

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos

Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação de Mestrado

**Determinação de Metais em Água Doce Superficial por MIP OES com Sistema
*Multimode***

Marília Guidotti Corrêa

Pelotas, 2017.

Marília Guidotti Corrêa

**Determinação de Metais em Água Doce Superficial por MIP OES com Sistema
*Multimode***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química (ênfase em Química Analítica).

Orientador: Prof. Dr. Anderson Schwingel Ribeiro

Co-orientadora: Dra. Aline Lisbôa Medina

Pelotas, 2017.

Marília Guidotti Corrêa

Determinação de Metais em Água Doce Superficial por MIP OES com Sistema
Multimode

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 07 de agosto de 2017.

Banca examinadora:

.....
Prof. Dr. Anderson Schwingel Ribeiro (Orientador)
Doutor em Química pela Universidade Federal de Campinas (SP)

.....
Prof. Dr. Hugo Alexandre Soares Guedes
Doutor em Engenharia Agrícola/Recursos Hídricos e Ambientais pela Universidade Federal de Viçosa (MG)

.....
Dra. Meibel Teixeira Lisboa
Doutora em Química pela Universidade Federal de Pelotas (RS)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tornar todo esse processo de aprendizado possível.

À minha filha, pelo apoio, pela companhia durante as escritas e principalmente pela compreensão dos meus momentos de ausência.

Aos meus pais, pelo amor, carinho, incentivo e apoio incondicional em todos os momentos de minha vida.

Ao meu irmão, cunhada, sobrinhos, tias, tios e primos pelo constante incentivo e carinho ao longo dessa caminhada.

Ao professor Anderson Schwingel Ribeiro, pela confiança em mim depositada e pelos ensinamentos compartilhados.

À minha co-orientadora Aline Lisbôa Medina, por estar sempre disponível, mesmo de longe, me auxiliando muito na realização desse trabalho.

À colega de trabalho Francine Vicentini Viana, pelo companheirismo, amizade, incentivo e por me ouvir sempre que precisei.

Aos professores Gilson Simões Porciúncula e Bruno Müller Vieira, pelo apoio enquanto gestores da Agência da Lagoa Mirim.

Aos colegas do LabMeQui, pelos ótimos momentos compartilhados ao longo desses dois anos e por todo o aprendizado e auxílio prestado.

Ao professor Hugo Guedes, pela paciência e disponibilidade em transmitir seus conhecimentos nas inúmeras vezes que a ele recorri.

Aos colegas Alessandra e Alexander, por toda ajuda na parte experimental desse trabalho.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

RESUMO

CORRÊA, Marília Guidotti. **Determinação de metais em água doce superficial por MIP OES com sistema *multimode***. 2017. 75f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

Águas doces superficiais representam a menor porção de água existente no planeta e as mais importantes em termo de recursos hídricos. A qualidade das águas naturais é um tema de grande relevância, sobretudo das que possuem múltiplos usos como é o caso do Canal São Gonçalo, um canal natural que margeia a cidade de Pelotas e que sofre forte impacto das ações antrópicas, destacando-se o despejo de efluentes domésticos e o escoamento superficial de áreas agrícolas existentes em grande área da bacia hidrográfica em que se encontra o canal. Uma metodologia analítica empregando o MIP OES com sistema *multimode* foi desenvolvida e validada para determinação multielementar de quinze metais em água doce superficial. Os metais estudados foram Al, Ba, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn e Zn. Esta metodologia foi aplicada em amostras de água do Canal São Gonçalo, coletadas em quatro pontos ao longo do manancial, em oito campanhas de amostragem. As condições otimizadas foram concentração de HCl (0,5% v/v) e NaBH₄ (0,5% m/v). Os limites de detecção do método variaram entre 0,07 a 7,6 µg L⁻¹ enquanto para o limite de quantificação a variação foi de 0,2 a 25,3 µg L⁻¹. O método apresentou ótima linearidade com R² superior a 0,99. A exatidão foi avaliada através da análise de material de referência certificado (CRM), ensaios de adição de analitos e comparação com o método de introdução de amostras por nebulização convencional por MIP OES. A análise do CRM apresentou boa concordância com os valores certificados, obtendo-se recuperações de 90 a 121%. Nos ensaios de adição de analitos a recuperação variou entre 84 a 120% e a comparação entre os métodos demonstrou resultados concordantes para os analitos estudados. Na aplicação com amostras do Canal São Gonçalo a concentração obtida de Hg, Mo e Sn foi inferior ao limite de quantificação (LQ). A concentração de Sb foi superior ao LQ em apenas três amostras, sendo que em duas delas a concentração foi superior ao limite estabelecido pela legislação. Concentrações acima do LQ para Bi foram encontradas em algumas amostras, entretanto não há limite estabelecido para este metal na legislação. Os metais Ba, Cu, Cr, Ni e Zn foram encontrados nas amostras analisadas em níveis acima do LQ, mas não ultrapassaram os valores de referência da resolução 357/2005 do CONAMA. Al, Cd, Fe e Pb apresentaram concentrações superiores ao limite da legislação para águas doces de classe 2. A avaliação sazonal desses quatro metais demonstrou diferença significativa ($p < 0,05$) nas concentrações de Pb entre os períodos secos e chuvosos enquanto para Cd, Al e Fe a diferença não foi significativa. Estes resultados podem estabelecer uma relação com as fontes de poluição, sendo atribuído o lançamento de efluentes no corpo hídrico como principal fator de contaminação seguido do escoamento superficial.

Palavras-Chave: água; metais; MIP OES, Canal São Gonçalo; Geração química de vapor.

ABSTRACT

CORRÊA, Marília Guidotti. **Determination of metals in superficial fresh water by MIP OES with introduction of sample through multimode system.** 2017. 75 f. Master Dissertation in Chemistry – Chemistry Postgraduate Program, Center of Chemical, Pharmaceutical and Food Sciences, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2017.

Surface fresh water represents a smaller portion of water on the planet and the most important in terms of water resources. The quality of the natural waters is a subject of great relevance, especially of those with multiple uses such as the São Gonçalo Channel, a natural channel that borders the city of Pelotas and that suffers a strong impact of the anthropic actions, being emphasized the eviction of domestic wastewater and the surface outflow of agrochemicals in a large area of the hydrographic basin where the channel is located. An analytical methodology employing the MIP OES with multimode system in was developed and validated for the determination multielement of fifteen metals in surface fresh water. The metals studied were Al, Ba, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn and Zn. This methodology was applied to samples of water from the São Gonçalo Channel, collected in four collection points, in eight sampling series. Optimized conditions were concentration of HCl (0.5%) and NaBH₄ (0.5%). The detection limits of the method ranged from 0.07 to 7.6 µg L⁻¹ while the limit of quantification ranged from 0.2 to 25.3 µg L⁻¹. The method presented good linearity with R² higher than 0.99. Accuracy was assessed through the analysis of certified reference material, recovery assays and comparison of the results obtained by introducing samples in conventional nebulizator in MIP OES. The CRM analysis showed good agreement with the certified values, obtaining recoveries of 90 to 121%. In the recovery assays, values ranged from 84 to 120%, and the comparison between the methods demonstrated concordant results for the studied analytes. When the developed method was applied in samples of the São Gonçalo Channel, the concentration of Hg, Mo and Sn was below the LQ. The concentration of Sb was above the LQ in only three samples, being two of them with concentration higher than the limit established by the legislation. Concentrations above the LQ for Bi were found in some samples, however there is no limit to this metal in the legislation. The metals Ba, Cu, Cr, Ni and Zn were found in the analyzed samples at levels above the LQ, but did not exceed the reference values of the 357/2005 CONAMA resolution. Al, Cd, Fe and Pb showed concentrations above the limit of legislation for class 2 waters. Seasonal assessment of these four metals demonstrated the significant difference ($p < 0,05$) in Pb concentrations between dry and rainy periods, while for Cd, Al and Fe there was no significant difference. These results can establish a relation between sources of pollution, being attributed the discharge of wastewater in the water as the main contamination factor, followed by surface outflow.

Key words: water, metals, MIP OES, São Gonçalo Channel, chemical vapor generation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Classes de enquadramento e respectivos usos e qualidade da água.....	17
Figura 2	Esquema de funcionamento de introdução de amostra com nebulização convencional.....	24
Figura 3	Esquema de funcionamento do sistema de introdução de amostras <i>multimode</i> em modo duplo.....	26
Figura 4	Localização geográfica da Bacia Hidrográfica da Lagoa Mirim.....	29
Figura 5	Localização geográfica do Canal São Gonçalo.....	30
Figura 6	Barragem Eclusa do Canal São Gonçalo.....	31
Figura 7	Localização geográfica dos pontos de coleta de amostras de água no Canal São Gonçalo.....	37
Figura 8	Efeito da concentração de HCl para a geração química de vapor na determinação de Cd, Pb, Hg, Bi e Sn.....	44
Figura 9	Efeito da concentração de NaBH ₄ para a geração química de vapor na determinação de Cd, Pb, Hg, Bi e Sn.....	45
Figura 10	Concentração de Al no Canal São Gonçalo nos períodos seco e chuvoso.....	59
Figura 11	Concentração de Fe no Canal São Gonçalo nos períodos seco e chuvoso.....	60
Figura 12	Concentração de Cd no Canal São Gonçalo nos períodos seco e chuvoso.....	60
Figura 13	Concentração de Pb no Canal São Gonçalo nos períodos seco e chuvoso.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Valor máximo permitido de metais em águas doces segundo a resolução 357/2005 do CONAMA.....	21
Tabela 2	Condições gerais de funcionamento durante as análises por MIP OES.....	34
Tabela 3	Condições operacionais para determinação dos analitos por MIP OES.....	35
Tabela 4	Descrição e georreferenciamento dos pontos de coleta.....	37
Tabela 5	Relação aceitável entre a concentração do analito e o desvio padrão relativo segundo recomendações da AOAC de 2016.....	40
Tabela 6	Concentrações utilizadas na otimização de HCl.....	43
Tabela 7	Concentrações utilizadas na otimização de NaBH ₄	44
Tabela 8	Parâmetros de mérito para a determinação de metais em amostras de água doce superficial com sistema <i>multimode</i>	46
Tabela 9	Parâmetros de mérito para a determinação de metais em amostras de água doce superficial com nebulização convencional.....	47
Tabela 10	Concentrações de Zn, Cu, Ni, Hg, Fe, Mn e Cr nos CRM - ERM-CA713.....	48
Tabela 11	Concentrações de metais obtidas em amostra de água do Canal São Gonçalo medidas por sistema <i>multimode</i> após adição de três diferentes concentrações (em µg/L ±SD, n=2).....	50
Tabela 12	Comparação entre métodos para determinação de metais em amostras de água doce superficial por MIP OES.....	52
Tabela 13	Concentração de metais em amostras de água do Canal São Gonçalo no ponto 01 (Vila de Santa Isabel).....	55

Tabela 14	Concentração de metais em amostras de água do Canal São Gonçalo no ponto 02 (Eclusa do Canal São Gonçalo).....	56
Tabela 15	Concentração de metais em amostras de água do Canal São Gonçalo no ponto 03 (Ponte do Trem).....	57
Tabela 16	Concentração de metais em amostras de água do Canal São Gonçalo no ponto 04 (Região da Barra).....	58
Tabela 17	Matriz de correlação das variáveis de qualidade de água do Canal São Gonçalo.....	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ALM	Agência de Desenvolvimento da Bacia da Lagoa Mirim
ANA	Agência Nacional de Águas
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
C	Concentração média das recuperações obtidas para n repetições
C1	Concentração média obtida do analito na amostra fortificada
C2	Concentração do analito na amostra sem adição do mesmo
C3	Concentração de analito adicionado a amostra
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CF	Fluxo contínuo, do inglês Continuous Flow
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CORSAN	Companhia Riograndense de Saneamento
C _{CRM}	Concentração verdadeira
CRM	Material de referência certificado, do inglês <i>Certified Reference Material</i>
CVG	Geração Química de Vapor, do inglês <i>chemical vapor generation</i> .
DCP	Plasma de Corrente Direta, do inglês <i>Direct Current Plasma</i> .
ETV	Vaporização Eletrotérmica, do inglês <i>Electrothermal Vaporization</i>
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Chama, do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
FI	Injeção em fluxo, do inglês <i>Flow Injection</i>
GF AAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite, do inglês <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>
HG	Geração de hidretos, do inglês <i>Hydride Generation</i>
HPN	Nebulização de alta pressão, do inglês <i>High Pressure Nebulization</i>
IAP	Índice de qualidade de águas brutas para fins de abastecimento público

IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
IET	Índice de Estado Trófico
IQA	Índice de Qualidade das águas
IRGA	Instituto Rio Grandense do Arroz
IVA	Índice de qualidade das águas para proteção da vida aquática e de comunidades aquáticas
LD	Limite de detecção, do inglês <i>Limit of Detection</i>
LIBS	Espectroscopia de Emissão em Plasma Induzido por Laser, do inglês <i>Laser Induced Breakdown Spectroscopy</i>
LQ	Limite de quantificação, do inglês <i>Limit of Quantification</i>
MIP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas, do inglês <i>Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
MSIS	Sistema <i>multimode</i> , do inglês <i>Multimode Sample Introduction System</i>
NAA	Análise por ativação neutrônica
NE	Nordeste
NSF	<i>National Sanitation Foundation</i>
ppb	Partes por bilhão
ppm	Partes por milhão
R ²	Coeficiente de correlação linear ao quadrado
RSD	Desvio Padrão Relativo, do Inglês <i>Relative Standard Deviation</i>

SANEP	Serviço Autônomo de Abastecimento de Águas de Pelotas
SD	Desvio Padrão, do inglês <i>Standard Deviation</i>
SO	Sudoeste
USN	Nebulizador ultrassônico, do inglês <i>Ultrasonic Nebulization</i>
UV	Região ultravioleta
VIS	Região do visível
XRF	Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X, do inglês X-ray fluorescence.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1	Qualidade das águas naturais.....	15
2.2	Metais potencialmente tóxicos no ambiente aquático.....	18
2.3	Determinação de metais em águas naturais.....	21
2.4	Espectrometria de emissão óptica em plasma induzido por micro-ondas (MIP OES).....	23
2.4.1	Sistema de introdução de amostras <i>multimode</i>	25
2.5	Geração química de vapor (CVG).....	26
2.6	Área de estudo – Canal São Gonçalo.....	28
3	OBJETIVOS.....	33
3.1	Objetivo geral.....	33
3.1	Objetivos específicos.....	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1	Instrumentação.....	34
4.2	Reagentes.....	35
4.3	Amostragem.....	36
4.4	Preparo das amostras e curva analítica.....	37
4.5	Validação analítica.....	38
4.5.1	Faixa linear de trabalho, limites de detecção e quantificação.....	38
4.5.2	Linearidade.....	39

4.5.3	Precisão.....	39
4.5.4	Exatidão.....	40
4.5.5	Tratamento estatístico.....	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
5.1	Otimização dos parâmetros experimentais da geração química de vapor no sistema <i>multimode</i>	43
5.2	Parâmetros de mérito.....	45
5.3	Avaliação da exatidão.....	48
5.3.1	Avaliação do material de referência certificado (CRM).....	48
5.3.2	Ensaio de recuperação.....	49
5.3.3	Estudo comparativo entre MSIS e nebulização convencional.....	51
5.4	Análises das águas do Canal São Gonçalo.....	53
5.5	Avaliação sazonal da concentração de metais no Canal São Gonçalo.....	59
6	CONCLUSÃO.....	64
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65

1. INTRODUÇÃO

A degradação da qualidade das águas naturais é tema de preocupação mundial, sobretudo após a revolução industrial que ocasionou no aumento significativo de poluição dos corpos hídricos por ações antrópicas. As ações de governança para a preservação dos corpos hídricos e desenvolvimento sustentável das bacias hidrográficas incluem a reformulação de leis ambientais e estreitamento de limites por elas estabelecidos (BEHMEL *et al.*, 2016), tornando imprescindível o desenvolvimento de métodos analíticos de elevada sensibilidade e seletividade.

A inclusão de metais potencialmente tóxicos nos programas de monitoramento de águas naturais é de suma importância considerando o impacto desses contaminantes para o ecossistema. Embora muitos metais desempenhem papel importante no metabolismo de organismos vivos, altas dosagens podem torná-los tóxicos e, no caso de metais que não possuem função biológica conhecida, até mesmo em pequenas concentrações podem ser consideradas tóxicas (SPERLING, 2005).

A técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MIP OES) permite a determinação de metais em água com segurança e baixo custo operacional, no entanto a eficiência no transporte de analito até o plasma através da nebulização convencional resulta muitas vezes em limites de detecção e quantificação maiores que os estabelecidos pelas legislações para muitos metais. A geração química de vapor melhora substancialmente o transporte para alguns analitos, tornando a técnica mais sensível e adequada para a análise de águas naturais. O sistema *multimode* permite a análise simultânea de metais geradores de vapor químico e os que não geram, pois alia a nebulização convencional com a geração química de vapor, diminuindo o tempo de análise e, conseqüentemente, tornando a técnica mais eficiente (GINÉ, 1998; AGILENT, 2016).

O monitoramento de metais é importante, sobretudo em corpos d'água que sofrem forte impacto por ações antrópicas e que desempenham múltiplos usos como é o caso do Canal São Gonçalo.

O Canal São Gonçalo é um canal natural localizado na região hidrográfica da Lagoa Mirim e que possui importante papel no desenvolvimento da região sul do Rio Grande do Sul, tanto em face dos usos atuais como futuros, sendo utilizado como recurso para abastecimento humano, recreação, navegação, pesca e irrigação de

lavouras agrícolas. No entanto, sofre forte influência antrópica com poluição pontual e difusa, necessitando de monitoramento ambiental que possa subsidiar as ações de preservação e recuperação desse manancial (SOUZA, 2015).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Qualidade das águas naturais

Base da Ecologia, a água confere estreita interação entre os seres vivos e o meio ambiente. Graças a sua capacidade de dissolução e transporte as características de um mesmo curso d'água pode alterar-se temporal e espacialmente (LBÂNIO, 2008).

A qualidade das águas naturais depende das condições naturais e do uso e ocupação do solo na bacia hidrográfica. Escoamento superficial e infiltração no solo, resultantes da precipitação atmosférica são exemplos de alterações que podem afetar a qualidade das águas, mesmo com a bacia hidrográfica preservada nas suas condições naturais (SPERLING, 2005).

A ação antrópica é a principal fonte de degradação dos corpos d'água, podendo ocorrer de forma pontual ou difusa. O lançamento de esgoto doméstico ou industrial é um exemplo de poluição pontual e o carreamento de agroquímicos por lixiviação constitui um exemplo de poluição difusa. O lançamento de esgoto doméstico é a maior causa de contaminação dos rios no Brasil seguido pela utilização de pesticidas (IBGE, 2011).

Os rios são os corpos d'água mais importantes na utilização como recurso hídrico para consumo humano, recreação e necessidades agrícolas e industriais, mas também são os mananciais mais vulneráveis a contaminação devido a sua fácil acessibilidade para descargas domésticas, industriais e agrícolas (RAZMKHAH *et al.*, 2010; BOYACIOGLU, BOYACIOGLU, 2010).

Córregos, rios e lagos constituem os recursos hídricos superficiais, representando 0,27% do volume de água doce da Terra e cerca de 0,007% do volume total (LIMA, 2001). A disponibilidade hídrica aliada à crescente demanda deste recurso natural torna a avaliação da qualidade da água cada vez mais necessária.

O monitoramento da qualidade de água funciona como um sensor que possibilita o acompanhamento do processo de uso dos corpos hídricos e identificação de seus efeitos, subsidiando as ações de controle ambiental, sendo um dos principais instrumentos de sustentação de uma política de planejamento e gestão de recursos hídricos (GUEDES *et al.*, 2012).

A escolha dos parâmetros para o monitoramento do corpo hídrico deve levar em consideração o conhecimento adequado do seu significado, abrangência, limitações, confiabilidade, referências para comparações e custos para sua obtenção (BRANDÃO, 2011). Parâmetros físicos, químicos, microbiológicos, biológicos, toxicológicos e radiológicos podem ser estudados para definir a qualidade de um dado manancial, comparando seus resultados com legislações vigentes ou aplicando-os em índices de qualidade de água.

No Brasil, a Política Nacional de Recursos Hídricos (Lei nº 9433/97) foi criada em 1997 para alcançar, dentre outras metas, a de assegurar à atual e às futuras gerações a disponibilidade de água em padrões de qualidade adequados aos respectivos usos. Neste sentido, em 2005 foi criada a Resolução nº 357/2005 do CONAMA, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes. As classes de usos das águas estipuladas pela Resolução nº 357/2005 do CONAMA apresentam objetivos de qualidade distintos, que se situam desde o mais protetivo (classe especial) ao mais permissivo à degradação (classe 4) e podem ser visualizadas na Figura 1 (PIZELLA, SOUZA, 2007).

USOS DAS ÁGUAS DOCES		CLASSES DE ENQUADRAMENTO				
		ESPECIAL	1	2	3	4
Preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas		Classe mandatória em Unidades de Conservação de Proteção Integral				
Proteção das comunidades aquáticas			Classe mandatória em Terras Indígenas			
Recreação de contato primário						
Aquicultura						
Abastecimento para consumo humano		Após desinfecção	Após tratamento simplificado	Após tratamento convencional	Após tratamento convencional ou avançado	
Recreação de contato secundário						
Pesca						
Irrigação			Hortalças consumidas cruas e frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película	Hortalças, frutíferas, parques, jardins, campos de esporte e lazer,	Culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras	
Dessedentação de animais						
Navegação						
Harmonia paisagística						

Figura 1 – Classes de enquadramento e respectivos usos e qualidade da água. Fonte: Agência Nacional de Águas, 2017.

Índices de Qualidade de Água (IQA) retratam a qualidade das águas em um determinado ponto de monitoramento, através de um índice único global, auxiliando a compreensão do público em geral das condições ambientais dos corpos d'água (SPERLING, 2007). No Brasil, o IQA mais utilizado é o índice criado pela CETESB, a partir de uma adaptação do IQA desenvolvido pela *National Sanitation Foundation* (NSF), dos Estados Unidos em 1970. Este índice tem como determinante principal a avaliação da qualidade das águas utilizadas para abastecimento público (CETESB, 2016).

Além do IQA adaptado pela CETESB, existem vários índices de qualidade de água para diferentes objetivos de avaliação ambiental, como índice de estado trófico (IET), índice de qualidade de águas brutas para fins de abastecimento público (IAP), índice de qualidade das águas para proteção da vida aquática e de comunidades aquáticas (IVA), entre outros (SPERLING, 2007; CETESB, 2016). Atualmente, existem diversos estudos que propõem IQA's para áreas específicas de pesquisa, com variáveis de qualidades particulares para o objetivo do estudo ambiental,

desenvolvidos através de técnicas estatísticas multivariadas, como, por exemplo, análise de componentes principais (LOBATO, 2015).

Tendo em vista a importância da avaliação de contaminantes metálicos em corpos d'água devido a sua toxicidade e tendência de potencialização na cadeia trófica, diferentes índices de avaliação de metais vêm sendo desenvolvidos. Segundo Caeiro (2005), estes índices podem ser classificados em três tipos: (a) Índice de contaminação - comparam os contaminantes com resultados da própria área de estudo; (b) índices de enriquecimento *background* – comparam os resultados de contaminantes com diferentes níveis de base disponíveis na literatura e podem ser usados para qualquer área de estudo; (c) índices de risco ecológico – compara os resultados dos contaminantes com as diretrizes de qualidade para sedimentos.

2.2 Metais potencialmente tóxicos no ambiente aquático

Diversos metais, em pequenas concentrações, são considerados essenciais para o metabolismo humano e de outros organismos vivos, como por exemplo Cr, Mn, Ni, Cu e Zn, no entanto a exposição excessiva a esses metais pode causar efeitos prejudiciais (ASIABI *et al.*, 2017; ZHANG, 2017).

Os metais que mais causam preocupação por sua possível toxicidade são os chamados metais pesados. Existem muitas teorias que definem os metais pesados relacionando-os com a massa específica, massa atômica e número atômico, mas do ponto de vista ambiental, metal pesado é todo metal que, em determinadas concentrações e tempo de exposição, oferece risco à saúde humana e ao ambiente (LIMA, MERÇON, 2011; SPERLING, 2005). Assim, não é recomendado uso do termo metal pesado, pois pode causar erros de compreensão, sendo assim, o termo potencialmente tóxico será utilizado no presente trabalho.

Ao contrário de contaminantes orgânicos, íons de metais potencialmente tóxicos não são biodegradáveis e tendem a se acumular em organismos vivos causando a biomagnificação, termo utilizado para o aumento da concentração de contaminantes nos tecidos à medida que se avança nos níveis tróficos, resultante principalmente da acumulação ocasionada pela dieta alimentar (ASIABI *et al.*, 2017; COSTA, OLIVI, 2008).

No ambiente aquático os metais podem estar na forma solúvel ou em suspensão. A biodisponibilidade e toxicidade dos metais são diretamente afetadas por

características da bacia hidrográfica, como: clima, morfologia, hidrologia, geologia, uso e ocupação do solo. Condições do corpo hídrico como salinidade, pH e presença de matéria orgânica também são fatores importantes na reatividade dos metais (OURSEL, *et al.*, 2013).

Metais potencialmente tóxicos no ambiente aquático podem ser de origem natural ou antropogênica. A contaminação de metais oriundos de fontes naturais no ambiente aquático dependerá da natureza geoquímica do local, já que as formações rochosas podem transferir ao solo parte de seu conteúdo de metais. Esta concentração geralmente está em nível de traço já que a maioria das rochas ígneas e sedimentares possuem baixo teor de metais tóxicos, com exceção das rochas ígneas máficas e ultramáficas, que são fontes ricas de alguns metais potencialmente tóxicos, como por exemplo, níquel e cromo (KABALA, SZERSZEN, 2002).

Como fontes antropogênicas, o lançamento de efluentes industriais e lixiviação de áreas de garimpo, mineração e agricultura constituem as principais fontes de metais potencialmente tóxicos em águas naturais (LIBÂNIO, 2008; SPERLING, 2005). A queima de carvão, produção de cloro, incineração de resíduos biomédicos, fabricação de cimento e fabricação de aço também são exemplos de atividades humanas potencialmente causadoras de contaminação do meio aquático por metais (NAUSHAD, 2016).

Metais potencialmente tóxicos podem causar graves problemas de saúde para animais e homens, sendo que entre os efeitos mais comuns encontram-se: atividade mutagênica, cancerígena e teratogênica, danos no sangue, fígado, rins, pulmões, ossos, pele, sistema nervoso central, sistema reprodutivo, órgãos cardiovasculares e processos celulares básicos (NAUSHAD, 2016; ASIABI *et al.*, 2017; DONG, ZHANG, 2017). Ainda segundo Costa e Olivi (2008), os efeitos nocivos provocados pela ação dos contaminantes nos organismos se propagam pelos demais componentes do ambiente, podendo influenciar nas características das populações e nas estruturas e funções do ecossistema. Alteração na diversidade de espécies, nos processos de respiração e fotossíntese e no fluxo de nutrientes são exemplos de tais influências.

A contaminação dos ambientes aquáticos está intimamente ligada a intoxicação dos seres humanos por ingestão de metais potencialmente tóxicos. Os peixes representam uma das principais fontes de contaminação por ingestão em seres humanos. Por estarem no topo da cadeia alimentar aquática, os peixes podem acumular vários metais (BARSHI, DANTALA, MADA, 2017). Vegetais irrigados por

águas contaminadas são outra fonte de intoxicação por ingestão. Devido à semelhança dos metais potencialmente tóxicos com micronutrientes essenciais, esses são absorvidos pelas plantas através dos tecidos corticais das raízes e podem se acumular em partes comestíveis dos vegetais (SARWAR *et al.*, 2017).

Na Tabela 1 são apresentados os limites máximos aceitáveis para os metais em águas superficiais doces estabelecidos pela resolução 357/2005 do CONAMA.

Embora a avaliação de risco ambiental com base em concentrações totais de metais não seja a forma mais adequada (WANG, WANG, 2016), a resolução 357/2005 do CONAMA apresenta apenas 3 metais com seus limites máximos na forma dissolvida e na forma total para os outros 18 dispostos na legislação. Apenas espécies dissolvidas são absorvidas pelos organismos vivos e degradadas no interior de suas células (COSTA, OLIVI, 2008).

Tabela 1 – Valor máximo permitido de metais em águas doces segundo a resolução 357/2005 do CONAMA

Metais	Classe I e II (mg L ⁻¹)	Classe III (mg L ⁻¹)
Al dissolvido	0,1	0,3
Sb	0,005	-
As*	0,01	0,033
Ba	0,7	1,0
Be	0,04	0,1
B	0,5	0,75
Cd	0,001	0,01
Pb	0,01	0,033
Co	0,05	0,2
Cu dissolvido	0,009	0,013
Cr	0,05	0,05
Fe dissolvido	0,3	5,0
Li	2,5	2,5
Mn	0,1	0,5
Hg	0,0002	0,002
Ni	0,025	0,025
Ag	0,01	0,05
Se	0,01	0,05
U	0,02	0,02
V	0,1	0,1
Zn	0,18	5,0

*Limite máximo de As para águas doces – classe I onde haja pesca ou cultivo de organismos para fins de consumo intensivo: 0,14 µg L⁻¹

2.3 Determinação de metais em águas naturais

A análise de metais pode ser realizada através de diferentes métodos, como: Espectrometria de Absorção Molecular (ex. UV-Vis), Análise por Ativação Neutrônica (NAA), Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (XRF), Voltametria ou Técnicas

de Espectrometria Atômica (CARVALHO, NASCIMENTO, BOHRER, 2004; CADORE, MATOSO, SANTOS, 2008, SKOOG *et al.*, 2007).

Os métodos espectrofotométricos são amplamente empregados devido a sua simplicidade, baixo custo, grande número de aplicações desenvolvidas e sensibilidade razoável. A espectrofotometria na região UV-Vis do espectro eletromagnético, destaca-se como uma das técnicas analíticas mais utilizadas. Entretanto, a técnica não apresenta sensibilidade suficiente para determinação de metais em baixas concentrações em nível de ppb ($\mu\text{g L}^{-1}$), ao menos que adaptações sejam realizadas nos instrumentos ou métodos de análise utilizando pré-concentração (ROCHA, 2004; PELIT *et al.*, 2013).

A Análise por Ativação de Nêutrons (NAA) apresenta relativa complexidade quando comparada a outras técnicas, entretanto tem como vantagens a boa sensibilidade analítica (semelhante à técnica de ICP-MS) e ausência da necessidade de digestão no preparo da amostra e da utilização de brancos analíticos (AVIGLIANO *et al.*, 2016). Embora atualmente a técnica de NAA não seja muito empregada para análise de água, existem trabalhos publicados empregando a técnica com viabilidade para este tipo de matriz (SUN, YANG, 1999; SUN, YANG, TZENG 1999).

A voltametria apresenta algumas vantagens como a possibilidade de realizar determinações de metais em águas com alta salinidade além de apresentar ótimos limites de detecção (CARVALHO, NASCIMENTO, BOHRER, 2004). A Voltametria de Remoção Anódica de Pulso Diferencial (DPASV), por exemplo, é uma técnica com limites de detecção comparáveis a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS), com as vantagens de análise multielementar, além de seu baixo custo e possibilidade de identificação do estado de oxidação do elemento. No entanto, esta técnica apresenta como desvantagem o número limitado de elementos que pode ser determinado (LOCATELLI *et al.*, 1999).

A Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (XRF) é uma técnica mais utilizada para amostras sólidas, mas apresenta baixa sensibilidade para amostras líquidas, no entanto, muitos métodos de pré-concentração foram desenvolvidos para superar essa limitação tornando viável a determinação de metais em amostras de água por XRF (TAGUCHI, 2015).

A Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (F AAS), Espectrometria de Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), são técnicas analíticas que se destacam por serem as mais empregadas na determinação de metais (CADORE,

MATOSO, SANTOS, 2008). Outras técnicas de espectroscopia atômica também utilizadas na determinação de metais são a Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma Induzido por Laser (LIBS) e Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma Induzido por Micro-ondas (MIP OES) (ORESTE, 2017).

A Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma Induzido por Laser (LIBS), apresenta como vantagens a determinação multielementar e a redução ou supressão de etapas de preparo de amostras. Embora a LIBS possa ser aplicada em amostras sólidas, líquidas e gasosas, apresenta baixo sinal de emissão na análise de amostras líquidas. No entanto, diversos resultados satisfatórios foram relatados com o emprego da LIBS na determinação de metais em amostras de águas, em que adaptações no método superaram as limitações para análise deste tipo de matriz (FORTES *et al.*, 2013; SRIVASTAVA, TANDON, SINGH, UTTAM, 2013).

2.4 Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma Induzido por Micro-ondas (MIP OES)

MIP OES é uma técnica espectrométrica multielementar que utiliza o plasma como fonte de energia, sustentado por um campo magnético de micro-ondas e gás, normalmente argônio, hélio ou nitrogênio (MATUSIEWICZ, ŚLACHCIŃSKI, 2017; MICHLEWICZ, URH, CARNAHA 1985). A ionização dos átomos do gás ocorre com a energia fornecida por micro-ondas produzidas por um magnetron que opera a 2,45 GHz de potência (OZBEK, AKMAN, 2016; BROEKAERT, SIEMENS, 2004).

A utilização do nitrogênio como fonte de energia para manter um plasma estável é uma das principais vantagens da técnica de MIP OES, devido aos custos de operação relativamente baixos comparados a outras técnicas e maior segurança, já que não utiliza gases inflamáveis e tóxicos. O nitrogênio é obtido através de um gerador de nitrogênio a partir do ar atmosférico comprimido por um compressor que produz nitrogênio com pureza superior a 99,5% (OZBEK, AKMAN, 2016; AMAIS *et al.*, 2013; AGILENT, 2014).

As primeiras aplicações do MIP OES foram no início da década de 1960, com instrumentos capazes de operar com argônio e hélio. O gás nitrogênio começou a ser utilizado como fonte de energia na década de 1980 e a comercialização do MIP OES se deu a partir de 2011 (NIEDZIELSKI *et al.*, 2015; SIEMENS *et al.*, 1994).

Embora seja uma técnica recente no mercado, o MIP OES tem sido utilizado com sucesso para determinação de diversos elementos em diferentes matrizes, como: material biológico (MATUSIEWICZ, ŚLACHCIŃSKI, 2015; MATUSIEWICZ, ŚLACHCIŃSKI, 2016), agroquímicos (LIMA *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2013), bebidas (GONÇALVES *et al.*, 2016; OZBEK, AKMAN, 2015), sementes (HEREDIA *et al.*, 2016), combustíveis (LOWERY *et al.*, 2016; AMAIS *et al.*, 2013), alimentos (OZBEK, AKMAN, 2016a; OZBEK, AKMAN, 2016b).

Um dos fatores que limitam a sensibilidade na espectrometria de plasma (ICP, MIP, DCP) é o transporte de amostra. A maioria dos sistemas de introdução de amostras usa um nebulizador pneumático (Figura 2) para gerar um aerossol e uma câmara de pulverização para remover gotículas maiores, resultando em um aerossol fino que pode ser atomizado eficientemente pela fonte de plasma. No entanto, a maioria dos sistemas tem uma eficiência muito limitada: menos de 5% dos aerossóis são introduzidos no plasma (MATUSIEWICZ, ŚLACHCIŃSKI, 2013).

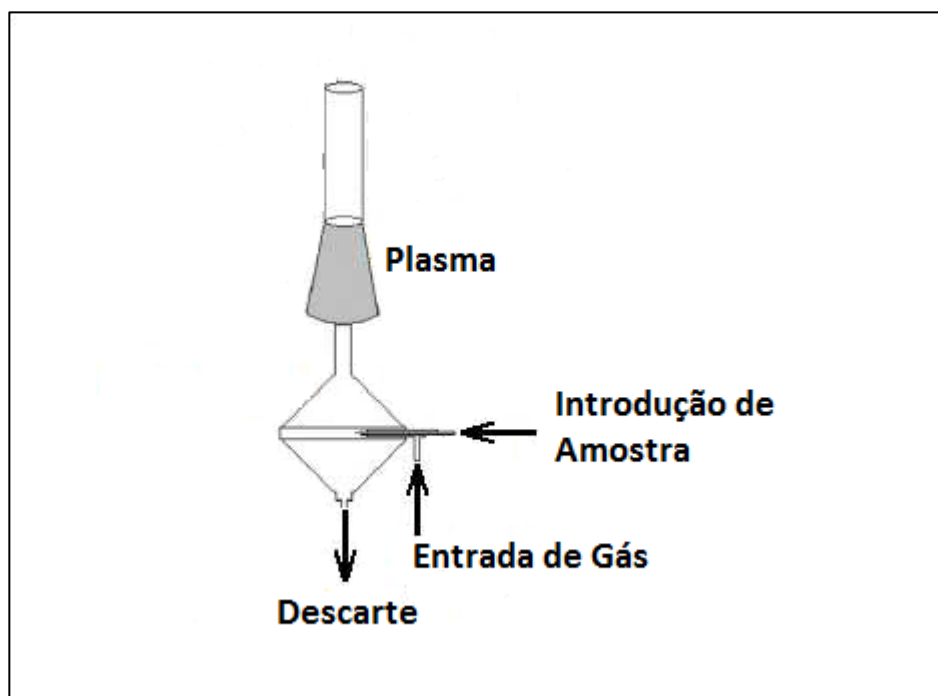


Figura 2 – Esquema de funcionamento de introdução de amostra com nebulização convencional. Adaptado de NIEDZIELSKI *et al.*, 2015.

Para eliminar estas e outras desvantagens como o alto consumo de amostra, os micro nebulizadores foram desenvolvidos operando na faixa de microlitros na taxa

de fluxo da amostra. A redução de dimensões resultou na melhoria das interações gás-líquido e, conseqüentemente, em um aerossol primário mais fino em comparação com os dispositivos convencionais (ŚLACHCIŃSKI, 2016).

Uma forma alternativa de aumentar a eficiência de introdução da amostra é a utilização de nebulizadores ultrassônicos (USN – *Ultrasonic Nebulization*), que são mais eficientes na formação de aerossóis, produzindo gotículas menores e mais uniformes ($\leq 5 \mu\text{m}$), resultando em atomização mais eficiente, maior sensibilidade e redução de efeitos de matriz (ŚLACHCIŃSKI, 2016).

Outras técnicas de introdução de amostras são utilizadas como alternativa a convencional, como: nebulização de alta pressão (HPN – *High Pressure Nebulization*), vaporização eletrotérmica (ETV - *Electrothermal Vaporization*), injeção em fluxo (FI - *Flow Injection*), geração de hidretos (HG – *Hydride Generation*), entre outras. (GINÉ, 1998).

2.4.1 Sistema de introdução de amostras *multimode*

O sistema *multimode* (MSIS – *Multimode Sample Introduction System*) consiste em uma câmara ciclônica contendo dois tubos cônicos localizados verticalmente no centro da câmara, permitindo a introdução de amostras através dos modos de geração de vapor ou nebulização convencional, ou ambos os modos ao mesmo tempo, eliminando a necessidade de troca de sistemas de nebulização, economizando tempo e aumentando a produtividade de análises (AGILENT, 2016; FUENTES-CID, VILLANUEVA-ALONSO, PEÑA-VÁZQUEZ, BERMEJO-BARRERA, 2012).

A Figura 3 mostra o esquema de funcionamento do sistema *multimode* operando com nebulização convencional e geração de vapor simultaneamente (modo duplo).

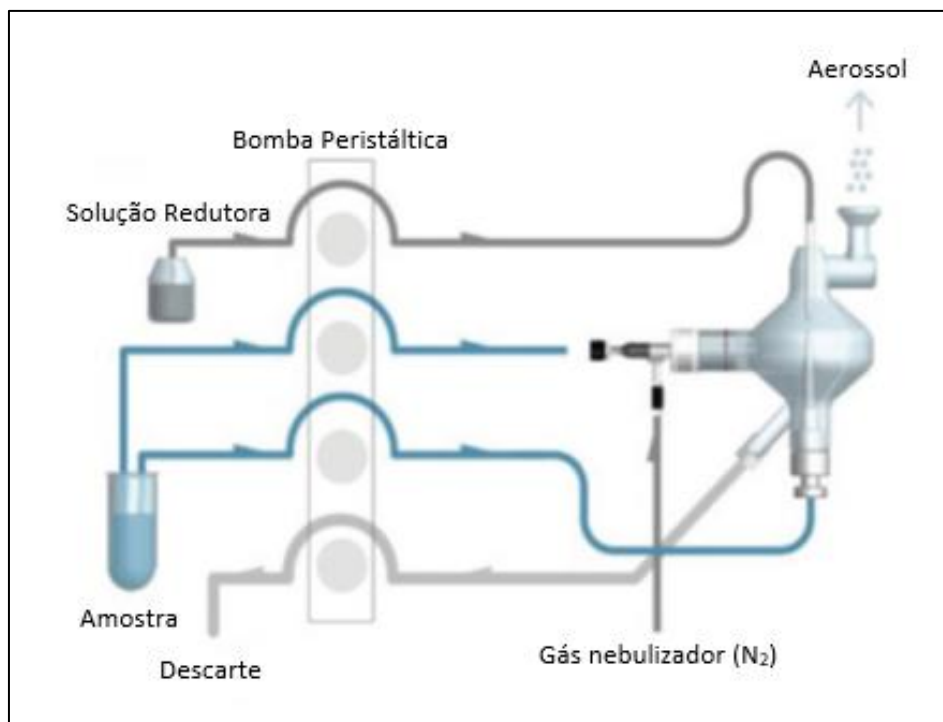


Figura 3 – Esquema de funcionamento do sistema de introdução de amostras *multimode* em modo duplo. Adaptado de AGILENT, 2016.

Comparado à nebulização convencional, o sistema *multimode* melhora significativamente a sensibilidade e limites de detecção dos elementos formadores de hidreto e, quando operando em modo duplo, não compromete a determinação dos elementos não formadores de hidreto (MATUZIEWICZ, ŚLACHCIŃSKI, 2013).

2.5 Geração química de vapor (CVG)

O processo de transformação de uma espécie de interesse em um composto volátil através de uma reação química é conhecido como geração química de vapor (TAKASE *et al.*, 2002).

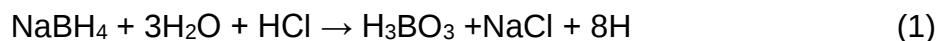
Diversos métodos de CVG podem ser utilizadas para gerar vapor de espécies por meio de reações químicas, dentre as técnicas mais utilizadas destaca-se a geração de hidretos (VIEIRA, 2007).

A técnica de geração de hidretos teve início na década de 1960. Em 1969, Holak apresentou a possibilidade de redução do arsênio à arsina pela adição de zinco metálico em meio ácido utilizando a técnica de absorção atômica em chama (HOLAK, 1969). Em 1972, Braman *et al.* (1972) relataram a eficácia do borohidreto de sódio

(NaBH₄) estabilizado em meio alcalino como agente redutor na geração de hidretos de As e Sb em meio ácido (BRAMAN, JUSTEN, FOREBACK, 1972). Desde então, as determinações por geração química de vapor para gerar hidretos e vapor frio passou a incluir também Bi, Ge, Hg, Pb, Sb, Se, Sn, Te, P, Tl, In, e Cd (TAKASE *et al.*, 2002).

O princípio desta técnica envolve a redução do estado de oxidação de um elemento, formando o hidreto volátil ou vapor frio através da reação com um agente redutor em meio ácido, sendo o borohidreto de sódio o redutor mais utilizado na geração química de vapor (KASA *et al.*, 2017; SANTOS *et al.*, 2017).

Embora exista a hipótese da geração de hidretos ocorrer através do mecanismo do hidrogênio não nascente, que considera a formação de compostos intermediários durante a reação de redução (D'ULIVO, 2016), o mecanismo do hidrogênio nascente é o mais aceito para explicar a geração de hidretos, sendo representado pelas reações 1 e 2, que expressam a redução da espécie geradora de hidreto em meio ácido e com borohidreto de sódio como agente redutor (DÉDINA, TSALEV, 1995).



Para equação 2, M: elemento de interesse

A concentração das soluções de NaBH₄ e solução estabilizadora, assim como do ácido contribuem para a eficiência da geração de hidretos e devem ser otimizadas de acordo com a espécie analítica a ser determinada e o sistema de geração de hidretos utilizado. Concentrações de NaBH₄ na faixa de 0,5 a 10% m/v são recomendadas para sistemas em batelada e 0,3 a 1% m/v, para sistemas em fluxo (ANTUNES, 2007). Para estabilização da solução de NaBH₄ podem ser utilizados NaOH ou KOH na faixa de 0,05 a 2% m/v (DÉDINA, TSALEV, 1995). O ácido mais utilizado na geração de hidretos é o HCl embora H₂SO₄ e HNO₃ também possam ser empregados com eficiência. A concentração ideal de HCl depende do elemento de interesse, recomendando-se as seguintes faixas (YAN, NI, 1994): 1 a 9 mol L⁻¹ (Cr, Bi, Sb), 0,1 a 3 mol L⁻¹ (Ge), 0,1 a 0,2 mol L⁻¹ (Pb, Sn), 2,5 a 5 mol L⁻¹ (Se), 2,5 a 3,6 mol L⁻¹ (Te), 1 a 3 mol L⁻¹ (In) e 1 a 1,5 mol L⁻¹ (Tl).

Outro fator que determina a eficiência da geração de hidretos é o transporte das espécies voláteis até o atomizador ou plasma. Este transporte pode se dar de

forma direta ou com coleta. No modo de coleta, as espécies voláteis são concentradas previamente entre o frasco de reação e o atomizador até que a reação de redução seja completa e posteriormente a espécie gerada é liberada e transportada para a leitura. A coleta do hidreto gerado pode ser feita através de tubo fechado sob pressão, tubo U imerso por nitrogênio líquido ou em solução absorvente. Outra opção é a retenção dos vapores gerados pelo modificador químico permanente no tubo de grafite na técnica de GF AAS ou ETV-ICP-MS (VIEIRA, RIBEIRO, CURTIUS, 2004; VIEIRA, *et al.*, 2005). No modo de transporte direto para o atomizador, os sistemas mais utilizados são fluxo contínuo (CF) e injeção em fluxo (FI) (TAKASE *et al.*, 2002; SMICHOWSKI, FARÍAS, 2000).

As interferências mais significativas existentes na geração química de vapor são as que envolvem os processos de formação do hidreto e/ou sua liberação da solução. Estas interferências estão ligadas a cinética de redução, que pode se tornar mais lenta ou nula dependendo do estado de oxidação do analito, dos radicais ligados a ele e a presença de concomitantes na solução que o retenha ou o modifique. Para eliminar ou minimizar tais interferências, alguns métodos são utilizados, como: aumento da acidez da solução e/ou do controle da concentração do reagente redutor, separação de interferentes, neutralização da ação interferente pela adição de agente mascarante e adição de espécies que agem no controle do potencial de redução do meio reacional (TAKASE *et al.*, 2002).

2.6 Área de estudo – Canal São Gonçalo

O canal São Gonçalo estabelece a ligação entre a Lagoa Mirim e a Laguna dos Patos. Trata-se de um canal natural, com extensão de 76 km, 240 m de largura e área de drenagem de 9.147 km² (ALM, 2012). Delimita-se com os municípios de Pelotas, Rio Grande, Capão do Leão, Pedro Osório e Arroio Grande (GRÜTZMACHER *et al.*, 2008). Seus principais afluentes são o rio Piratini, arroio Pelotas e os canais Santa Barbara e Pepino (SOUZA, 2015).

O canal São Gonçalo faz parte da Bacia Hidrográfica da Lagoa Mirim (Figuras 4 e 5), uma bacia transfronteiriça com regime de águas compartilhadas entre Brasil e Uruguai (ALM, 2017).

O sistema lagunar Patos-Mirim é considerado o maior do mundo do tipo estrangulado (BURNS, 2010).

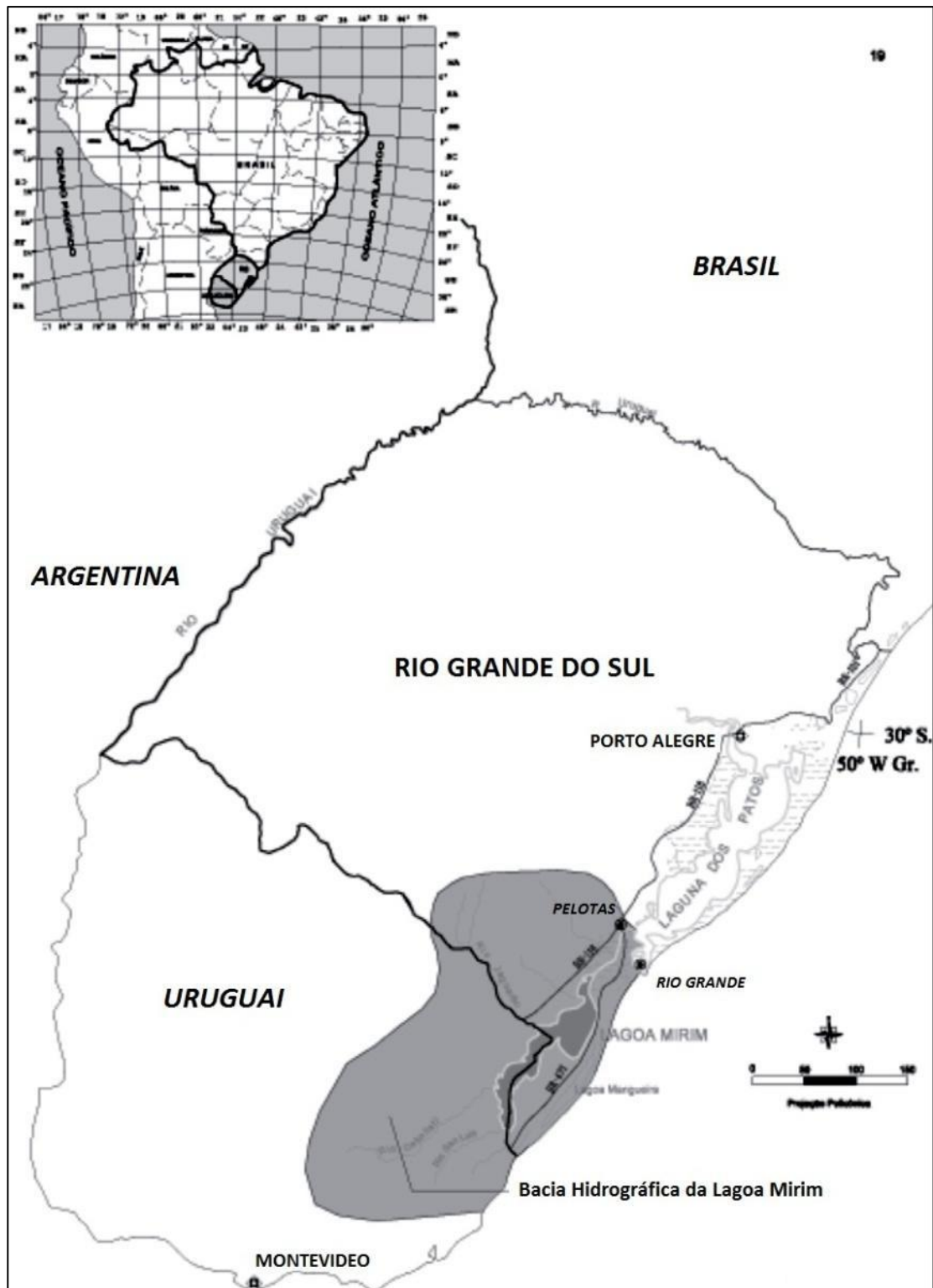


Figura 4 – Localização geográfica da Bacia Hidrográfica da Lagoa Mirim. Adaptado de SOUZA, 2015

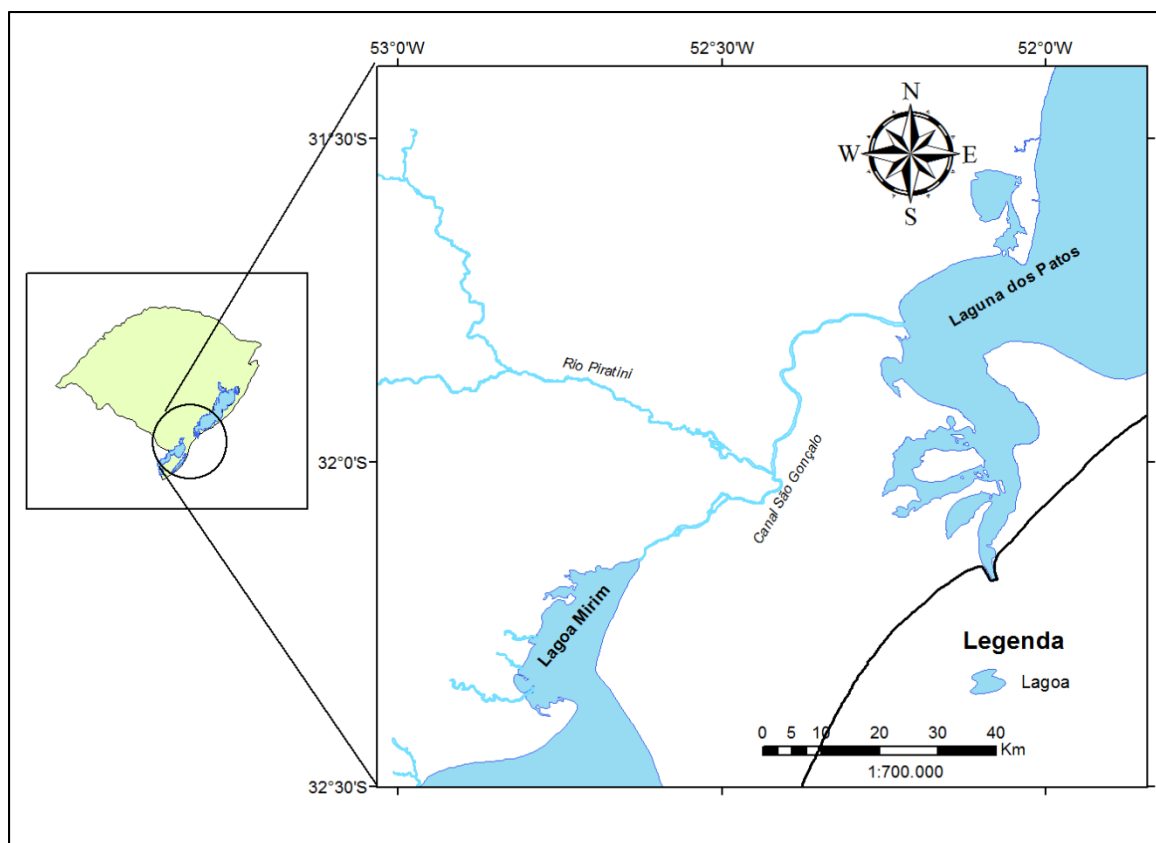


Figura 5 – Localização geográfica do Canal São Gonçalo

O sentido da corrente do Canal São Gonçalo depende dos níveis das lagoas, das condições dos ventos nordeste (NE) e sudoeste (SO), característicos da região e do regime pluviométrico de alta irregularidade, com períodos de inundações e de estiagens prolongadas. Na maior parte do tempo as águas deste manancial escoam no sentido da Lagoa Mirim para a Laguna dos Patos, no entanto eventualmente, pelos fatores citados anteriormente, este fluxo inverte permitindo a intrusão de água salgada no Canal São Gonçalo e, consequentemente, na Lagoa Mirim (PORCIÚNCULA *et al.*, 2015)

Como forma de impedir a intrusão de água salgada e viabilizar o desenvolvimento agrícola no entorno da Lagoa Mirim e Canal São Gonçalo, na década de 70, foi construída uma estrutura de barramento no Canal São Gonçalo. A Barragem Eclusa do Canal São Gonçalo (Figura 6) consta de estrutura transversal ao Canal, com 245 m de comprimento, 18 comportas basculantes e um canal de eclusagem, que permite a passagem das embarcações, sem comprometer a qualidade das águas da Lagoa Mirim (ALM, 2012).



Figura 6 – Barragem Eclusa do Canal São Gonçalo. Adaptado de PORCIÚNCULA *et al.*, 2015

O barramento do Canal São Gonçalo permite a manutenção de importantes reservas de água doce binacional que garantem o desenvolvimento econômico da região. Atualmente o Canal São Gonçalo e a Lagoa Mirim possibilitam a irrigação de uma área total de aproximadamente 180.000 ha para o cultivo agrícola, principalmente de arroz irrigado (IRGA, 2017).

Os múltiplos usos do Canal São Gonçalo incluem o abastecimento urbano. Atualmente este importante recurso hídrico viabiliza o fornecimento de água potável para o município de Rio Grande - RS, atendendo uma população de aproximadamente 200 mil habitantes (IBGE, 2016). Futuramente, parte dos municípios de Pelotas – RS e Capão do Leão – RS também serão abastecidos pela água tratada proveniente do Canal São Gonçalo, a partir de estações de tratamento de água que estão sendo construídas com capacidade de abastecimento de 170 mil habitantes de Pelotas (MAGALHÃES, 2015) e 25 mil habitantes do Capão do Leão (DIÁRIO DA MANHÃ, 2014), pelas concessionárias SANEP e CORSAN, respectivamente.

O Canal São Gonçalo, apesar de seus múltiplos usos, é impactado por ações antrópicas que contribuem para a degradação da qualidade da água desse importante

manancial. Alguns de seus afluentes, como o Arroio Pelotas, Canal Santa Bárbara e Canal do Pepino recebem despejos de efluentes domésticos e industriais (SOUZA, 2015). O cultivo de arroz irrigado em ambas as margens do Canal São Gonçalo pode ser citado como outro fator influente de contaminação de suas águas (GRÜTZMACHER *et al.*, 2008), assim como a disposição de resíduos sólidos nas margens do Canal São Gonçalo, que além da contaminação das águas pode contribuir também para inundações da área urbana (TESSARO, SÁ, SCREMIN, 2012).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Desenvolver uma metodologia para determinação de metais em amostras de água doce pela técnica de Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MIP OES) com sistema *multimode* para introdução de amostra.

3.2 Objetivos específicos

Desenvolver e validar uma metodologia com o sistema *multimode* para introdução de amostras no plasma para determinação de metais em amostras de água por MIP OES.

Comparar os parâmetros de mérito do sistema *multimode* frente a nebulização convencional no MIP OES.

Realizar amostragem de água superficial em quatro pontos do Canal São Gonçalo em diferentes estações do ano;

Determinar a concentração dos metais nas amostras de água superficial coletadas, através da técnica de MIP OES, pelo sistema *multimode*.

Avaliar a qualidade da água superficial do Canal São Gonçalo com base nos limites definidos pela legislação vigentes dos parâmetros estudados.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Instrumentação

Todas as determinações multielementares foram realizadas em um Espectrofotômetro de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MIP OES), modelo MP-AES Agilent Technologies 4200 (Melbourne, Austrália). Foram utilizados dois sistemas para a introdução de amostra, um deles composto por câmara de nebulização ciclônica tipo duplo passo (nebulização convencional) e o sistema *multimode* de introdução de amostras (MSIS), operando de modo simultâneo à nebulização convencional e a geração química de vapor. O nebulizador de ambos os sistemas foi do tipo OneNeb inerte.

Os gases utilizados para a geração do plasma foram o nitrogênio obtido a partir do ar atmosférico comprimido, a partir do gerador de nitrogênio Agilent 4107 (Melbourne, Austrália), com vazão de 20 L min⁻¹ e um pequeno fluxo (1,5 L min⁻¹) de gás auxiliar Argônio (Ar) com pureza de 99,996% (Linde, Barueri, SP), utilizado apenas para a ignição do plasma. Um fluxo de gás de ar comprimido (25 L min⁻¹) também foi utilizado para proteção da pré-óptica.

As condições operacionais utilizadas para a determinação dos analitos estão apresentadas nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2: Condições gerais de funcionamento durante as análises por MIP OES

Parâmetros do Instrumento	Condições de operação
Frequência do Magnetron (MHz)	2450
Potência aplicada (kW)	1,0
Vazão de introdução da amostra (mL min ⁻¹)	2
Tempo de leitura (s)	5
Quantidade de replicatas	3
Tempo de estabilização (s)	15
Correção de sinal de fundo	Automático

Tabela 3: Condições operacionais para determinação dos analitos por MIP OES

Analito	Comprimento de onda (nm)	Posição de visualização do plasma (nm)	Vazão do nebulizador (L min ⁻¹)
Zn	213,857	0	0,55
Cd	228,802	10	0,55
Fe	393,366	0	0,75
Ba	455,403	10	0,65
Cu	324,752	0	0,60
Ni	352,454	0	0,60
Sb	231,147	0	0,80
Hg	253,652	0	0,75
Bi	306,772	0	0,75
Pb	405,781	-10	0,70
Sn	317,505	0	0,80
Mo	379,825	0	0,75
Mn	403,076	0	0,85
Cr	425,433	-10	0,95
Al	396,152	-10	1,00

4.2 Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. No preparo de todas as soluções foi empregada água de alta pureza, obtida através de um processo de destilação e posterior deionização. Os equipamentos utilizados na purificação da água foram destilador fabricado em vidro e quartzo, modelo MA078/5 (Marconi, Piracicaba, Brasil) e deionizador modelo CS1800 Evolution (Permutation, Curitiba, Brasil).

Foram utilizados ácido nítrico (HNO₃) 65% (m/m) (Vetec), ácido clorídrico (HCl) 35% (m/m) (Vetec), ambos bidestilados em destiladores de quartzo MA-075 (Marconi, Piracicaba, Brasil).

As soluções de borohidreto de sódio foram preparadas a partir dos reagentes borohidreto de sódio 96,0% (m/m) (Fluka, Alemanha) e hidróxido de sódio (NaOH) 99,0% (m/m) (Vetec, Brasil).

As soluções padrão utilizadas foram preparadas a partir de soluções estoque monoelementar contendo 1.000 mg L⁻¹ de Hg, Bi, Sn (Fluka, Suíça). Para os demais elementos foi utilizada a solução padrão multielementar 6 para ICP, 100 mg L⁻¹ de cada analito (Sigma-Aldrich, Suíça).

Para avaliação da exatidão do método, foi utilizado o material de referencia certificado ERM-CA713 - *wastewater* (água residuária), do *Joint Research Centre – Institute for Reference Materials and Measurements*.

Toda a vidraria e frascos plásticos utilizados foram previamente descontaminados por imersão em uma solução de HNO₃ 10% (v/v) por 48 horas, sendo posteriormente lavados com água deionizada e secos a temperatura ambiente.

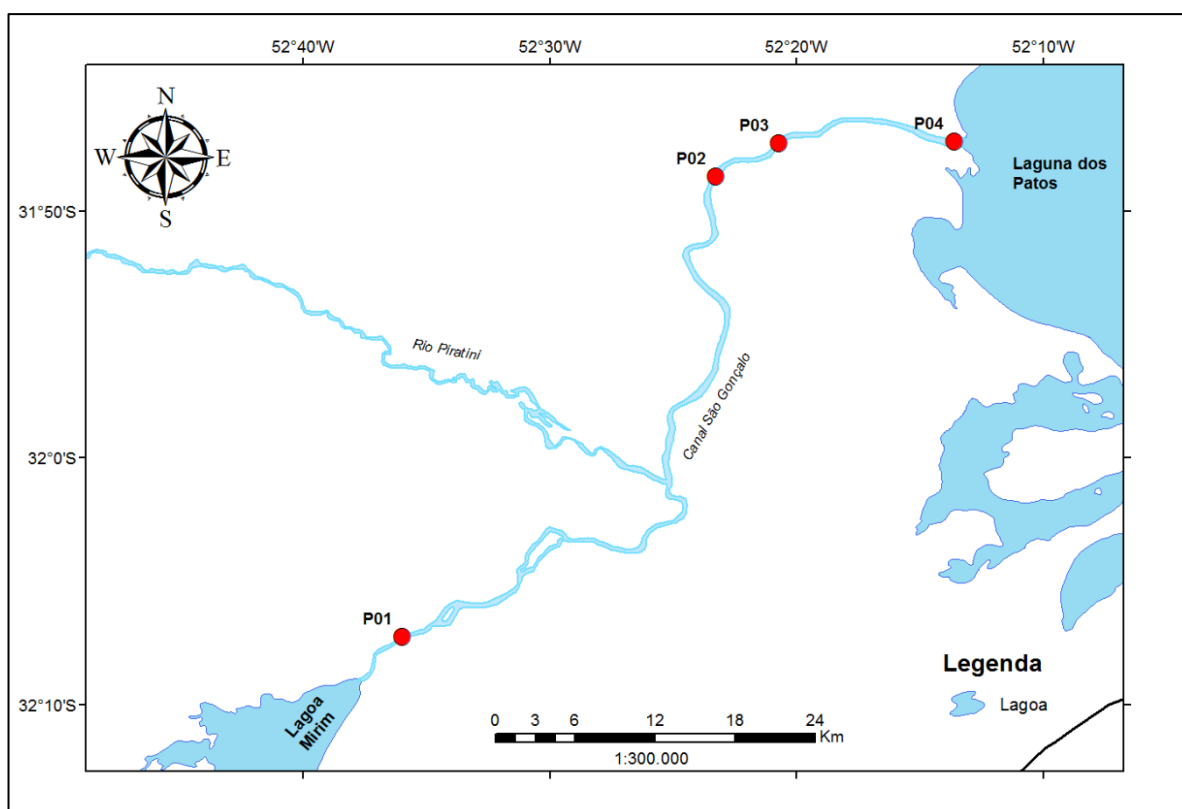
4.3 Amostragem

Foram realizadas oito amostragens de água superficial em quatro pontos do Canal São Gonçalo (Tabela 4 e Figura 7), durante o período de dezembro de 2015 a novembro de 2016, contemplando duas amostragens em cada estação climática, totalizando 32 amostras.

As amostras foram coletadas a aproximadamente 20 cm da superfície e armazenadas em frascos de polietileno previamente descontaminados. Foi adicionado 1 mL de ácido nítrico 65% (m/m) em cada amostra de 500 mL a fim de abaixar o pH da água e preservar os metais nela contidos até o momento da análise. O pH recomendado para preservação de metais é < 2 (RICE *et al*, 2012). Durante a coleta e transporte até o Laboratório de Metrologia Química da Universidade Federal de Pelotas, as amostras foram mantidas refrigeradas em isopor com gelo. Para o armazenamento as amostras foram filtradas (0,4 µm) e mantidas congeladas até o momento da análise.

Tabela 4: Descrição e georreferenciamento dos pontos de coleta.

	Descrição dos pontos	Latitude Sul	Longitude Oeste
P 01	Vila de Santa Isabel	31°76'14.72"	52°28'82.49"
P 02	Eclusa do Canal São Gonçalo	31°78'25.02"	52°31'89.03"
P 03	Ponte do trem	31°79'11.84"	52°34'86.73"
P 04	Região da Barra	31°82'03.16"	52°39'27.52"

**Figura 7:** Localização geográfica dos pontos de coleta de amostras de água no Canal São Gonçalo.

4.4 Preparo das amostras e curva analítica

As amostras utilizadas para leitura no sistema de nebulização convencional foram apenas filtradas conforme descrito no item anterior. Os padrões da curva de

calibração foram preparados em meio de HNO_3 0,13% (v/v), sendo a concentração de ácido utilizada para preservação das amostras.

Na análise por sistema de *multimode*, as amostras além de filtradas foram acidificadas com HCl 2% (v/v) para a geração química de vapor. Os padrões da curva de calibração também foram preparados em meio de HCl 2% (v/v).

4.5 Validação Analítica

4.5.1 Faixa linear de trabalho, limites de detecção e quantificação

A faixa linear de trabalho é a faixa de concentração do analito no qual o método pode ser aplicado, e esta faixa deve cobrir a faixa de aplicação do ensaio a ser realizado (INMETRO, 2011).

No sistema *multimode*, a faixa linear de trabalho foi de 25 a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ exceto para Fe e Al, que foi de 25 a 700 $\mu\text{g L}^{-1}$.

A faixa linear de trabalho utilizada em todos os ensaios com a nebulização convencional foi de 0,5 a 5,0 mg L^{-1} .

O Limite de detecção (LD), definido como a menor concentração do analito que pode ser distinguida entre o sinal e o ruído e detectada com certo nível de confiança estatística (SKOOG, 2008), foi calculado como sendo a razão entre três vezes o desvio padrão de dez medidas do branco e o coeficiente angular da curva de calibração, conforme a Equação 1.

$$\text{LD} = 3\sigma/a \quad (1)$$

O Limite de Quantificação (LQ), definido como a menor concentração do analito que pode ser quantificada com mais exatidão que o LD (HARRIS, 2005), foi calculado como a razão entre dez vezes o desvio padrão de dez medidas do branco e o coeficiente angular da curva de calibração, conforme a Equação 2.

$$LQ = 10\sigma/a \quad (2)$$

Para as equações 1 e 2, σ : é o desvio padrão das dez medidas do branco e a : é o coeficiente angular da curva de calibração.

4.5.2 Linearidade

A linearidade mede o quanto um gráfico segue uma linha reta. O quadrado do coeficiente de correlação linear (R^2), é uma medida muito utilizada para avaliação de linearidade (HARRIS, 2005). Neste trabalho foram consideradas satisfatórias as curvas com R^2 maiores ou iguais a 0,99.

4.5.3 Precisão

A precisão de um método demonstra a proximidade entre os resultados obtidos em testes independentes e pode ser verificada do desvio padrão relativo (RSD) sendo obtida através da Equação 3 (AOAC, 2016):

$$RSD (\%) = (SD/X) \cdot 100 \quad (3)$$

Para a equação 3, SD: é igual à estimativa de desvio padrão das medidas e X: é igual à concentração média das medidas.

A imprecisão de um método aumenta a medida que a concentração do analito diminui. Considerando esta premissa, utilizou-se a faixa de aceitação recomendada pela AOAC (AOAC, 2016), apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 - Relação aceitável entre a concentração do analito e o desvio padrão relativo segundo recomendações da AOAC de 2016

Concentração do analito	RSD (%)
100 ppm	8
10 ppm	11
1 ppm	16
100 ppb	22
10 ppb	32
1 ppb	45

4.5.4 Exatidão

A exatidão do método foi avaliada através da análise de material de referência certificado (CRM), ensaios de recuperação e também pela comparação entre os diferentes métodos de introdução no MIP OES.

Ensaio de recuperação consiste na adição de uma quantidade conhecida de analito na amostra e posterior análise para avaliar a recuperação do mesmo (INMETRO, 2011). A recuperação foi calculada através da equação 4.

$$\text{Recuperação (\%)} = [(C_1 - C_2) / C_3] \cdot 100 \quad (4)$$

Para a equação 4:

C_1 = Concentração média obtida do analito na amostra fortificada;

C_2 = Concentração do analito na amostra sem adição do mesmo;

C_3 = Concentração de analito adicionado a amostra.

O material de referência certificado foi utilizado para avaliação da exatidão na análise dos elementos Hg, Fe, Zn, Cu, Ni, Fe, Mn e Cr e a recuperação foi calculada através da equação 5 :

$$\text{Recuperação (\%)} = (C / C_{\text{CRM}}) \cdot 100 \quad (5)$$

Para a equação 5:

C = Concentração média obtida do analito para n repetições;

C_{CRM} = Concentração certificada do analito.

4.5.5 Tratamento estatístico

A concordância entre as concentrações obtidas por MSIS e nebulização convencional foi calculada utilizando as ferramentas do software Excel. Inicialmente foi calculada a variância entre as médias através do teste f. Para verificar se as médias dos resultados entre os dois métodos foram estatisticamente iguais, foi aplicado o teste t *student* bicaudal, para médias de duas amostras, com nível de confiança de 95 e 99%. Para médias com variâncias iguais foi definido o tipo 2 na fórmula da planilha eletrônica e o tipo 3 foi utilizado para as médias que apresentaram variâncias diferentes.

Para verificar se houve diferença significativa entre as médias dos períodos sazonais, foi aplicado o mesmo tratamento estatístico acima descrito.

A correlação entre as variáveis foi verificada através da matriz de correlação com coeficiente de Pearson, utilizando o software Excel *Action Stat*. A concentração dos metais Al, Fe, Cd e Pb foram comparadas a parâmetros físico-químicos e microbiológicos, cujos resultados de análise obtidos obtidas com a Agência de Desenvolvimento da Lagoa Mirim a qual determinou estas variáveis em amostras coletadas junto as amostras para análise de metais realizada no presente estudo. Os parâmetros comparados aos metais foram fósforo total, nitrogênio total kjedhal e oxigênio consumido em meio ácido (indicador de matéria orgânica).

Para esta análise estatística os dados devem estar padronizados e seguir uma distribuição normal.

Os dados utilizados foram padronizados já que as variáveis estudadas não possuem a mesma ordem de grandeza. Para isso utilizou-se a equação 6 (WILKS, 2006).

$$\text{Valor padronizado} = (C_v - \text{média}) / S \quad (6)$$

Para a equação 6:

C_v = concentração da variável;

Média = média da variável no período;

S = desvio padrão das concentrações da variável no período.

Após padronização dos valores de concentração das variáveis foi aplicado o teste não paramétrico de Kolmogorov-Smirnov (K-S) a fim de confirmar a distribuição normal dos dados, o qual demonstrou que todos os dados testados seguem uma distribuição normal, apresentando significância maior que 0,025, viabilizando assim a análise estatística através da matriz de correlação com coeficiente de *Pearson*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Otimização dos parâmetros experimentais da geração química de vapor no sistema *multimode*

As variáveis do processo de geração química de vapor, tais como concentração do agente redutor e acidez do meio reacional, devem ser otimizadas para obter a máxima eficiência e conseqüentemente uma melhor sensibilidade do método. Segundo Santos (2007), a eficiência da geração de hidretos está diretamente relacionada com as concentrações de NaBH_4 e HCl . Welz e Schubert-Jacobs (1986), também relatam a relação existente entre acidez da solução e concentração do reagente redutor com o controle da interferência na fase condensada.

Neste estudo foram avaliados os efeitos da concentração de NaBH_4 e HCl na determinação de Cd, Pb, Hg, Bi e Sn em solução aquosa, por geração química de vapor utilizando o MIP OES com sistema *multimode*.

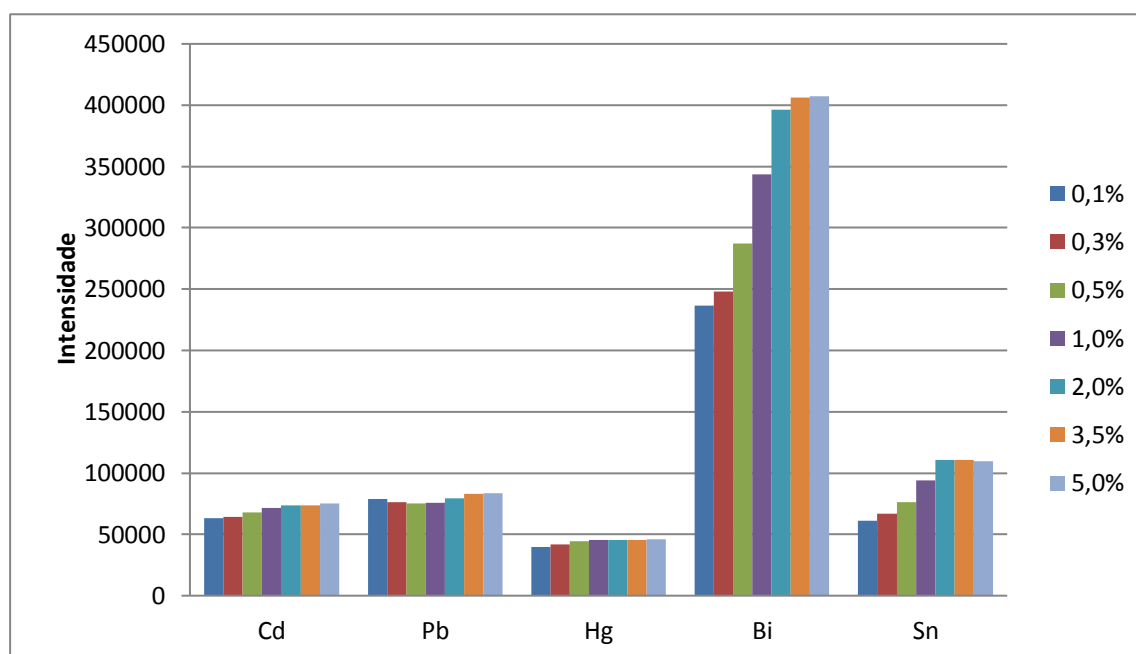
Para a otimização do HCl foi realizada variação da concentração deste ácido e concentrações fixas de NaBH_4 e NaOH , conforme apresentado na Tabela 6. Na otimização do NaBH_4 , fixou-se as concentrações de HCl e NaOH , variando a concentração do agente redutor. A Tabela 7 e as Figuras 8 e 9 apresentam os resultados obtidos. Para melhor visualização os valores de sinais de chumbo foram amplificados 10 vezes nas Figuras 8 e 9.

Tabela 6 – Concentrações utilizadas na otimização de HCl

HCl (%)	Analito ($\mu\text{g L}^{-1}$)	NaOH (%)	NaBH_4 (%)
0,1	0,5	0,5	1,0
0,25			
0,5			
1,0			
2,0			
3,5			
5,0			

Tabela 7 – Concentrações utilizadas na otimização de NaBH₄

NaBH ₄ (%)	Analito (µg L ⁻¹)	NaOH (%)	HCl (%)
0,1	0,5	0,5	2,0
0,25			
0,5			
1,0			
2,0			
3,0			

**Figura 8** – Efeito da concentração de HCl para a geração química de vapor na determinação de Cd, Pb, Hg, Bi e Sn.

Com base na Figura 8, é possível perceber que para Cd, Pb e Hg não houve variação significativa nos sinais de emissão com a variação de acidez do meio, o que está de acordo com as observações de YAN e NI (1994). Para os elementos Bi e Sn, observa-se um aumento no sinal de emissão na medida em que a concentração de HCl aumenta, estabilizando-se a partir da concentração de 2% de HCl, necessitando assim de um meio mais concentrado de ácido para gerar seus respectivos hidretos. Sendo assim, essa concentração foi escolhida para estudos posteriores.

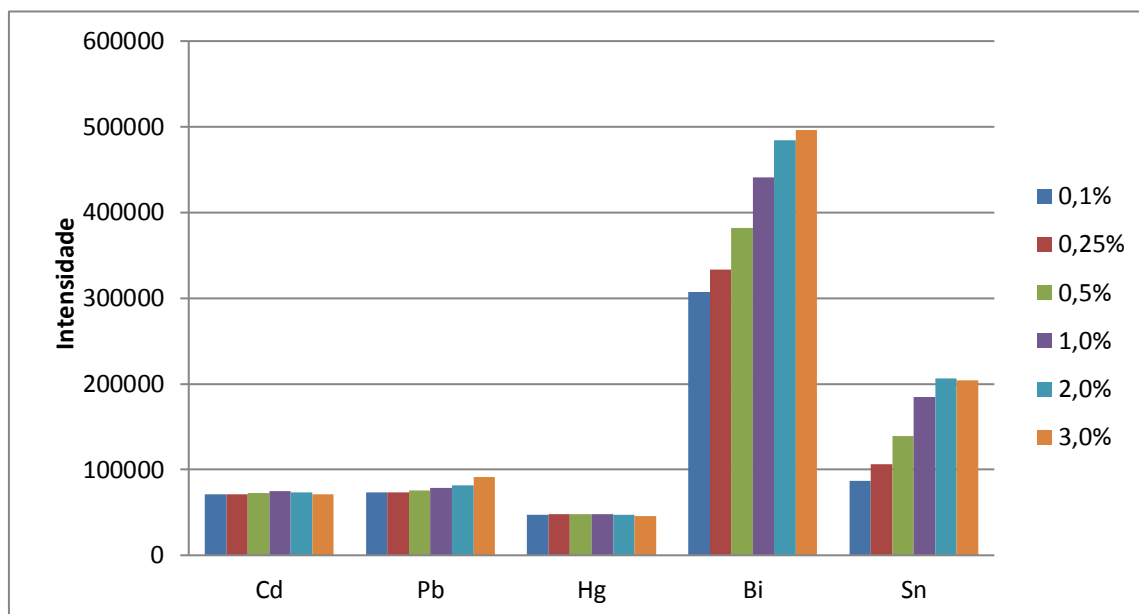


Figura 9 – Efeito da concentração de NaBH_4 para a geração química de vapor na determinação de Cd, Pb, Hg, Bi e Sn.

Assim como para o HCl, a variação de NaBH_4 não resultou em alteração significativa no sinal de emissão para os elementos Cd, Pb e Hg. Em relação a Bi e Sn, os sinais aumentaram consideravelmente com o aumento da concentração de NaBH_4 . No entanto, a concentração de 0,5% m/v foi escolhida para determinações com geração química de vapor já que essa concentração resultou em sinais mensuráveis para todos os elementos e, principalmente, porque quanto maiores as concentrações de NaBH_4 , maiores são as possibilidades de ocorrer interferências na geração de hidretos, quer pela formação de precipitados ou uma elevada produção de hidrogênio que pode causar instabilidade no funcionamento do plasma, afetando a precisão das medidas.

O aumento de radicais OH^- é um dos fatores de interferência quando utilizadas maiores concentrações de NaBH_4 . Também se pode citar a redução de interferências resultantes dos íons metálicos de transição como Ni(II) e Co(II), quando menores concentrações de NaBH_4 são empregadas (VICKERS *et al.*, 1972; RISHENG *et al.*, 2011; WELZ, SCHUBERT-JACOBS, 1986).

5.2 Parâmetros de mérito

Sob as condições otimizadas descritas anteriormente, foram obtidos os parâmetros de mérito para as determinações de metais em água doce com sistema

multimode e nebulização convencional por MIP OES, apresentados nas tabelas 8 e 9 respectivamente.

Tabela 8 – Parâmetros de mérito para a determinação de metais em amostras de água doce por MIP OES com sistema *multimode*

Analito	a (L µg ⁻¹)	R ²	LD (µg/L)	LQ (µg/L)
Al	51,5	1,000	0,59	1,95
Ba	232,4	0,997	0,07	0,24
Bi	748,2	0,991	1,59	5,29
Cd	34,0	0,999	1,45	4,82
Cr	75,5	0,999	0,40	1,34
Cu	231,7	1,000	0,46	1,53
Fe	15,2	0,999	1,63	5,42
Hg	148,1	0,999	0,33	1,11
Mn	61,0	0,999	0,25	0,82
Mo	49,8	0,998	0,61	2,03
Ni	28,5	1,000	0,88	2,94
Pb	6,2	0,999	2,84	9,45
Sb	103,6	1,000	1,36	4,54
Sn	120,3	0,996	3,12	10,39
Zn	63,3	0,997	7,57	25,25

a: Sensibilidade; R²: Coeficiente de correlação linear ao quadrado; LD: Limite de detecção do método; LQ: Limite de quantificação do método.

Tabela 9 – Parâmetros de mérito para a determinação de metais em amostras de água doce por MIP OES com a nebulização convencional

Analito	a (L ⁻¹ µg)	R ²	LD (µg/L)	LQ (µg/L)
Al	44,9	0,997	0,54	1,79
Ba	381,1	0,997	0,20	0,66
Bi	17,5	0,997	23,70	79,01
Cd	32,3	0,998	5,71	19,03
Cr	57,0	0,997	0,31	1,02
Cu	177,9	0,997	1,57	5,25
Fe	13,6	0,997	2,14	7,13
Hg	2,8	0,997	18,27	60,90
Mn	55,4	0,997	0,20	0,67
Mo	38,9	0,996	0,94	3,15
Ni	25,4	0,100	1,99	6,63
Pb	5,0	0,998	5,28	17,61
Sb	5,1	0,997	15,20	50,67
Sn	6,8	0,996	13,85	46,17
Zn	22,3	0,998	8,69	28,98

a: Sensibilidade; R²: Coeficiente de correlação linear ao quadrado; LD: Limite de detecção do método; LQ: Limite de quantificação do método.

Observa-se nas Tabelas 8 e 9 que ambos os sistemas de introdução de amostra apresentaram coeficiente de correlação linear ao quadrado (R²) superiores a 0,99, indicando a boa linearidade do método.

Os limites de quantificação obtidos foram satisfatórios considerando as concentrações máximas permitidas que estabelece a resolução 357/2005 do CONAMA. Dos 15 elementos presentes nesta legislação, a maior parte apresentou limite de quantificação menores que os valores máximos permitidos pela resolução, com exceção de Cd e Pb, no sistema *multimode* e Cd, Pb e Sb, na nebulização convencional, indicando que a técnica multielementar de MIP OES poderá atender quase que na totalidade dos elementos dessa resolução. Os demais elementos poderão ser determinados em uma técnica complementar tal como a espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GF AAS).

Para a maior parte dos analitos estudados o sistema *mutimode* apresentou menores limites de detecção e quantificação, principalmente para os elementos que geram hidretos e vapor frio, demonstrando a maior sensibilidade do método com a geração química de vapor, como descrito na literatura (TAKASE *et al.*, 2002; GINÉ, 1998). Para Hg, por exemplo, o LQ obtido pelo sistema *multimode* foi 55 vezes menor que por nebulização convencional e 15 vezes menor para o Bi, comprovando a eficiência da técnica na introdução da amostra no plasma, resultando no aumento da sensibilidade

5.3 Avaliação da exatidão

5.3.1 Avaliação do material de referência certificado (CRM)

Para avaliação da exatidão do método MSIS o material de referência certificado de água residuária foi analisado por MIP OES e os resultados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Concentrações de Zn, Cu, Ni, Hg, Fe, Mn e Cr nos CRM - ERM-CA713

Analito	Concentração média $\pm$ sd		Recuperação (%)	RSD (%)
	Valor Certificado ($\mu\text{g/L}$)	Valor encontrado ($\mu\text{g/L}$)		
Zn ^a	78,0	87,7 $\pm$ 0,9	112	1,0
Cu	101 $\pm$ 7	113,5 $\pm$ 0,4	112	0,4
Ni	50,3 $\pm$ 1,4	46,7 $\pm$ 0,4	93	0,9
Hg	1,84 $\pm$ 0,11	1,66 $\pm$ 0,12	90	7,2
Fe	445 $\pm$ 27	494 $\pm$ 6	111	1,2
Mn	95 $\pm$ 4	107 $\pm$ 1	113	0,9
Cr	20,9 $\pm$ 1,3	25,3 $\pm$ 0,2	121	0,8

^a – valor informado.

Com base nos resultados obtidos pela análise do CRM por MIP OES com sistema *multimode*, é possível observar que todos os analitos investigados, mesmo

em concentrações baixas, a níveis de ppb, apresentaram uma boa concordância com os valores certificados, apresentando recuperações na faixa de 90 a 121% e com RSD menores que 7,2%, demonstrando que o método proposto apresenta exatidão e precisão.

Segundo RICE *et al* (2012), o intervalo de recuperação entre 80 e 120% é aceitável para análise de água, intervalo esse que, de todos os analitos determinados no CRM, apenas o cromo não se enquadra, apresentando, entretanto, resultado muito próximo ao limite máximo aceitável.

5.3.2 Ensaios de recuperação

Ainda para a avaliação da exatidão do método MSIS, foram realizados ensaios de adição e recuperação dos analitos em três níveis de concentrações em uma amostra de água doce superficial do Canal São Gonçalo. A amostra escolhida para o ensaio foi coletada no ponto amostral que supostamente possui maior concentração de matéria orgânica, por se tratar de local a jusante de muitos despejos de efluentes no corpo hídrico. Supõe-se que se bons resultados forem obtidos para a amostra com a maior concentração de possíveis interferentes, as demais não sofrerão tais influências. A amostra utilizada foi coletada no mês de novembro de 2016 no ponto identificado como P4 na Tabela 4 e Figura 7.

Os resultados obtidos no ensaio de recuperação assim como os valores de fortificação da amostra são apresentados na Tabela 11. Observam-se percentagens de recuperação entre 80 e 120% para quase todas as adições, exceto para Sb nas baixas concentrações adicionadas, indicando uma boa exatidão do método. Os valores de RSD ficaram entre 0,3 e 15%, estando de acordo com a faixa de aceitação recomendada pela AOAC (2016), indicando assim uma boa precisão do método MSIS.

Tabela 11 - Concentrações de metais obtidas em amostra de água do Canal São Gonçalo medidas por sistema *multimode* após adição de três diferentes concentrações (em µg/L ±SD, n = 2)

Analito	Amostra	Amostra + 50 µg L ⁻¹	Recuperação (%)	Amostra + 100 µg L ⁻¹	Recuperação (%)	Amostra + 150 µg L ⁻¹	Recuperação (%)
Al	525,0 ± 2,9	571,1 ± 18,3	92	638,8 ± 14,7	114	690,9 ± 9,7	111
Ba	55,6 ± 0,1	111,9 ± 2,2	113	167,3 ± 0,7	112	221,8 ± 4,2	111
Bi	< LQ	60,1 ± 0,7	120	111,8 ± 5,1	112	149,4 ± 10,5	100
Cd	< LQ	53,1 ± 3,5	106	109,8 ± 1,3	110	168,8 ± 4,8	113
Cr	< LQ	54,5 ± 1,3	109	110,1 ± 1,3	110	161,2 ± 2,2	107
Cu	< LQ	52,4 ± 2,3	105	107,8 ± 1,5	108	163,4 ± 4,8	109
Fe*	645,0 ± 0,5	1144,9 ± 0,6	100	1583,1 ± 3,3	94	2031,7 ± 2,0	92
Hg	< LQ	48,3 ± 0,01	97	98,2 ± 5,2	98	150,3 ± 0,8	100
Mn	56,2 ± 0,4	112,8 ± 0,7	113	164,6 ± 1,2	108	218,4 ± 2,0	108
Mo	< LQ	50,0 ± 1,4	100	102,9 ± 3,5	103	154,5 ± 0,7	103
Ni	< LQ	53,7 ± 2,2	107	110,5 ± 2,1	111	161,2 ± 0,8	107
Pb	< LQ	49,3 ± 4,3	99	102,9 ± 3,6	103	151,8 ± 1,8	101
Sb	25,6 ± 1,6	48,0 ± 1,8	45	109,6 ± 4,4	84	182,7 ± 6,9	105
Sn	< LQ	55,8 ± 9,1	112	102,6 ± 5,5	103	156,5 ± 2,6	104
Zn	< LQ	57,1 ± 4,4	114	106,5 ± 1,3	107	155,2 ± 4,4	104

LQ: Limite de quantificação do método. * Adições de 500, 1000 e 1500 µg com diluição para leitura

5.3.3 Estudo comparativo entre MSIS e nebulização convencional

A fim de avaliar a exatidão do método MSIS, foi realizada uma comparação com o método convencional de introdução de amostra, no caso a nebulização pneumática. Para isso, foram selecionadas quatro amostras de água do Canal São Gonçalo. As amostras analisadas são relativas à coleta realizada em abril de 2016 nos quatro pontos amostrais do Canal São Gonçalo. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 12.

As concentrações de Bi, Cd, Cr, Hg, Mo, Sb, Sn e Zn ficaram inferiores aos seus respectivos LQ's em todas as amostras e em ambos os métodos, assim os resultados apresentados são daqueles elementos que apresentaram concentrações mensuráveis para fins comparativos entre os métodos estudados.

Para os metais Al, Ba, Fe, Mn e Pb (amostra 12), foi aplicado o teste estatístico *t Student* para um limite de confiança de 95 e 99%, o qual demonstra que não há diferença significativa entre os resultados dos métodos comparados, atestando assim a confiabilidade do método MSIS frente a nebulização convencional.

Observa-se, de um modo geral para todas as amostras, que os resultados são concordantes e em alguns casos como o Ni e Pb, só puderam ser quantificado por MIP OES com o sistema *multimode*, devido a sua melhor sensibilidade e consequentemente menores LQ's. Essa melhora de sensibilidade não ocorreu somente para os elementos que geram vapor, mas certamente o meio reacional possibilitou uma melhora no transporte do analito, mas também a produção de hidrogênio que contribui no aumento de energia do plasma, resultando numa emissão do sinal para todos os analitos.

Tabela 12 – Resultados do estudo comparativo entre o sistema *multimode* e a nebulização convencional no MIP OES para as determinações de metais em amostras de água doce superficial.

Concentração, $\mu\text{g L}^{-1}$ (média $\pm$ SD, RSD %)								
Analito	Amostra 9		Amostra 10		Amostra 11		Amostra 12	
	MSIS	Nebulização	MSIS	Nebulização	MSIS	Nebulização	MSIS	Nebulização
Al	518,8 $\pm$ 1,3 (0,3) ^b	500,0 $\pm$ 0,1 (2,0) ^b	678,0 $\pm$ 1,1 (0,2) ^b	640,0 $\pm$ 0,1 (6,3) ^b	185,4 $\pm$ 8,6 (4,7) ^a	210,0 $\pm$ 0,1(0,1) ^a	231,9 $\pm$ 3,8 (1,6) ^a	250,0 $\pm$ 0,1(0,1) ^a
Ba	50,9 $\pm$ 0,5 (1,0) ^b	53,3 $\pm$ 5,8 (11) ^b	50,5 $\pm$ 0,8 (1,7) ^b	50,0 $\pm$ 0,1 (0,1) ^b	27,5 $\pm$ 0,2 (0,9) ^b	30,0 $\pm$ 0,1 (0,1) ^b	30,5 $\pm$ 0,4 (1,3) ^b	40,0 $\pm$ 0,1 (0,1) ^b
Cu	3,1 $\pm$ 0,4 (12)	<LQ	2,7 $\pm$ 0,8 (31,4)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Fe	499,2 $\pm$ 5,8 (1,0) ^b	506,7 $\pm$ 27,2 (5,0) ^b	726,1 $\pm$ 24,7 (3,0) ^b	726,7 $\pm$ 40,4 (6,0) ^b	312,3 $\pm$ 11,7 (4,0) ^a	336,7 $\pm$ 5,8 (2,0) ^a	496,3 $\pm$ 48,1(10) ^b	576,7 $\pm$ 5,8 (1,0) ^b
Mn	36,1 $\pm$ 0,2 (0,4) ^b	33,3 $\pm$ 5,8 (17) ^b	45,7 $\pm$ 0,4 (0,9) ^b	46,7 $\pm$ 5,8 (12) ^b	55,7 $\pm$ 0,5 (0,8) ^b	60,0 $\pm$ 0,1 (0,1) ^b	51,3 $\pm$ 0,8 (1,6) ^b	56,7 $\pm$ 5,8 (10) ^b
Ni	3,4 $\pm$ 0,6 (11)	<LQ	3,5 $\pm$ 0,4 (7,0)	<LQ	4,3 $\pm$ 3,2(5,0)	<LQ	3,2 $\pm$ 0,3 (6,0)	<LQ
Pb	33,9 $\pm$ 0,5 (1,5)	<LQ	35,0 $\pm$ 0,7 (2,1)	<LQ	38,3 $\pm$ 7,4 (19)	<LQ	36,5 $\pm$ 3,3 (8,9)	18,3 $\pm$ 0,1 (0,1)

LQ: Limite de quantificação do método. ^a: não apresentaram diferença significativa para um nível de confiança de 99%

^b: não apresentaram diferença significativa para um nível de confiança de 95%

5.4 Análises das águas do Canal São Gonçalo

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 13, 14, 15 e 16, a concentração obtida de Hg, Mo e Sn foi inferior ao limite de quantificação do método em todas as amostras analisadas. Para o elemento Cr apenas uma amostra apresentou concentração superior ao LQ, porém muito inferior a concentração máxima permitida pela legislação. A concentração de Sb foi superior ao LQ apenas em cinco amostras, sendo que em duas delas a concentração foi superior ao limite estabelecido pela legislação. Segundo Menegário *et al.* (2008), a toxicidade do Sb depende do estado de oxidação em que se encontra, sendo o Sb (III) a forma mais tóxica deste elemento, podendo causar câncer de pulmão.

Concentrações acima do LQ para Bi foram encontradas em algumas amostras. Embora este metal não esteja entre os mais tóxicos para organismos vivos, não apresentando limite de concentração na legislação para águas naturais, estudos alertam para o potencial tóxico de compostos de Bi em seres humanos, estando atribuído a doenças renais, ósseas, hepáticas e neurológicas (ITOH *et al.*, 1999). Não foram encontrados dados na literatura de concentrações de Bi na área de estudo, nem valores recomendados para águas naturais desse metal.

Os metais Ba, Cu, Ni e Zn foram encontrados nas amostras analisadas em níveis acima do LQ, mas não ultrapassaram os valores de referência da resolução 357/2005 do CONAMA.

Em relação aos limites estabelecidos pela legislação, os elementos que apresentaram concentração mais elevada nas amostras coletadas, foram Al, Cd, Fe e Pb, sendo que para o Al todas as amostras apresentaram teores maiores que o limite máximo permitido para águas doces da classe 2.

Segundo a Organização Mundial de Saúde, o alumínio tem sido relacionado em muitos estudos com a doença de Alzheimer, apontado como fator de risco para o desenvolvimento ou aceleração do aparecimento da doença (WHO, 2011). Considerando que a maioria das estações de tratamento de água utilizam compostos a base de alumínio como coagulante e o fato do Canal São Gonçalo ser fonte de captação de água para abastecimento humano, os resultados encontrados no presente estudo tornam-se preocupantes e demonstram a importância do monitoramento desse metal no manancial. Não foram encontrados na literatura dados

de monitoramento de alumínio na área de estudo para comparação com os resultados obtidos.

Para o Fe, 62% das amostras apresentaram concentração superior ao limite da legislação. Segundo Libânio (2008), o ferro não é um metal de alta toxicidade e seus inconvenientes são de natureza estética e econômica. A água com grande concentração de Fe ($>0,3 \text{ mg L}^{-1}$) causa manchas em roupas e aparelhos sanitários, além de apresentar gosto amargo. Sendo assim, as estações de tratamento de água necessitam de etapas especiais no processo para a remoção do metal, o que torna o tratamento mais dispendioso.

SOUZA (2015) encontrou Fe dissolvido em todas as amostras coletadas no Canal São Gonçalo, com concentrações que variaram de 100 a $700 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ aproximadamente, faixa de concentração muito semelhante a encontrada neste estudo.

Os metais Cd e Pb não têm função biológica conhecida e possuem alta toxicidade, podendo causar danos aos organismos vivos (MAGNA, 2013). O Cd foi encontrado acima do limite da legislação em 21 das 32 amostras analisadas, variando entre 4,9 e $13,7 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. TIMM (2016) encontrou Cd em sedimentos do Canal São Gonçalo que variaram de 110 a $580 \text{ } \mu\text{g Kg}^{-1}$ e SANTOS *et al.* (2003) encontraram concentrações entre 37,5 a $117 \text{ } \mu\text{g Kg}^{-1}$, também em amostras de sedimento do Canal São Gonçalo. O Cd apresenta maior mobilidade que outros metais no ambiente aquático já que o seu cátion bivalente, que é a forma mais comum desse metal se apresentar na água, liga-se fracamente ao sedimento (SILVA, 2009). Os resultados dos trabalhos realizados com sedimento na área de estudo demonstram um aumento na contaminação pelo metal ao longo dos anos, o que indica que sua presença no manancial provavelmente não advém apenas de fontes naturais.

SANTOS *et al.* (2003) encontrou Pb na faixa de 3,0 a $5,8 \text{ mg Kg}^{-1}$. Já TIMM (2016) encontrou concentrações de Pb na faixa de 1,3 a $4,0 \text{ mg Kg}^{-1}$, o que não representa uma variação significativa ao longo dos anos mas demonstra a alta concentração deste metal em relação ao Cd. No entanto, embora as concentrações obtidas em água no presente estudo para Pb tenham sido maior que Cd, a proporção entre valores de sedimento e água não se reproduz, o que permite inferir que o Pb possui menos mobilidade do sedimento para a água.

Tabela 13 – Concentração de metais em amostras de água do Canal São Gonçalo no ponto 01 (Vila de Santa Isabel)

Concentração, média $\pm$ sd, $\mu\text{g L}^{-1}$										
Analito	P01 – Vila Santa Isabel									
	Dez/2015	Mar/2016	Abr/2016	mai/2016	jul/2016	ago/2016	set/2016	nov/2016	LQ	CONAMA
Al	298,2 $\pm$ 4,7	252,7,0 $\pm$ 3,6	518,8 $\pm$ 1,3	236,9 $\pm$ 20,4	611,2 $\pm$ 6,1	507,6 $\pm$ 45,0	601,5 $\pm$ 6,8	593,0 $\pm$ 14,6	2,0	100,0
Ba	64,6 $\pm$ 0,5	67,8 $\pm$ 0,6	50,9 $\pm$ 0,6	62,9 $\pm$ 0,2	53,2 $\pm$ 0,2	78,2 $\pm$ 1,1	57,5 $\pm$ 0,6	82,7 $\pm$ 0,1	0,2	700,0
Bi	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	5,8 $\pm$ 0,4	8,9 $\pm$ 0,1	5,3	-
Cd	<LQ	<LQ	<LQ	7,3 $\pm$ 0,6	9,2 $\pm$ 1,1	10,6 $\pm$ 0,3	13,3 $\pm$ 0,5	13,1 $\pm$ 1,2	4,8	1,0
Cr	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,5 $\pm$ 0,1	<LQ	<LQ	1,3	50,0
Cu	5,2 $\pm$ 0,8	2,2 $\pm$ 1,2	3,1 $\pm$ 0,4	<LQ	2,9 $\pm$ 1,2	6,9 $\pm$ 0,6	2,0 $\pm$ 0,8	7,8 $\pm$ 0,7	1,5	9,0
Fe	194,0 $\pm$ 8,9	235,7 $\pm$ 16,9	499,2 $\pm$ 27,2	210,7 $\pm$ 18,4	471,0 $\pm$ 28,1	551,1 $\pm$ 12,5	563,9 $\pm$ 30,4	607,7 $\pm$ 29,8	5,4	300,0
Hg	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,1	0,2
Mn	15,9 $\pm$ 3,5	31,0 $\pm$ 0,2	36,1 $\pm$ 0,2	8,3 $\pm$ 0,3	65,6 $\pm$ 0,4	35,5 $\pm$ 0,6	32,9 $\pm$ 0,4	37,1 $\pm$ 0,3	0,8	100,0
Mo	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,0	-
Ni	4,9 $\pm$ 0,6	<LQ	3,4 $\pm$ 0,6	4,5 $\pm$ 0,3	<LQ	9,1 $\pm$ 0,5	3,1 $\pm$ 0,4	<LQ	2,9	25,0
Pb	5,4 $\pm$ 2,2	23,3 $\pm$ 1,2	33,9 $\pm$ 0,5	37,6 $\pm$ 0,4	39,4 $\pm$ 3,6	46,0 $\pm$ 0,5	48,2 $\pm$ 2,8	27,4 $\pm$ 3,4	9,5	10,0
Sb	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	4,9 $\pm$ 0,8	<LQ	<LQ	33,5 $\pm$ 18,8	4,5	5,0
Sn	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	10,4	-
Zn	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	93,8 $\pm$ 1,5	30,2 $\pm$ 5,7	43,2 $\pm$ 3,0	25,3	180,0

LQ: Limite de quantificação do método.

Tabela 14 – Concentração de metais em amostras de água do Canal São Gonçalo no ponto 02 (Eclusa do Canal São Gonçalo)

Concentração, média $\pm$ sd, $\mu\text{g L}^{-1}$										
Analito	P02 – Eclusa do Canal São Gonçalo									
	Dez/2015	Mar/2016	Abr/2016	mai/2016	jul/2016	ago/2016	set/2016	nov/2016	LQ	CONAMA
Al	284,7 $\pm$ 9,4	235,1 $\pm$ 12,0	678,4 $\pm$ 1,4	271,9 $\pm$ 7,7	676,3 $\pm$ 1,4	598,8 $\pm$ 15,7	641,1 $\pm$ 18,2	652,4 $\pm$ 11,9	2,0	100,0
Ba	68,4 $\pm$ 1,4	74,8 $\pm$ 1,5	50,5 $\pm$ 1,0	75,3 $\pm$ 0,5	60,5 $\pm$ 0,1	55,9 $\pm$ 0,3	54,9 $\pm$ 0,1	80,0 $\pm$ 0,1	0,2	700,0
Bi	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	6,4 $\pm$ 0,4	9,6 $\pm$ 0,4	5,3	-
Cd	<LQ	<LQ	<LQ	7,1 $\pm$ 0,4	8,9 $\pm$ 0,2	12,1 $\pm$ 0,2	13,7 $\pm$ 0,5	12,4 $\pm$ 1,0	4,8	1,0
Cr	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,3	50,0
Cu	4,1 $\pm$ 1,2	3,2 $\pm$ 0,9	2,7 $\pm$ 0,8	1,5 $\pm$ 0,6	<LQ	<LQ	1,9 $\pm$ 0,1	6,9 $\pm$ 1,1	1,5	9,0
Fe	277,0 $\pm$ 23,3	218,0 $\pm$ 18,2	726,1 $\pm$ 24,7	248,6 $\pm$ 20,2	719,4 $\pm$ 23,7	570,3 $\pm$ 21,1	720,7 $\pm$ 28,8	746,3 $\pm$ 18,6	5,4	300,0
Hg	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,1	0,2
Mn	25,2 $\pm$ 1,4	28,4 $\pm$ 0,3	45,7 $\pm$ 0,4	8,9 $\pm$ 0,2	68,5 $\pm$ 0,7	38,9 $\pm$ 0,5	35,7 $\pm$ 0,7	53,9 $\pm$ 0,1	0,8	100,0
Mo	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,0	-
Ni	5,7 $\pm$ 0,5	5,2 $\pm$ 0,4	3,5 $\pm$ 0,4	3,2 $\pm$ 0,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,9	25,0
Pb	<LQ	24,1 $\pm$ 0,9	35,0 $\pm$ 0,7	38,4 $\pm$ 0,5	43,9 $\pm$ 1,0	48,8 $\pm$ 1,1	47,7 $\pm$ 1,2	38,8 $\pm$ 2,6	9,5	10,0
Sb	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	5,0 $\pm$ 0,3	<LQ	<LQ	<LQ	4,5	5,0
Sn	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	10,4	-
Zn	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	42,6 $\pm$ 4,6	<LQ	25,9 $\pm$ 4,7	42,3 $\pm$ 0,1	25,3	180,0

LQ: Limite de quantificação do método.

Tabela 15 – Concentração de metais em amostras de água do Canal São Gonçalo no ponto 03 (Ponte do trem)

Concentração, média $\pm$ sd, $\mu\text{g L}^{-1}$										
Analito	P03 – Ponte do trem								LQ	CONAMA
	Dez/2015	Mar/2016	Abr/2016	mai/2016	jul/2016	ago/2016	set/2016	nov/2016		
Al	307,6 $\pm$ 6,6	209,7,1 $\pm$ 9,6	185,4 $\pm$ 10,6	214,9 $\pm$ 4,5	712,7 $\pm$ 11,4	448,3 $\pm$ 3,4	570,9 $\pm$ 13,0	636,6 $\pm$ 10,6	2,0	100,0
Ba	74,3 $\pm$ 1,3	63,7 $\pm$ 0,1	27,5 $\pm$ 0,3	72,1 $\pm$ 1,2	62,7 $\pm$ 0,1	49,7 $\pm$ 0,1	52,6 $\pm$ 0,6	80,4 $\pm$ 1,2	0,2	700,0
Bi	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	7,2 $\pm$ 0,6	11,0 $\pm$ 0,1	5,3	-
Cd	<LQ	<LQ	4,9 $\pm$ 0,5	8,1 $\pm$ 0,7	10,0 $\pm$ 0,7	13,0 $\pm$ 0,6	13,1 $\pm$ 0,8	12,9 $\pm$ 0,4	4,8	1,0
Cr	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,3	50,0
Cu	4,5 $\pm$ 0,3	2,2 $\pm$ 0,7	<LQ	<LQ	3,5 $\pm$ 1,7	<LQ	<LQ	8,9 $\pm$ 0,8	1,5	9,0
Fe	167,7 $\pm$ 7,4	232,1 $\pm$ 18,4	312,3 $\pm$ 11,7	177,6 $\pm$ 20,9	703,7 $\pm$ 11,1	406,4 $\pm$ 17,3	650,2 $\pm$ 24,0	756,2 $\pm$ 23,7	5,4	300,0
Hg	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,1	0,2
Mn	25,1 $\pm$ 3,5	62,6 $\pm$ 0,5	55,7 $\pm$ 0,5	7,9 $\pm$ 0,1	105,5 $\pm$ 2,2	30,6 $\pm$ 0,2	37,6 $\pm$ 0,3	60,7 $\pm$ 0,8	0,8	100,0
Mo	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,0	-
Ni	<LQ	<LQ	4,3 $\pm$ 0,3	3,6 $\pm$ 0,2	3,1 $\pm$ 0,7	<LQ	3,1 $\pm$ 0,4	3,1 $\pm$ 0,2	2,9	25,0
Pb	<LQ	26,6 $\pm$ 1,5	38,3 $\pm$ 7,4	40,6 $\pm$ 1,3	45,3 $\pm$ 2,3	46,0 $\pm$ 0,9	46,9 $\pm$ 1,6	38,6 $\pm$ 3,7	9,5	10,0
Sb	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	4,8 $\pm$ 0,4	<LQ	<LQ	<LQ	4,5	5,0
Sn	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	10,4	-
Zn	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	25,3 $\pm$ 0,5	56,4 $\pm$ 2,8	25,3	180,0

LQ: Limite de quantificação do método.

Tabela 16 – Concentração de metais em amostras de água do Canal São Gonçalo no ponto 04 (Região da Barra)

Concentração, média $\pm$ sd, $\mu\text{g L}^{-1}$										
Analito	P04 – Região da Barra								LQ	CONAMA
	Dez/2015	Mar/2016	Abr/2016	mai/2016	jul/2016	ago/2016	set/2016	nov/2016		
Al	261,5 $\pm$ 5,2	243,9 $\pm$ 4,7	231,9 $\pm$ 4,6	232,5 $\pm$ 0,9	351,0 $\pm$ 11,6	539,4 $\pm$ 11,4	519,9 $\pm$ 4,7,9	525,0 $\pm$ 2,9	2,0	100,0
Ba	50,5 $\pm$ 0,3	75,7 $\pm$ 2,0	30,5 $\pm$ 0,5	65,2 $\pm$ 1,0	34,5 $\pm$ 0,2	54,6 $\pm$ 0,6	54,9 $\pm$ 0,6	55,6 $\pm$ 0,1	0,2	700,0
Bi	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	5,3 $\pm$ 0,3	8,5 $\pm$ 0,3	<LQ	5,3	-
Cd	<LQ	<LQ	7,0 $\pm$ 0,4	8,4 $\pm$ 1,5	10,4 $\pm$ 1,3	12,4 $\pm$ 0,3	13,6 $\pm$ 0,3	<LQ	4,8	1,0
Cr	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,3	50,0
Cu	2,6 $\pm$ 0,4	<LQ	<LQ	3,2 $\pm$ 0,4	<LQ	1,5 $\pm$ 0,9	<LQ	<LQ	1,5	9,0
Fe	111,8 $\pm$ 2,4	211,4 $\pm$ 13,0	496,3 $\pm$ 48,1	225,6 $\pm$ 15,6	384,1 $\pm$ 24,9	525,2 $\pm$ 18,1	523,0 $\pm$ 4,2	645,0 $\pm$ 0,5	5,4	300,0
Hg	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,1	0,2
Mn	33,7 $\pm$ 4,3	10,8 $\pm$ 0,2	51,3 $\pm$ 0,8	16,4 $\pm$ 0,8	24,7 $\pm$ 0,1	34,4 $\pm$ 0,4	38,3 $\pm$ 0,1	56,2 $\pm$ 0,4	0,8	100,0
Mo	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,0	-
Ni	<LQ	3,6 $\pm$ 0,3	3,2 $\pm$ 0,3	<LQ	3,0 $\pm$ 0,8	3,4 $\pm$ 0,3	3,1 $\pm$ 0,1	<LQ	2,9	25,0
Pb	<LQ	31,8 $\pm$ 0,1	36,5 $\pm$ 3,3	37,1 $\pm$ 6,3	46,3 $\pm$ 2,9	49,9 $\pm$ 1,2	40,2 $\pm$ 5,1	<LQ	9,5	10,0
Sb	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	25,6 $\pm$ 1,6	4,5	5,0
Sn	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	10,4	-
Zn	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	33,5 $\pm$ 3,0	<LQ	25,3	180,0

LQ: Limite de quantificação do método.

5.5 Avaliação Sazonal da concentração de metais no Canal São Gonçalo

Um estudo comparativo com a sazonalidade foi realizado para metais que apresentaram concentração mais elevada em relação a legislação. Para isto, foram feitas médias das concentrações obtidas separando-as entre período seco e chuvoso, considerando as estações climáticas verão e primavera como período seco e inverno e outono como período chuvoso. Para elucidação nos gráficos, o período seco foi denominado de “verão” e o período chuvoso de “inverno”.

Os gráficos apresentados nas Figuras 10, 11, 12 e 13 mostram a relação dos metais Al, Cd, Fe e Pb com a sazonalidade.

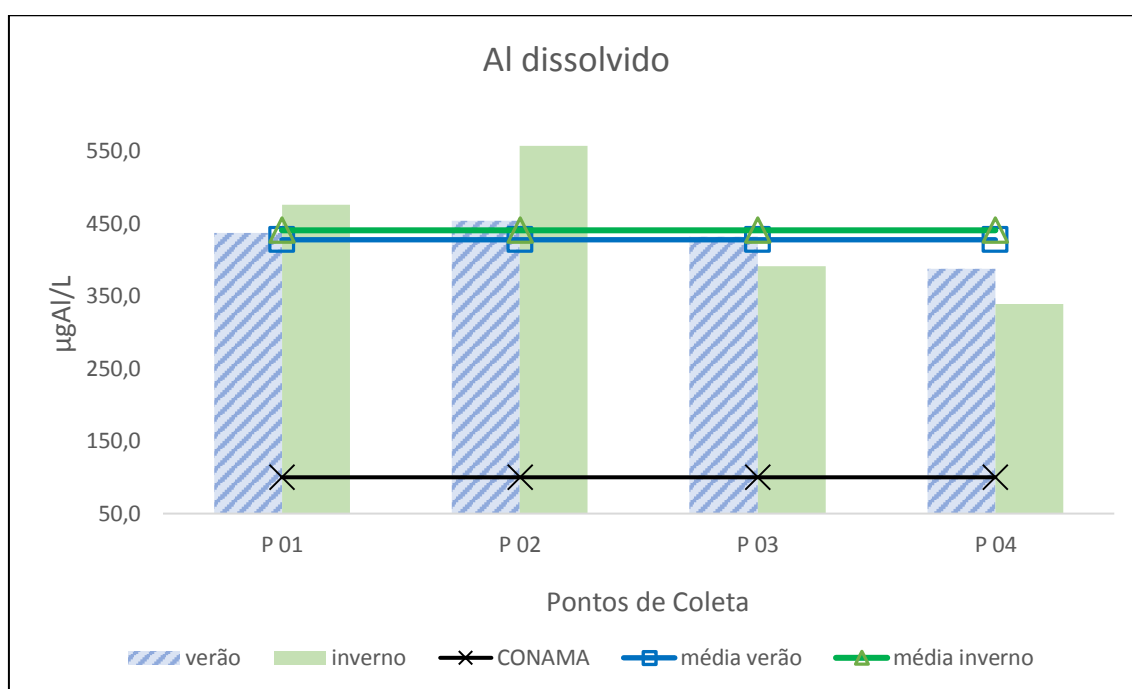


Figura 10 – Concentração de Al no Canal São Gonçalo nos períodos seco e Chuvoso.

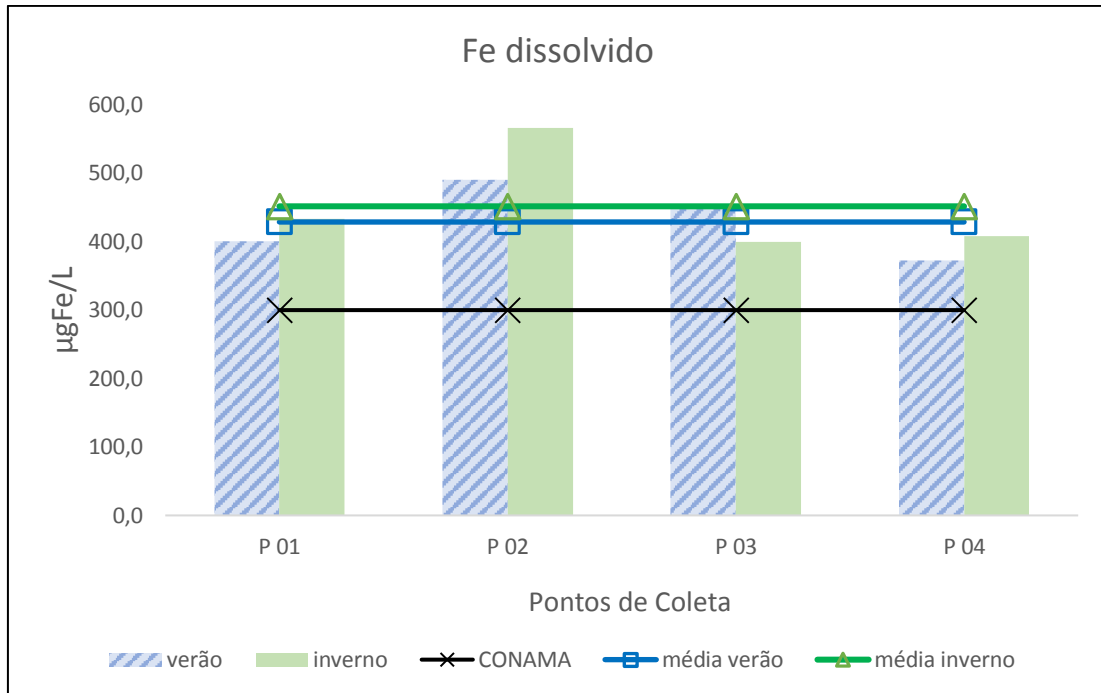


Figura 11 – Concentração de Fe no Canal São Gonçalo nos períodos seco e chuvoso.

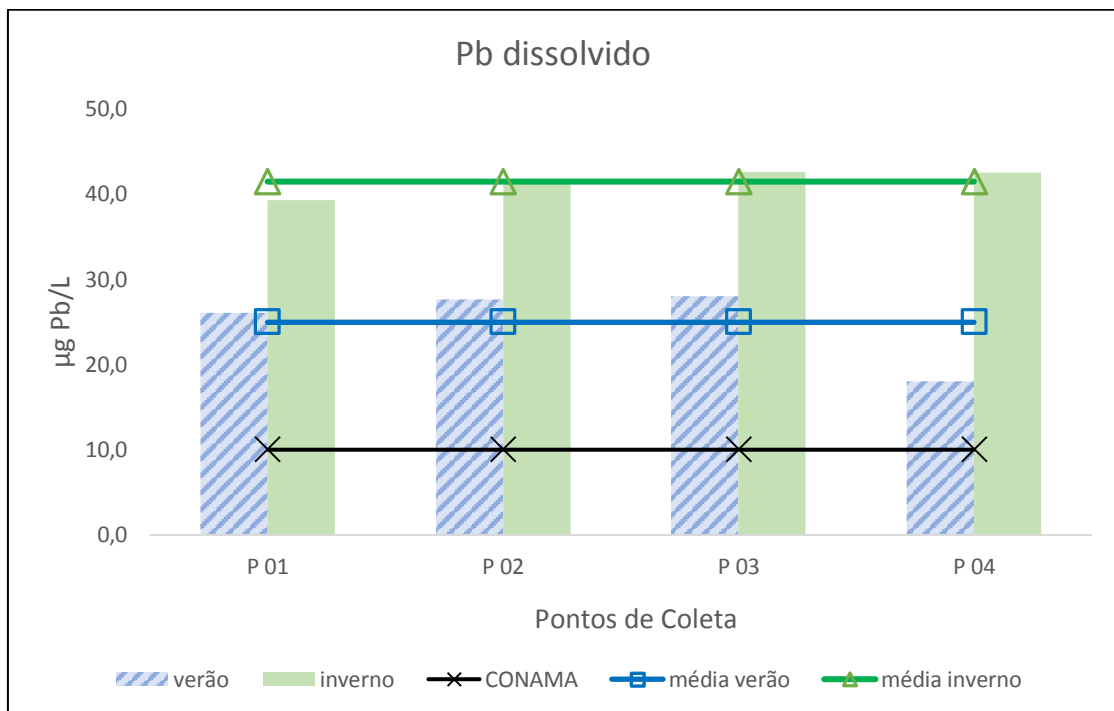


Figura 12 – Concentração de Pb no Canal São Gonçalo nos períodos seco e chuvoso.

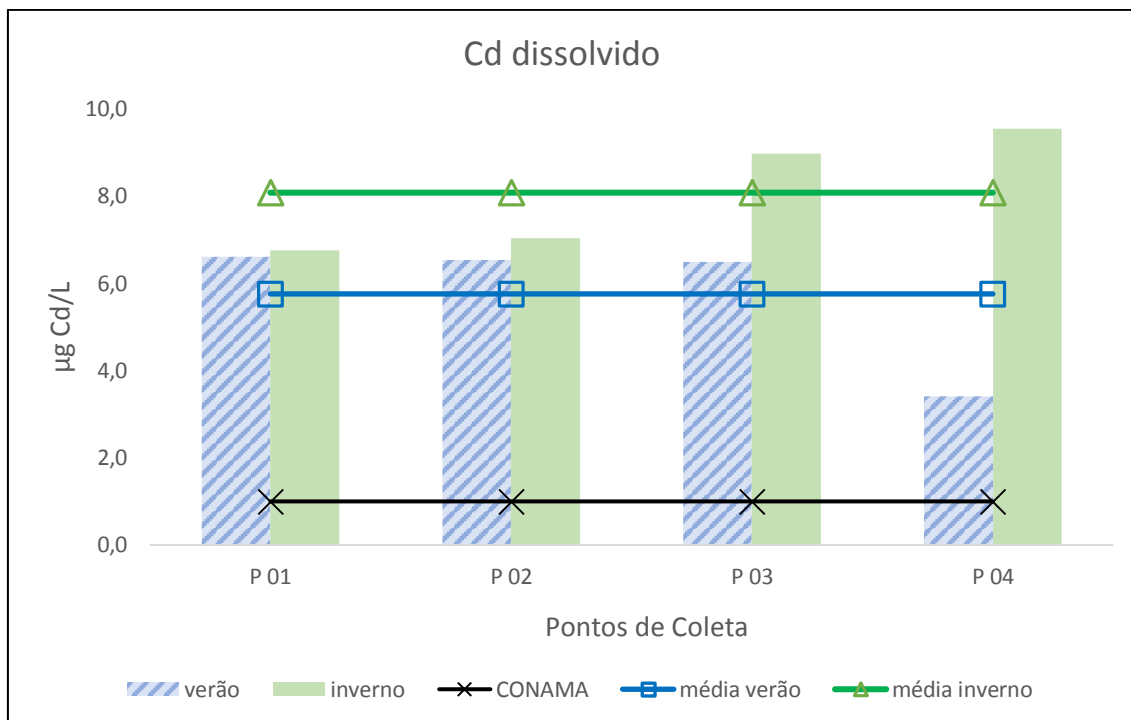


Figura 13 – Concentração de Cd no Canal São Gonçalo nos períodos seco e chuvoso.

Embora apresentem médias ligeiramente maiores no período do inverno, observa-se que para Al e Fe não houve diferença significativa entre os períodos, o que foi confirmado através do teste t, enquanto os metais Cd e Pb apresentam média distintas nesse mesmo período, no entanto apenas Pb apresentou médias significativamente diferentes entre verão e inverno quando comparadas através do teste t.

Os metais que não apresentaram relação significativa entre os períodos secos e chuvosos podem estar relacionadas com o despejos de efluentes domésticos e industriais, considerado um tipo de poluição pontual. Sabe-se que o Canal São Gonçalo sofre forte influência antrópica, sendo o efluente doméstico um dos principais despejos recebidos no manancial. Segundo Souza (2015) todo o esgoto doméstico da cidade de Pelotas, tratado ou não, é despejado no Canal São Gonçalo.

A matriz de correlação com coeficiente de *Pearson* (Tabela 17) foi empregada como ferramenta estatística para identificar a correlação entre as variáveis, auxiliando na identificação dos fatores de contaminação do Canal São Gonçalo.

Tabela 17 – Matriz de correlação das variáveis de qualidade de água do Canal São Gonçalo.

		Al	Fe	Pb	Cd	P	N	Coliformes	MO
Correlação	Al	1,0							
	Fe	0,9	1,0						
	Pb	0,5	0,5	1,0					
	Cd	0,5	0,5	0,8	1,0				
	P	0,3	0,3	-0,1	0,1	1,0			
	N	-0,1	-0,1	0,2	-0,1	-0,4	1,0		
	Coliformes	0,2	0,2	0,1	0,1	0,4	-0,3	1,0	
	MO	0,5	0,6	0,3	0,3	0,2	-0,3	0,2	1,0
Significância	Al		0,00	0,00	0,00	0,03	0,29	0,19	0,00
	Fe	0,00		0,00	0,00	0,05	0,35	0,12	0,00
	Pb	0,00	0,00		0,00	0,38	0,17	0,28	0,06
	Cd	0,00	0,00	0,00		0,22	0,28	0,31	0,03
	P	0,03	0,05	0,38	0,22		0,01	0,01	0,13
	N	0,29	0,35	0,17	0,28	0,01		0,05	0,05
	Coliformes	0,19	0,12	0,28	0,31	0,01	0,05		0,09
	MO	0,00	0,00	0,05	0,03	0,13	0,05	0,09	

Fósforo, nitrogênio, matéria orgânica e coliformes fecais são os principais parâmetros relativos a esgotos predominantemente domésticos (SPERLING, 2005). Através da matriz de correlação é possível observar que, destes parâmetros, apenas a matéria orgânica apresentou correlação significativa ($>0,05$) com os metais. Al e Fe foram os metais que apresentaram maior correlação com a matéria orgânica, com coeficientes de correlação de *pearson* de 0,5 para Al e 0,6 para Fe. Segundo HELENA *et al.* (2000), coeficientes de correlação superiores a 0,5, em módulo, demonstram uma forte correlação entre as variáveis consideradas.

Uma das possíveis fontes de alumínio no efluente doméstico é o tratamento de piscinas, que existem em grande número de residências na Cidade de Pelotas. Coagulantes a base de alumínio são geralmente empregados nesse processo e o resíduo é descartado na rede de esgotos das residências. Muitas estações de tratamento de água que descartam seu lodo com resíduo de alumínio em mananciais a montante do Canal São Gonçalo na Bacia da Lagoa Mirim também podem ser responsáveis pelo nível do metal neste Canal. Estações de tratamento de água são

consideradas fontes pontuais de poluição por disporem os resíduos produzidos de forma inadequada em cursos d'água ou galerias de águas pluviais (REIS, 2007).

Os parâmetros Cd e Pb que tiveram maior relação com os períodos de chuva podem estar relacionados ao escoamento superficial, não descartando as fontes pontuais de poluição e a mobilidade desses metais do sedimento para água conforme já discutido.

O transporte de poluentes através do escoamento superficial pode ter efeito direto na deterioração da qualidade da água e pode se dar tanto em áreas urbanas como agrícolas (OLIVEIRA *et al.*, 2005; PORTO, 1995; MERTEN, 2002)

6. CONCLUSÃO

A realização desse trabalho permitiu demonstrar que a técnica de MIP OES é uma excelente alternativa para análise de metais em águas doces superficiais, permitindo a análise simultânea de diversos analitos com rapidez e baixo custo operacional.

O emprego do sistema de introdução de amostras *multimode* resultou na melhora da sensibilidade e conseqüentemente em menores limites de detecção e quantificação para a maioria dos analitos quando comparado a nebulização convencional. Os LD's e LQ's obtidos por MSIS para os metais estudados foram satisfatórios, ficando em sua grande maioria abaixo dos valores máximos permitidos desses metais na legislação vigente para águas naturais.

Os resultados de análise das amostras coletadas no Canal São Gonçalo permitiu avaliar a qualidade deste manancial em quatro pontos de amostragem em relação a presença de metais potencialmente tóxicos para o ambiente aquático. A presença de Al, Fe, Cd e Pb em concentrações superiores as estabelecidas pela legislação demonstra a deterioração da qualidade da água deste manancial. A análise estatística, avaliação sazonal e comparação com outros trabalhos realizados na área de estudo permitiu a inferência das principais causas de contaminação do Canal São Gonçalo, atribuídas ao lançamento de efluentes no corpo hídrico e ao escoamento superficial da área urbana e agrícola.

Os impactos causados pelas ações antrópicas no Canal São Gonçalo demonstradas nesse estudo, evidenciam a importância do monitoramento constante deste corpo d'água, além da necessidade de políticas públicas para a preservação do mesmo, especialmente por se tratar de um manancial de múltiplos usos sendo um deles o abastecimento humano, o uso mais nobre dado à água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÊNCIA DA LAGOA MIRIM. **Bacia da Lagoa Mirim**. Disponível em: <<http://wp.ufpel.edu.br/alm/bacia-da-lagoa-mirim>>. Acesso em: 08 mai. 2017.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. Enquadramento – Bases Conceituais. 2017. Disponível em: <<http://portalpnqa.ana.gov.br/enquadramento-bases-conceituais.Aspx>>. Acesso em: 10 mai. 2017.
- AGILENT TECHNOLOGIES. Flexible sample introduction with the Multimode Sample Introduction System. 4 p., 2016.
- AGILENT TECHNOLOGIES. Especificações MP-AES Agilent 4200. 8 p., 2014. Disponível em: <http://cn.agilent.com/cs/library/specifications/public/5991-3445PTBR.pdf>. Acesso em: 20 mai. 2017.
- ALM – AGÊNCIA DE DESENVOLVIMENTO DA BACIA DA LAGOA MIRIM. Manual de Operação da Barragem Eclusa, **Pelotas, RS, 2012. 68p.**
- AMAI, R. S.; DONATI, G. L.; SCHIAVO, D.; NÓBREGA, J. A. A simple dilute-and-shoot procedure for Si determination in diesel and biodiesel by microwave-induced plasma optical emission spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 318–322, 2013.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS – AOAC (US). AOAC Official methods of analysis. Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements. Washington: AOAC, 2016.
- ASIABI, H. *et al.* Highly selective and efficient removal and extraction of heavy metals by layered double hydroxides intercalated with the diphenylamine-4-sulfonate: A comparative study, **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 212-223, 2017.
- AVIGLIANO, E. *et al.* Toxic element determination in fish from Paraná River Delta (Argentina) by neutron activation analysis: Tissue distribution and accumulation and health risk assessment by direct consumption, **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 54, p. 27-36, 2016.

BARSHI, M. M.; DANTALA, E. O.; MADA, S.B. Bioaccumulation of heavy metals in some tissues of croaker fish from oil spilled rivers of Niger Delta region, Nigeria, Asian Pacific. **Journal of Tropical Biomedicine**, p. 1-6, 2017.

BEHMEI *et al.* Water quality monitoring strategies - A review and future perspectives. **Science of the Total Environment**, v. 571, p. 1312-1329, 2016.

BOYACIOGLU, H.; BOYACIOGLU, H. Detection of seasonal variations in surface water quality using discriminant analysis. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.162, p. 15–20, 2010.

BRAMAN, R.S.; JUSTEN, L.L.; FOREBACK, C.C. Direct volatilization-spectral emission type detection system for nanogram amounts of arsenic and antimony, **Analytical Chemistry**, v. 44, p. 2195-2199, 1972.

BRANDÃO, C.J. *et al.* **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, Brasília, Brasil, 2011. Disponível em: <http://www.cqa.com.br/arquivos/Guia_Nacional_de_Coleta-CETESB-ANA-2012.pdf> Acesso em 20 mai. 2017.

BROEKAERT, J. A. C.; SIEMENS, V. Recent trends in atomic spectrometry with microwave-induced plasmas. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 59, p. 1823–1839, 2004.

BURNS, Marcelo Dias de Mattos. **Consequências da Barragem Eclusa do Canal São Gonçalo para Ictiofauna do sistema Patos-Mirim**. 2010. 152f. Tese (Doutorado em Oceanografia Biológica) - Curso de Pós-Graduação em Oceanografia Biológica da Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2010.

CADORE, S.; MATOSO, E.; SANTOS, M. C. A espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico, **Química Nova**, v. 31, p.1533-1542, 2008.

CAEIRO, S. *et al.* Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: An index analysis approach, **Ecological Indicators**, v. 5, p. 151-169, 2005.

CARVALHO, L. M.; NASCIMENTO, P. C.; BOHRER, D. Especificação analítica de compostos de arsênio empregando métodos voltamétricos e polarográficos: uma revisão comparativa de suas principais vantagens e aplicações, **Química Nova**, v. 27, p. 261-269, 2004.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Índices de Qualidades das Águas. Qualidade das águas interiores do estado de São Paulo, Apêndice D**, 2016. Disponível em: <<http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/32/2013/11/Ap%C3%AAndice-D-%C3%8Dndices-de-Qualidade-das-%C3%81guas-1.pdf>> Acesso em: 21 mai. 2017.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a 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. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 18 mar. 2005. p.58-63.

COSTA, C. R.; OLIVI, P. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação, **Química Nova**, v. 31, p. 1820-1830, 2008.

DÉDINA, J.; TSALEV, D.L. **Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry**, New York: John Wiley & Sons, 1995. 526 p.

DIÁRIO DA MANHÃ. Capão do Leão: Corsan duplica capacidade de água para o município. Diário da Manhã, Pelotas, 11 ago. 2014. Disponível em: <<http://diariodamanhapelotas.com.br/site/capao-do-leao-corsan-duplica-capacidade-de-agua-para-o-municipio/>>

DONG, Y.; ZHANG, L. Constructed ILs coated porous magnetic nickel cobaltate hexagonal nanoplates sensing materials for the simultaneous detection of cumulative toxic metals, **Journal of Hazardous Materials**, v. 333, p. 23-31, 2017.

D'ULIVO, A. Mechanisms of chemical vapor generation by aqueous tetrahydridoborate. Recent developments toward the definition of a more general reaction model, **Spectrochimica Acta Part B**, v. 119, p. 91-107, 2016.

FORTES, F. J. *et al.* Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 85, p. 640-669, 2013.

FUENTES-CID, A.; VILLANUEVA-ALONSO, J.; PEÑA-VÁZQUEZ, BERMEJO-BARRERA, P. Comparison of two lab-made spray chambers based on MSISTM for simultaneous metal determination using vapor generation-inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v.749, p. 36-43, 2012.

GINÉ, M. F. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES)**. São Paulo: CENA/USP, 1998. 148 p.

Disponível em: <<http://hpst.cz/sites/default/files/attachments/5991-6453en-msis.pdf>>
Acesso em 20 mai. 2017.

GONÇALVES, D. A. *et al.* Standard dilution analysis of beverages by microwave-induced plasma optical emission spectrometry, **Analytica Chimica Acta**, v. 909, p. 24-29, 2016.

GRÜTZMACHER, D. D.; GRÜTZMACHER, A. D; AGOSTINETTO, D.; LOECK, A. E.; ROMAN, R.; PEIXOTO, S. C.; ZANELLA, R. Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 12, n. 6, p. 632–637, 2008.

GUEDES, H. A. S. *et al.* Aplicação da análise multivariada no estudo da qualidade da água do Rio Pomba, MG. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 5, p. 558-563, 2012.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 6. Ed. California: Editora LTC, 2005.

HELENA, B. *et al.* Fernández, L. Temporal evolution of groundwater composition in an alluvial aquifer (Pisuerga River, Spain) by principal component analysis. **Water Research**, v.34, p.807- 816, 2000.

HEREDIA, J. Z. *et al.* Ultrasound-assisted pretreatment for multielement determination in maize seed samples by microwave plasma atomic emission spectrometry (MPAES), **Microchemical Journal**, v. 129, p. 78–82, 2016.

HOLAK, W. Gas-sampling technique for arsenic determination by atomic absorption spectrophotometry, **Analytical Chemistry**, v. 41, p. 1712-1713, 1969.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Cidades**. Disponível em: <<http://www.cidades.ibge.gov.br>>. Acesso em: 08 mai. 2017.

Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – BR (INMETRO), Coordenação Geral de Acreditação, Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos, 2011.

INSTITUTO RIO GRANDENSE DO ARROZ. **Produtividades municipais - safra 2015/16**. Disponível em: <http://www.irga.rs.gov.br/upload/20160628092753produtividade_municipios_safra_15_16.pdf> Acesso em: 08 mai. 2017.

ITOH, S. I., *et al.* Determination of bismuth in environmental samples with Mg-W cell-electrothermal atomic absorption spectrometry, **Analytica Chimica Acta**, v. 379, p. 169- 173, 1999.

KABALA, C.; SZERSZEN, L. Profile distributions of lead, zinc, and copper in Dystric Cambisols developed from granite and gneiss of the sudetes mountains, Poland, **Water, Air, and Soil Pollution**, v.138, p. 307-317, 2002.

KASA, N.A. *et al.* Determination of cadmium at ultratrace levels by dispersive liquid-liquid micro extraction and batch type hydride generation atomic absorption spectrometry, **Microchemical Journal**, v. 133, p. 144–148, 2017.

LI, W. *et al.* Microwave plasma atomic emission spectroscopy as a tool for the determination of copper, iron, manganese and zinc in animal feed and fertilizer. **Talanta**, v. 112, p. 43–48, 2013.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 2. Ed. Campinas: Editora Átomo, 2008.

LIMA, A. F. *et al.* Fast ultrasound-assisted treatment of inorganic fertilizers for Mercury determination by atomic absorption spectrometry and microwave-induced plasma spectrometry with the aid of the cold-vapor technique, **Microchemical Journal**, v. 118, p. 40–44, 2014.

LIMA, J. E. F. W. Recursos Hídricos no Brasil e no Mundo, Embrapa Cerrados, **Planaltina, DF, 2001. 46 p.**

LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais Pesados no Ensino de Química, **Química Nova na Escola**, v. 22, p. 199-205, 2011.

LOBATO, T.C. et al. Construction of a novel water quality index and quality indicator for reservoir water quality evaluation: A case study in the Amazon region, **Journal of Hydrology**, v. 522, p. 674-683, 2015.

LOCATELLI, C. *et al.* Voltammetric and spectroscopic determination of toxic metals in sediments and seawater of Salerno Gulf, **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 58, p. 23-37, 1999.

LOWERY, K. L. *et al.* Signal correction using molecular species to improve biodiesel analysis by microwave-induced plasma optical emission spectrometry, **Microchemical Journal**, v. 129, p. 58–62, 2016.

MAGALHÃES, Tânia. ETA São Gonçalo vai estar pronta no final de 2016. **Prefeitura Municipal de Pelotas**, Pelotas, 02 dez. 2015. Disponível em: <<http://www.pelotas.rs.gov.br/noticias/detalhe.php?controle=MjAxNS0xMi0wMg==&codnoticia=40751>> Acesso em 28 jun. 2017.

MAGNA, G. A. M. Chumbo e cádmio detectados em alimentos vegetais e gramíneas no município de Santo Amaro – Bahia, **Química Nova**, v. 36, p. 989-977, 2013.

MATUSIEWICZ, H.; ŚLACHCIŃSKI, M. Ultrasonic Nebulization/UV Photolysis Vapor Generation Sample Introduction System for the Determination of Conventional Hydride (As, Bi, Sb, Se, Sn) and Cold Vapor (Hg, Cd) Generation Elements in Reference Materials in the Presence of Acetic Acid by Microwave-Induced Plasma Spectrometry, **Spectroscopy Letters**, v. 46, p. 315-326, 2013.

MATUSIEWICZ, H.; ŚLACHCIŃSKI, M. Development of interface for online coupling of micro-fluidic chip-based photo-micro-reactor/ultrasonic nebulization with microwave induced plasma spectrometry and its application in simultaneous determination of inorganic trace elements in biological materials, **Microchemical Journal**, v. 119, p. 133–139, 2015.

MATUSIEWICZ, H.; ŚLACHCIŃSKI, M. Pressurized flow solubilization system using electromagnetic induction heating technique for simultaneous determination of inorganic elements (Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Pb, Sr, Zn) in sonicate slurries of biological materials by microwave induced plasma optical emission spectrometry (MIP-OES). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, p. 584–590, 2016.

MATUSIEWICZ, H.; ŚLACHCIŃSKI, M. Simultaneous determination of As, Bi, Sb, Se and Sn by microwave induced plasma spectrometry using a quadruple-mode micro flow ultrasonic nebulizer for in situ hydride generation with internal standardization, **Microchemical Journal**, v. 131, p. 70-78, 2017.

MENEGÁRIO, A. A. *et al.* On-line redox speciation analysis of antimony using L-proline immobilized on controlled pore glass and hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry for detection, **Analytica Chimica Acta**, v. 626, p. 131- 136, 2008.

MERTEN, G. H.; MINELLA, J. P. Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para a sobrevivência futura. **Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável**, v.3, n.4, p.33-38, 2002.

MICHLEWICZ, K. G.; URH, J. J.; CARNAHA, J. W. A microwave induced plasma system for the maintenance of moderate power plasmas of helium, argon, nitrogen and air. **Spectrochimica Acta**, v. 40B, p. 493-499, 1985.

NAUSHAD, M. *et al.* Synthesis and characterization of a new starch/SnO₂ nanocomposite for efficient adsorption of toxic Hg²⁺ metal ion, **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 306-316, 2016.

NIEDZIELSKI, P. *et al.* The microwave induced plasma with optical emission spectrometry (MIP–OES) in 23 elements determination in geological samples. **Talanta**, v. 132, p. 591–599, 2015.

OLIVEIRA, L. F. C.; MARTINEZ, M. A.; PRUSKI, F. F.; GRIEBELER, N. P.; OLIVEIRA, G. C. Rotina computacional para a determinação da velocidade de sedimentação das partículas do solo em suspensão no escoamento superficial. **Engenharia Agrícola**, v.25, n.1, p.126-136, 2005.

ORESTE, Eliézer Quadro. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de metais e classificação de louças cerâmicas de uso doméstico por técnicas de espectrometria atômica**. 2017. 274 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

OURSEL, C. *et al.* Dynamics and fates of trace metals chronically input in a Mediterranean coastal zone impacted by a large urban area, **Marine Pollution Bulletin**, v. 69, p. 137-149, 2013.

OZBEK, N.; AKMAN, S. Determination of boron in Turkish wines by microwave plasma atomic emission spectrometry, **LWT – Food Science and Technology**, v. 61, p. 532-535, 2015.

OZBEK, N.; AKMAN, S. Method development for the determination of calcium, copper, magnesium, manganese, iron, potassium, phosphorus and zinc in different types of breads by microwave induced plasma-atomic emission spectrometry. **Food Chemistry**, v. 200, p. 245–248, 2016a.

OZBEK, N.; AKMAN, S. Microwave plasma atomic emission spectrometric determination of Ca, K and Mg in various cheese varieties, **Food Chemistry**, v. 192, p. 295-298, 2016b.

PELIT, L. *et al.* Spectrophotometric method for determination of molybdenum in water samples by using pyrogallol red and a water soluble ionic liquid, **Analytical Methods**, v. 5, p. 5792-5798, 2013.

PIZELLA, D. G.; SOUZA, M. P. Análise da sustentabilidade ambiental do sistema de classificação das águas doces superficiais brasileiras, **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.12, p. 137-148, 2007.

PORCIÚNCULA, G. S. *et al.* A importância da barragem eclusa do Canal São Gonçalo para a rede portuária transfronteiriça via hidrovía Brasil Uruguai. In: II CIDESPORT - CONGRESSO INTERNACIONAL DE DESEMPENHO PORTUÁRIO, 2015, Florianópolis. **Anais eletrônicos...** Florianópolis: CIDESPORT, 2015. Disponível em: <<http://www.cidesport.com.br/sites/default/files/cidesport.artigos.download.completos.anais.pdf>> Acesso em: 28 jun. 2017.

PORTO, M. F. A. Aspectos Qualitativos do Escoamento Superficial em Áreas Urbanas. In: TUCCI, C. E.M., PORTO R. L. L., BARROS, M. T. (Orgs). **Drenagem Urbana**. Porto Alegre: 1995, p. 387-428.

RAZMKHAH, H.; ABRISHAMCHI, A.; TORKIAN, A. Evaluation of spatial and temporal variation in water quality by pattern recognition techniques: a case study on Jajrood River (Tehran, Iran). **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 852e860, 2010.

RISHENG, L.; YAN, H.; YANG, X. LIB, Z.; GUOB, Y. Simultaneous determination of trace lead, tin and cadmium in biological samples by a chemical vapor generation four- channel atomic fluorescence spectrometry dual gas–liquid separator system. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, p. 1488-1493, 2011.

REIS, E. L. T. *et al.* Identificação da influência do descarte de lodo de estações de tratamento de água, **Química Nova**, v. 30, p. 865-872, 2007.

RICE, E. S. *et al.* **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 22. ed. Washington: American Public Health Association, 2012. 1496 p.

ROCHA, F. R. P. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrometria UV-VIS, **Química Nova**, v. 27, p. 807-812, 2004.

SANTOS, G.M. *et al.* Inorganic arsenic speciation in rice products using selective hydride generation and atomic absorption spectrometry (AAS), **Microchemical Journal**, v. 133, p. 265–271, 2017.

SANTOS, I.R. *et al.* Metais pesados em sedimentos superficiais da Lagoa Mirim, fronteira Brasil – Uruguai. **Geochimica Brasiliensis**, v. 17, p. 37-44, 2003.

SARWAR, N. *et al.* Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: modifications and future perspectives, **Chemosphere**, v. 171, p. 710-721, 2017.

SIEMENS, V. *et al.* Applicability of microwave induced plasma optical emission spectrometry (MIP-OES) for continuous monitoring of mercury in flue gases, **Analytical Chemistry**, v. 351, p. 11-18, 1994.

SILVA, L. A. Avaliação da biodisponibilidade de metais em amostras de sedimentos do Rio Uberabinha (Uberlândia - Minas Gerais). 75 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Monica, 2009.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de química analítica**. 8 ed. São Paulo: Thomsom Learning, 2007. 1124p.

ŚLACHCIŃSKI, M. Slurry micro-sampling technique for use in argon-helium microwave induced plasma optical emission spectrometry, **Talanta**, v. 161, p. 812-818, 2016.

SMICHOWSKI, P.; FARÍAS, S. Advantages and analytical applications of chloride generation. A review on vapor generation methods in atomic spectrometry, **Microchemical Journal**, v. 67, p. 147–155, 2000.

SOUZA, Mariana Farias. **Qualidade da Água do Canal São Gonçalo – RS/Brasil – Uma Avaliação Hidroquímica Considerando Seus Múltiplos Usos**. 2015. 115 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos) – Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.

SPERLING, M. V. **Introdução a qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG, 2005.

SPERLING, M. V. **Estudos e modelagem da qualidade da água de rios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG, 2007.

SRIVASTAVA, S.; TANDON, P.; SINGH, R; UTTAM, K. N. Elemental Investigation of River Ganga Water by LIBS, **National Academy Science Letters**, v. 36, p. 57-60, 2013.

SUN, Y. C.; YANG, J. Y. Simultaneous determination of arsenic (III,V), selenium (IV,VI), and antimony (III,V) in natural water by coprecipitation and neutron activation analysis, **Analytica Chimica Acta**, v. 395, p. 293-300, 1999.

SUN, Y. C.; YANG, J. Y.; TZENG, S. R. Rapid determination of molybdate in natural waters by coprecipitation and neutron activation analysis, **The Analyst**, v. 124, p.421-424, 1999.

TAGUCHI, S. *et al.* A simple and rapid method for simultaneous preconcentration of eight trace-heavy-metals in water using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and yttrium for X-ray fluorescence spectrometry, **Analytical Methods**, v. 7, p. 6564-6551, 2015.

TAKASE, I. *et al.* A geração química de vapor em espectrometria atômica, **Química Nova**, v. 25, p. 1132-1144, 2002.

TESSARO, A. B.; SÁ, J. S.; SCREMIN, L. B. Quantificação e classificação dos resíduos procedentes da construção civil e demolição no município de Pelotas, RS. **Ambiente Construído**, v. 12, n. 2, p. 121-130, 2012.

TIMM, Janaína Garcia. **Avaliação da concentração de Cd, Pb e Cr em sedimentos do Canal São Gonçalo em Pelotas-RS por Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite**. 2016. 69 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S.; CURTIUS, A. J. Slurry sampling of sediments and coals for the determination of Sn by HG-GF AAS with retention in the graphite tube treated with Th or W as permanent modifiers, **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 380, p. 570-577, 2004.

VIEIRA, M. A. *et al.* Determination of Cd, Hg, Pb and Se in sediments slurries by isotopic dilution calibration ICP-MS after chemical vapor generation using an on-line system or retention in an electrothermal vaporizer treated with iridium, **Spectrochimica Acta**, v. 60, p. 643-652, 2005.

VIEIRA, Mariana Antunes. **Estudos de geração de vapor para técnicas de espectrometria atômica para a determinação de elementos traço em materiais geológicos em suspensão e para a especiação de mercúrio em materiais biológicos**. 2007. 119f. Tese (Doutorado em Química) - Curso de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

VICKERS, T. J.; SLEVIN, P. J.; MUSCAT, V. I.; FARIAS, T. L. Factors affecting the use of a nondispersive system for atomic fluorescence spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 44, p. 930-935, 1972.

WANG, W.; WANG, W. X. Phase partitioning of trace metals in a contaminated estuary influenced by industrial effluent discharge, **Environmental Pollution**, v. 214, p. 35-44, 2016.

WELZ, B.; SCHUBERT-JACOBS, M. Mechanism of transition metal interferences in hydride generation atomic absorption spectrometry. Part 4. Influence of acid and tetrahydroborate concentrations on interferences in arsenic and selenium determinations. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 1, p. 23-27, 1986.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for Drinking-water Quality**. 4. Ed. Malta: Editora Gutenberg, 2011.

WILKS, D. S. *Statistical Methods in the Atmospheric Sciences*. 3. ed. San Diego: Academic Press 2011. 704 p.

YAN, P.X.; NI, Z.M. Vapour generation atomic absorption spectrometry, **Analytica Chimica Acta**, v. 291, p. 89-105, 1994.

ZHANG, G. *et al.* Heavy metal fractions and ecological risk assessment in sediments from urban, rural and reclamation-affected rivers of the Pearl River Estuary, China, **Chemosphere**, v. 184, p. 278-288, 2017.