Soluções padrões multielementares para as curvas analíticas de calibração foram preparadas por diluição a partir de soluções estoque 1000 µg mL⁻¹ (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) de Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Pb, V e Zn preparadas em HNO₃ 5% v/v, conforme apresentado na Tabela 1.

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

Elementos	Concentração (mg L ⁻¹)								
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Pb, V e Zn	0	0,01	0,05	0,1	0,3	1,0	2,5	5,0	10,0
Ba e Mn	0	0,01	0,05	0,1	0,3	1,0	2,5	5,0	---
P	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	15,0	20,0	40,0
Ca, K e Na	0	4,0	8,0	12,0	16,0	20,0	30,0	40,0	80,0
Mg	0	4,0	8,0	12,0	16,0	20,0	30,0	40,0	---

S-Solução

2.2. Coleta das amostras

Inicialmente foi realizada uma pesquisa na região do médio Rio de Contas a fim de identificar pontos de coleta que apresentassem uma maior representatividade com relação às áreas com possível risco de contaminação. Após essa definição, foram coletadas amostras de água em cada um dos 10 pontos definidos, no período de maio a julho de 2019, utilizando recipientes de polietileno (200 mL), previamente descontaminados usando soluções de HNO₃ 10% v/v por 24 h e posteriormente enxaguados com água deionizada. Os frascos foram abertos apenas no momento da coleta. As amostras coletadas 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 o momento da análise de acordo com o Manual prático de análise de água.²²

No momento da coleta foram realizadas diretamente na água as medidas de pH e temperatura. A localização exata dos pontos onde foram feitas as coletas foi marcada com o auxílio de um sistema de posicionamento global (GPS, Garmin-Etrex30x). O mapa contendo a localização dos pontos está ilustrado na Figura 3 e informações geofísicas estão apresentadas na Tabela 2.

Figura 3. Mapa com a localização dos pontos de amostragem (P1 a P10)

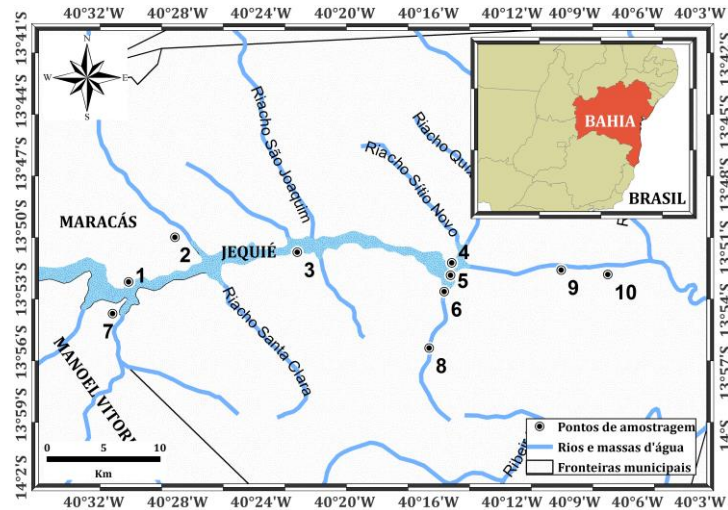


Tabela 2. Localização e descrição dos pontos de coleta.

Pontos de amostragem	Coordenadas geográficas	Elevação do local de coleta	Caracterização
P1	13°52'38"S 40°29'80"O	224 m	Local com barcos, bomba para puxar água e criação de peixes.
P2	13°50'30"S 40°27'67"O	256 m	Riacho de menor fluxo. Proximidade de moradores. Cultivo de frutas.
P3	13°50'73"S 40°22'16"O	210 m	Local com barcos e criação de peixes.
P4	13°55'57"S 40°14'31"O	195 m	Local com barcos e bomba para puxar água. Proximidade de moradores.
P5	13°55'10"S 40°14'00"O	183 m	Local com barcos. Proximidade de moradores.
P6	13°55'12"S 40°13'56"O	183 m	Local possui pilares de sustentação da ponte sobre a represa da barragem de pedra, enferrujados em contato com a água. Passagem de ferrovia.
P7	13°53'69"S 40°30'66"O	217 m	Solo de coloração avermelhada. Local com barcos.
P8	13°53'55"S 40°15'41"O	231 m	Local com barcos e próximo à ferrovia.
P9	13°52'04"S 40°09'39"O	181 m	Local após indústria de polpa. Residências onde há o despejo de dejetos domésticos.
P10	13°52'17"S 40°06'85"O	187 m	Local com residências onde há o despejo de dejetos domésticos.

2.3. Instrumentação

A quantificação dos elementos foi realizada em um espectrômetro de emissão óptica com plasma aclopado indutivamente (ICP OES Varian, modelo 710 ES, Melbourne, Austrália) com configuração axial. O sistema de introdução de amostras utilizado consiste em um nebulizador concêntrico OneNeb® (Agilent Technologies, Santa Clara, EUA) e uma câmara de nebulização ciclônica (Varian, Melbourne, Austrália). Todas as condições operacionais foram aplicadas com base nas recomendações do fabricante ou estabelecidas experimentalmente.^{23,24} A Tabela 3 resume as condições operacionais do equipamento utilizadas.

Tabela 3. Parâmetros operacionais do ICP OES utilizados para a análise das amostras de água.

Parâmetros	Condição
Replicatas	2
Potência de Radiofrequência	1400 W
Vista	Axial
Nebulizador	Concêntrico
Câmara de nebulização	Ciclônica
Vazão de argônio do plasma	15,0 L min ⁻¹
Pressão de nebulização	200 kPa
Vazão de nebulização	0,80 L min ⁻¹
Vazão de argônio auxiliar	1,50 L min ⁻¹
Vazão de amostragem	1,50 mL min ⁻¹
Linhas analíticas (nm)	Al I 396,152; Ba II 455,403; Ca I 373,690; Cd II 214,439; Co II 238,892; Cr II 267,716; Cu I 327,395; Fe II 259,940; K I 766,491; Mg I 285,213; Mn II 257,610; Na I 589,592; P I 213,618; Pb II 220,353; V II 292,401; Zn I 213,857.

I – Linha atômica; II – Linha iônica.

2.4. 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 o tratamento dos cálculos estatísticos básicos foram utilizados os programas Microsoft Excel 2010 e OriginPro 9.1. A Análise de Componentes Principais bem como a plotagem dos gráficos foi realizada utilizando o software Statsoft Statistica 10.0.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estudo do pH e da temperatura

O potencial hidrogeniônico, pH, é um parâmetro químico que afeta a solubilidade dos elementos químicos aumentando ou diminuindo a sua biodisponibilidade e através do mesmo é possível determinar se uma solução é ácida, alcalina ou neutra.²⁵ Na Tabela 4 estão apresentados os valores de pH e temperatura 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
P1	26,80	9,70	P6	27,60	9,40
P2	27,20	8,70	P7	28,80	10,10
P3	29,80	9,80	P8	25,90	8,70
P4	29,80	9,50	P9	29,40	8,50
P5	30,00	9,10	P10	27,80	8,00

Os valores de pH para os dez pontos estudados apresentados na Tabela 4 estão compreendidos entre 8,00 a 10,10. A Resolução CONAMA nº 430/2011 que complementa e altera a resolução nº 357/2005 estabelece como padrão valores de pH entre 5,0 a 9,0. Apenas os pontos P2, P8, P9 e P10 apresentaram valores considerados aceitáveis para o consumo humano. Ainda de acordo com o CONAMA, águas que se encontram fora dos parâmetros devem passar por tratamento convencional ou simplificado (ambos os tratamentos possuem uma etapa de correção do pH), para que se tornem aptas para consumo.²⁶ Os altos valores de pH encontrados podem ser explicados provavelmente pela baixa disposição de conteúdos orgânicos, ausência ou escassez de oxigênio e excesso de nutrientes, sendo consideradas águas eutróficas. Amostras contendo altos valores de pH contribuem para a dissociação dos ácidos carbônicos no meio.²⁷ Para as dez amostras analisadas, o valor médio de pH obtido foi de 9,15.

Em relação à temperatura média da água, o valor encontrado para os pontos estudados foi de $28,31 \pm 1,45$ °C. Os valores estão concordantes com as características dos ponto de coleta, tais como altitude, longitude, vegetação, estação do ano, período do dia, sombreamento, profundidade e vazão do rio.

3.2. Características analíticas do método

Um dos parâmetros considerados como figuras analíticas de mérito é a sua linearidade. Segundo o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), a linearidade de

um procedimento analítico é a sua habilidade em obter resultados dentro de uma dada faixa, os quais são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, sendo possível calcular a concentração do componente a partir da equação obtida. Essa expressão matemática é construída através do método dos mínimos quadrados utilizando a análise de padrões aquosos em concentrações crescentes ou decrescentes.²⁸

A linearidade do método foi avaliada através da construção de curvas analíticas de calibração (Tabela 5). A equação modelo da regressão linear está apresentada na Equação 1.

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

Onde:

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

x = concentração do analito;

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). Valores de R^2 iguais ou superiores a 0,99 demonstram que o método possui uma boa linearidade dentro da faixa de concentração estudada. Os valores de R^2 obtidos foram iguais ou superiores a 0,9956, o que implica boa linearidade das curvas, estando em conformidade com as exigências estabelecidas pelo INMETRO.²⁸

Outra característica analítica avaliada é a sensibilidade do método, que pode ser aferida através do limite de detecção (LD) e do limite de quantificação (LQ). O LD é considerado a menor quantidade do analito que pode ser detectável em uma amostra, sendo medida como 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).

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

O LQ é a menor quantidade do analito que pode ser quantitativamente determinada, sendo calculado de forma semelhante ao LD, com dez vezes o desvio padrão (s) do branco ao invés de três, como mostra a Equação (3).²⁹

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

A Tabela 5 apresenta as equações da regressão linear a partir das curvas analíticas preparadas para cada elemento, o coeficiente de determinação R^2 bem como a faixa linear e os respectivos LD e LQ para o método.

Tabela 5. Parâmetros analíticos obtidos para o método utilizando ICP OES

Elemento	Equação	R ²	Linearidade (mg L ⁻¹)	Limites (mg L ⁻¹)	
				LD	LQ
Al	Int. = 15424*Conc. + 979,99	0,9998	LQ – 10,0	0,018	0,060
Ba	Int. = 461491*Conc. + 6164,3	0,9997	LQ – 5,0	0,0025	0,008
Ca	Int. = 3432,6*Conc. + 2160,7	0,9999	LQ – 80,0	0,019	0,063
Cd	Int. = 18460*Conc. + 304,68	0,9997	LQ – 10,0	0,0014	0,0046
Co	Int. = 12417*Conc. + 173,45	0,9999	LQ – 10,0	0,0009	0,0030
Cr	Int. = 20411*Conc. + 189,47	0,9999	LQ – 10,0	0,010	0,034
Cu	Int. = 15038*Conc. + 134,05	0,9999	LQ – 10,0	0,003	0,010
Fe	Int. = 23921*Conc. – 84,577	0,9998	LQ – 10,0	0,0006	0,002
K	Int. = 31763*Conc. – 1560,1	0,9999	LQ – 80,0	0,020	0,066
Mg	Int. = 4147*Conc. + 808,79	0,9999	LQ – 40,0	0,005	0,020
Mn	Int. = 49734*Conc. + 2,3495	0,9999	LQ – 5,0	0,0002	0,0006
Na	Int. = 158185*Conc. + 292041	0,9956	LQ – 80,0	0,126	0,416
P	Int. = 141,77*Conc. – 8,2101	0,9998	LQ – 40,0	0,011	0,040
Pb	Int. = 1273,9*Conc. + 41,431	0,9999	LQ – 10,0	0,0013	0,0043
V	Int. = 13894*Conc. + 127,87	0,9998	LQ – 10,0	0,0009	0,0030
Zn	Int. = 9677,6*Conc. + 404,48	0,9999	LQ – 10,0	0,0018	0,006

3.3. Avaliação da exatidão

Apesar deste estudo ter utilizado um método com condições já otimizadas e validadas, foi feita a análise de um material de referência certificado para água doce. Para avaliação dos elementos Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, V e Zn, a exatidão foi confirmada pela análise do material ERM-CA713 – Água residuária. Para a determinação dos elementos Al, Ba, Ca, K, Mg, Na e P a exatidão foi confirmada pela análise do material CRM 8704 – Sedimento do Rio Búfalo. Os resultados obtidos demonstraram que o método é estatisticamente satisfatório para a determinação dos elementos avaliados na certificação. A Tabela 6 mostra os resultados encontrados para análise de material de referência certificado.

Tabela 6. Resultados encontrados para análise de material de referência certificado (n=3).

ERM-CA713 – Água residuária			CRM 8704 – Sedimento do Rio Búfalo		
Elemento	Concentração (µg L ⁻¹) ± DP		Elemento	Concentração	
	Certificado	Encontrado		Certificado	Encontrado
Cd	5,09 ± 0,20	4,85 ± 0,61	Al	6,10 %	6,45 %
Co	---	---	Ba	413 µg/g	399 µg/g
Cr	20,9 ± 1,3	21,8 ± 1,6	Ca	2,641 %	2,544 %
Cu	101 ± 7	105 ± 5	K	2,001 %	2,108 %
Fe	445 ± 27	428 ± 32	Mg	1,200 %	1,187 %
Mn	95 ± 4	99 ± 3	Na	0,553 %	0,541 %
Pb	49,7 ± 1,7	47,5 ± 0,9	P	0,11 %*	0,13 %*
V	---	---	---	---	---
Zn	78	80	---	---	---

*Validado usando o material certificado SABS CRM-051: carvão.

3.4. Análise das amostras de água

No Brasil, o CONAMA é o órgão responsável pela admissão de medidas acerca do Sistema Nacional do Meio Ambiente através da Resolução nº 357/2005. De modo geral, estabelece os padrões de qualidade de águas como pH, conteúdo de matéria orgânica e inorgânica entre outros parâmetros, de acordo com seus fins de consumo a água de estudo é classificada como classe II.²⁶

Com base na resolução supracitada, o método utilizando ICP OES foi aplicado para determinação de Al dissolvido, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu dissolvido, Fe dissolvido, K, Mg, Mn, Na, P, Pb, V e Zn nas amostras de água do Rio de Contas coletadas no município de Jequié-BA. Os resultados para os macroelementos estão apresentados como média, desvio padrão e coeficiente de variação na Tabela 7.

Tabela 7. Concentrações dos macroelementos nas amostras de água.

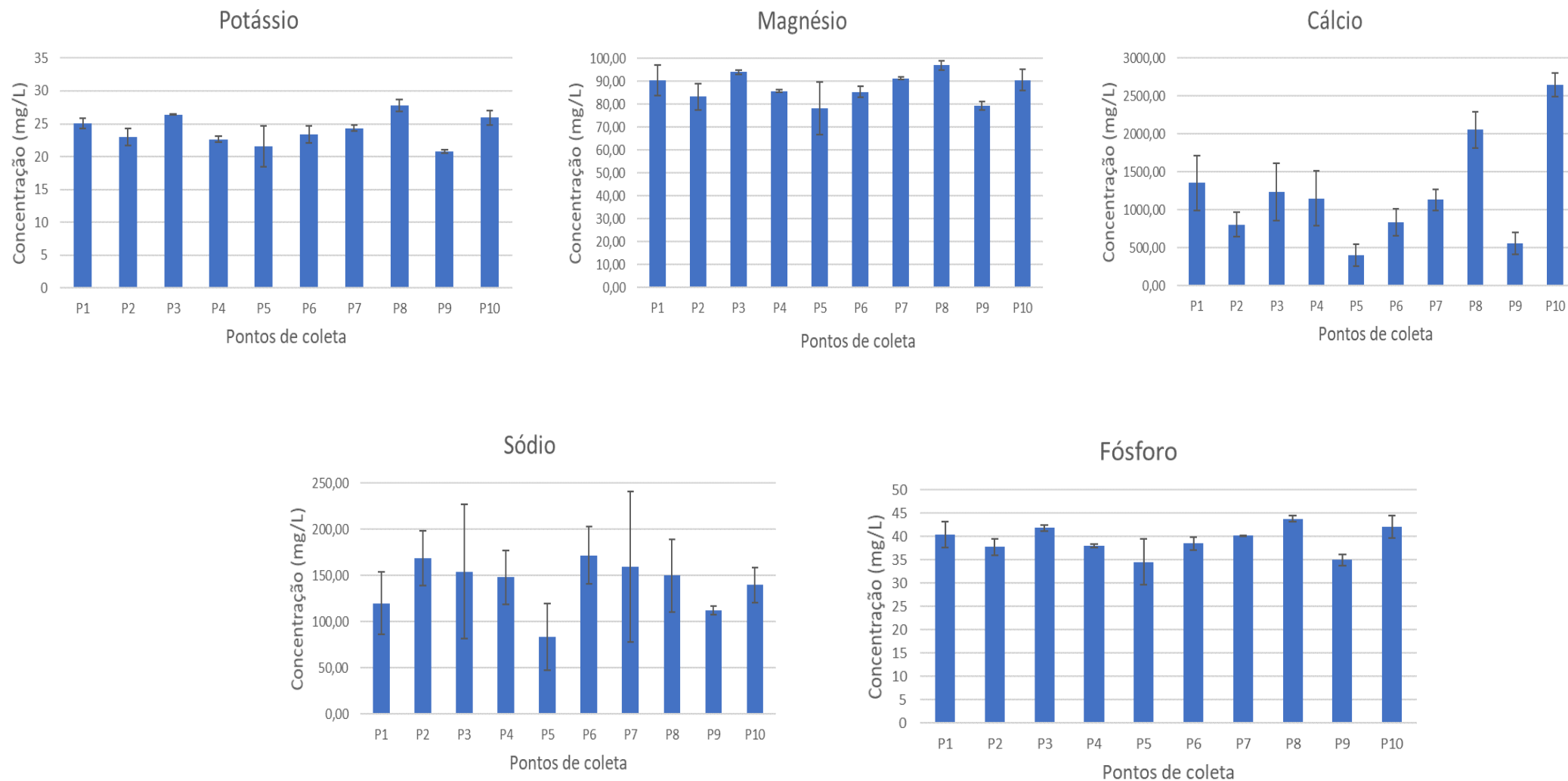
Ponto de amostragem	Estatística básica	Concentração de metais (mg L ⁻¹)				
		Ca	K	Mg	Na	P
P1	*Média	1358,44	25,06	90,36	119,99	40,40
	DP	361,63	0,74	6,63	33,60	2,74
	CV (%)	26,62	2,96	7,34	28,00	6,78
P2	*Média	804,76	23,02	83,45	169,00	37,76
	DP	160,71	1,30	5,75	29,53	1,68
	CV (%)	19,97	5,65	6,89	17,48	4,46
P3	*Média	1233,30	26,38	94,12	154,49	41,83
	DP	376,91	0,07	0,90	72,32	0,59
	CV (%)	30,56	0,26	0,96	46,81	1,42
P4	*Média	1151,51	22,63	85,79	148,28	38,11
	DP	360,60	0,45	0,61	28,98	0,36
	CV (%)	29,23	2,01	0,71	19,54	0,93
P5	*Média	404,77	21,55	78,33	83,64	34,57
	DP	141,69	3,15	11,46	36,40	4,95
	CV (%)	35,00	14,63	14,63	43,53	14,31
P6	*Média	837,58	23,35	85,47	171,90	38,51
	DP	174,11	1,28	2,36	31,14	1,34
	CV (%)	20,79	5,47	2,76	18,12	3,47
P7	*Média	1133,02	24,35	91,35	159,81	40,21
	DP	141,25	0,46	0,57	77,64	0,01
	CV (%)	12,47	1,88	0,63	49,09	0,02
P8	*Média	2056,59	27,82	97,07	149,91	43,85
	DP	240,74	0,91	1,98	39,17	0,65
	CV (%)	11,71	3,28	2,04	26,13	1,48
P9	*Média	559,93	20,79	79,33	112,16	35,06
	DP	140,54	0,26	1,95	4,71	1,21
	CV (%)	25,10	1,26	2,45	4,19	3,45
P10	*Média	2646,77	25,96	90,61	139,98	42,14
	DP	151,83	1,10	4,65	18,86	2,36
	CV (%)	5,74	4,23	5,13	13,47	5,60

CV - Coeficiente de variação; DP - Desvio padrão; P1 a P10 - Pontos de amostragem; *n = 2.

De acordo com a Tabela 7, dentre os macronutrientes (Ca, K, Mg, Na e P), o Ca foi o elemento que apresentou a maior concentração seguido do Na, Mg, P e K. Os valores de coeficiente de variação (CV) apresentados na Tabela 7 foram relativamente altos em algumas amostras, entretanto todos os CVs apresentaram valores inferiores a 50 %. Essa dispersão ocorre muitas vezes quando se trata de informação atrelada às características ambientais, geralmente com CV na faixa entre 5 e 50 %.³⁰ Condições abióticas tais como índice de pluviosidade, taxas de evaporação e processos de erosão, bem como condições bióticas, ou seja, poluição via esgoto sanitário e contaminação por rejeitos industriais, interferem na composição química da água, justificando os altos coeficientes de variação encontrados.³¹

Para melhorar a visualização e interpretação dos resultados obtidos entre as amostras, foi utilizada a análise univariada através de gráficos de barra (Figura 4).

Figura 4. Concentração de K, Mg, Ca, Na e P nas amostras de água analisados por ICP OES (n=2).



O CONAMA não define um teor máximo permitido para os elementos K, Mg, Ca e Na. Estes elementos estão presentes naturalmente em maior abundância nas águas superficiais e encontram-se associados principalmente com HCO_3^- e Cl^- e, em menor quantidade, com SO_4^{2-} , CO_4^{2-} e NO_3^- , formando sais altamente solúveis.³²

Para o elemento potássio, os teores encontrados nas amostras variaram de $20,79 \pm 0,26$ a $27,82 \pm 0,91 \text{ mg L}^{-1}$. Geralmente este nutriente encontra-se presente em águas doces com concentrações que variam entre 0,5 e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.³³ No entanto, as concentrações de K encontradas em todos os dez pontos são muito maiores que as concentrações divulgadas na literatura para amostras de águas. Santos et al.³² analisou amostras coletadas na mesma região no ano de 2006 no qual as concentrações de K não ultrapassaram 10 mg L^{-1} , uma diferença cerca de 2 vezes maior em um período relativamente curto de tempo. Outro fator que está associado à esse aumento é o índice de pluviosidade em meses anteriores à coleta, pois períodos de estiagem contribuem para a evaporação rápida da água, o que concentra mais os elementos presentes.

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. As principais vias de introdução indireta do elemento nos aquíferos se dão pela dissolução em meio ácido ou mediada por reação de complexação envolvendo matéria orgânica.³³ O mesmo é empregado em fertilizantes agrícolas e sais minerais, podendo contribuir para o aumento desse elemento em corpos d'água. Adicionalmente, o despejo de esgotos em áreas urbanas pode contribuir para esse desequilíbrio.³⁴ Como a área de estudo se trata de uma região onde a agricultura e pecuária são fortes, bem como o crescimento industrial, o elevado aumento na concentração de K têm contribuição também desses fatores.

Em relação às concentrações de cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} , os mesmos estão relacionados ao parâmetro de dureza da água. As concentrações de íons cálcio variaram de $404,77 \pm 141,69$ a $2646,77 \pm 151,83 \text{ mg L}^{-1}$ e de magnésio variaram de $78,33 \pm 11,46$ a $97,07 \pm 1,98 \text{ mg L}^{-1}$. Não há restrições imediatas para o consumo quanto à concentração de Ca e Mg, já que estes apresentam propriedades benéficas para a saúde, contribuindo inclusive para uma menor incidência de doenças cardiovasculares.³⁵

No entanto, a concentração máxima estabelecida para ambos os macronutrientes para águas de abastecimento pela Fundação Nacional de Saúde (FUNASA) é de 500 mg L^{-1} . Águas consideradas muito duras podem provocar encrustações em tubulações de água quente, pois esses cátions precipitam a altas temperaturas.³⁵

Em relação ao magnésio, todos os pontos estudados encontram-se dentro dos padrões de abastecimento determinados pela FUNASA. Já em relação ao cálcio, apenas os pontos P5 ($404,77 \pm 141,69 \text{ mg L}^{-1}$) e P9 ($559,93 \pm 140,54 \text{ mg L}^{-1}$) são considerados ideais para o abastecimento levando em consideração o erro associado ao método. Os pontos que apresentaram as maiores concentrações foram P1, P8 e P10. Períodos de estiagem também contribuem para a concentração do elemento cálcio nas águas. Adicionalmente, a origem da dureza das águas pode se dar por meio da dissolução de rochas calcárias, ricas em cálcio e magnésio como a calcita, dolomita e biotita ou através lançamento de resíduos industriais.³⁶

Para o Na, as concentrações variaram de $83,64 \pm 36,40$ a $171,90 \pm 31,14 \text{ mg L}^{-1}$. A FUNASA estabelece o teor máximo de 200 mg L^{-1} de Na como um padrão de aceitação da água para consumo humano. Desse modo, pode-se observar que todos os pontos estudados estão inferiores a 200 mg L^{-1} , estando em conformidade com o padrão máximo estabelecido.³⁷

O sódio é um dos elementos em maior abundância na terra, fazendo com que o mesmo seja muito abundante principalmente por ser solúvel em água. Assim como o K, Mg e Ca, a sua presença em corpos d'água se deve tanto de forma natural (lixiviação das rochas) quanto antrópicas (esgotos sanitários, efluentes industriais e/ou atividades agrícolas).^{38,39}

Em relação ao fósforo, as concentrações nas amostras encontram-se entre $34,57 \pm 4,95$ e $43,85 \pm 0,65 \text{ mg L}^{-1}$, valores extremamente superiores aos estabelecidos pelo CONAMA, que estabelece como concentração máxima total aceitável na água para consumo humano entre $0,020 - 0,025 \text{ mg L}^{-1}$. Assim, todos os pontos estudados encontram-se inadequados ao consumo humano. Portanto, estudos mais detalhados precisam ser efetuados para uma avaliação mais precisa.

O fósforo é essencial à vida e possui distribuição irregular na natureza. Pode ser encontrado na natureza em duas formas: i) Fósforo orgânico dissolvido, que pode compreender formas de P condensadas, açúcares, fosfolipídeos, ATP e enzimas e ii) Fósforo inorgânico dissolvido, que por sua vez corresponde à forma mais biodisponível em corpos aquáticos, podendo se encontrar disponível nas formas H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} .⁴⁰

A legislação brasileira não considera o P como um poluente, mas existem estudos que tratam o mesmo como um potencial poluente, isso por que o excesso estimula o aumento da atividade biológica, prejudicando a utilização da água. O excesso de fósforo proporciona um rápido crescimento de fitoplânctons, provocando um aumento da turbidez da água, e, consequentemente, 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. Além disso, podem consumir o oxigênio e causar mortandade de peixes.^{41,42}

Uma considerável parcela do elemento fósforo encontrado nesse estudo pode ser atribuída ao lançamento de detergentes nas águas, devido a ausência de sistema de esgotamento sanitário nas comunidades, e ainda o despejo de rejeitos das indústrias próximas à região do médio Rio de Contas, tornando-se, portanto, uma importante fonte de fósforo na área de estudo.

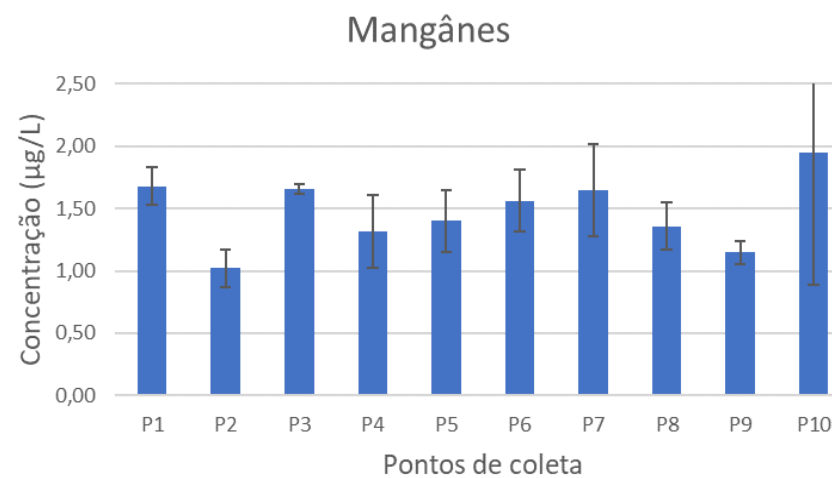
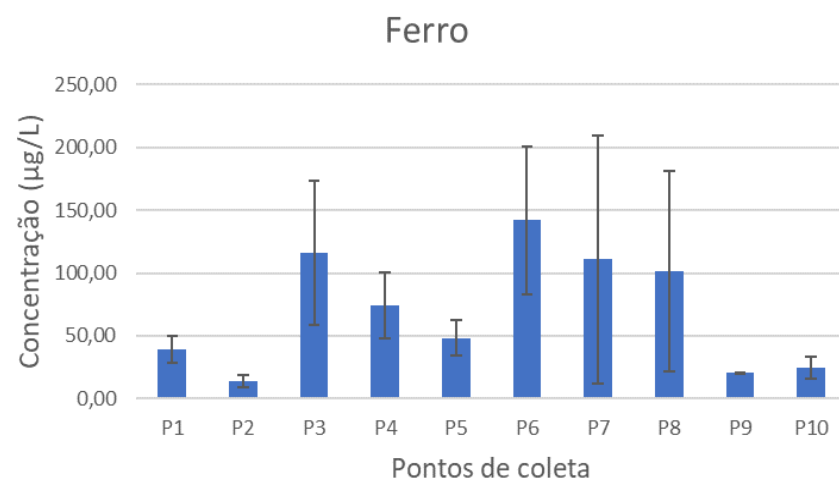
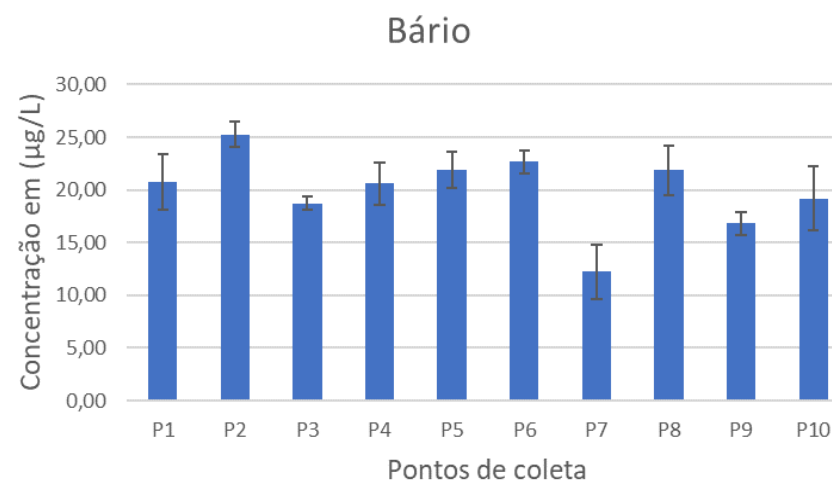
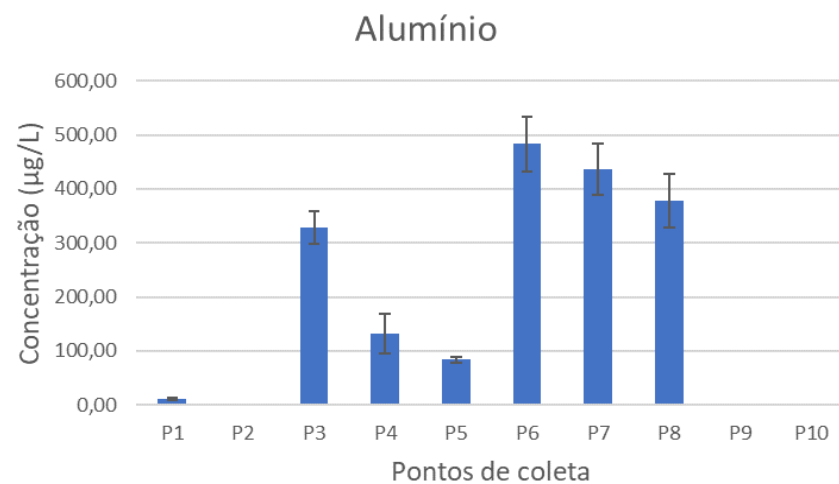
Para os microelementos, os sinais analíticos de emissão foram tratados da mesma forma e os resultados estão apresentados como média, desvio padrão e coeficiente de variação (Tabela 8). Os resultados também foram tratados usando a análise univariada e os gráficos de barra obtidos para os elementos detectáveis estão apresentados na Figura 5.

Tabela 8. Concentrações dos microelementos nas amostras de água.

Ponto de amostragem	Estatística básica	Concentração de metais ($\mu\text{g L}^{-1}$)										
		Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	V	Zn
P1	*Média	10,38	20,74	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	39,26	1,68	<LQ	<LQ	<LQ
	DP	2,12	2,68	-	-	-	-	11,01	0,15	-	-	-
	CV (%)	20,45	12,92	-	-	-	-	28,05	9,11	-	-	-
P2	*Média	<LQ	25,28	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	13,90	1,02	<LQ	<LQ	<LQ
	DP	-	1,21	-	-	-	-	4,52	0,15	-	-	-
	CV (%)	-	4,80	-	-	-	-	32,56	14,62	-	-	-
P3	*Média	328,34	18,72	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	115,97	1,66	<LQ	<LQ	<LQ
	DP	30,42	0,60	-	-	-	-	57,51	0,04	-	-	-
	CV (%)	9,26	3,19	-	-	-	-	49,59	2,46	-	-	-
P4	*Média	132,10	20,60	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	74,51	1,32	<LQ	<LQ	<LQ
	DP	36,38	2,03	-	-	-	-	26,45	0,29	-	-	-
	CV (%)	27,54	9,86	-	-	-	-	35,51	21,87	-	-	-
P5	*Média	83,50	21,85	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	48,25	1,40	<LQ	<LQ	<LQ
	DP	4,91	1,72	-	-	-	-	13,91	0,25	-	-	-
	CV (%)	5,88	7,86	-	-	-	-	28,84	18,04	-	-	-
P6	*Média	483,06	22,66	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	141,87	1,56	<LQ	<LQ	<LQ
	DP	50,34	1,10	-	-	-	-	58,62	0,25	-	-	-
	CV (%)	10,42	4,83	-	-	-	-	41,32	16,15	-	-	-
P7	*Média	436,10	12,24	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	110,78	1,65	<LQ	<LQ	<LQ
	DP	47,35	2,55	-	-	-	-	98,77	0,37	-	-	-
	CV (%)	10,86	20,81	-	-	-	-	89,16	22,35	-	-	-
P8	*Média	377,82	21,85	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	101,26	1,36	<LQ	<LQ	<LQ
	DP	49,84	2,40	-	-	-	-	79,59	0,19	-	-	-
	CV (%)	10,54	10,99	-	-	-	-	78,60	14,18	-	-	-
P9	*Média	<LQ	16,81	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	20,29	1,15	<LQ	<LQ	<LQ
	DP	-	1,12	-	-	-	-	0,52	0,09	-	-	-
	CV (%)	-	6,68	-	-	-	-	2,54	7,88	-	-	-
P10	*Média	<LQ	19,16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	24,28	1,95	<LQ	<LQ	<LQ
	DP	-	3,05	-	-	-	-	8,91	1,06	-	-	-
	CV (%)	-	15,92	-	-	-	-	36,70	54,54	-	-	-

CV - Coeficiente de variação; DP - Desvio padrão; LQ - Limite de quantificação; P1 a P10 - Pontos de amostragem; *n = 2.

Figura 5. Concentração de Al, Ba, Fe e Mn nas amostras de água analisados por ICP OES (n=2).



Para o alumínio, a resolução CONAMA 357/2005 estabelece como valor máximo de alumínio dissolvido como sendo 0,1 mg/L. Os pontos P2, P9 e P10 apresentaram resultados para concentrações de Al inferiores ao limite de quantificação do método, os demais pontos apresentaram resultados que variaram de $10,38 \pm 2,12$ a $483,06 \pm 50,34 \mu\text{g L}^{-1}$. Os pontos P3, P6, P7 e P8 apresentam concentrações superiores ao permitido, com concentrações de 0,328; 0,483; 0,436 e 0,378 mg L⁻¹, respectivamente, de modo que nesses pontos a água é considerada inadequada ao consumo em termos de teor de Al dissolvido. Os pontos P1, P4 e P5 apresentaram concentrações inferiores a 0,1 mg L⁻¹.

Segundo Freire (2016), o alumínio é considerado o terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre chegando a um percentual de até 8,1% e se encontra presente nas rochas e minerais, sendo disponibilizado nos corpos d'água por meio do intemperismo. Durante muito tempo o Al não foi considerado um metal potencialmente tóxico, mas atualmente diversos estudos destacam efeitos maléficos à saúde causados pelo consumo em excesso do mesmo, tais como: seborréia com queda de cabelo, Alzheimer, capacidade de deslocar o cálcio e magnésio dos ossos, levando a uma osteoporose, dentre outros.^{43,44}

A água é o principal agente do intemperismo químico, pois absorve o CO₂ da atmosfera e adquire características ácidas favorecendo a dissolução do alumínio. O intemperismo químico atua através de reações de dissolução, hidrólise, hidratação e oxidação.⁴⁵ Embora alguns pontos tenha apresentado teores superiores ao permitido, os valores altos de pH das amostras aumentam a alcalinidade da água e diminuem o processo de intemperismo.

Na natureza, as principais formas minerais existentes de bário são a barita (BaSO₄) e a viterita (BaCO₃), além de está presente em pequenas quantidades nas rochas ígneas, feldspatos e micas. Ele pode ser encontrado como um componente natural de combustíveis fósseis e está presente no ar, água e solo.⁴⁶

Em relação ao bário, os resultados obtidos para todos os pontos apresentaram teores menores do que os limites permitidos, variando de $12,24 \pm 2,55$ a $25,28 \pm 1,21 \mu\text{g L}^{-1}$. O teor máximo de Ba estabelecido pela resolução CONAMA 357/2005 é de 0,7 mg/L para consumo humano e a resolução CONAMA 396/2008 estabelece a concentração máxima de 1,0 mg/L em águas destinadas para recreação.

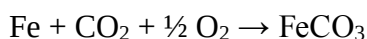
O Ba ocorre naturalmente em águas superficiais e sua concentração depende do teor de lixiviação das rochas pelas águas da chuva e até mesmo a passagem do rio por esse tipo de solos e rochas contribui para o aumento desse elemento nas águas. Adicionalmente, a ação antrópica

também contribui para a elevação da concentração desse elemento nas águas. Geralmente, os teores de bário no solo variam de 15 a 3500 ppm (parte por milhão) em peso seco.⁴⁷

Para o elemento ferro, todos os pontos encontraram-se dentro dos padrões estabelecidos, sendo P6 o ponto com maior concentração ($141,87 \pm 58,62 \mu\text{g L}^{-1}$). Neste ponto existem pilares de sustentação da ponte sobre a represa da barragem de pedra para passagem da ferrovia leste-oeste e as mesmas apresentaram bastante ferrugem e estão em contato direto com a água. O ponto P2 apresentou a menor concentração ($13,90 \pm 4,52 \mu\text{g L}^{-1}$).

O teor máximo de ferro em águas destinadas ao consumo humano estabelecido pelo CONAMA é de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ de ferro dissolvido.⁴⁸ O Fe é considerado um elemento essencial, entretanto seu excesso confere problemas para o abastecimento público de água, tais como: atribuir cor e sabor à água e causar manchas em roupas e utensílios. Além disso, o seu excesso gera o desenvolvimento de ferro-bactérias, provocando a contaminação biológica da água.

Em águas subterrâneas o ferro é predisposto na forma de carbonato ferroso formado pela dissolução do minério de ferro com o gás carbônico, como mostra a reação:



O FeCO_3 por sua vez é solúvel e frequentemente encontrado em concentrações elevadas. Em águas superficiais os teores de Fe são aumentados principalmente em períodos chuvosos pela ocorrência de processos de erosão das margens.⁴⁹

As análises para o elemento manganês demonstrou que todas as amostras apresentaram resultados muito inferiores ao máximo determinado pela resolução. A concentração máxima de Mn permitida pelo CONAMA para águas destinadas ao consumo humano é de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e, geralmente, mananciais apresentam teores inferiores a $0,05 \text{ mg L}^{-1}$. P10 foi o ponto com maior concentração de Mn ($1,95 \pm 1,06 \mu\text{g/L}$), seguido pelos pontos P1, P3 e P7.

O manganês apresenta um comportamento semelhante ao do ferro em águas, embora sua ocorrência seja rara. Quando encontrado em altas concentrações o Mn proporciona à água uma coloração escura, estando disponível tanto em sua forma mais solúvel (Mn^{+2}) quanto na menos solúvel (Mn^{+4}).⁴⁸

Alguns microelementos (Cd, Co, Cr, Cu, Pb, V e Zn) apresentaram resultados inferiores aos LQs do método. Os resultados obtidos para esses elementos neste estudo estão coerentes com os resultados encontrados por Santana e colaboradores (2020), estando todos abaixo dos limites máximos permitidos.

Os metais Cd, Cr e Pb apresentam um caráter potencialmente tóxico mesmo em concentrações traço⁹, já os elementos Co, Cu, V e Zn apresentam funções vitais no organismo

quando presentes em concentrações traços, mas também apresentam caráter potencialmente tóxico quando presente em concentrações maiores. O cobalto é um elemento químico essencial e está presente na vitamina B12.⁵⁰ O cobre apresenta importância biológica, estrutural e funcional em animais e humanos e está associada com as funções metabólicas de enzimas cobre-dependentes - cuproenzimas.⁵¹ O vanádio tem recebido uma atenção especial da área farmacêutica, pois pode ter ação como agente terapêutico alternativo, diminuindo os níveis de glicose sanguínea em pacientes diabéticos.⁵² O Zn em baixas concentrações é importante para manter a integridade de ribossomos e membranas.⁵³

Segundo a resolução CONAMA nº 357/2005, concentrações superiores de Cd (0,001 mg L⁻¹), Co (0,05 mg L⁻¹), Cr (0,05 mg L⁻¹), Cu (0,009 mg L⁻¹), Pb (0,01mg L⁻¹) e V (0,1 mg L⁻¹) são consideradas tóxicas para o consumo humano. Desse modo, o fato desses elementos apresentarem concentrações inferiores aos LQs é um fator positivo quanto a qualidade da água na região estudada.²⁶ Alguns valores altos de coeficiente de variação apresentado na Tabela 8 surgem quando se trata de informação atrelada às características ambientais, pois são influenciados diretamente por condições abióticas e bióticas.

3.5. Tratamento dos dados usando análise de componentes principais

A avaliação multivariada dos resultados obtidos com a determinação dos analitos por ICP OES (Tabelas 7 e 8) foi realizada empregando a análise por componentes principais. Devido à quantidade de dados experimentais obtidos (10 amostras, correspondente aos pontos de coleta × 9 variáveis, correspondente aos analitos), é interessante aplicar um tratamento matemático dessa natureza para tornar a compreensão e interpretação dos dados mais fácil e eficiente.

A primeira etapa constituiu na montagem de uma matriz de dados contendo as informações referentes às amostras de água dispostas em linhas e as informações referentes às variáveis (valores individuais de concentração dos elementos) dispostas em colunas.

O número de PCs que podem ser obtidas é exatamente igual ao número de variáveis disponíveis. Neste trabalho, têm-se nove variáveis originais (os elementos Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na e P) e, portanto, pode-se obter nove PCs. No entanto, torna-se vantajoso usar as PCs porque, ao contrário das variáveis originais, 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. Como forma para descrever o comportamento dos dados, podem ser aplicados os critérios com base na inflexão do gráfico screen-plot, a magnitude do autovalor bem como a percentagem de variância explicada⁵⁴.

Na Tabela 8 está apresentado os valores associados às correlações entre as variáveis (os analitos estudados) e as três primeiras componentes principais. Considerou-se como de contribuição significativa a variável com valor de correlação acima de 0,6.

Tabela 9. Valores para as correlações entre componentes principais e variáveis analisadas na água.

	PC1	PC2	PC3
Al	-0,6088	-0,7619	0,0678
Ba	0,2198	0,1298	-0,8558
Ca	-0,7498	0,5895	-0,0431
Fe	-0,5953	-0,7531	0,0808
K	-0,9270	0,2510	-0,1511
Mg	-0,9605	0,1079	-0,0513
Mn	-0,6405	0,2668	0,5190
Na	-0,5705	-0,4001	-0,4601
P	-0,9582	0,2294	-0,1312

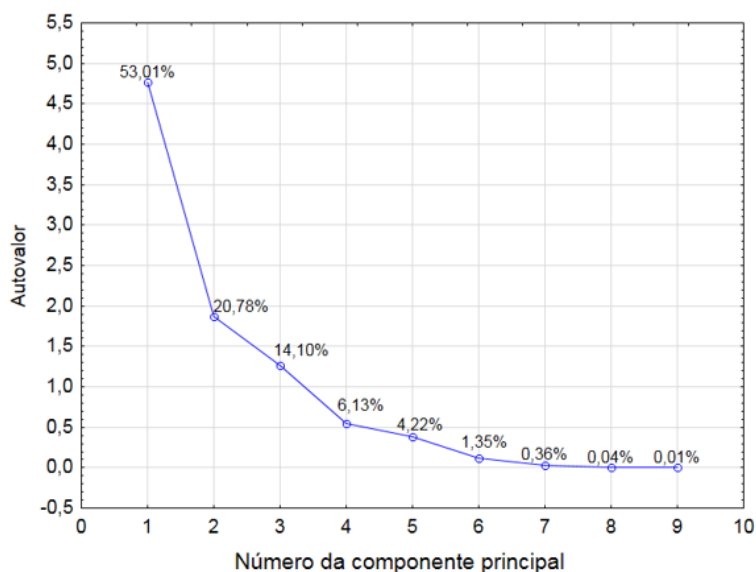
Nota-se na Tabela 8 que os dados provenientes da determinação de Na não apresenta tanta contribuição na modelagem dos dados. De modo que a correlação para esta variável é menor que 0,6 em todas as PCs, indicando que nenhuma PC explica bem a distribuição dos dados para este elemento. Isto pode ser explicado pelo fato do Na ser um elemento onipresente e nas análises químicas usando emissão sofre interferências facilmente. Dentre as PCs, a que apresentou a melhor correlação para o Na foi a PC1.

As variáveis que mais contribuem na variância total (Ca, K, Mg, Mn e P) apresentaram valores significantes na PC1, ressaltando que essa primeira componente representa 53,01% da variância dos dados. A segunda componente principal (PC2) é responsável por 20,78% dos dados, sendo Al e Fe os elementos que apresentaram maior valor na PC. A terceira componente (PC3) é responsável por 14,10 % da variância dos dados referente apenas à variável Ba. Já as PCs 4 a 9 não apresentaram valores significativos para nenhuma variável, tornando-se desprezíveis na avaliação.

O gráfico do screen-plot obtido (Figura 6) através da aplicação do critério da inflexão relaciona o número de PCs com seu autovalor. Este critério baseia-se no surgimento de uma inflexão no gráfico quando se atinge PCs relacionadas às variâncias residuais.⁵⁵ No screen plot

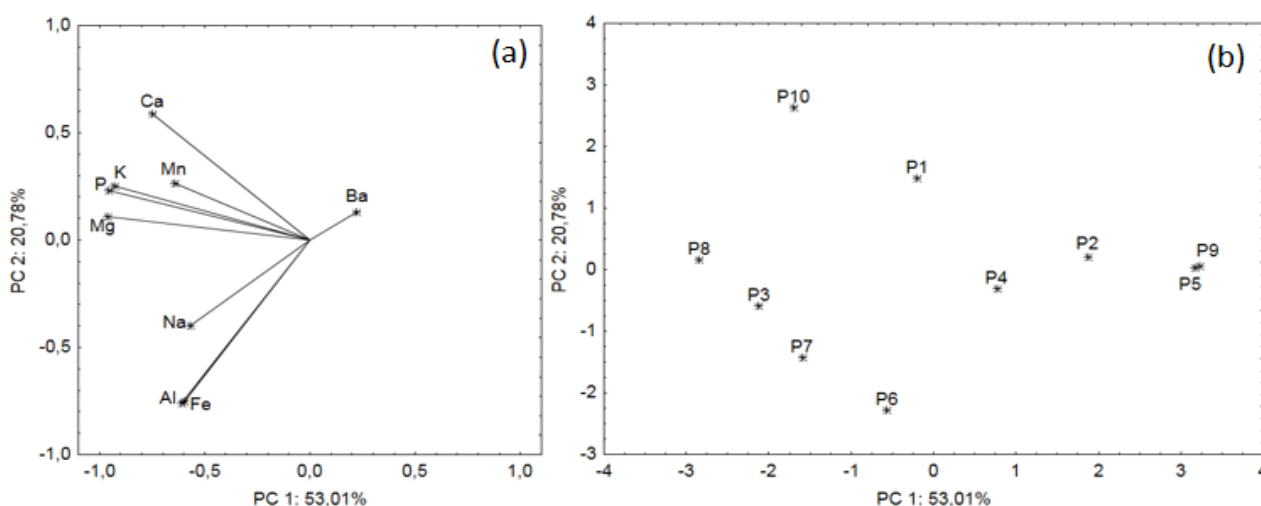
observa-se que a inflexão ocorre na segunda PC. Assim, duas PCs são suficientes para explicar 73,79% da variância dos dados. As três primeiras PCs juntas explicam 87,89 % da variação.

Figura 6. Screen-plot para os dados provenientes da análise elementar das amostras de água.



A PCA é uma ferramenta estatística capaz de identificar e expressar dados destacando suas similaridades e diferenças, usualmente realizada pela visualização de gráficos de escores e de loadings. A Figura 7(a) apresenta a projeção dos loadings com as PCs mais significativas (PC1 e PC2) e a Figura 7(b) apresenta o gráfico de escore para as mesmas PCs, ambos obtidos a partir dos dados da Tabelas 6 e 7.

Figura 7. a) Gráfico dos loadings para PC1 versus PC2 e b) Gráfico de escore para PC1 versus PC2.



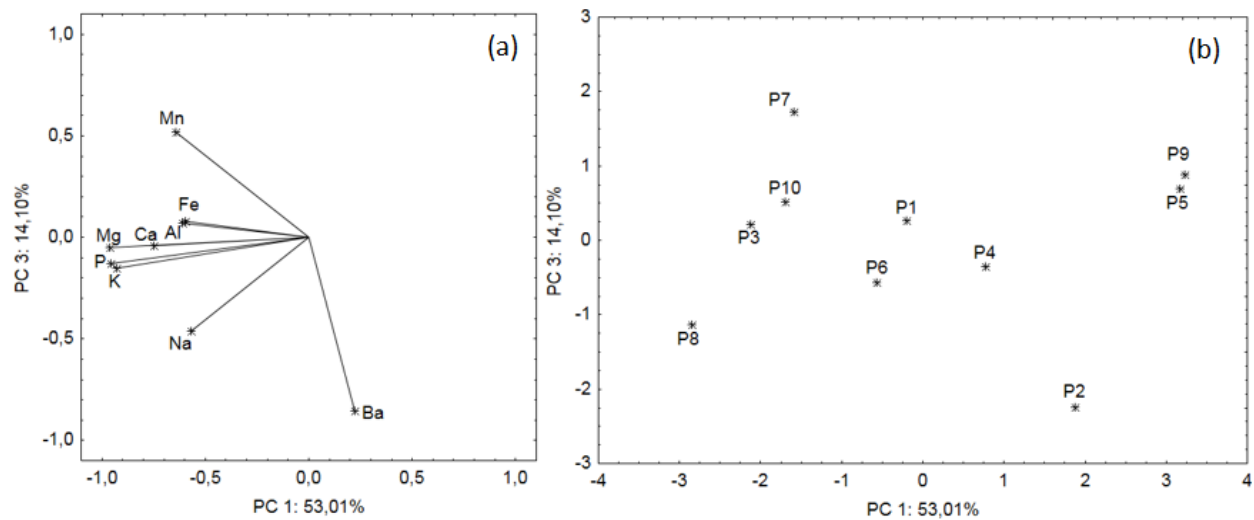
A projeção dos loadings sobre as PCs gera o gráfico apresentado na Figura 7(a). Este gráfico permite avaliar a contribuição de cada variável na formação dos grupos. A correlação entre as variáveis é explicada com base no cosseno do ângulo entre os vetores loadings. Isso implica dizer que quanto menor for o ângulo medido entre estes vetores, maior será a correlação entre as variáveis. Como exemplo, pode-se verificar que os vetores relacionados ao Al e Fe são altamente correlacionados. Por outro lado, os vetores relacionados ao Na e Ba não apresentam baixa correlação, apresentando ângulo entre os seus vetores próximos de 180° .^{55,56}

Analisando a Figura 7(a), observa-se a formação de três grupos de variáveis responsáveis pela correlação das amostras. O primeiro formado pelas variáveis Ca, K, Mg, Mn e P, o segundo formado por Al, Na e Fe e o terceiro apenas pelo Ba. Um fator importante também a ser observado é o tamanho do vetor loading em relação à PC considerada. O tamanho deste vetor indica a importância de uma determinada variável na modelagem da PC. Loadings muito próximos da origem do sistema cartesiano (pequeno tamanho) representam variáveis com pouca importância na descrição do comportamento dos dados, e esse fator pode ser observado com o vetor do Ba, onde o mesmo se encontra próximo a origem evidenciando a pouca representatividade do mesmo pelas PC1 e PC2.⁵⁷

De acordo com a Figura 7(b), pode-se inferir que a análise de PCA não conseguiu formar grupos bem definidos. Entretanto, é possível observar a similaridade de alguns pontos tais como P2, P5 e P9, caracterizado pelas menores concentrações de Ca, K, Mg, Mn e P. Um segundo grupo formado pelos pontos P6 e P7 é caracterizado principalmente pela alta concentração de Al, Fe e Na, e ainda um grupo formado pelos pontos P3 e P8 caracterizado pelas altas concentrações de K, Mg, Mn e P.

Outra abordagem que foi considerada na avaliação foi a análise dos dados observando a PC1 versus a PC3 (Figura 8). Essa abordagem foi considerada apenas para compreender melhor a variável bário, única variável que foi melhor explicada na PC3, onde pode ser evidenciado o comportamento do vetor, que agora se encontra distante da origem. No entanto, em comparação com a avaliação usando PC1 versus PC2 não foi notado alteração significativa no comportamento e distribuição dos dados.

Figura 8. a) Gráfico dos loadings para PC1 versus PC3 e b) Gráfico de escore para PC1 versus PC3.



4. CONCLUSÃO

Este estudo permitiu quantificar os elementos Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na e P em dez pontos de amostragem distribuídos ao longo do Rio de Contas, no município de Jequié-Bahia. A técnica utilizada, espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente, mostrou-se rápida, efetiva e robusta para quantificar os elementos através da determinação direta.

O método utilizado apresentou sensibilidade, medida através dos limites de detecção e de quantificação, e linearidade adequadas para a determinação da maioria dos elementos nas amostras. A exatidão pôde ser comprovada através da análise de amostras certificadas. Não foi possível quantificar os elementos Cd, Co, Cr, Cu, Pb, V e Zn uma vez que as concentrações dos mesmos se encontravam abaixo do limite de quantificação da técnica. Apesar da baixa sensibilidade para estes metais, essa limitação demonstra que as amostras estão com concentrações bem baixas, caracterizando amostras sem contaminação por estes elementos.

As concentrações encontradas dos elementos potencialmente tóxicos não estavam acima dos teores estabelecidos por órgãos como o CONAMA. O fósforo apresentou concentração superior ao estabelecido pelo CONAMA, o mesmo vem sendo considerado por alguns autores como potencialmente poluente do meio ambiente de modo que se faz necessário mais estudos a respeito da sua concentração nessa área. Adicionalmente, a Análise de Componentes Principais foi bastante útil no auxílio da visualização das interações entre os dados obtidos e mostrou que algumas amostras possuem composição similar e outras apresentam atributos diferentes.

Os resultados desse trabalho servirão como fonte de informação sobre a composição de águas que compõem a Bacia Hidrográfica do Médio Rio de Contas principalmente por conta do rápido crescimento industrial na região, com grande potencial de contaminação dos rios, e haver poucos registros de informações químicas sobre essas matrizes.

5. PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos neste estudo são significativos e contribuem com informações preciosas para caracterização química de ambientes aquáticos. No entanto, o estudo sinaliza que alguns elementos precisam ser estudados com mais detalhes, sendo necessário mais pontos de amostragem, coletas em diferentes estações do ano e periodicidade anual, observando também outros fatores climáticos associados. Outros parâmetros físico-químicos da água também podem ser investigados, bem como outras matrizes, como solos, sedimentos e vegetais produzidos na região.

Para contornar a baixa sensibilidade para alguns elementos traços presentes nas águas, estratégias de pré-concentração podem ser exploradas, tais como: extração em ponto nuvem,

extração em fase sólida, microextração líquido-líquido, entre outras. Com esses recursos a quantificação de elementos como Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn torna-se exequível. Da mesma forma, a aplicação de imagens digitais também torna-se bastante atrativa como técnica de detecção. Estudos dessa natureza poderão ser elaborados dando continuidade ao presente estudo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 de Paula, F.C.F.; de Lacerda, L.D.; 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), doi: 10.1590/S0100-40422010000100014
- 2 BRASIL. Ministério das Minas e Energia. *Projeto RADAMBRASIL*. Folha SF.21 Campo Grande: geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra. Levantamento de Recursos Naturais, 28, p. 412 Rio de Janeiro, 1982. Disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9433.htm>
- 3 Arai, F.K., Pereira, S.B.; Gonçalves, G.G.G.; Characterization af Water Availability in a Hydrographic Basin, Eng. Agríc. (2012), doi:10.1590/S0100-69162012000300018
- 4 Maluta, J.R.; Alterações em Medicamentos Mal Acondicionados: Uma Estratégia para Desenvolver Habilidades Investigativas, Comunicação Científica e Interdisciplinaridade nas Aulas de Química, Quim. Nova (2014), doi: 10.5935/0100-4042.20140184
- 5 Afonso, J.C.; Manganês no brasil: descoberta, extração, consumo e comercialização numa perspectiva histórica, Quim. Nova (2019) doi: 10.21577/0100-4042.20170435
- 6 Wang, L.; Manson, JA. E.; Sesso, H.D.; Calcium Intake and Risk of Cardiovascular Disease A Review of Prospective Studies and Randomized Clinical Trials, American J. Cardiovasc Drugs (2012), doi: 10.2165/11595400-000000000-00000
- 7 Adrogué MDa, H.J.; MadiasMD, N.E.; Sodium surfeit and potassium deficit: Keys to the pathogenesis of hypertension, Journal of the American Society of Hypertension (2014), doi: 10.1016/j.jash.2013.09.003
- 8 de Farias, R. F.; Introdução à Química Forense. 3ª ed. Campinas, SP: Editora Átomo, 2010.
- 9 Baird, C.; Cann, M.; Química Ambiental, 4ª ed. Bookman, Porto Alegre, 2011.
- 10 Moreira, F.R.; Moreira, J.C.; Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde, Rev Panam Salud Publica 2004, 15(2):119–29.
- 11 Kravchenko, J.; Darrah, T.H.; Miller, R.K.; Lyerly, H.K.; Vengosh, A.; A review of the health impacts of barium from natural and anthropogenic exposure, Environ Geochem Health (2014) doi:10.1007/s10653-014-9622-7

- 12 Min, K.S.; Iwata, N.; Tetsutikawahara, N.; Onosaka, S.; Tanaka, K.; Effect of hemolytic and iron-deficiency anemia on intestinal absorption and issue accumulation of cadmium, *Toxicol Lett.* (2008) doi: 10.1016 / j.toxlet.2008.04.001
- 13 da Silva, E.; França, L.P.; Nascimento, M.M.G.S.; Zopelaro, R.M.; Neto, O.C.; Soares, R.A.R.; Genestra, M.; Propostas à Prevenção de Riscos Ambientais relacionados ao Tratamento de Superfícies em Cromatos, *Revista UniFOA* (2008), doi: 10.47385/cadunifoa.v3i1%20(Esp.).1196
- 14 Gomes, M.R.; Rogero, M.M.; Tirapegui, J.; Considerations about chromium, insulin and physical exercise, *RevBrasMed Esporte* (2005), doi: 10.1590/S1517-86922005000500003
- 15 Xu, L.; Wang, T.; Wang, J.; Lu, A.; Occurrence, speciation and transportation of heavy metals in 9 coastal rivers from watershed of Laizhou Bay, China, *Chemosphere* (2017), doi: 10.1016 / j.chemosphere.2017.01.046.
- 16 <https://www.bahianoticias.com.br/municipios/noticia/3727-mineradora-esclarece-vazamento-de-barragem-que-matou-animais-e-plantas-em-maracas.html>, Acessada em 29 de junho de 2020.
- 17 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, Brasil, 2017.
- 18 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.
- 19 Santana, C.S.; Olivares, D.M.M.; Silva, V.H.C.; Luzardo, F.H.M.; Velasco, F.G.; de Jesus, R.M. Assessment of water resources pollution associated with mining activity in a semi-arid region. *Journal of Environmental Management* 273 (2020) 111148, 10.1016/j.jenvman.2020.111148
- 20 <http://www.inema.ba.gov.br/gestao-2/comites-de-bacias/comites/cbh-contas/?s=rio+de+contas#> Acessado em dezembro de 2020.
- 21 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, Salvador, Brasil, 2012.

- 22 FUNASA, Manual prático de análise de água, Brasília, 2013, pp. 150.
- 23 Herick M. Santos, Janclei P. Coutinho, Fábio Alan C. Amorim, Ivon P. Lôbo, Luana S. Moreira, Madson M. Nascimento, Raildo M. de Jesus. Microwave-assisted digestion using diluted HNO_3 and H_2O_2 for macro and microelements determination in guarana samples by ICP OES. *Food Chemistry*, 273, 159-165, 2019.
- 24 Vinnícius Henrique C. da Silva; André Luiz S. da Silva Jr.; Herick M. Santos; Ivon P. Lôbo; Marcos A. Bezerra; Raildo M. de Jesus. Development of a Simple and Fast Procedure Based on Acid Dilution for Determination of Macro and Microelements in Guarana-Based Beverages by ICP OES. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 32, No. 7, 1467-1475, 2021.
- 25 Skoog, D. A.; West, D. M. Holler, F. J. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 9th Edition, 2014.
- 26 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, 2011.
- 27 Fritzsons, E.; Mantovani, L.E.; Neto, A.C.; Hindi, E.C.; The consequences of mining activities on pH alteration in fluvial waters: following the example of Capivari stream, Paraná carstic region, *Eng. Sanit. Ambient.* (2009), doi: 10.1590/S1413-41522009000300012
- 28 INMETRO DOQ-CGCRE-008: Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos, 2003.
- 29 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), doi: 10.1016/j.foodchem.2017.04.111
- 30 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, *Quím. Nova* (2016), doi: 10.5935/0100-4042.20160058
- 31 Clemente, A.L.; Muniz, J.A. Avaliação do coeficiente de variação em experimentos com gramíneas forrageiras. *Ciência e Agrotecnologia*, v.26, p.197-203, 2002.

- 32 dos Santos, J.S.; dos Santos, M.J.S.; dos Santos, M.L.P.; Parâmetros Indicativos do Processo de Salinização em Rios Urbanos do Semi-Árido Brasileiro, *Quim. Nova* (2009), doi: 10.1590/S0100-40422009000600033
- 33 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), doi: 10.1590/S0100-40422009000700019
- 34 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), doi: 10.21577/0100-4042.20170290
- 35 FUNASA, Manual prático de análise de água, Brasília, 2013, pp. 150.
- 36 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, São Luís, Brasil, 2010.
- 37 Ministério da Saúde. Portaria do Ministério da Saúde – nº 518/2004, de 25 de março de 2004. Brasília.
- 38 Lucas, A.A.T.; Moura, A.S.A; Netto, A. De O.A; Facciol, G.G; Sousa, I.F.; Qualidade da água no riacho Jacaré, Sergipe e Brasil usada para irrigação, *Revista Brasileira de Agricultura Irrigada* (2014), doi: 10.7127/RBAI.V8N200228
- 39 Piratoba, A.R.A.; Ribeiro, H.M.C.; Morales, G.P.; Gonçalves, W.G.; Caracterização de parâmetros de qualidade da água na área portuária de Barcarena, PA, Brasil, *Rev. Ambient. Água* (2017), doi:10.4136/ambi-agua.1910
- 40 Filho, F.J. de P.; de Moura, M.C.S.; Marins, R.V.; Fracionamento Geoquímico do Fósforo em Água e Sedimentos do Rio Corrente, Bacia hidrográfica do Parnaíba/PI, *Rev. Virtual Quim.* (2012), doi: 10.5935/1984-6835.20120048
- 41 Klein, C.; Agne, S.A.A.; Fósforo: de nutriente à poluente!, *Rev. Elet. em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental* (2012), doi: 10.5902 / 223611706430

- 42 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), doi: 10.1590/1413-812320182311.27062016
- 43 Freire, A.A.N.; Araújo Í.M.M.; Silva, J.O.; Análise da concentração de alumínio no Rio Gramame proveniente dos efluentes da ETA-Gramame, João Pessoa – PB. *Revista Ambiental, João Pessoa* 2016, 2, 1, 88 – 96.
- 44 Devecchi, G.C.R.; Ferreira, P.C.; Abreu, K.Ap. de; Trevilato, T.M.B.; Muñoz, S.I.S.; Níveis de Alumínio e Zinco em água coletada em dois municípios que possuem diferentes Fontes de captação e tratamento no estado de São Paulo, *Mundo Saúde* 2006, 30 (4): 619-627. (BR599.1)
- 45 <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 2021.
- 46 Wilhelm, J. Araxá. Plano Estratégico Diagnóstico e Tendencias. Rev.1 Araxá, 2002. Pp 14
- 47 <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Bario.pdf>. Acessado em maio de 2021.
- 48 Piveli, R.P.; Curso: “Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos” Aula 8 ferro, manganês e metais pesados em águas, 2016.
- 49 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 junho de 2021.
- 50 Alves, A.N.L.; Rosa, H.V.D. Cobalt exposure: toxicological aspects. *Rev. Bras. Cienc. Farm.* 39 (2), 2003, <https://doi.org/10.1590/S1516-93322003000200003>
- 51 Pedrosa, L. de F.C.; Cozzolino, S.M.F. Metabolic and functional alterations of copper in Diabetes Mellitus. *Rev. Nutr., Campinas*, 12(3): 213-224, set./dez., 1999.
- 52 Bittencourt, T.Q.M.; Santos, A.R.; Silva, M.C.G.; Silva, J.F.; Silva, N.P.C.; Silva, W.E.; Cadena, P.G.; Amorim, M.J.A.A.L. Toxic effects of vanadium compounds on biological parameters of embryos and adults of zebrafish (*Danio rerio*). *Arq. Bras. Med. Vet. Zootec.* 70 (06), 2018, <https://doi.org/10.1590/1678-4162-10009>

- 53 Vale, M. do S.; Abreu, K. do V.; Gouveia, S.T.; Leitão, R.C.; Santaella, S.T.; Toxicity effect of Cr (VI) and Zn (II) on growth of filamentous fungi *Aspergillus niger* isolated from industrial effluent, Eng. Sanit. Ambient (2011), doi: 10.1590/S1413-41522011000300006
- 54 Otto, M. Chemometrics: statistics and computer application in analytical chemistry, Wiley, 2nd edition, 2007.
- 55 Godinho, M.S.; Pereira, R.O.; Ribeiro, K.O.; Schimidt , F.; Oliveira, A.E.; Classificação de refrigerantes através de análise de imagens e análise de componentes principais (PCA). Química Nova (2008), doi: 10.1590/S0100-40422008000600039
- 56 Vicini, L.; Análise multivariada da teoria à prática. Monografia (especialização em Estatística e Modelagem Quantitativa) - Departamento de Estatística, Universidade Federal de Santa Maria UFSM, Brasil, 2005.
- 57 Ribani, M.; Bottoli, C.B.G.; Collins, C.H.; Jardim, I.C.S.F.; Melo, L.F.C.; Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. Química Nova (2004), doi: 10.1590/S0100-40422004000500017