



**Universidade de Brasília**  
**Instituto de Química**

Mariana Moura Moutinho

**IMPLEMENTAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA  
DETERMINAÇÃO DE METAIS TRAÇO EM AMOSTRAS DE ÁGUA POR  
ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM PLASMA INDUTIVAMENTE  
ACOPLADO (ICP-MS)**

Brasília – DF

2023

Mariana Moura Moutinho

**IMPLEMENTAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA  
DETERMINAÇÃO DE METAIS TRAÇO EM AMOSTRAS DE ÁGUA POR  
ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM PLASMA INDUTIVAMENTE  
ACOPLADO (ICP-MS)**

Monografia apresentada ao Instituto de Química  
como requisito parcial à obtenção do título de  
Bacharel em Química

Orientador: Dr. Tarcísio Silva de Almeida

Brasília – DF

2023

## **DEDICATÓRIAS**

**Dedico esta monografia ao meu pai, Paulo, e aos meus avós, Maria Marina e Wanderilo, que faleceram antes de poderem ver a filha e neta caçula se formando. Saudade.**

## AGRADECIMENTOS

À Universidade de Brasília (UnB), em especial ao Instituto de Química, pela contribuição na minha formação profissional e acadêmica.

Ao Instituto de Criminalística da Polícia Civil do Distrito Federal, especialmente ao Laboratório de Química e Física Forense (LQFF) por ter se tornado um espaço de constante aprendizado no último ano.

À Fundação de Apoio a Pesquisa do Distrito Federal (FAP-DF) pelo apoio financeiro.

Aos peritos Diego M. Souza e Silvia Letice R. O. Motta pelo incentivo, orientação e conhecimento transmitido, que muito contribuíram para a elaboração deste trabalho e do meu crescimento como aluna e cientista.

Ao professor orientador Tarcísio por me orientar, torcer, e sempre tirar todas as minhas dúvidas durante toda escrita deste trabalho.

Às colegas de Laboratório do LQFF: Bruna e Luana que me acompanharam durante a confecção deste trabalho e tornaram o processo de aprendizagem mais leve e divertido.

À minha amiga Larizza pela parceria, colaboração, ajuda e torcida durante todo o processo.

À minha mãe que sempre foi a primeira a confiar no meu potencial, que me incentivou e me mostrou que o estudo compensa, que foi abrigo e colo sempre que eu precisei.

Ao meu pai que desde criança me incentivou a ler, ser curiosa, perguntar, e que, repetidamente, me dizia que a única coisa que não tiram de nós é o conhecimento.

À minha família que foi e continua sendo meu suporte.

Aos colegas do Versa Pré-Vestibulares, Bruno, Mateus, Ana, Sofia, Erick e Allana que alegam minhas tardes, acompanham e incentivam meu crescimento.

Aos meus amigos de curso: Bruna, Miguel, Matheus, Gabriel, João, Rafael, Bárbara e tantos outros que foram companhia durante toda graduação, tornando as aulas e manhãs mais leves.

Aos meus amigos da Unique: Liliane, Ana, Mateus, Nathália, Israel e tantos outros pela companhia nas aulas desportivas, palavras de incentivo e torcida, vocês fizeram toda diferença.

À minha amiga Amanda que me acompanha, aconselha, incentiva e me diverte desde 2013.

A todos que de alguma forma contribuíram direta e indiretamente para conclusão deste trabalho, meu muito obrigada!

## RESUMO

A poluição hídrica por metais tóxicos é uma das preocupações ambientais que o Brasil enfrenta. Sabe-se que a exposição prolongada a metais como chumbo, ferro, manganês, cobre e selênio podem trazer consequências ao meio ambiente e à saúde humana. Esse trabalho teve como objetivo a implementação de um procedimento analítico para a quantificação de metais em amostras de água por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), assim como a definição e determinação dos parâmetros de mérito para a caracterização do método analítico, como faixa linear, faixa de trabalho, limites de detecção e quantificação, seletividade, exatidão e precisão, com base no documento DOQ-CGCRE-008 do INMETRO e guias de validação do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. A otimização do instrumento, escolha dos isótopos e dos padrões internos também estiveram no escopo deste trabalho. Ao final deste trabalho foi possível apontar a faixa linear de trabalho, estabelecer os limites de detecção e quantificação para cada analito, avaliar a exatidão em termos de erro relativo, estudar a presença ou não de efeito de matriz no estudo de seletividade e além disso, avaliar a precisão em termos da repetibilidade. Os resultados da validação da metodologia analítica apontaram, então, para a capacidade de implementação da rotina de análise no Laboratório de Química e Física Forense (LQFF), localizado na Polícia Civil do DF, para os metais As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl e V em amostras de água, visto que passaram nos testes de linearidade, seletividade, precisão e exatidão. Para os elementos Al, Fe e Ag, recomenda-se outro método de quantificação como espectrometria UV-VIS, por não apresentarem resultados satisfatórios na avaliação dos parâmetros de mérito. Amostras de água coletadas no Lago Paranoá foram analisadas seguindo esta metodologia e seus resultados discutidos.

**Palavras-chave:** água, ICP-MS, validação, metais traço.

## ABSTRACT

One of the greatest's problems Brazil has been facing on the last few decades is hydric pollution. Its been known that extended exposure to metals such as lead, iron, manganese, copper and selenium can be harmful to the environment and to human health, This work aims on implementing an analytical procedure to quantify metals in aqueous samples using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and method validation, including the choice of parameters such as linear range, limit of detection, limit of quantification, selectivity, accuracy and precision based on validation guides from the INMETRO and from the Ministry of Agriculture and Livestock. Instrument optimization, internal standard choosing and best isotopes to be used are also in the aims of this work. At the end of this work, it was possible to set the linear range, to stablish de limits of detection and quantification for each analyte, it was also possible to evaluate the accuracy in terms of relative error, to study the presence or not of matrix effect in the selectivity study, and besides all that, evaluate precision in regard of repeatability. The validation results show the capacity of implementing a routine methodology of analysis in the Laboratory of Chemistry and Physics Forensics located in Brasilia's Civilian Police, for the elements As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl e V in water samples, since they all passed in validation criteria. For the elements Al, Fe, Ag, it is recommended that other quantification method be used, such as UV-VIS spectrometry, since those elements did not have satisfactory results on validation evaluation. Water samples sampled in Paranoá Lake were also analyzed following this method and its results are here reported and discussed.

**Key words:** water, ICP-MS, validation, trace metals.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores Máximos Permitidos (VMP) de metais em água pela portaria nº5/2017 do Ministério da Saúde:.....	16
Tabela 2 – Valores Máximos Permitidos (VMP) de metais em águas tipo II pela Resolução CONAMA 357 de 2005 :.....	16
Tabela 3 – Valores Máximos Permitidos (VMP) de metais para água potável segundo a portaria nº2914 do Ministério da Saúde de 2011:.....	17
Tabela 4 – Critério de aceitação para repetibilidade:.....	28
Tabela 5 – Concentrações empregadas na construção da curva analítica.....	31
Tabela 6 – Isótopos dos elementos analisados assim como dos padrões internos testados.....	32
Tabela 7 – Parâmetros de operação do ICP-MS.....	32
Tabela 8 – Relação entre profundidade, coluna d’água e amostra.....	34
Tabela 9 – Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) para os analitos de interesse.....	38
Tabela 10 – Relação entre concentração obtida, concentração de referência, desvio padrão, precisão e exatidão.....	39
Tabela 11 – Resultados de precisão e exatidão para os padrões internos analisados.....	40
Tabela 12 – Valores de Fcalculado para os padrões internos combinados dois a dois.....	41
Tabela 13 – Resultados relativos à coleta de 2022 no Lago Paranoá em duas colunas d’água.....	42
Tabela 14 – Resultados relativos à coleta de 2022 no Lago Paranoá em duas colunas d’água.....	43
Tabela 15 - Resultados relativos à coleta de 2023 em diferentes pontos do Lago Paranoá.....	44

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de funcionamento de um ICP-MS.....	18
Figura 2 - Mecanismo de conversão da amostra em um íon positivo.....	19
Figura 3 - Exemplo típico de curva analítica com identificação de algumas figuras de mérito como faixa de trabalho, faixa linear de trabalho, sensibilidade, limite de quantificação (LQ) e limite de detecção (LD).....	23
Figura 4 – Ilustração dos pontos de coleta no Lago Paranoá.....	32
Figura 5 – Imagem de uma garrafa de Van Dorn.....	33
Figura 6 – Curvas de calibração para os analitos para análise no ICP-MS.....	35
Figura 7 - Curvas de calibração para os analitos para análise no ICP-MS35.....	35
Figura 8 – Estudo da seletividade para o elemento arsênio.....	36



## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANA – Agência Nacional de Águas

ASTM – *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana de Ensaios e Materiais)

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CV – Coeficiente de Variação

DPR – Desvio Padrão Relativo

ER – Erro Relativo

EN – Erro Normalizado

ICH – *International Conference on Harmonization* (Conselho Internacional de Harmonização)

ICP-MS – Espectrômetro de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

ISO - *International Organization for Standardization* (Organização Internacional para Normalização)

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

MAPA – Ministério da Agricultura e Abastecimento

MMQO – Método dos Mínimos Quadrados Ordinários

MRC – Material de Referência Certificado

NBR – Norma Brasileira

OMS – Organização Mundial da Saúde

POP – Procedimento Operacional Padrão

RF – Radiofrequência

VIM – Vocabulário Internacional de Metrologia

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
1.1	A poluição hídrica .....	11
1.2	Os metais traço.....	13
1.3	A legislação brasileira.....	15
1.4	A espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado.....	17
1.5	A validação do método analítico.....	21
1.5.1	Linearidade/ Faixa de Trabalho/ Faixa Linear de Trabalho/ Sensibilidade.....	22
1.5.2	Seletividade/ Efeito de Matriz.....	24
1.5.3	Limite de Detecção e Limite de Quantificação.....	24
1.5.4	Veracidade/ Tendência/ Recuperação .....	26
1.5.5	Precisão.....	27
2	OBJETIVOS.....	29
2.1	Objetivo Geral.....	29
2.2	Objetivo Específico.....	29
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1	Reagentes e materiais.....	30
3.2	Preparo das Curvas Analíticas, Soluções de Padrão Interno e Solução de Rinsagem.....	30
3.3	Instrumentação.....	31
3.4	Determinação de elementos traço em amostras de água por ICP-MS.....	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
4.1	Resultados da Validação.....	34
4.2	LD e LQ.....	37
4.3	Precisão e Exatidão.....	38
4.4	Padrões Internos.....	40
4.5	Resultados da Análise de Amostras do Lago Paranoá.....	42
5	CONCLUSÃO .....	45
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 A poluição hídrica brasileira

A poluição hídrica é um grave problema ambiental que afeta o Brasil comprometendo a qualidade e disponibilidade da água. Com vastos recursos hídricos, o Brasil é detentor de uma das maiores reservas de água doce do mundo, com uma extensa rede de rios, lagos e abundantes aquíferos subterrâneos. O país abriga cerca de 12% das reservas de água doce disponíveis globalmente, constituindo cerca de 53% dos recursos hídricos da América do Sul, com 83 rios fronteirços e transfronteirços, assim como aquíferos e bacias hidrográficas (WWF BRASIL, 2021). Esses recursos hídricos são fundamentais para o abastecimento de água potável, produção de alimentos e energia e no suporte aos ecossistemas aquáticos.

Ao longo da história, o país tem enfrentado desafios significativos relacionados à poluição de suas águas, resultado principalmente do aumento da interferência humana no meio ambiente (BARLETTA; LIMA; COSTA, 2019). Essa problemática coloca em risco a disponibilidade e a qualidade da água disponível e dos ecossistemas que dependem desse recurso.

Dentre os agentes responsáveis pela poluição hídrica no Brasil, destaca-se a atividade industrial, agricultura, disposição inadequada de resíduos sólidos e esgoto não tratado (CHEN *et al.*, 2022; DE SOUZA *et al.*, 2019; FROEHNER *et al.*, 2011; ROTH *et al.*, 2016). Setores como a indústria de mineração, siderurgia, petroquímica e de produtos químicos também contribuem para esse tipo de poluição (GALHARDI; BONOTTO, 2016; HONSCHA *et al.*, 2023; RODGHER *et al.*, 2013). Outro grande contribuinte é a agricultura intensiva, onde o uso indiscriminado de agrotóxicos e fertilizantes químicos nas plantações resulta na lixiviação desses produtos para os corpos d'água, contaminando aquíferos, rios e lençóis freáticos (DE CASTRO LIMA *et al.*, 2020; DE MELLO *et al.*, 2020).

Além disso, a exploração mineral também contribui para a contaminação dos recursos hídricos no Brasil. As atividades de mineração geram uma quantidade considerável de rejeitos contendo metais tóxicos, como mercúrio, chumbo e cádmio, que podem ser dispostos no meio ambiente. Em alguns casos, há um risco ainda maior quando há o rompimento das barragens, como ocorreu no desastre de Mariana em 2015, que foi considerado o maior desastre ambiental do Brasil e o maior do mundo envolvendo barragens de rejeito, com milhares de metros cúbicos de lama tóxica, rica em metais tóxicos, sendo liberada no meio ambiente. A tragédia afetou diversas cidades

em Minas Gerais e no Espírito Santo, comprometendo os serviços de abastecimento de água e atividades econômicas que dependiam do Rio Doce (UNEP, 2001)

A poluição hídrica também tem impactos diretos nos ecossistemas aquáticos. A presença de substâncias tóxicas nas águas afeta a biodiversidade, podendo causar a morte de peixes, anfíbios, aves e outros organismos aquáticos. Um dos principais desafios enfrentados pelo Brasil é a poluição causada pelo lançamento de esgotos domésticos e industriais sem tratamento adequado, isso acarreta na introdução de uma série de poluentes, como matéria orgânica, nutrientes, metais tóxicos e várias outras classes de substâncias tóxicas, que comprometem a qualidade da água e afetam a vida aquática (WHO, 2017). Além disso, o despejo de esgotos não tratados pode levar à eutrofização, decorrente do excesso de nutrientes na água, a qual pode promover o crescimento descontrolado de algas e plantas aquáticas, resultando na redução do oxigênio disponível e no desequilíbrio do ecossistema.

A presença de altos níveis de turbidez e concentração de metais nas águas tem consequências negativas para a população. O excesso de íons de ferro e manganês, por exemplo, pode comprometer o uso da água para abastecimento doméstico e industrial, causando depósitos e incrustações nos sistemas de distribuição. Além disso, esses metais podem manchar roupas e utensílios domésticos e favorecer o crescimento de bactérias ferruginosas. Quando o tratamento realizado não é adequado para a remoção desses metais, a água pode apresentar alterações de cor, odor e sabor. É essencial garantir um tratamento eficiente para eliminar essas impurezas e assegurar uma água de qualidade para consumo humano (BRASIL, 1999).

Outra fonte significativa de contaminação é a poluição atmosférica, especialmente em áreas urbanas e industriais (UNEP, 2001). A emissão de gases e partículas contendo metais tóxicos contribui para a deposição desses elementos na água por meio das chuvas ácidas. Além disso, o descarte inadequado de resíduos sólidos, incluindo baterias, pilhas e equipamentos eletrônicos, também é uma importante fonte de poluição por metais traço (MELCHOR-MARTÍNEZ *et al.*, 2021).

Para evitar a contaminação de metais tóxicos, a primeira conduta deve ser o encorajamento de melhores práticas de manejo desse tipo de contaminante, de forma a prevenir a exposição de diversas matrizes a esses metais. Contudo, se a contaminação já tiver ocorrido, pode ser necessária a implementação de um tratamento para recuperação da matriz contaminada (WHO, 2017).

## 1.2. Os metais traço

Os metais traço estão naturalmente presentes na crosta terrestre e podem ser liberados no ambiente por meio de processos naturais, como a erosão do solo e atividades vulcânicas. No entanto, a atividade humana tem contribuído significativamente para o aumento da concentração de metal traço nos ecossistemas, representando um risco para a saúde humana e o meio ambiente (FILELLA, 2013).

Existem cerca de 35 metais que trazem preocupações em relação à exposição, 23 desses metais são tóxicos: antimônio, arsênio, bismuto, cádmio, cério, cromo, cobalto, cobre, gálio, ouro, ferro, chumbo, manganês, mercúrio, níquel, platina, prata, telúrio, tálio, estanho, urânio, vanádio e zinco (FERNER, 2001). Pequenas quantidades de alguns desses metais são comuns no meio ambiente e na dieta, e são, na verdade, essenciais para a boa manutenção da saúde, mas grandes quantidades de qualquer um deles pode causar toxicidade aguda ou crônica (MALASSA *et al.*, 2014).

A contaminação por metais traço pode ocorrer por diferentes vias. Uma das principais formas é através da água, onde os metais podem ser transportados por escoamento superficial, infiltração no solo e lixiviação de resíduos (UNEP, 2001). Esses metais podem se acumular nos sedimentos, e diminuir sua biomassa microbiana, por matar diretamente organismos presentes nesses sedimentos, que por sua vez, contribuem para a regulação de processos ambientais, como agregação do solo, ciclagem de nutrientes e balanço gasoso (ANJOS *et al.*, 2018). Os metais se acumulam nos sedimentos e podem ser incorporados à cadeia alimentar aquática, resultando na bioacumulação, na redução da biodiversidade e no desequilíbrio dos ecossistemas. Organismos aquáticos, especialmente peixes, tendem a acumular metais traço e poluentes orgânicos nos seus tecidos, podendo sofrer alterações fisiológicas, reprodutivas e comportamentais, afetando a estabilidade e a funcionalidade do ecossistema em questão (ALBUQUERQUE *et al.*, 2023).

Além disso, esses metais podem ser liberados na atmosfera por meio de processos industriais, queima de combustíveis fósseis, metalurgia e incineração de resíduos, depositando em solos, corpos d'água e vegetação próximos às fontes de emissão, contaminando esses compartimentos e afetando a saúde humana por meio da ingestão de alimentos contaminados e inalação de poeiras e partículas suspensas no ar (CHEN *et al.*, 2022; UNEP, 2001). Um estudo, conduzido por Lima e colaboradores (2023), concluiu que as emissões dos veículos foram a fonte primária (>70%) de metais tóxicos na poeira localizada nas ruas da região metropolitana de Recife,

apresentando contaminação moderada por Ba, Cu, Mn, Pb e Zn, e apresentando um elevado risco para a saúde humana e com a possibilidade de ser transportado para outras regiões, até mesmo para corpos d'água.

Os efeitos da contaminação por metais traço na saúde humana são diversos e podem variar dependendo do tipo de metal, da dose e da via de exposição. Muitos deles têm propriedades cumulativas e podem se acumular nos tecidos do corpo ao longo do tempo, levando a problemas crônicos de saúde (CANNAS *et al.*, 2020; SANTOS *et al.*, 2018). De acordo com a Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ASTDR), o arsênio, níquel, cromo e cobalto são potencialmente carcinogênicos, teratogênicos e mutagênicos. Outros metais como cobre, chumbo, zinco e manganês, cádmio e vanádio, que possuem um tempo de meia-vida prolongado no corpo humano, podem gerar vários efeitos não-carcinogênicos, incluindo doenças cardiovasculares, respiratórias, problemas nos rins e no fígado e desordens no sistema nervoso e endócrino (ATSDR, 2019).

A toxicidade dos metais traço pode ser atribuída a alguns fatores, como a captação iônica, onde eles podem ser absorvidos pelas células através de canais iônicos, substituindo íons essenciais e interferindo em processos biológicos (CANNAS *et al.*, 2020). Elementos como o chumbo e o mercúrio possuem ainda uma alta reatividade química, formando compostos tóxicos dentro do organismo (SARKER *et al.*, 2022). Alguns metais conseguem, também, se ligar a grupos funcionais de enzimas e proteínas, inibindo sua atividade normal e afetando o funcionamento celular (CANNAS *et al.*, 2020). O ferro e o cobre, por sua vez, podem catalisar a formação de espécies reativas de oxigênio (EROs), que causam danos oxidativos nas células, levando a danos celulares e disfunções (MATOS *et al.*, 2017).

A quantificação da contaminação por metais traço mostra-se importante no controle e fiscalização da contaminação, no controle de danos e no entendimento de problemas ambientais pelos cientistas, governos e sociedade. Além disso, esse controle se faz através de legislações que estabelecem padrões de qualidade e limites máximos para diversos contaminantes, dentre eles os metais traço.

### **1.3 A Legislação Brasileira**

A poluição dos recursos hídricos por metais traço é uma preocupação crescente no Brasil, devido aos impactos negativos que essas substâncias podem causar na saúde humana e nos mais diversos ecossistemas. Para controlar e minimizar os impactos dessa poluição e garantir a qualidade da água, desde sua origem até que se torne própria para consumo, é necessário observar um conjunto de elementos.

Em 1997, foi promulgada a lei 9.433, conhecida como Lei das Águas, que estabelece a Política Nacional de Recursos Hídricos. Essa legislação fundamenta-se no reconhecimento de que a água é um bem de domínio público e um recurso natural limitado, dotado de valor econômico. Além disso, a lei estabelece que a gestão dos recursos hídricos deve promover o uso múltiplo das águas de forma descentralizada e participativa, contando com a participação do Poder Público, dos usuários e das comunidades. O objetivo é assegurar o controle do uso da água e sua utilização em quantidade, qualidade e regime satisfatório (IGAM, 2018).

O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2005), por meio da Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005, estabelece limites superiores e inferiores para diversos parâmetros e classifica as águas em doce, salobra e salina. Essa resolução também define as condições de qualidade necessárias para a classificação dos corpos hídricos no território brasileiro, de acordo com seus principais usos e para o lançamento de efluentes (CUNHA et al., 2013).

O CONAMA, em sua Resolução nº 430/2011, estabelece ainda as condições e os padrões de lançamento de efluentes líquidos em corpos aquáticos, definindo limites para a descarga de efluentes líquidos, incluindo metais tóxicos oriundos de atividades industriais, comerciais, agropecuárias e domésticas. Esses limites visam a prevenção e a proteção da qualidade de água.

O Ministério da Saúde, por sua vez, dispõe da Portaria de Consolidação nº 5/2017, a qual estabelece os procedimentos e responsabilidades relacionados ao controle e vigilância da qualidade de água para o consumo humano, definindo os padrões de potabilidade da água, incluindo limites máximos permitidos para substâncias químicas, como metais traço, a fim de garantir a segurança da água destinada ao consumo humano, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Valores Máximos Permitidos (VMP) de metais em água potável estabelecidos pela portaria nº 5/2017 do Ministério da Saúde.

<b>Parâmetros Inorgânicos</b>	<b>VMP (µg/L)</b>	<b>Parâmetros Inorgânicos</b>	<b>VMP (µg/L)</b>
Alumínio	200	Ferro	300
Antimônio	6	Manganês	100
Arsênio	10	Merúrio	1
Bário	700	Níquel	70
Cádmio	3	Selênio	40
Chumbo	10	Sódio	200.000
Cobre	2000	Urânio	30
Cromo total	50	Zinco	5000

Outra instituição, a Agência Nacional de Águas (ANA), estabelece em sua Resolução nº 544/2010 as diretrizes gerais para o monitoramento da qualidade da água em corpos hídricos de domínio da União. Essa resolução inclui diretrizes para o monitoramento de metais traço, visando avaliar a contaminação e tomar medidas adequadas para sua prevenção e controle.

Portanto, a Lei das Águas, as Resoluções do CONAMA, da ANA e a Portaria do Ministério da Saúde são instrumentos legais importantes para garantir a qualidade e o uso adequado dos recursos hídricos no Brasil, assegurando a proteção dos mananciais e a disponibilidade de água em condições satisfatórias para a população e o meio ambiente.

Dentre as legislações apresentadas, a Resolução CONAMA 357 se destaca, pois estabelece diversos parâmetros para avaliar a qualidade da água. Além de aspectos como condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, pH, temperatura, sólidos totais, sólidos dissolvidos totais, sólidos em suspensão totais e turbidez, essa resolução também estabelece limites para a presença de metais, como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2: Valores Máximos Permitidos (VMP) de metais em águas tipo II estabelecidos pela Resolução CONAMA 357 de 2005

<b>Parâmetros Inorgânicos</b>	<b>VMP (µg/L)</b>	<b>Parâmetros Inorgânicos</b>	<b>VMP (µg/L)</b>
Alumínio dissolvido	100	Ferro dissolvido	300
Antimônio total	5	Lítio total	2500
Arsênio total	10	Manganês total	100
Bário total	700	Merúrio total	0,2
Berílio total	40	Níquel total	25
Cádmio total	1	Prata total	10
Chumbo total	10	Selênio total	10
Cobalto total	50	Urânio total	20
Cobre dissolvido	9	Vanádio total	100
Cromo total	50		



Neste contexto, os metais dissolvidos referem-se à concentração dos metais presentes na amostra, não acidificada, que não são retidos em uma membrana com porosidade de 0,45 µm, enquanto os metais suspensos são retidos nesse filtro. Os metais totais, por sua vez, são determinados em uma amostra não filtrada após um procedimento de digestão ou é a soma dos metais suspensos e dissolvidos (APHA, AWWA e WPCF, 2012)

Assim como a resolução nº357/2005 do CONAMA, a portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011, do Ministério da Saúde, regulamenta procedimentos de controle e vigilância do padrão de potabilidade de água para consumo humano. (IGAM, 2018). A portaria apresenta, também, os limites físico-químicos máximos para diversos parâmetros inorgânicos, microbiológicos e organolépticos, além de estabelecer os valores máximos permitidos para substâncias químicas que apresentam risco à saúde humana, como descrito na Tabela 3.

Tabela 3: Valores Máximos Permitidos (VMP) de metais para água potável segundo a portaria nº 2914 do Ministério da Saúde de 2011

Parâmetros Inorgânicos	VMP (µg/L)	Parâmetros Inorgânicos	VMP (µg/L)
Alumínio	200	Cromo	50
Antimônio	5	Ferro	300
Arsênio	10	Manganês	100
Bário	700	Mercúrio	1
Cádmio	5	Níquel	70
Chumbo	10	Selênio	10
Cobre	2000	Urânio	30

Para alguns destes elementos, os limites estabelecidos possuem valores significativamente baixos, como é o caso de Sb, Cd e Hg, por exemplo. Para a determinação desses elementos em amostras de água é necessário o uso de técnicas de análise química versáteis, com capacidade de detecção adequadas, sendo que a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado apresenta essas características.

#### 1.4 A Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado

A Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) começou a ser difundida comercialmente em 1983 e se tornou a uma das principais técnicas para a determinação de metais traço nas últimas décadas (AL-HAKKANI, 2019). O ICP-MS é uma técnica analítica multielementar bastante utilizada em estudos ambientais podendo determinar aproximadamente 80 elementos da tabela periódica. Sua importância se dá, principalmente, devido

aos baixos limites de detecção do instrumento, podendo ser da ordem de parte por trilhão (ppt) , possibilidade de rápida análise isotópica, alta sensibilidade, ampla faixa linear e rapidez na obtenção de resultados.

A técnica possui boa sensibilidade na mensuração de elementos tóxicos em amostras de água, tanto doce quanto salgada e é frequentemente utilizada em rotinas laboratoriais (ASTM, 2018). O ICP-MS geralmente é constituído por um sistema de introdução de amostras, composto por um nebulizador e câmara de nebulização, uma fonte de íons, neste caso, o plasma indutivamente acoplado, uma bobina de radiofrequência, cones de amostragem e skimmer, um conjunto de lentes iônicas, um espectrômetro de massas e um detector. Uma imagem representativa da configuração instrumental de um ICP-MS típico está apresentada na Figura 1.

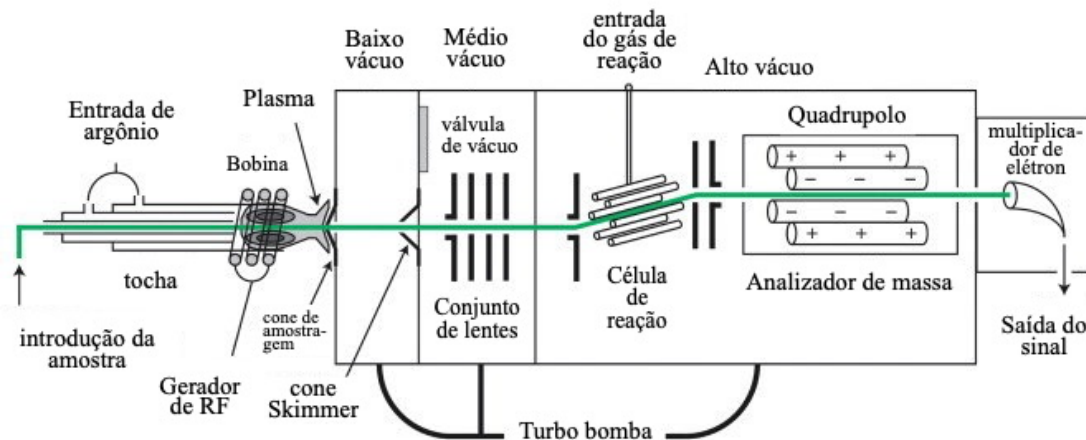


Figura 1: Esquema de funcionamento de um ICP-MS. (Adaptado de Dunnivant e colaboradores, 2012).

O nebulizador possibilita a formação do aerossol, que é a conversão da amostra líquida em pequenas gotículas, o qual é conduzido para a câmara de nebulização, que possui duas funções principais: filtrar gotículas maiores que saem do nebulizador e suavizar qualquer pulso que a bomba possa ter durante esta etapa. Para a maioria desses sistemas de introdução de amostra, apenas 1 a 5% da amostra é convertida no tamanho de partícula ideal (aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ ) e efetivamente introduzida no ICP-MS, onde o restante é descartado (AL-HAKKANI, 2019).

A fonte de plasma é gerada a partir de uma tocha, uma bobina de radiofrequência (RF) e uma fonte de alimentação de RF. A tocha é composta por três tubos concêntricos, feitos de quartzo, dos quais consistem em um injetor de amostra, um tubo central e um tubo externo. O plasma costuma ser formado a partir da utilização do gás argônio, podendo gerar uma temperatura de aproximadamente 6000 a 10000 K (AL-HAKKANI, 2019). Um campo eletromagnético intenso é

criado, na parte frontal da tocha, a partir da oscilação de radiofrequência da corrente na bobina, promovendo a ionização parcial dos átomos de argônio, que liberam elétrons. Esses elétrons, que são apanhados e acelerados no campo magnético, colidem com outros átomos de argônio, gerando ainda mais elétrons, em uma reação em cadeia, e gerando um sistema com átomos de argônio neutros, íons de argônio e elétrons livres, formando o que é conhecido como descarga de plasma indutivamente acoplado (THOMAS, 2001).

Quando a amostra é introduzida, ao chegar ao plasma, o aerossol da amostra entra em contato com a descarga do plasma, sofrendo diversos processos físicos. Primeiro, ocorre a dessolvatação, isto é, a vaporização do solvente das gotas. Com o desprendimento de moléculas de água, as espécies se tornam partículas sólidas de tamanho diminuto. Conforme a amostra se move para a região interior do plasma, as partículas sólidas se tornam gasosas e depois, fragmentam-se em átomos, processo conhecido como atomização. A conversão de um átomo em um íon acontece principalmente por conta da colisão de elétrons com o átomo, esse processo final é conhecido como ionização (THOMAS, 2001). Um esquema de todo esse processo está apresentado na Figura 2.

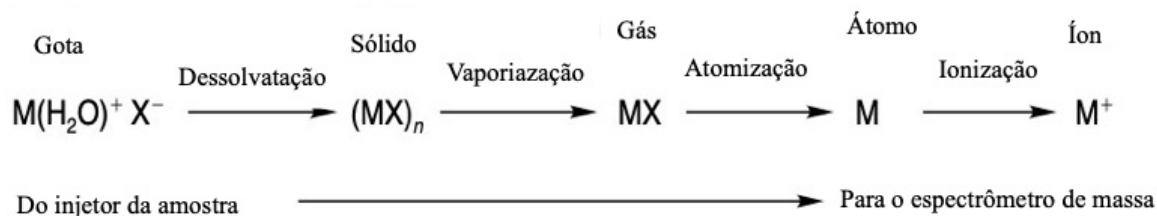


Figura 2: Mecanismo de conversão da amostra em um íon positivo. Adaptado de (THOMAS, 2001)

Os íons formados na última etapa são, então, conduzidos para a interface do espectrômetro de massa, que é composto por dois cones metálicos com orifícios muito pequenos. Ao passar pelo primeiro cone, conhecido como cone amostrador, de orifício entre 0,8 e 1,2 mm de diâmetro, os íons são direcionados para o segundo cone, conhecido como skimmer, que geralmente apresenta um orifício ainda menor (0,4 a 0,8 mm). O material desses cones normalmente é níquel, sendo possível, também, ser de platina. Ao saírem do cone skimmer, os íons são direcionados pelo conjunto de lentes iônicas e, por fim, conduzidos para o espectrômetro de massas, enquanto fótons e espécies neutras são separados do feixe de elétrons. Os íons são separados e analisados conforme sua razão massa/carga ( $m/z$ ) (THOMAS, 2001).

Dentre os modelos de espectrômetro de massas, o mais comum é o analisador de massa quadrupolar, que é composto por 4 hastes cilíndricas paralelas, que produzem um filtro eletrostático por conta da alternância de tensão. Esse aparato permite que apenas íons de uma única relação massa/carga passem pelas hastes para o detector em um instante de tempo. É por conta dessa capacidade de filtrar íons em função da razão  $m/z$  que o ICP-MS consegue fornecer informações isotópicas, já que diferentes isótopos de um mesmo elemento químico possuem massas distintas (MILANI, 2015).

O fim do processo de análise por ICP-MS ocorre com o feixe de íons seguindo para o detector, que consta de uma multiplicadora de elétrons, responsável por converter o feixe de íons em um sinal elétrico que é mensurado, armazenado e então exibido pelo software.

Embora a capacidade de detecção do ICP-MS seja vista como superior a qualquer outra técnica de espectroscopia atômica, é também suscetível aos componentes da matriz da amostra. Essas suscetibilidades podem ser divididas em interferências espectrais e não espectrais. As interferências espectrais ocorrem quando espécies iônicas na matriz da amostra têm o mesmo valor de massa por carga ( $m/z$ ) que os íons analíticos. Elas podem ser classificadas em quatro grupos: interferências isobáricas, interferências por íons poliatômicos, interferências por formação de íons de óxidos refratários e interferências por formação de íons de dupla carga (THOMAS, 2001).

Já as interferências não espectrais estão relacionadas aos efeitos da matriz, resultando em redução do sinal do analito devido ao depósito de alta concentração de analitos na superfície de interface dos cones, o que diminui a capacidade de transporte dos íons. Para minimizar essas suscetibilidades, é possível utilizar soluções mais diluídas, modificar o procedimento de introdução da amostra ou separar a espécie interferente. O uso do método de adição de padrão também pode ajudar a reduzir esses efeitos (THOMAS, 2001).

Devido à sua sensibilidade, faixa dinâmica, análise multielementar, seletividade e eficiência, o ICP-MS é amplamente utilizado na análise de metais em água, contribuindo para a avaliação da qualidade da água, controle da poluição e proteção da saúde pública (FERREIRA, 2018). Por exemplo, um estudo realizado por Phan e colaboradores (2013) investigou a contaminação potencial de elementos traço em águas subterrâneas e amostras de cabelo em três províncias do Camboja. Os resultados mostraram que as águas subterrâneas em duas províncias apresentavam níveis elevados de alguns elementos, mas estavam dentro dos limites permitidos para água potável.

Outro estudo conduzido por Haque e colaboradores (2016) avaliou a concentração de elementos traço em amostras de água potável e engarrafada na Arábia Saudita. Os resultados indicaram que a qualidade da água potável fornecida pelo tratamento local e as águas engarrafadas de várias marcas eram aceitáveis para consumo. Além disso, estudos realizados em Kosovo por Faiku e Haziri (2016) e Gashi e colaboradores (2016) investigaram a presença de metais tóxicos em águas superficiais e em um lago, respectivamente. Ambos os estudos identificaram concentrações elevadas de alguns metais em certos locais, sugerindo a necessidade de medidas para remoção desses íons metálicos prejudiciais à saúde humana e animal.

Outros estudos abordaram a qualidade da água em diferentes regiões. Turdi e Yang (2016), por exemplo, investigaram os riscos associados à contaminação por metais em água potável na China, enquanto Wongsasuluk e colaboradores (2014) avaliaram a contaminação de poços artesianos na Tailândia. Ambos os estudos utilizaram a técnica de ICP-MS para determinar as concentrações de diferentes elementos e avaliar os riscos à saúde.

Dulama e colaboradores (2017) analisaram as águas superficiais de um rio na Romênia e encontraram altas concentrações de chumbo, cobre e ferro, que podem prejudicar o ecossistema do rio. Além disso, estudos em outros locais, como Etiópia (REIMANN et al., 2003), Brasil (VEADO et al., 2000; CUNHA et al., 2009; VIEIRA et al., 2021) e Polônia (MARCINKOWSKA et al., 2016), também investigaram a presença de metais em águas e sedimentos, fornecendo informações sobre a poluição e as fontes desses elementos.

### **1.5 Validação do método analítico**

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) estabelece, por meio da norma NBR ISO/IEC 17025:2005, que métodos normalizados empregados em contextos diferentes daqueles para os quais foram inicialmente concebidos, ampliados ou modificados, bem como métodos não normalizados e aqueles desenvolvidos pelos laboratórios, devem passar por validação, na intenção de comprovar que os resultados obtidos por uma metodologia analítica são confiáveis e interpretáveis.

Considerando a importância desse processo para procedimentos analíticos, tem havido publicações frequentes de diversos guias, protocolos e artigos científicos nos últimos anos, os quais fornecem recomendações e diretrizes para a avaliação dos vários parâmetros de desempenho da validação, também conhecidos como figuras de mérito (VIEIRA, 2012). O principal guia utilizado

no Brasil para a validação de métodos de ensaios químicos, de maneira geral, é o DOQ-CGCRE-008, publicado pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO).

Dentre os principais parâmetros de validação estão: linearidade, seletividade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), precisão, exatidão e robustez. Dada a importância desses parâmetros para a caracterização de uma metodologia analítica, eles serão abordados com maior detalhamento. O estabelecimento desses parâmetros permite ao analista conhecer as limitações e escopo de aplicação do método e, nesse contexto, o desenvolvimento de métodos ou a adoção de protocolos analíticos normalmente é feito com a determinação deles, sem que a validação completa seja efetivamente realizada.

### **1.5.1 Linearidade/ Faixa de Trabalho/ Faixa Linear de Trabalho/ Sensibilidade**

A capacidade de um método analítico de produzir resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito em amostras é conhecida como linearidade. Ela pode ser obtida por padronização interna ou externa e formulada como uma expressão matemática para o cálculo da concentração do analito a ser determinado na amostra real (INMETRO, 2020).

A faixa de trabalho de um procedimento analítico é definida como o intervalo entre a menor concentração e a maior concentração de analito na amostra, em que o procedimento possui um nível aceitável de precisão, exatidão e linearidade, conforme estabelecido pelo ICH (2005). Dentro dessa faixa de trabalho, encontramos a faixa linear de trabalho, que é o intervalo de concentração do analito em que os resultados do método se mostram proporcionais à concentração do analito, conforme inferido pelo guia do Eurachem (2014). O mesmo guia define a sensibilidade analítica como a mudança na resposta do instrumento correspondente a uma mudança na quantidade medida, sendo representada pela inclinação da curva analítica.

No estudo da linearidade são recomendados testes de premissas para uso apropriado do método dos mínimos quadrados ordinários (MMQO), como, normalidade, homoscedasticidade, independência, significância da regressão e do desvio da linearidade (VIEIRA, Heulla, 2012).

A equação da reta que relaciona o sinal analítico com a concentração da amostra é dado pela equação 1.

$$y = ax + b \quad (1)$$

Onde:

$y$ : resposta medida (sinal analítico, absorvância, altura ou área do pico etc.);

$x$ : concentração;

$a$ : inclinação da curva de calibração (sensibilidade);

$b$ : interseção com o eixo  $y$ , quando  $x = 0$ ;

Segundo o INMETRO (2020), o método analítico é mais sensível quando pequenas variações de concentração resultam em uma maior variação na resposta, representada por uma maior inclinação ( $a$ ). Para construir a curva analítica, é necessário ter vários níveis de concentração uniformemente distribuídos dentro da faixa de trabalho desejada, com pelo menos cinco níveis, e realizar no mínimo três replicatas de cada concentração, de preferência em ordem aleatória. Além disso, antes de realizar a regressão linear para verificar a linearidade do método, é importante checar a ausência de outliers em cada nível de concentração e garantir a homoscedasticidade (igualdade de variâncias) dos dados. A Figura 3 mostra um exemplo de um gráfico típico obtido através da calibração, indicando a faixa de trabalho, faixa linear de trabalho e outras características.

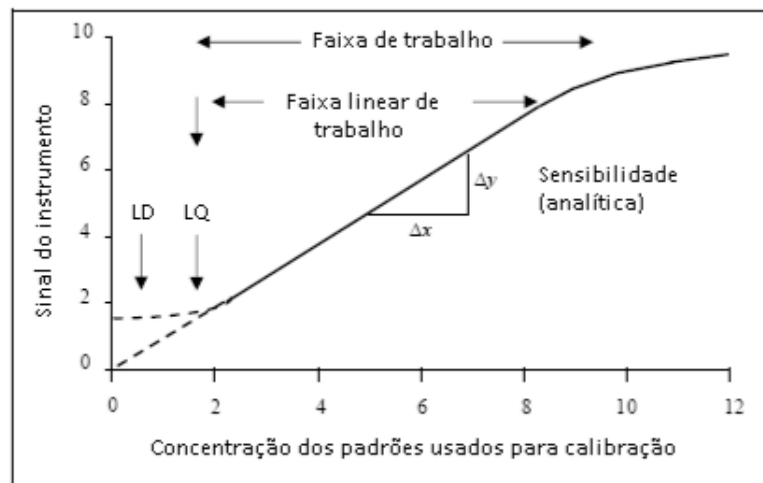


Figura 3: Exemplo típico de curva analítica com identificação de algumas figuras de mérito como faixa de trabalho, faixa linear de trabalho, sensibilidade, limite de quantificação (LQ) e limite de detecção (LD). (Fonte: INMETRO, 2020, adaptado de EURACHEM, 2014.)

Ao realizar uma regressão linear simples, é necessário calcular os coeficientes do modelo, os resíduos (diferença entre os valores observados e os valores calculados pela equação da reta de regressão para cada valor de  $x$ ) e o coeficiente de correlação linear ( $r$ ). O coeficiente de correlação linear fornece uma indicação da adequação do modelo, mas não é conclusivo, sendo necessário, portanto, avaliar os resíduos para verificar a adequação do modelo. Além disso, a linearidade

também pode ser avaliada por meio do teste F (ou F-Snedecor) na análise de variância (ANOVA) da regressão (INMETRO, 2020).

### **1.5.2 Seletividade/ Efeito de Matriz**

A seletividade refere-se à capacidade do método em distinguir o analito, mesmo na presença dos diversos e variados componentes da matriz que possam causar prejuízos na sua determinação, afetando o sinal do analito e, conseqüentemente, alterando o intercepto (b) e a inclinação (a) da curva de calibração. Uma maneira de avaliar a seletividade é por meio do estudo do efeito de matriz, que envolve a comparação dos valores de a e b de curvas de calibração preparadas com e sem a adição da amostra. A comparação das inclinações e dos interceptos das curvas obtidas pode ser realizada estatisticamente através dos testes t e F (FERREIRA, 2018). Caso a seletividade não seja garantida, a linearidade, a exatidão e a precisão do método serão significativamente comprometidas (INMETRO, 2020).

Além disso, um aspecto importante no estudo de seletividade é considerar se o analito pode existir na amostra em mais de uma forma, seja ela inorgânica ou organometálica, ligada ou sem ligação, ou até mesmo em estados de oxidação diferentes. (EURACHEM, 2014).

### **1.5.3 Limite de Detecção e Limite de Quantificação**

Quando as medições são feitas em baixas concentrações, existem três conceitos gerais a se considerar: o primeiro deles é que talvez seja necessário estabelecer um valor para o resultado que seja indicativo de que a concentração do analito seja diferente de zero. Este valor é conhecido como valor crítico ou de decisão. O segundo é a importância de se conhecer a menor concentração do analito que pode ser detectada pelo método em um determinado nível de confiança, isto é, qual concentração excede o valor crítico, e é conhecido como limite de detecção (LD). Por fim, o terceiro conceito é a importância de estabelecer o menor nível em que a performance do método é aceitável em uma aplicação típica, isto é, a menor quantidade do analito na amostra que pode ser quantitativamente determinada com precisão e exatidão aceitáveis. Em termos práticos, costuma corresponder ao padrão de calibração de menor concentração, excluindo o branco. Esse valor é comumente conhecido como limite de quantificação (LQ) (EURACHEM, 2014).

O limite de detecção e o limite de quantificação podem ser calculados de diversas formas, podendo ser por avaliação visual, relação sinal/ruído, estimativa a partir da curva analítica,



estimativa pelo desvio padrão do branco ou pela estimativa por meio de curva de desvio padrão. Por exemplo, uma das maneiras de se estabelecer o limite de detecção (LD) de um procedimento analítico é determinando a concentração do analito que produz um sinal de três vezes a razão sinal/ruído do equipamento (BRASIL, 2011).

O INMETRO ressalva que a determinação do LD através da relação sinal/ruído só pode ser feita em procedimentos analíticos que apresentem ruído de linha de base e que relações sinal/ruído de 3:1 ou 2:1 são geralmente consideradas aceitáveis na estimativa do limite de detecção. Há ainda a estimativa do LD a partir da curva analítica pelo método simplificado ou pelo método completo. Sendo que para o método simplificado o LD pode ser obtido a partir da equação 2 (INMETRO, 2020), que é recomendado nos resultados ao nível de traços.

$$LD = 3,3 \frac{s}{a} \quad (2)$$

Onde:

s: desvio padrão da resposta do branco

a: inclinação (coeficiente angular) da curva analítica

Após sua determinação, o LQ deve ser testado com amostras independentes no mesmo nível de concentração para testar se a recuperação e a precisão determinadas são satisfatórias (INMETRO, 2020). Sua determinação pode ser atestada de maneiras similares ao do LD, entre elas: percepção visual, relação sinal/ruído, estimativa a partir da curva analítica e a partir do desvio padrão do branco. A percepção visual baseia-se na avaliação da resposta da concentração do analito ou da propriedade observada, geralmente são realizadas sucessivas diluições até se encontrar a menor concentração/ menor valor de propriedade que pode ser quantificado com certo nível de confiabilidade. A relação sinal/ruído típica para a estimativa do limite de quantificação é de 10:1, mas relações 6:1 e 5:1 também podem ser utilizadas em função do método utilizado.

Já a estimativa do LQ a partir da curva analítica pode ser feita pela equação 3, que é recomendada para resultados ao nível de traços.

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

Onde:

s: desvio padrão da resposta do branco

a: inclinação (coeficiente angular) da curva analítica

#### 1.5.4 Veracidade/ Tendência/ Recuperação

O vocabulário internacional de metrologia (VIM, 2012) define veracidade como “grau de concordância entre a média de um número infinito de valores medidos repetidos e um valor de referência” (BRASIL, 2011).

A tendência/recuperação de um método pode ser avaliada por materiais de referência certificados (MRC), participação em comparações interlaboratoriais, comparação com método de referência ou método validado e realização de ensaios de recuperação. Quando aplicada a uma série de resultados de ensaio, a tendência implica numa combinação de componentes de erros aleatórios e sistemáticos e pode ser expressa como recuperação analítica, como mostra a equação 5.

$$tendência = \frac{valor\ observado}{valor\ esperado} \cdot 100\% \quad (4)$$

A orientação do INMETRO (2020) é a utilização de MRC no processo de validação de um método, isto porque os MRC têm um valor de concentração para cada parâmetro e uma incerteza associada. Assim, os valores obtidos na avaliação da tendência, como média e desvio padrão amostral, devem ser comparados com os valores certificados do material de referência, podendo ser utilizados critérios como erro relativo e erro normalizado. Caso este material não esteja disponível, a determinação da recuperação deve ser feita por intermédio de matriz branca fortificada.

O erro relativo (ER) avalia a exatidão do método e pode ser expresso em porcentagem conforme a equação 10.

$$ER = \frac{X_{experimental} - X_{verdadeiro}}{X_{verdadeiro}} \cdot 100 \quad (5)$$

Onde:

$X_{experimental}$  é o valor obtido ou média aritmética dos valores obtidos experimentalmente

$X_{verdadeiro}$  é o valor admitido como verdadeiro, certificado pelo MRC

### 1.5.5 Precisão

Precisão é a estimativa da dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas. (BRASIL, 2011). Pode ser expressa de três maneiras: por meio da repetibilidade, precisão intermediária e da reprodutibilidade, normalmente expressas pelo desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV), também conhecido como desvio padrão relativo (DPR), calculado de acordo com a equação 14.

$$CV(\%) = DPR = \left( \frac{DP}{CMD} \right) \cdot 100 \quad (6)$$

Onde:

CV: coeficiente de variação

DPR: desvio padrão relativo

DP: desvio padrão

CMD: concentração média determinada

A precisão geralmente depende da concentração do analito e, portanto, deve ser determinada em várias concentrações ao longo da faixa de interesse. Isso pode incluir uma concentração específica de interesse (como um limite regulatório) e concentrações nos limites do intervalo de medição. Se relevante, a relação entre a precisão e a concentração do analito deve ser estabelecida. Em casos em que a concentração medida está bem acima do limite de detecção, muitas vezes se constata que a precisão é proporcional à concentração do analito. Nesses casos, pode ser mais apropriado expressar a precisão como um desvio padrão relativo, uma vez que este é aproximadamente constante ao longo da faixa de interesse (EURACHEM, 2014).

A avaliação da precisão requer a realização de medições em replicatas suficientes em materiais adequados, que devem ser representativos das amostras de teste em termos de matriz e concentração do analito, homogeneidade e estabilidade, mas não precisam ser MRCs. Quanto maior o número de replicatas, melhor a avaliação da dispersão do método e, conseqüentemente, da precisão.

A repetibilidade de medição é, segundo o INMETRO (2020), a condição de medição em um conjunto de condições, as quais incluem o mesmo procedimento e sistema de medição, mesmos operadores e condições de operação, mesmo local, assim como medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares durante um curto período de tempo. As replicatas também devem ser independentes, ou seja, todo o processo de medição, incluindo quaisquer etapas de preparação

da amostra, deve ser repetido. O número mínimo de replicatas especificado varia de acordo com diferentes protocolos, mas geralmente é entre 6 e 15 para cada material utilizado no estudo, como o recomendado pelo INMETRO. A avaliação de repetibilidade pode ser feita por meio dos critérios de aceitação do desvio padrão relativo (DPR), que costumam ser atrelados ao nível de concentração, como mostrado na Tabela 4.

Tabela 4. Critério de aceitação para a repetibilidade.

<b>Analito (%)</b>	<b>Fração Mássica (C)</b>	<b>Unidade</b>	<b>Desvio Padrão Relativo (%)</b>
100	1	100%	1,3
10	10 <sup>-1</sup>	10%	1,9
1	10 <sup>-2</sup>	1%	2,7
0,1	10 <sup>-3</sup>	0,1%	3,7
0,01	10 <sup>-4</sup>	100 ppm	5,3
0,001	10 <sup>-5</sup>	10 ppm	7,3
0,0001	10 <sup>-6</sup>	1 ppm	11
0,00001	10 <sup>-7</sup>	100 ppb	15
0,000001	10 <sup>-8</sup>	10 ppb	21
0,0000001	10 <sup>-9</sup>	1 ppb	30

Fonte: (INMETRO, 2020), adaptada.

A precisão intermediária, por sua vez, é a avaliação da precisão realizada em condições que envolvem o mesmo procedimento de medição, local e repetição de medições no mesmo objeto ou em objetos similares ao longo de um período de tempo extenso, mas que podem incluir outras condições sujeitas a alterações. Na maioria dos casos, o valor da precisão intermediária depende do nível de concentração utilizado e é calculada a partir dos resultados obtidos, após a exclusão de resultados discrepantes. Existem vários métodos para determinar e controlar esse parâmetro, dependendo do ensaio e do tipo de aplicação, como o uso de gráficos de controle do desvio padrão, que podem ser aplicados a replicatas de amostra e a padrões estáveis ao longo do tempo (INMETRO, 2020).

Já para a reprodutibilidade, apesar de ela não ser um parâmetro de validação do método executado por um único laboratório, é amplamente reconhecida como uma medida importante quando um laboratório busca verificar o desempenho de seus métodos em relação aos dados de validação obtidos por meio de comparação interlaboratorial.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo geral deste trabalho é a implementação de um protocolo analítico para a determinação de elementos traço em amostras de água doce empregando a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Realização de experimentos para a otimização do ICP-MS;
- Estudos para determinar os parâmetros de mérito na determinação dos elementos traço de interesse em água;
- Determinação de prata, alumínio, arsênio, bário, cádmio, cobalto, cromo, cobre, ferro, manganês, níquel, chumbo, antimônio, selênio, tálio, urânio e vanádio em amostras de água empregando ICP-MS;
- Avaliação dos elementos utilizados como padrões internos;
- Estudo da seletividade da metodologia;
- Estabelecimento de um procedimento de operação padrão (POP) e a implementação da metodologia analítica para a determinação de elementos traço em água no Laboratório de Química e Física Forense da Polícia Civil do Distrito Federal.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Reagentes e Materiais

As soluções foram preparadas a partir de água ultrapura (Milli-Q) e ácido nítrico da marca Merck (Darmstadt, Alemanha), o qual foi bidestilado por um sistema de destilação *sub-boiling*, Berghof. Todos os materiais utilizados no preparo das soluções foram previamente descontaminados, sendo lavados com detergente, enxaguados com água da torneira e água ultrapura (três vezes). Em seguida, foram deixados em banho ácido, HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) por, no mínimo, 24 horas, sendo novamente enxaguados com água ultrapura e secos à temperatura ambiente (FERREIRA, 2018).

Os reagentes utilizados no preparo das soluções de calibração, padrão interno e de determinação dos metais foram:

1. Solução Estoque Multielementar: TruQms, Instrument Calibration Standard 2: 100 µg/mL Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Zn em HNO<sub>3</sub> 5%;
2. Solução Estoque de Padrão Interno: PerkinElmer Pure Plus, Internal Standard Mix: 200 mg/L Sc, 20 mg/L Ga, 10 mg/L In, Ir, Rh, Tm em HNO<sub>3</sub> 5%;
3. Material de Referência Certificado: NIST, 1643e Trace Elements in Water.

#### 3.2 Preparo das Curvas Analíticas, Soluções de Padrão Interno e Solução de Rinsagem

As curvas analíticas para Ag, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, U, V foram preparadas a partir da solução estoque multielementar de 100 mg/L dos analitos. Foi empregada uma faixa de concentrações entre 1 a 300 µg/L. O preparo das soluções padrão foi feito com o auxílio de uma balança analítica e fazendo as correções de densidade e acidez para cada uma das soluções. O branco do padrão é uma solução de água milli-Q e ácido nítrico destilado. Todas as soluções tinham um volume final de 15 mL.

A solução de padrão interno foi preparada através da diluição da solução estoque, em um fator de 1000 vezes, de forma que o elemento de menor concentração estivesse na solução preparada na concentração de 10 µg/L. Essa diluição foi feita utilizando 50 µL da solução estoque e aferindo o volume do tubo Falcon até a marcação de 50 mL.

Tabela 5: Concentrações empregadas na construção da curva analítica.

Pontos da Curva	Concentração do padrão da curva de calibração (µg/L)
P1	1
P2	2
P3	5
P4	10
P5	20
P6	40
P7	50
P8	60
P9	80
P10	100
P11	120
P12	150
P13	170
P14	200
P15	220
P16	250
P17	300
Branco	0

### 3.3 Instrumentação

Foi empregado um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado da marca PerkinElmer, modelo NexION 300D. Os parâmetros instrumentais e os isótopos utilizados estão apresentados nas Tabelas 6 e 7. Como padrão interno, foram testados os elementos, Sc, In e Rh.

Tabela 6: Isótopos dos elementos analisados assim como dos padrões internos testados.

Elemento	Massa (u.m.a)	Elemento	Massa (u.m.a)	Elemento	Massa (u.m.a)
Al	27	Cu	63	Ba	138
V	51	As	74	Tl	205
Cr	53	Se	82	Pb	208
Mn	55	Sr	88	U	238
Fe	57	Ag	107	Sc	45
Co	59	Cd	111	Rh	103
Ni	60	Sb	121	In	115

Tabela 7: Parâmetros de operação do ICP-MS.

Parâmetros ICP-MS	
Potência de Radiofrequência	1600 W
Vazão de Ar do Plasma (L/min)	18
Vazão de Ar auxiliar (L/min)	1,2
Vazão do gás de nebulização (L/min)	0,9
Varreduras	30
Replicatas	3
Dwell Time (ms)	50
Modo de Aquisição	<i>Peak hopping</i>

### 3.4 Determinação de elementos traço em amostras de água por ICP-MS

As amostras foram coletadas em dois momentos diferentes, uma parte em fevereiro de 2022 na região da barragem do Lago Paranoá, fazendo uso de uma garrafa de Van Dorn (Figura 5), previamente ambientada, e a outra em junho de 2023, também na região do Lago Paranoá, porém em pontos distintos, como ilustrado na figura abaixo.

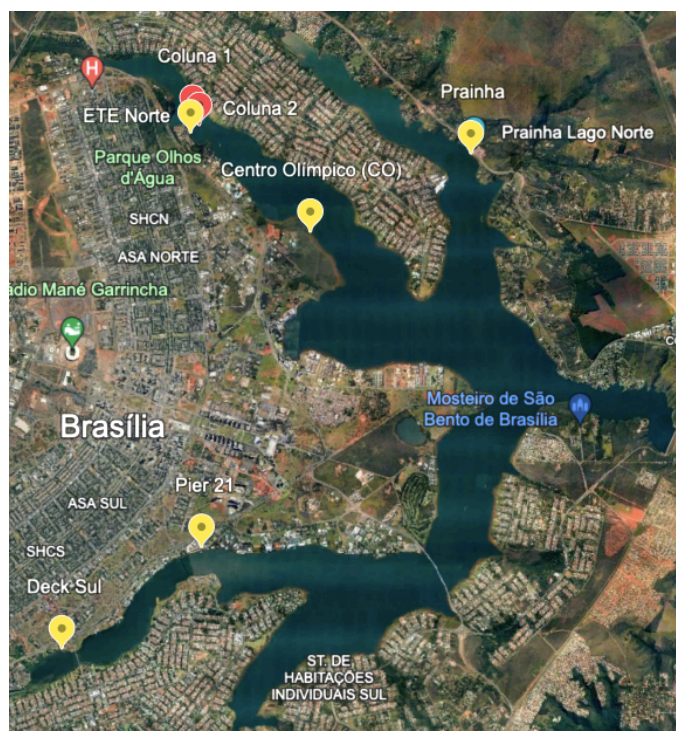


Figura 4: Ilustração dos pontos de coleta no Lago Paranoá (legenda: marcadores vermelhos: colunas 1 e 2 (coleta de 2022); marcadores amarelos: diferentes pontos de coleta (coleta de 2023))



Todas as amostras foram armazenadas em garrafas de polipropileno e mantidas sob resfriamento até a chegada no laboratório. As amostras foram, então, filtradas com membrana de acetato de celulose de 0,2  $\mu\text{m}$  e, em seguida, acidificadas com  $\text{HNO}_3$  concentrado (bidestilado). Posteriormente, foram mantidas sob resfriamento próximo a temperatura de 5°C até o momento da análise.



Figura 5. Imagem de uma garrafa de Van Dorn (adaptado de: Eco Environmental)

As amostras de água (principalmente água potável) com turbidez menor que 1 NTU, sem odor e que apresentem apenas uma fase, podem ser analisadas diretamente no ICP-MS para metais totais, sem digestão prévia, conforme o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2012). O instrumento faz três leituras da mesma amostra e fornece como resultado o valor médio da concentração com seu respectivo desvio percentual relativo (DPR).

Desta forma, obteve-se como resultado as concentrações de metais totais (Ag, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, U e V) e metais dissolvidos (Al, Fe e Cu) e seus desvios relativos das leituras. Os resultados de concentração médios e seus respectivos intervalos de confiança podem ser encontrados na parte de Resultados deste trabalho.

As amostras coletadas em 2022 foram captadas de duas colunas de água diferentes do Lago Paranoá na intenção de verificar se as concentrações analíticas variavam conforme a profundidade da coluna. Já para as amostras coletadas em 2023, a intenção é verificar se as concentrações analíticas variam em diferentes pontos da margem do Lago Paranoá. A Tabela 8 estabelece a relação entre as colunas, as amostras e as respectivas profundidades

Tabela 8. Relação entre profundidade, coluna d'água e amostra

Coluna 1	Coluna 2	Profundidade
Superfície P1	Superfície P2	0 metros
CSM 4	SM 4	-7 metros
CSM 3	SM 3	-14 metros
CSM 1	SM 1	-21 metros
SM 2		-28 metros
CSM 2		-34,5 metros

O processo de avaliação dos parâmetros de mérito do método analítico para a determinação de metais traço em água por ICP-MS foi conduzida com base no documento DOQ-CGCRE-008 do INMETRO e guias de validação do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2011). A parte experimental que envolve a construção do procedimento operacional padrão foi feita com base nos documentos da ASTM (2018) e do Standard Methods (2012).

As figuras de mérito analisadas foram: faixa linear, limite de detecção e quantificação, precisão, exatidão e seletividade. Para o estudo de validação, foram realizados ensaios com solução padrão, soluções em branco, materiais de referência certificados (MRC) e curvas analíticas na presença ou não da matriz da amostra na intenção de garantir a confiabilidade no procedimento de determinação de Ag, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl e V em amostras de água.

O estudo de linearidade foi feito com níveis de concentração uniformemente distribuídos dentro da faixa de trabalho desejada, conforme orientação do INMETRO (2020). Um gráfico de resposta versus concentração foi traçado e o parâmetros de mérito faixa linear foi determinado. Já a análise para os limites de detecção e quantificação foi realizada utilizando o desvio padrão do branco, neste caso, soluções de água milli-Q e ácido nítrico foram preparadas e analisadas e os resultados foram obtidos através das equações 2 e 3.

Para a precisão, foi utilizado o critério de repetibilidade. Para estes ensaios, 5 replicatas de cada material utilizado no estudo foram necessárias, e através da comparação com os critérios de aceitação de desvio padrão relativos indicados na Tabela 4, avaliou-se a precisão do método. A exatidão, por sua vez, foi analisada através da comparação com os teores descritos no MRC, onde os valores obtidos na avaliação, como média e desvio padrão amostral, foram comparados com os valores certificados do material de referência, através do erro relativo.

A seletividade foi avaliada por meio do estudo do efeito de matriz, que envolveu a comparação dos valores de a e b de curvas de calibração preparadas com e sem a adição da amostra. Assim, foi feita a comparação das inclinações e dos interceptos das curvas obtidas estatisticamente através dos testes t e F.

Em relação a otimização do ICP-MS, o instrumento foi ajustado especificamente para a análise de rotina, fazendo uso da solução multielementar mencionada anteriormente. O objetivo principal dessa operação é realizar otimizações nas posições axial e radial da tocha. Busca-se também a maior capacidade de detecção, mínima interferência espectral, aumento do sinal e maior precisão. Além disso, a posição da lente foi ajustada para alcançar um sinal máximo em uma das massas determinadas, que podem ser lítio, índio ou urânio. Outro aspecto importante desse ajuste é a regulagem do fluxo do nebulizador, buscando obter sinais máximos para os elementos berílio, índio e urânio simultaneamente, ao mesmo tempo em que se mantém uma proporção mínima de óxidos. Após a conclusão dessas etapas, o instrumento passa por uma calibração utilizando soluções padrão adequadas para garantir a precisão dos resultados obtidos.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Resultados da Validação**

#### **4.1.1 Linearidade e Faixa de Trabalho**

As figuras 6 e 7 mostram as curvas de calibração obtidas e seus respectivos R-quadrados:

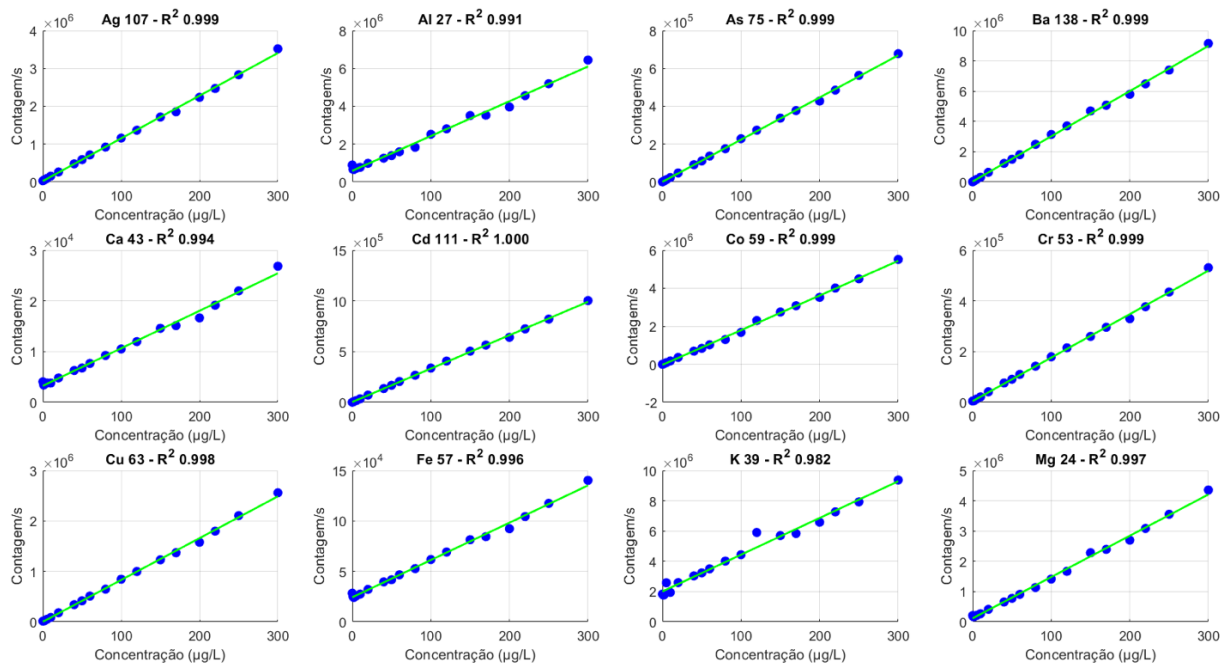


Figura 6. Curvas de calibração para os analitos para análise no ICP-MS

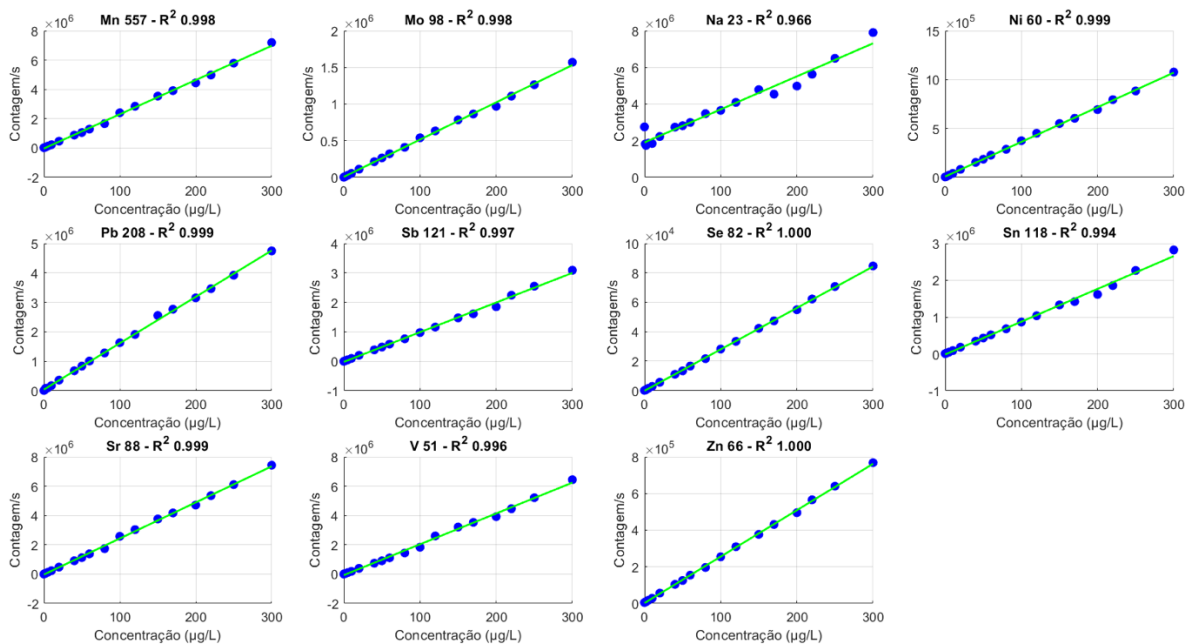


Figura 7. Curvas de calibração para os analitos para análise no ICP-MS

Como os valores de R-quadrado se encontram, em sua maioria, em torno de 0,999, podemos estimar que as curvas apresentam respostas lineares e estão bem ajustadas, podendo ser utilizadas

para estabelecer a relação linear entre sinal analítico e concentração analítica. Sendo assim, a faixa linear apresentou grande amplitude e, por isso, foi utilizada como faixa de trabalho no estudo.

#### 4.1.2 Seletividade

A seletividade foi avaliada através da comparação dos valores de a e b de curvas de calibração preparadas com e sem a adição da amostra para todos os elementos de interesse, contudo, devido ao grande volume de valores calculados para a aplicação dos testes estatísticos referentes à validação da metodologia, optou-se por apresentar os resultados e discussão completa apenas para o elemento arsênio. Os demais analitos também passaram pelos mesmos testes de validação e também não apresentaram efeito de matriz. A comparação das inclinações e dos interceptos das curvas obtidas pode ser realizada estatisticamente através dos testes t e F. A figura abaixo exemplifica os resultados obtidos na comparação das curvas, neste caso, para o elemento arsênio:

As 75

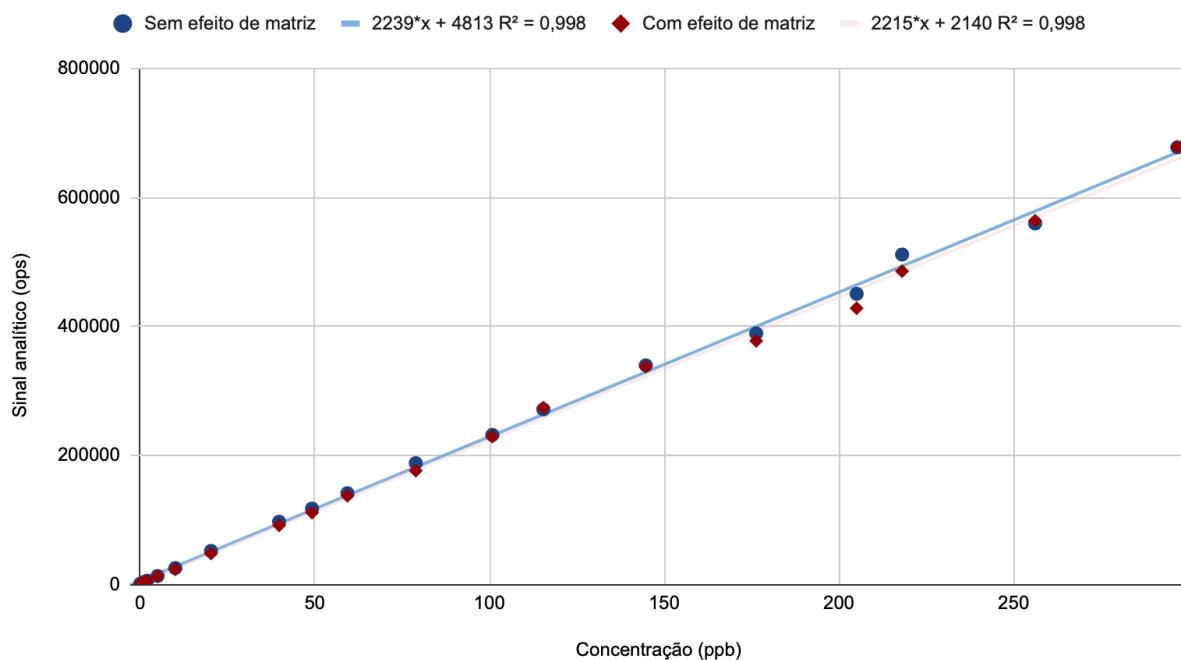


Figura 8. Estudo de seletividade para o elemento arsênio em um gráfico de concentração x sinal analítico (cps).

Em um primeiro momento, aplicou-se o Teste F para verificar se as variâncias dos dados das duas curvas são estatisticamente iguais, em seguida aplicou-se o teste t adequado para o caso

de homoscedasticidade para a comparação das inclinações e interseções das duas curvas, com presença da matriz e sem matriz. O resumo dos cálculos está descrito abaixo:

#### Teste de F – Homocedasticidade

Hipóteses:

Ho = Não há diferença estatística entre as variâncias;

Ha= Há diferença estatística entre as variâncias

Critério de aceitabilidade: Se o valor de Fcalculado < Fcrit , pode-se inferir que não há diferença estatística entre as variâncias. Fcalc= 1,003 Fcrítico=2,400

Conclusão: Há Homocedasticidade

#### Teste t: Comparação inclinações e interseções

Hipóteses:

Ho = Não existe diferença estatística nas inclinações/interseções das curvas

Ha = Existe diferença estatística nas inclinações/interseções das curvas

t<sub>crítico</sub>= 2,121

Critério de aceitabilidade: Se o valor de tcalculado < tcrítico , pode-se inferir que não existe diferença estatística nas inclinações (a) ou interceptos (b) as curvas analíticas .

Valores de t calculados:

t<sub>b</sub>=0,017

t<sub>a</sub>=0,707

Conclusão: não existe diferença estatística nas inclinações (a) ou interceptos (b) das curvas analíticas e, portanto, não há efeito de matriz.

### 4.1.3 LD e LQ

Para os cálculos dos limites de detecção e quantificação as equações (2) e (3) foram utilizadas, respectivamente e os resultados encontram-se resumidos na Tabela 9. É importante ressaltar que, para o LQ, optou-se por utilizar o valor calculado pela equação (3) ao invés de adotar como LQ a concentração do menor ponto da curva analítica. É possível perceber na tabela 9 que os LD e LQ de alguns metais ficaram maiores do que o esperado, como é o caso do ferro e do alumínio, isso pode ser dado por conta de contaminação do instrumento com esses elementos, que pode ser dada pelo fato do ICP-MS não se situar em uma sala limpa, como é recomendado, e estar

suscetível à poeira do solo do DF, que é rica em ferro e alumínio, mas principalmente, um efeito do elevado background proporcionado por interferências espectrais.

Tabela 9. Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) para os analitos

Elemento	LD (ug/L)	LQ (ug/L)
Ag	2,6	7,7
Al	10,1	30,5
As	0,34	1,0
Ba	0,42	1,2
Cd	0,02	0,05
Co	0,02	0,07
Cr	0,12	0,37
Cu	0,8	2,4
Fe	115	350
Mn	0,93	2,8
Mo	2,0	6,2
Ni	0,05	0,16
Pb	2,6	8,1
Sb	0,14	0,42
Se	0,25	0,76
Sn	1,7	5,3
Sr	0,18	0,53
V	0,17	0,51

#### 4.1.4 Precisão e Exatidão

Para avaliação da precisão e da exatidão, as concentrações médias obtidas e seus respectivos intervalos de confiança foram comparadas com as concentrações analíticas do Material de Referência Certificado (MRC), afim de se calcular os coeficientes de variação, para a precisão, e o erro relativo, para a exatidão. Os cálculos foram feitos com as equações (6) e (5), respectivamente. Os resultados obtidos foram resumidos na Tabela 11. Analisando essa tabela, a precisão e exatidão dos elementos Ferro e Alumínio não puderam ser definidas por conta da concentração obtida na análise ter sido menor que o LD desses elementos. A prata por sua vez, mostrou um comportamento fora do esperado, o que pode ser justificado por ter uma concentração no MRC muito baixa, que quando diluída, fica mais suscetível a erros na análise.

Tabela 10. Relação entre concentração obtida, concentração de referência, desvio padrão, precisão (em função do coeficiente de variação) e exatidão (em função do erro relativo)

ANALITO	Concentração obtida (ug/L)	Concentração NIST 1643-e (ug/L)	valor de $t_{\text{calculado}}$	Precisão (CV)	Exatidão (ER)
<b>Ag</b>	351,924 ± 377,061	1,062 ± 0,075	2,58	86,30%	33037,85%
<b>Al</b>	<LD	141,8 ± 8,6	--	--%	--%
<b>As</b>	60,032 ± 1,825	60,45 ± 0,72	0,64	2,45%	-0,69%
<b>Ba</b>	540,214 ± 8,457	544,2 ± 5,8	1,31	1,26%	-0,73%
<b>Cd</b>	6,986 ± 0,441	6,568 ± 0,073	2,63	5,09%	6,36%
<b>Co</b>	26,825 ± 1,099	27,06 ± 0,32	0,60	3,30%	-0,87%
<b>Cr</b>	23,584 ± 1,207	20,40 ± 0,24	2,32	4,12%	15,61%
<b>Cu</b>	22,198 ± 0,839	22,76 ± 0,31	1,86	3,04%	-2,47%
<b>Fe</b>	<LD-	98,1 ± 1,4	--	--%	--%
<b>Mn</b>	38,720 ± 1,789	38,97 ± 0,45	0,39	3,72%	-0,64%
<b>Mo</b>	122,554 ± 8,722	121,4 ± 1,3	0,37	5,73%	0,95%
<b>Ni</b>	61,840 ± 1,900	62,41 ± 0,69	0,83	2,48%	-0,91%
<b>Pb</b>	19,528 ± 0,741	19,63 ± 0,21	0,38	3,06%	-0,52%
<b>Sb</b>	58,334 ± 1,928	58,30 ± 0,61	0,06	2,66%	0,08%
<b>Se</b>	11,780 ± 0,990	11,97 ± 0,14	0,53	6,77%	-1,59%
<b>Sr</b>	322,920 ± 0,836	323,1 ± 3,6	0,60	0,21%	-0,06%
<b>V</b>	36,9098 ± 2,318	37,86 ± 0,59	0,92	6,28%	-2,51%

Para dizer se há uma diferença estatística entre a concentração média obtida e a concentração do MRC, aplicou-se um Teste t de Student para comparação das médias, como o número de replicatas foi igual a 5, assume-se 4 graus de liberdade e o valor de  $t_{\text{crítico}}$  como 2,276 para 95% de significância. Assim, todos os elementos (exceto Al, Ag e Fe), apresentam  $t_{\text{calculado}} < t_{\text{crítico}}$ , aceitam a hipótese nula e, logo, não apresentam diferença estatística entre si.

A partir das análises do Material de Referência Certificado, a precisão foi avaliada em termos de repetitividade. Como mostrado na Tabela 10, os valores de desvio padrão relativo (CV ou DPR - %) são inferiores a 21 e a 30%, com exceção da prata, para faixas de concentração de 1 ppb e 10 ppb, respectivamente, indicando boa precisão do método em termos de repetitividade.



Conclui-se então que, de acordo com as figuras de mérito avaliadas na validação, o método para determinação de metais em amostras de água é adequado ao pretendido, exceto para determinação de prata, alumínio e ferro.

#### 4.1.5 Padrões Internos

A análise de padrão interno foi conduzida na intenção de se avaliar os comportamentos dos padrões internos durante a análise e se há diferença significativa de precisão entre eles. A Tabela 12 traz os dados de exatidão e precisão obtidos através do cálculo de erro relativo e coeficiente de variação, respectivamente. A literatura costuma recomendar a combinação de 3 padrões internos, no mínimo, no caso da determinação multielementar de metais na água, por conta da grande quantidade de elementos determinados nesse tipo de análise (VANHAECKE, 1992). Os elementos analisados como padrão interno foram: Ródio (Rh), Escândio (Sc), Índio (In), Tálcio (Tl) e ítrio (Y). O estudo foi realizado através do preparo de soluções diluídas do MRC utilizado (nist 1643-e), no fator de 1:10, e subsequente análise no ICP-MS, escolhendo um padrão por vez. O resultado obtido era então reprocessado, variando o padrão interno, e os resultados referentes a concentração analítica foi comparado ao do MRC de partida, suas precisões e exatidões são dados pela Tabela 11.

Tabela 11. Resultados de precisão e exatidão para os padrões internos analisados

Analito	Exatidão (ER)					Precisão (CV)				
	Rh	Sc	In	Tl	Y	Rh	Sc	In	Tl	Y
<b>Ag</b>	528201%	53261%	52844%	53627%	53506%	4,16%	0,84%	5,15%	2,34%	0,24%
<b>Al</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>As</b>	-3,04%	-1,37%	-2,00%	-2,17%	-0,56%	2,18%	1,06%	0,58%	0,82%	2,68%
<b>Ba</b>	-4,28%	2,82%	6,65%	0,56%	0,29%	7,43%	2,88%	0,89%	1,86%	0,89%
<b>Cd</b>	-10,53%	-13,11%	-17,22%	-12,05%	-12,96%	7,57%	6,70%	4,24%	9,33%	4,00%
<b>Co</b>	-11,38%	-11,94%	-10,99%	-14,65%	-11,73%	9,00%	11,18%	13,91%	11,16%	7,52%
<b>Cr</b>	-15,70%	-27,86%	-13,53%	-16,49%	-16,98%	12,84%	27,38%	20,49%	17,03%	18,64%
<b>Cu</b>	-5,05%	-4,20%	0,09%	-5,11%	-2,86%	14,67%	13,31%	18,13%	17,17%	12,40%
<b>Fe</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Mn</b>	-7,22%	-12,21%	-10,09%	-10,72%	-10,04%	6,68%	1,68%	3,26%	3,04%	2,61%
<b>Mo</b>	-17,45%	-16,77%	-17,95%	-17,30%	-17,74%	2,44%	1,97%	1,38%	0,73%	1,44%
<b>Ni</b>	-23,90%	-23,98%	-21,91%	-22,61%	-22,51%	4,87%	0,49%	0,99%	3,95%	0,87%

<b>Pb</b>	-24,89%	-25,98%	-23,79%	-24,64%	-22,13%	2,81%	1,38%	3,51%	4,46%	4,13%
<b>Sb</b>	-17,53%	-16,57%	-16,98%	-19,06%	-15,81%	1,87%	2,10%	1,43%	2,39%	1,56%
<b>Se</b>	-21,33%	-21,08%	-24,64%	-23,11%	-23,64%	6,19%	4,96%	4,07%	5,26%	2,57%
<b>Sr</b>	-22,23%	-19,93%	-17,41%	-21,59%	-21,32%	2,30%	0,44%	1,79%	1,14%	1,18%
<b>V</b>	-25,97%	-24,02%	-25,07%	-26,55%	-23,38%	2,35%	1,26%	2,64%	1,89%	4,28%

A comparação das variâncias também foi feita, na intenção de verificar se há diferença de precisão entre padrões internos utilizados. Essa comparação foi feita através do Teste F unicaudal para 2 graus de liberdade ( $F_{\text{crítico}} = 19$ ) e os resultados foram resumidos na tabela abaixo.

Tabela 12. Valores de  $F_{\text{calculado}}$  para os padrões internos combinados dois a dois.

ELEMENTO	Rh/Sc	Rh/In	Rh/Tl	Rh/Y	Sc/In	Sc/Tl	Sc/Y	In/Tl	In/Y	Tl/Y
<b>Ag</b>	23,93	3,16	301,11	1,57	7,57	95,26	4,97	95,26	4,97	473,53
<b>Al</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>As</b>	4,11	6,85	1,53	13,28	1,67	10,50	1,94	10,50	1,94	20,37
<b>Ba</b>	5,78	12,89	63,49	63,28	2,23	4,93	4,91	4,93	4,91	1,00
<b>Cd</b>	1,36	1,30	3,71	3,38	1,76	4,81	4,39	4,81	4,39	1,10
<b>Co</b>	1,52	1,55	1,54	2,37	1,02	2,39	1,53	2,39	1,53	3,66
<b>Cr</b>	3,33	1,85	2,07	2,47	1,80	1,12	1,33	1,12	1,33	1,19
<b>Cu</b>	1,19	1,52	1,40	1,60	1,82	2,13	1,05	2,13	1,05	2,24
<b>Fe</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Mn</b>	17,59	5,15	7,04	4,45	3,41	1,37	1,16	1,37	1,16	1,58
<b>Mo</b>	1,50	11,34	2,84	3,14	7,55	4,00	3,61	4,00	3,61	1,11
<b>Ni</b>	100,04	1,44	30,21	23,43	69,40	20,96	16,26	20,96	16,26	1,29
<b>Pb</b>	4,26	2,59	2,17	1,68	11,05	1,20	1,54	1,20	1,54	1,29
<b>Sb</b>	1,29	1,65	1,49	1,64	1,28	2,46	2,71	2,46	2,71	1,10
<b>Se</b>	1,55	1,51	6,06	2,45	1,02	4,02	1,62	4,02	1,62	2,48
<b>Sn</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Sr</b>	25,66	3,59	3,74	1,61	7,15	1,04	2,23	1,04	2,23	2,33
<b>V</b>	3,29	1,51	3,28	1,36	2,18	4,96	2,05	4,96	2,05	2,42

Para os elementos: cádmio, cobalto, cromo, cobre, manganês, molibdênio, chumbo, antimônio, selênio e vanádio, o valor de  $F_{\text{calculado}}$  é menor que  $F_{\text{crítico}}$ , e, portanto, não há diferença estatística entre as variâncias observadas, e então, os padrões internos escolhidos possuem a mesma precisão.

Na análise para o elemento arsênio, foi possível observar uma ausência de diferença estatística para todas as comparações, com exceção da comparação entre Tálcio e Ítrio, com valor de  $F_{\text{calculado}}$  maior que o  $F_{\text{crítico}}$ . O mesmo acontece para o Sr, mas na comparação entre Ródio e Escândio, indicando uma diferença de precisão. O bário também passa por isso nas comparações envolvendo Ródio e Tálcio, e Ródio e Ítrio.

O níquel e a prata, por sua vez, apresentaram várias diferenças estatísticas entre as variâncias calculadas, aceitando a hipótese alternativa que confere diferença de precisão, isto é, na determinação desses elementos, a repetibilidade dos resultados obtidos pode ser comprometida se houver variação no padrão interno utilizado. Enquanto os outros elementos não sofrem variabilidade na repetibilidade quando houver mudança na seleção de padrão interno.

#### 4.2 Resultados da Análise de Amostras do Lago Paranoá

As concentrações dos 18 elementos foram determinadas nas 15 amostras de água coletadas no Lago Paranoá em diferentes momentos, faixa de coluna d'água e pontos de coleta. As concentrações encontradas foram comparadas com a Resolução nº 357/2005 do CONAMA e as concentrações obtidas e os respectivos intervalos de confiança estão resumidos nas Tabela 13, Tabela 14 e Tabela 15.

Tabela 13. Resultados relativos à coleta de 2022 no Lago Paranoá em duas colunas d'água.

Analito (ug/L)	Superfície P1	Superfície P2	SM1	SM2	SM3	SM4
Ag	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Al	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
As	19,71 ± 0,62	21,30 ± 0,67	21,56 ± 3,09	22,68 ± 2,36	21,45 ± 1,37	21,90 ± 1,91
Ba	18,95 ± 0,52	<LD	45,17 ± 3,10	44,11 ± 0,16	29,27 ± 0,55	22,41 ± 0,44
Cd	0,45 ± 0,01	0,11 ± 0,005	0,37 ± 0,15	0,54 ± 0,77	0,57 ± 0,96	0,37 ± 0,53
Co	<LD	<LD	0,07 ± 0,24	0,07 ± 0,15	<LD	<LD
Cr	169,11 ± 5,39	159,92 ± 5,14	166,4 ± 22,5	165,2 ± 34,7	175,7 ± 31,5	177,9 ± 3,9
Cu	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Fe	3460,6 ± 115,7	3872,9 ± 127,1	7717,4 ± 1874,7	8602,3 ± 1354,7	4965,8 ± 1280,7	5171,6 ± 1614,0
Mn	<LD	<LD	460,8 ± 31,1	418,38 ± 13,73	337,8 ± 18,3	<LD
Mo	1,52 ± 1,10	7,79 ± 0,22	0,31 ± 0,67	0,28 ± 0,10	0,14 ± 0,27	0,26 ± 0,57
Ni	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Pb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

<b>Sb</b>	0,82 ± 0,02	5,95 ± 0,16	0,25 ± 0,26	0,08 ± 0,35	0,18 ± 0,23	0,19 ± 0,35
<b>Se</b>	1,32 ± 0,04	<LD	<LD	2,13 ± 3,53	<LD	<LD
<b>Sn</b>	17,83 ± 0,50	0,49 ± 0,20	14,05 ± 7,43	28,64 ± 1,60	2,98 ± 1,89	28,92 ± 1,29
<b>Sr</b>	77,04 ± 2,12	53,27 ± 1,47	89,00 ± 1,96	83,46 ± 1,86	66,09 ± 1,27	82,26 ± 1,62
<b>V</b>	50,92 ± 1,60	48,15 ± 1,53	49,31 ± 7,14	48,51 ± 10,56	50,97 ± 11,34	52,70 ± 4,31

Tabela 14. Resultados relativos à coleta de 2022 no Lago Paranoá em duas colunas d'água.

<b>Analito (ug/L)</b>	<b>CSM1</b>	<b>CSM2</b>	<b>CSM3</b>	<b>CSM4</b>
<b>Ag</b>	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Al</b>	<LD	<LD	1014,1 ± 62,6	<LD
<b>As</b>	24,40 ± 2,97	22,50 ± 5,29	22,86 ± 3,79	26,60 ± 5,20
<b>Ba</b>	40,85 ± 1,34	37,56 ± 2,08	38,15 ± 1,12	18,15 ± 0,83
<b>Cd</b>	0,53 ± 0,60	0,52 ± 0,15	0,43 ± 1,10	0,67 ± 0,48
<b>Co</b>	0,08 ± 0,37	0,17 ± 0,03	0,08 ± 0,06	0,04 ± 0,09
<b>Cr</b>	184,4 ± 16,6	184,7 ± 29,1	178,9 ± 12,0	225,9 ± 21,0
<b>Cu</b>	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Fe</b>	8016,3 ± 1615,5	8329,9 ± 1070,0	5391,0 ± 1419,4	5316,4 ± 1063,2
<b>Mn</b>	414,9 ± 17,1	350,6 ± 22,7	342,5 ± 12,5	<LD
<b>Mo</b>	0,14 ± 0,29	0,22 ± 0,48	0,09 ± 0,06	0,07 ± 0,14
<b>Ni</b>	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Pb</b>	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Sb</b>	0,10 ± 0,20	0,15 ± 0,32	0,10 ± 0,04	0,06 ± 0,05
<b>Se</b>	<LD	0,12 ± 0,26	<LD	0,51 ± 2,20
<b>Sn</b>	30,90 ± 1,08	9,75 ± 1,39	60,79 ± 1,13	123,4 ± 2,6
<b>Sr</b>	76,43 ± 2,88	74,43 ± 1,63	83,30 ± 1,55	208,6 ± 3,9
<b>V</b>	53,36 ± 4,64	53,33 ± 8,88	52,61 ± 5,13	65,19 ± 6,23

A partir dos resultados obtidos, nota-se que, ao comparar com a Resolução nº 357 do CONAMA, as concentrações obtidas encontram-se, em sua maioria, abaixo dos valores máximos permitidos (VMP). Para os elementos arsênio, cromo, ferro, manganês, antimônio e alumínio, existem locais onde a concentração é acima dos VMP reportados. Contudo, desde a avaliação do método, os resultados obtidos para ferro e para alumínio não são confiáveis, já que estes não passaram nos critérios de validação.

Os resultados excedentes de arsênio podem ser justificados por conta da dissolução de rochas, minérios e efluentes industriais, que podem aumentar sua concentração no meio. Assim como para o cromo, que pode ser encontrado naturalmente em rochas, solos, poeiras, na forma do mineral cromita, que pode também aumentar sua concentração no meio ambiente (SAKUMA, 2003). A contaminação por manganês pode ser dada por ser um elemento metálico abundante na natureza, que pode se infiltrar pelo solo e rochas e fazer parte da água superficial e subterrânea. Já quando se trata do antimônio, fala-se em um metaloide que é utilizado principalmente como retardante de chama para têxteis, plásticos, adesivos, tinta e papel. o Sb forma liga com outros metais e o sulfeto de antimônio pode ainda ser utilizado em fósforos, tratamento de leishmaniose e produtos veterinários, o que pode explicar um aumento na sua concentração e consequente cenário de contaminação (SAKUMA, 2003).

Tabela 15. Resultados relativos à coleta de 2023 em diferentes pontos do Lago Paranoá.

ANALITO (ug/L)	PIER 21	DECK SUL	PRAINHA	ETE NORTE	CENTRO OLIMPICO
<b>Ag 107</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Al 27</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>As 75</b>	26,191 ± 4,98	26,346 ± 5,48	25,340 ± 4,72	22,547 ± 3,35	22,565 ± 2,18
<b>Ba 138</b>	11,237 ± 0,68	10,507 ± 0,33	11,156 ± 0,65	25,567 ± 0,74	9,437 ± 0,58
<b>Cd 111</b>	0,687 ± 0,66	0,717 ± 0,44	0,800 ± 0,21	0,717 ± 0,31	0,666 ± 0,31
<b>Co 59</b>	0,063 ± 0,07	0,698 ± 0,09	<LD	0,020 ± 0,04	0,106 ± 0,20
<b>Cr 53</b>	191,051 ± 17,03	191,166 ± 6,23	183,050 ± 6,44	174,892 ± 7,32	165,278 ± 5,43
<b>Cu 63</b>	<LD	0,989 ± 0,77	<LD	<LD	<LD
<b>Fe 57</b>	6575,186 ± 1453,82	6461,662 ± 1687,46	6422,178 ± 1396,38	6465,809 ± 1411,44	6255,795 ± 1447,07
<b>Mn 55</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	6,972 ± 0,21
<b>Mo 98</b>	<LD	<LD	0,025 ± 0,10	<LD	<LD
<b>Ni 60</b>	<LD-	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Pb 208</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Sb 121</b>	0,061 ± 0,05	0,772 ± 0,33	0,036 ± 0,15	0,121 ± 0,14	0,158 ± 0,01
<b>Se 82</b>	1,227 ± 2,63	<LD	0,470 ± 2,02	<LD	<LD
<b>Sn 118</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Sr 88</b>	39,951 ± 2,94	49,680 ± 1,40	41,455 ± 1,33	15,606 ± 0,79	49,545 ± 1,70
<b>V 51</b>	56,230 ± 1,75	54,582 ± 2,52	51,455 ± 3,86	41,878 ± 2,59	48,804 ± 1,53

As amostras coletadas em 2023, em diferentes pontos do Lago Paranoá, apresentaram uma certa constância em relação aos analitos encontrados. Arsênio, bário, cádmio, cromo, ferro, antimônio, estrôncio e vanádio foram encontrados em todos os pontos de coleta.

É possível perceber ainda que por mais que um analito seja encontrado em todos os pontos sua concentração pode mudar para cada ponto de coleta. Um exemplo disso é o bário, que nos pontos Pier 21, Deck Sul, Prainha e Centro Olímpico tem a concentração variando em torno de 10 ug/L, enquanto na ETE Norte, essa concentração sobe para 25 ug/L, . Outro analito com concentração variando de acordo com o ponto de coleta é o Sb, que é encontrado nas localidades Pier 21 e Prainha com uma concentração praticamente 10 vezes menor do que aquela encontrada no Deck Sul. Por mais que o Deck Sul e o Pier 21 sejam pontos que estão mais próximos geograficamente, é possível ver que analitos como Cu, Co, Sb e Se possuem concentrações distintas nesses pontos, o cobre é apenas encontrado no Deck Sul, enquanto Se é encontrado na Prainha, mas não no Deck Sul.

Comparando os 3 pontos de coleta na parte norte do Lago Paranoá, consegue-se encontrar concentrações similares em alguns pontos, mas comportamentos únicos em outros. Um exemplo disso é enquanto as concentrações de As, Cd, Cr, Fe, e V são similares nesses pontos, Co não é encontrado na Prainha, mas Mo e Se só são encontrados lá, quando analisamos somente a parte norte, assim como o Mn só é presente no Centro Olímpico. A concentração de Ba varia muito, assim como a de Sb, e Sr.

Quando comparando com os valores máximos permitidos pelo CONAMA na Tabela 2, é possível concluir que as concentrações de As estão acima do VMP (10 ug/L), assim como o Cr (50 ug/L) e Fe (300 ug/L). O restante está abaixo dos VMP.

## **5 CONCLUSÃO**

O processo de avaliação dos parâmetros de mérito do método analítico para a determinação de metais traço em água por ICP-MS foi conduzido com base no documento do INMETRO e guias de validação do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2011). A parte experimental que envolve a construção do procedimento operacional padrão foi realizada com base nos documentos da ASTM (2018) e do Standard Methods (2012).

Os resultados da validação da metodologia analítica apontam, portanto, para a capacidade de implementação dessa rotina de análise no LQFF para os elementos As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu,

Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl e V em amostras de água, já que passaram nos testes de linearidade, seletividade, precisão e exatidão. Para os elementos Al, Fe e Ag, recomenda-se outro método de quantificação como espectrometria UV-VIS, por não apresentarem resultados satisfatórios.

Os resultados e interpretações aqui mostrados apontam para a necessidade e importância da contínua avaliação da qualidade da água dos corpos aquáticos do DF, em especial aqueles utilizados pela população para lazer e abastecimento. A padronização da forma de coleta, tratamento de amostras e procedimento de análise é muito importante para que a interpretação dos dados seja correta, de forma que, os procedimentos a serem seguidos sejam os padronizados pela legislação a qual os resultados são comparados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. **ISO/IEC 17025: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração**. Rio de Janeiro: 19 dez. 2017.

ALBUQUERQUE, Keila Fernanda de Melo; SILVA, Marcelo Henrique Lopes; AZEVEDO, James Werllen de Jesus; SOARES, Leonardo Silva; BANDEIRA, Arkley Marques; SOARES, Luciana Amorim; CASTRO, Antonio Carlos Leal de. Assessment of water quality and concentration of heavy metals in fishes in the estuary of the Perizes River, Gulf of Maranhão, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, vol. 186, 1 jan. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114420>.

AL-HAKKANI, Mostafa F. Guideline of inductively coupled plasma mass spectrometry “ICP–MS”: fundamentals, practices, determination of the limits, quality control, and method validation parameters. **SN Applied Sciences**, vol. 1, nº 7, 1 jul. 2019. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0825-5>.

ANJOS, David C.; HERNANDEZ, Fernando F.F.; BAÑUELOS, Gary S.; DANGI, Sadikshya R.; TIRADO-CORBALÁ, Rebecca; DA SILVA, Francisco N.; FILHO, Paulo F.M. Microbial community and heavy metals content in soils along the Curu River in Ceará, Brazil. **Geoderma Regional**, vol. 14, 1 set. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2018.e00173>.

APHA; AWWA; WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 2012.

ASTM. **Standard Practice for Preparation of Water Samples Using Reductive Precipitation Preconcentration Technique for ICP-MS Analysis of Trace Metals**. 15 jul. 2018. DOI 10.1520/D6800-18. Disponível em: [www.astm.org](http://www.astm.org).

ATSDR. **TOXICOLOGICAL PROFILES**. Atlanta. 2019. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/SPL/#2022spl>. Acessado em: 28 jun. 2023.

BARLETTA, Mário; LIMA, André R.A.; COSTA, Monica F. Distribution, sources and consequences of nutrients, persistent organic pollutants, metals and microplastics in South American estuaries. **Science of the Total Environment**, vol. 651, p. 1199–1218, 2019. DOI 10.1016/j.scitotenv.2018.09.276. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.276>.

BRASIL. **Guia de Validação e Controle de Qualidade Analítica**. MAPA, 2011.



BRASIL. Lei nº 13.199 DE 29 DE JANEIRO DE 1999. 1999. .

CANNAS, Daniela; LOI, Eleonora; SERRA, Matteo; FIRINU, Davide; VALERA, Paolo; ZAVATTARI, Patrizia. Relevance of essential trace elements in nutrition and drinking water for human health and autoimmune disease risk. **Nutrients**, vol. 12, nº 7, p. 1–22, 1 jul. 2020. <https://doi.org/10.3390/nu12072074>.

CHEN, Yinan; HU, Zhiqiang; BAI, He; SHEN, Wei. Variation in Road Dust Heavy Metal Concentration, Pollution, and Health Risk with Distance from the Factories in a City–Industry Integration Area, China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, vol. 19, nº 21, 1 nov. 2022. <https://doi.org/10.3390/ijerph192114562>.

CONAMA. **RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357**. 17 mar. 2005.

CUNHA, Davi; CALIJURI, Maria; LAMPARELLI, Marta. Resolução CONAMA 357/2005: análise espacial e temporal de não conformidades em rios e reservatórios do estado de São Paulo de acordo com seus enquadramentos (2005–2009). **Engenharia Sanitária Ambiental**, vol. 18, nº 2, p. 159–168, 2013. .

DE CASTRO LIMA, José Augusto Monteiro; LABANOWSKI, Jérôme; BASTOS, Marília Camotti; ZANELLA, Renato; PRESTES, Osmar Damian; DE VARGAS, Jocelina Paranhos Rosa; MONDAMERT, Leslie; GRANADO, Eugenie; TIECHER, Tales; ZAFAR, Mohsin; TROIAN, Alexandre; LE GUET, Thibaut; DOS SANTOS, Danilo Rheinheimer. “Modern agriculture” transfers many pesticides to watercourses: a case study of a representative rural catchment of southern Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, vol. 27, nº 10, p. 10581–10598, 2020. DOI 10.1007/s11356-019-06550-8. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06550-8>.

DE MELLO, Kaline; TANIWAKI, Ricardo Hideo; DE PAULA, Felipe Rossetti; VALENTE, Roberta Aversa; RANDHIR, Timothy O; MACEDO, Diego Rodrigues; LEAL, Cecília Gontijo; RODRIGUES, Carolina Bozetti; HUGHES, Robert M. Multiscale land use impacts on water quality: Assessment, planning, and future perspectives in Brazil. **Journal of Environmental Management**, vol. 270, p. 110879, 2020. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110879>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479720308094>.

DE SOUZA, Annaliza Carvalho Meneguelli; DE ALMEIDA, Marcelo Gomes; PESTANA, Inácio Abreu; DE SOUZA, Cristina Maria Magalhães. Arsenic Exposure and Effects in Humans: A Mini-Review in Brazil. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, vol. 76, nº 3, p. 357–365, 2019. DOI 10.1007/s00244-018-00586-6. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00244-018-00586-6>.

DUNNIVANT, F.M; GINSBACH, J.K. **Flame Atomic Absorption Spectroscopy, Atomic Emission Spectroscopy, and Inductively Coupled Plasma—Mass Spectroscopy**. 3º ed. Washington: 2012. vol. 1, .

EURACHEM. **The fitness for purpose of analytical methods : a laboratory guide to method validation and related topics**. 2º ed. 2014.

FERNER, D.J. Toxicity and Heavy Metals. **eMedicine Journal**, vol. 2, nº 1, 2001. .

FERREIRA, Caroline. **DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR EM AMOSTRAS DE ÁGUA DA BACIA DO RIO DOCE APÓS O ACIDENTE DA BARRAGEM DE FUNDÃO**. 2018. Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

FILELLA, Montserrat. Food for thought: A critical overview of current practical and conceptual challenges in trace element analysis in natural waters. **Water (Switzerland)**, vol. 5, nº 3, p. 1152–1171, 2013. <https://doi.org/10.3390/w5031152>.

FROEHNER, Sandro; MACHADO, Karina Scurupa; FALCÃO, Filipe; MONNICH, Carla; BESSA, Marcelo. Inputs of Domestic and Industrial Sewage in Upper Iguassu, Brazil Identified by Emerging Compounds. **Water, Air, & Soil Pollution**, vol. 215, nº 1, p. 251–259, 2011. DOI 10.1007/s11270-010-0475-0. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0475-0>.

GALHARDI, Juliana Aparecida; BONOTTO, Daniel Marcos. Hydrogeochemical features of surface water and groundwater contaminated with acid mine drainage (AMD) in coal mining areas: a case study in southern Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, vol. 23, nº 18, p. 18911–18927, 2016. DOI 10.1007/s11356-016-7077-3. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7077-3>.

HONSCHA, Laiz Coutelle; REIS, Fernanda Oliveira; AIKAWA, Priscila; CORONAS, Mariana Vieira; MUCCILLO-BAISCH, Ana Luíza; BAISCH, Paulo Roberto Martins; DA SILVA JÚNIOR, Flavio Manoel Rodrigues. Human health risk assessment of air pollutants in the largest coal mining area in Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, vol. 30, nº 21, p. 59499–59509, 2023. DOI 10.1007/s11356-023-26708-9. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-023-26708-9>.

ICH. **VALIDATION OF ANALYTICAL PROCEDURES: TEXT AND METHODOLOGY Q2(R1)**. 2005.

IGAM. **Acompanhamento da Qualidade das Águas do Rio Doce Após o Rompimento da Barragem da Samarco no distrito de Bento Rodrigues –Mariana/MG**. 2018.

INMETRO. **Orientação Sobre Validação de Métodos Analíticos**. 2020.

KHADIJA, Diani; HICHAM, Amar; RIDA, Azmi; HICHAM, Elbelrhiti; NORDINE, Nouayti; NAJLAA, Fathi. Surface water quality assessment in the semi-arid area by a combination of heavy metal pollution indices and statistical approaches for sustainable management. **Environmental Challenges**, vol. 5, 1 dez. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100230>.

LIMA, Luiz Henrique Vieira; DO NASCIMENTO, Clístenes Williams Araújo; DA SILVA, Fernando Bruno Vieira; ARAÚJO, Paula Renata Muniz. Baseline concentrations, source apportionment, and probabilistic risk assessment of heavy metals in urban street dust in Northeast Brazil. **Science of the Total Environment**, vol. 858, 1 fev. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159750>.

MALASSA, Husam; AL-RIMAWI, Fuad; AL-KHATIB, Mahmoud; AL-QUTOB, Mutaz. Determination of trace heavy metals in harvested rainwater used for drinking in Hebron (south West Bank, Palestine) by ICP-MS. **Environmental Monitoring and Assessment**, vol. 186, n° 10, p. 6985–6992, 6 jul. 2014. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3904-5>.

MATOS, Leomá A.; CUNHA, Ana C.S.; SOUSA, Aline A.; MARANHÃO, Jéssica P.R.; SANTOS, Nathanyel R.S.; GONÇALVES, Matheus de M.C.; DANTAS, Sandra M.M.de M.; SOUSA, João M.de C.e.; PERON, Ana P.; SILVA, Felipe Cavalcanti Carneiro da; ALENCAR, Marcus V.O.B.de; ISLAM, Md Torequl; AGUIAR, Raí Pablo Sousa de; MELO-CAVALCANTE, Ana A.de C.; BONECKER, Cláudia C.; JUNIOR, Horácio F.J. The influence of heavy metals on toxicogenetic damage in a Brazilian tropical river. **Chemosphere**, vol. 185, p. 852–859, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.103>.

MELCHOR-MARTÍNEZ, Elda M.; MACIAS-GARBETT, Rodrigo; MALACARA-BECERRA, Alonso; IQBAL, Hafiz M.N.; SOSA-HERNÁNDEZ, Juan Eduardo; PARRA-SALDÍVAR, Roberto. Environmental impact of emerging contaminants from battery waste: A mini review. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, vol. 3, 1 jun. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100104>.

MILANI, Raquel Fernanda. **ELEMENTOS INORGÂNICOS EM CHÁS: ESPÉCIES DE ARSÊNIO, TEOR TOTAL E AVALIAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO NO PREPARO DA BEBIDA**. 2015. UNICAMP, Campinas, 2015.

RODGHER, Suzelei; DE AZEVEDO, Heliana; FERRARI, Carla Rolim; ROQUE, Cláudio Vítor; RONQUI, Leilane Barbosa; DE CAMPOS, Michelle Burato; NASCIMENTO, Marcos Roberto Lopes. Evaluation of surface water quality in aquatic bodies under the influence of uranium mining (MG, Brazil). **Environmental Monitoring and Assessment**, vol. 185, n° 3, p. 2395–2406, 2013. DOI 10.1007/s10661-012-2719-5. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2719-5>.

ROTH, F; LESSA, G C; WILD, C; KIKUCHI, R K P; NAUMANN, M S. Impacts of a high-discharge submarine sewage outfall on water quality in the coastal zone of Salvador (Bahia, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, vol. 106, n° 1, p. 43–48, 2016. DOI <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.03.048>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X16301783>.

SAKUMA, A.M.; DE CAPITANI, E.M.; TIGLEA, P. Arsênio. In: Azevedo, F.A.; CHASIN, A.A.M. **Metais: Gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu Editora, 2003, 554p.

SANTOS, Mayra S.; METZKER, Maria C.R.M.; RODRIGUES, Guilherme L.; CORRÊA, Luis R.S.; SILVA, Mayne L.V.; BARBOSA, Ana L.G.; FARIA, Márcia C.S.; RODRIGUES, Jairo L. Risk Assessment of the Drinking Water Samples in the Rural Area from MG, Brazil. **International Journal of Environmental Research**, vol. 12, n° 6, p. 965–971, 1 dez. 2018. <https://doi.org/10.1007/s41742-018-0136-5>.

SARKER, Aniruddha; KIM, Jang Eok; ISLAM, Abu Reza Md Towfiqul; BILAL, Muhammad; RAKIB, Md Refat Jahan; NANDI, Rakhi; RAHMAN, Mohammed M.; ISLAM, Tofazzal. Heavy metals contamination and associated health risks in food webs—a review focuses on food safety and environmental sustainability in Bangladesh. **Environmental Science and Pollution Research**, vol. 29, n° 3, p. 3230–3245, 1 jan. 2022. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17153-7>.

TANASE, Ion Gh; POPA, Dana Elena; UDRIȘTIOIU, Gabriela Elena; BUNACIU, Andrei A.; ABOUL-ENEIN, Hassan Y. Validation and Quality Control of an ICP-MS Method for the Quantification and Discrimination of Trace Metals and Application in Paper Analysis: An Overview. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, vol. 44, n° 4, p. 311–327, 2014. <https://doi.org/10.1080/10408347.2013.863141>.

THOMAS, Robert. **A Beginner's Guide to ICP-MS**. 2001. Disponível em: [www.scientificsolutions1.com](http://www.scientificsolutions1.com).

UNEP. **Atmospheric transport and deposition of pollutants into the Mediterranean Sea : final reports on research projects**. UNEP/MAP, 2001.

VANHAECKE, Frank et al. The use of internal standards in ICP-MS. **Talanta**, v. 39, n. 7, p. 737-742, 1992.

VIEIRA, Heulla. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de arsênio, cádmio, cobre, mercúrio e chumbo em mel**. 2012. Universidade de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

VIEIRA, Khauê Silva; BAPTISTA NETO, José Antônio; CRAPEZ, Miriam Araujo Carlos; GAYLARDE, Christine; PIERRI, Bruno da Silva; SALDAÑA-SERRANO, Miguel; BAINY, Afonso Celso Dias; NOGUEIRA, Diego José; FONSECA, Estefan Monteiro. Occurrence of microplastics and heavy metals accumulation in native oysters *Crassostrea Gasar* in the Paranaguá estuarine system, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, vol. 166, 1 maio 2021. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112225>.

VIM. **International vocabulary of metrology-Basic and general concepts and associated terms (VIM)**. 2012.

WHO. **Guidelines for Drinking-water Quality**. Geneva: 2017.

WWF BRASIL. Brasil perde 15% de superfície de água desde os anos 1990. 23 ago. 2021. [https://www.wwf.org.br/?79608/brasil-perde-15-porcento-de-superficie-de-agua-desde-o-comeco-dos-anos-1990#:~:text=O%20Brasil%20possui%2012%25%20das,como%20bacias%20hidrográficas%20e%20aqu%C3%ADferos. .](https://www.wwf.org.br/?79608/brasil-perde-15-porcento-de-superficie-de-agua-desde-o-comeco-dos-anos-1990#:~:text=O%20Brasil%20possui%2012%25%20das,como%20bacias%20hidrográficas%20e%20aqu%C3%ADferos.)