



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**AVALIAÇÃO AMBIENTAL PRELIMINAR DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM
ÁGUAS E SOLOS DA REGIÃO DE XIQUE-XIQUE, BAHIA**

TESE DE DOUTORADO

MICHAEL LIMA OLIVEIRA

SALVADOR/BA

2024

MICHAEL LIMA OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO AMBIENTAL PRELIMINAR DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM
ÁGUAS E SOLOS DA REGIÃO DE XIQUE-XIQUE, BAHIA**

Tese submetida ao colegiado do Programa de Pós-Graduação em Química como requisito para o Doutorado do curso de Doutorado em Química da Universidade Federal da Bahia.

ORIENTADOR: PROF. DR. SÉRGIO LUÍS COSTA FERREIRA

SALVADOR/BA

2024




TERMO DE APROVAÇÃO

MICHAEL LIMA OLIVEIRA

" AVALIAÇÃO AMBIENTAL PRELIMINAR DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM ÁGUAS E SOLOS DA REGIÃO DE XIQUE-XIQUE, BAHIA "


Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Documento assinado digitalmente

 **SERGIO LUIS COSTA FERREIRA**
Data: 24/04/2024 18:42:03-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. Sergio Luis Costa Ferreira
Doutorado em Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ)
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente

 **JUCELINO BALBINO DA SILVA JUNIOR**
Data: 24/04/2024 17:13:25-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. Jucelino Balbino da Silva Júnior
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal do Vale do São Francisco

Documento assinado digitalmente

 **FABIO ALAN CARQUEIJA AMORIM**
Data: 23/04/2024 16:41:32-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Fábio Alan Carqueija Amorim
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Estadual de Santa Cruz

Documento assinado digitalmente

 **LICIA PASSOS DOS SANTOS CRUZ**
Data: 24/04/2024 16:29:08-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Profª. Drª. Lícia Passos dos Santos Cruz
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente

 **LEONARDO SENA GOMES TEIXEIRA**
Data: 24/04/2024 17:33:04-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente

 **KARINA SANTOS GARCIA**
Data: 23/04/2024 15:50:46-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profª. Dra. Karina Santos Garcia
Doutorado em Geoquímica, Universidade Federal Fluminense (UFF)
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 23 de abril de 2024.

O48 Oliveira, Michael Lima

Avaliação preliminar de teores de elementos químicos em amostras de águas e solos coletadas na cidade de Xique-Xique, localizada em região com altos teores de ferro no centro-norte do estado da Bahia, Brasil/ Oliveira, Michael Lima. – Salvador, 2024.

143 f.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Luís Costa Ferreira

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Escola de Química, 2024.

1. Qualidade ambiental. 2. Água. 3. Solos. 4. Elementos Químicos. I. Ferreira, Sérgio Luís Costa. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDU 502

AGRADECIMENTOS

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (Fapesb) pela bolsa de pesquisa.

A Universidade Federal da Bahia

Ao Instituto de Química da UFBA

A Universidade Estadual da Bahia

Ao professor Sérgio Luís Costa Ferreira pela valorosa orientação.

Ao grupo de pesquisa de Química e Quimiometria (GRPQQ) pelo apoio.

A meus pais Paulo e Auricelia

A minha esposa Monise

A meu filho Dominic.

A meu primo Luís Eduardo pela ajuda na coleta das amostras.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a avaliação preliminar de teores de elementos químicos em amostras de águas e solos coletadas na cidade de Xique-Xique, localizada em região com altos teores de ferro no centro-norte do estado da Bahia, Brasil. A avaliação ambiental foi estabelecida em cinco estudos: (i) desenvolvimento de um protótipo portátil empregando colorimetria digital para determinação de ferro total em águas naturais; (ii) análise de especiação ferro inorgânico em amostras de água; (iii) determinação de espécies inorgânicas em amostras de água e solo empregando a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES); (iv) determinação de chumbo e cádmio em amostras de água usando a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS); (v) Avaliação toxicológica nos solos investigados utilizando índices geoquímicos e ecológicos. Os métodos analíticos foram otimizados empregando planejamento fatorial completo de dois níveis, desenho Box Behnken e a matriz de Doehlert. Todos os métodos empregados foram exaustivamente validados de acordo com as recomendações da IUPAC. Dados analíticos foram determinados para os elementos arsênio, cálcio, cromo, cobre, ferro, potássio, magnésio, manganês, sódio, chumbo, enxofre e cádmio nas matrizes estudadas. A avaliação toxicológica foi realizada utilizando os seguintes índices de riscos: índice de risco ecológico (ERI), índice de potencial ecológico (PERI), risco não cancerígeno (HI), fator de contaminação (CF), índice de carga poluída (PLI), grau de contaminação (Cdeg) e fator de contaminação modificado (mCdeg) e o índice geoquímico (Igeo). Os resultados desta avaliação variaram com os elementos e com as amostras de solo investigadas.

Palavras chave: qualidade ambiental, Xique-Xique/Ba, ferro, análise multivariada, imagem digital, ferrozina.

ABSTRACT

This work aimed to evaluate the levels of chemical elements in water and soil samples collected in the city of Xique-Xique, located in a region with high iron content in the center-north of Bahia, Brazil. The environmental assessment was established in five studies: (i) development of a portable prototype using digital colorimetry to determine total iron in natural waters; (ii) analysis of inorganic iron speciation in water samples; (iii) determination of inorganic species in water and soil samples using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES); (iv) determination of lead and cadmium in water samples using electrothermal atomization atomic absorption spectrometry (ETAAS); (v) Toxicological assessment of the investigated soils using geochemical and ecological indices. The analytical methods were optimized using a two-level full factorial design, Box Behnken design, and the Doehlert matrix. All methods used were exhaustively validated by IUPAC recommendations. Analytical data were determined for the arsenic, calcium, chromium, copper, iron, potassium, magnesium, manganese, sodium, lead, sulfur, and cadmium elements in the matrices studied. The toxicological assessment was carried out using the following risk indices: ecological risk index (ERI), ecological potential index (PERI), non-carcinogenic risk (HI), contamination factor (CF), polluted load index (PLI), degree of contamination (Cdeg) and modified contamination factor (mCdeg) and the geochemical index (Igeo). The results of this assessment varied with the elements and soil samples investigated.

Keywords: environmental quality, Xique-Xique/Ba, iron, multivariate analysis, digital image, ferrozine.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ano de 1957. Prédio da Prefeitura e da Câmara.	21
Figura 2: Mapa da cidade de Xique-Xique no estado da Bahia.	23
Figura 3: Solos característicos da cidade de Xique-Xique/Ba.	31
Figura 4: Foto de um ICP OES iCAP PRO XP modelo para Thermo Fisher Scientific.	57
Figura 5: Foto de um espectrômetro de absorção atômica zeeman modelo 220 marca Varian.	58
Figura 6: Foto de um espectrofotômetro Bel UV-M51 UV-Visível.	59
Figura 7: Rascunho do sistema de obtenção de imagem.	60
Figura 8: Reação química do método ferrozina.	65
Figura 9: Curva analítica de R, G, B para ferro total.	71
Figura 10: Curva analítica para ferro total para equações no item 1 e 2.	72
Figura 11: Curva analítica para ferro total para equações no item 3 a 6.	72
Figura 12: Gráfico de pareto gerado a partir dos resultados para espectrofotometria UV-VIS do planejamento fatorial de dois níveis para ferro total.	76
Figura 13: Gráfico de pareto gerado a partir dos resultados para imagem digital do planejamento fatorial de dois níveis para ferro total.	77
Figura 14: Gráfico de pareto para planejamento Box-Behnken.	79
Figura 15: Superfície de resposta para o planejamento Box-Behnken.	80
Figura 16: Curvas analítica e com adição de padrão para imagem digital.	82
Figura 17: Curvas analítica e com adição de padrão para espectrofotometria.	83
Figura 18: Curva analítica para imagem digital e espectrofotometria.	84
Figura 19: Gráfico de pareto gerado a partir dos resultados para espectrofotometria UV-VIS do planejamento fatorial de dois níveis para Fe ²⁺	92
Figura 20: Gráfico de pareto gerado a partir dos resultados para imagem digital do planejamento fatorial de dois níveis para Fe ²⁺	93
Figura 21: Gráfico de pareto para planejamento doehlert.	95
Figura 22: Superfície de resposta para o planejamento doehlert.	96
Figura 23: Curva de calibração para imagem digital.	97
Figura 24: Curva analítica para espectrofotometria Uv-Vis.	98

Figura 25: Curva analítica para Fe ²⁺ imagem digital e espectrofotometria Uv- Vis.	99
Figura 26: Curva analítica para amostras de água para Pb.	108
Figura 27: Curva analítica para amostras de água para Cd.	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Revisão de trabalhos relacionados sobre rio São Francisco.	27
Tabela 2: Classificação dos solos.	28
Tabela 3: Valores de alerta para metais pesados em solo e água subterrânea.	35
Tabela 4: Parâmetros inorgânicos em água doce superficial.	38
Tabela 5: Matriz do planejamento fatorial completo de dois níveis com valores codificados. $k = 2$, $n = 2^2 = 4$. PC = Ponto Central.	41
Tabela 6: Matriz do planejamento fatorial completo de dois níveis com valores codificados. $k = 2$, $n = 2^3 = 8$. PC = Ponto Central.	42
Tabela 7: Matriz de planejamento Box-Behnken para três fatores com os valores codificados.	43
Tabela 8: Matriz de planejamento Doehlert para dois fatores com os valores codificados.	44
Tabela 9: Artigos envolvendo técnicas espectroanalíticas otimizadas pelas matrizes Doehlert e Box-Behnken.	46
Tabela 10: Artigos envolvendo técnicas espectroanalíticas na determinação de metais.	48
Tabela 11: Valores de background ¹³⁴	49
Tabela 12: Valor de resposta tóxica.	51
Tabela 13: Parâmetros usados para avaliação de risco.	53
Tabela 14: Valores para dose de referência crônica (RfDi).	54
Tabela 15: Descrição das partes do Sistema de obtenção de imagem.	61
Tabela 16: Coordenadas Geográficas dos Pontos Coletados para Amostras de Água.	63
Tabela 17: Coordenadas Geográficas dos Pontos Coletados para Amostras de Solo.	64
Tabela 18: Programação do forno para o Cd no ETAAS.	67
Tabela 19: Programação do forno para o Pb no ETAAS.	67
Tabela 20: Equações matemáticas para tratamentos dos valores de R, G, B.	69
Tabela 21: Sensibilidade das equações.	72
Tabela 22: Matriz do planejamento fatorial completo de dois níveis com valores codificados. $k = 3$. $n = 2^3 = 8$	73

Tabela 23: Matriz do planejamento fatorial completo ($N = 2^3$) com valores reais e codificados e as respostas analíticas.	74
Tabela 24: Modelo linear para planejamento experimental para determinação de Fe total.	75
Tabela 25: Matriz de planejamento Box-Behnken para três fatores com valores reais e codificados e as respostas analíticas.	77
Tabela 26: Avaliação ANOVA para o planejamento Box-Behnken.	78
Tabela 27: Valores estabelecidos para o planejamento Box-Behnken.	80
Tabela 28: Concentração máxima tolerável de substâncias coexistentes para de ferro total.	81
Tabela 29: Resultados para estudo para LD e LQ.	86
Tabela 30: Resultados para estudo da precisão.	87
Tabela 31: Resultados.	88
Tabela 32: Resultados do teste de adição e recuperação.	89
Tabela 33: Matriz do planejamento fatorial completo ($N = 2^2$) com valores reais e codificados e as respostas analíticas.	90
Tabela 34: Modelo linear para planejamento experimental para determinação de Fe^{2+}	90
Tabela 35: Matriz de planejamento doehlert para dois fatores com valores reais, codificados e as respostas analíticas.	93
Tabela 36: Avaliação ANOVA para o planejamento doehlert.	94
Tabela 37: Valores estabelecidos para o planejamento doehlert.	96
Tabela 38: Resultados para estudo para LD e LQ.	100
Tabela 39: Resultados obtidos para Fe^{2+} , Fe^{3+} e ferro total nas amostras.	101
Tabela 40: Resultados em comparação com material certificado para amostras de solo.	103
Tabela 41: Resultados para amostras de água.	105
Tabela 42: Resultados para amostras de solo.	107
Tabela 43: Resultados para amostras de água.	110
Tabela 44: Resultados obtidos para as amostras de solo para CF.	111
Tabela 45: Resultados obtidos para as amostras de solo para Igeo.	112
Tabela 46: Resultados obtidos para as amostras de solo para ERI.	113
Tabela 47: Resultados obtidos para as amostras de solo para PERI.	114
Tabela 48: Resultados obtidos para As para adultos e crianças.	116

Tabela 49: Resultados obtidos para Ca para adultos e crianças.	117
Tabela 50: Resultados obtidos para Cu para adultos e crianças.	117
Tabela 51: Resultados obtidos para Mn para adultos e crianças.	118
Tabela 52: Resultados obtidos para Pb para adultos e crianças.	119
Tabela 53: Resultados obtidos para Fe para adultos e crianças.	120
Tabela 54: Resultados obtidos para Zn para adultos e crianças.	121
Tabela 55: Resultados para CF inalação adulto e criança.	123
Tabela 56: Resultados obtidos para as amostras de solo para PLI.	124
Tabela 57: Resultados obtidos para as amostras de água para CF e PLI.	124
Tabela 58: Resultados obtidos para as amostras de solo para Cdeg.	125
Tabela 59: Resultados obtidos para as amostras de solo para mCdeg.	126

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)
Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB)
Valor de Referência de Qualidade (VRQ)
Valor de Prevenção (VP)
Valores de Referências de Qualidade do Solo (VRQs)
Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SIBCs)
Organização Mundial de Saúde (OMS)
Bacia hidrográfica do rio São Francisco (BHSF)
Rio São Francisco (velho chico)
Emissão de Raios-X Induzida por Partículas (PIXE)
Fluorescência de Raios-X de Reflexão Total Síncroton (STXRF)
Espectrofotômetro de absorção atômica
Espectrometria de fluorescência atômica (AFS),
Espectrometria de fluorescência de raios X (XRF),
Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES),
Espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS)
Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS)
Espectroscopia de fluorescência atômica de vapor frio (CV-AFS)
Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS)
Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)
Microextração líquido-líquido assistida por ar (AALLME)

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	19
2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1 – Contexto Histórico	21
2.1.1 – História da cidade de Xique-Xique.....	21
2.1.2 – Caracterização da cidade de Xique-Xique.....	21
2.2 – Distribuição de Metais no Meio Ambiente	24
2.2.1 – Solos.....	27
2.2.1.1 – Análise de Metais em Solo	29
2.2.1.2 – Solos da Caatinga	30
2.2.2 – Água	31
2.2.2.1 – Determinação de elementos químicos na água	32
2.2.2.2 – Legislação	34
2.2.2 – Considerações Sobre o Ferro	39
2.2.3 – Especiação de Ferro.....	39
3 – OTIMIZAÇÃO	41
3.1 – Planejamento fatorial	41
3.2 – Box-Behenken	43
3.3 – Doehlert	43
3.4 – Aplicação em pesquisas	44
4 – METODOLOGIAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS .	47
5 – CONTAMINAÇÃO	49
5.1 – Fator de contaminação.....	49
5.2 – Índice de geoacumulação	50
5.3 – Índice potencial ecológico	50
5.4 – Avaliação de risco para saúde humana	52

5.5 – Índice de carga poluída	54
5.6 – Grau de contaminação	54
5.7 – Fator de contaminação modificado	55
6 – OBJETIVO	56
6.1 – Objetivo Geral	56
6.2 – Objetivo Específicos.....	56
7 – EXPERIMENTAL	57
7.1 – Instrumentação	57
7.2 – Preparo das soluções.....	61
7.2.1 – Solução de ácido ascórbico	61
7.2.2 – Solução de ferrozina	61
7.2.3 – Solução de sulfato de ferro II amoniacal dodecahidratado	62
7.2.4 – Solução de sulfato de ferroso amoniacal hexahidratado	62
7.2.5 – Solução de acetato de sódio.....	62
7.2.6 – Solução de ácido acético	62
7.2.7 – Solução tampão pH 4,75 de acetato de sódio/ácido acético	62
7.2.8 – Solução de hidróxido de sódio.....	63
6.3 – Metodologia.....	63
6.3.1 – Amostragem	63
6.3.2 – Amostra de água.....	64
6.3.2.1 – Ferro total	64
6.3.2.2 – Especificação de ferro	65
6.3.3 – Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado	66
6.3.4 – Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica	66
6.3.5 – Amostra de solo	67

6.3.5.1 – Abertura das amostras de solo	68
6.3.5.2 – Validação	68
8 – RESULTADOS.....	69
8.1 – Teste tratamento dos dados.....	69
8.2 – Parâmetros analíticos	73
8.3 – Desenvolvimento de um protótipo portátil para determinação de ferro (Fe) total	73
8.3.1 – Otimização ferro total.....	73
8.3.2 – Interferentes.....	81
8.3.3 – Estratégias de calibração.....	81
8.3.3.1 – Calibração.....	81
8.3.3.2 – Seletividade	83
8.3.3.3 – Linearidade	84
8.3.3.4 – Sensibilidade.....	84
8.3.3.5 – Limite de detecção.....	85
8.3.3.6 – Limite de quantificação	85
8.3.3.7 – Precisão	86
8.3.3.8 – Aplicação	87
8.3.3.9 – Exatidão.....	88
8.5 – Especificação de Fe inorgânico em amostras de água	89
8.5.1 – Otimização Fe ²⁺	89
8.5.2 – Estratégias de calibração.....	96
8.5.2.1 – Calibração.....	96
8.5.2.2 – Seletividade	98
8.5.2.3 – Linearidade	98
8.5.2.4 – Sensibilidade.....	99

8.5.2.5 – Limite de detecção	99
8.5.2.6 – Limite de quantificação	100
8.5.2.7 – Precisão	100
8.5.2.8 – Aplicação	100
8.5.2.9 – Exatidão	102
8.6 – Determinação de espécies inorgânicas em amostras de água e solo por ICP-OES	102
8.6.1 – Estratégias de calibração.....	102
8.6.1.1 – Linearidade	102
8.6.1.2 – Sensibilidade.....	102
8.6.1.3 – Limite de detecção	103
8.6.1.4 – Limite de quantificação	103
8.6.1.5 – Precisão	103
8.6.1.6 – Exatidão	103
8.6.1.6 – Aplicação	104
8.7 – Determinação de Pb e Cd em amostras de água por ETAAS.....	108
8.7.1 – Estratégias de calibração.....	108
8.7.1.1 – Linearidade	109
8.7.1.2 – Sensibilidade.....	109
8.7.1.3 – Limite de detecção	109
8.7.1.4 – Limite de quantificação	109
8.7.1.5 – Precisão	110
8.7.1.6 – Aplicação	110
8.8 – Contaminação	111
8.8.1 – Fator de contaminação	111
8.8.2 – Índice de geocontaminação	112

8.8.3 – Índice potencial ecológico.....	113
8.8.4 – Avaliação de risco para saúde humana.....	114
8.8.5 – Índice de carga poluída.....	122
8.8.6 – Grau de contaminação.....	124
8.8.7 – Fator de contaminação modificado.....	124
8.9 – Resultados CONAMA vs resultados contaminação.....	125
9 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	127
10 – REFERÊNCIAS.....	129

1 – Introdução e justificativa

O uso indiscriminado de recursos naturais criou uma sociedade que criou uma grave crise global no meio ambiente. Fatores como consumo desenfreado de produtos, crescimento populacional e industrial em espaços muito reduzidos, avanço tecnológico, que ocasionam à criação de novos poluentes e a corrida por recursos naturais, em especial energia e minerais originárias principalmente de combustíveis fósseis ou a energia nuclear, contribuíram para essa crise ambiental. Como resultado disso, a quantidade de áreas contaminadas cresce a cada ano ocasionando fenômenos como as mudanças climáticas, degradação de solo e redução da biodiversidade, bem como o aumento de graves acidentes ambientais¹.

Com isso, é cada vez mais importante a avaliação dos níveis de concentração de espécies químicas nos diversos compartimentos ambientais, seja elas de caráter orgânico ou inorgânico. A presença de alguns compostos grande potencialidade tóxica, são responsáveis por efeitos adversos sobre o ambiente, mesmo em níveis traço, com repercussão na economia e na saúde pública. Além disso, o consumo e a exposição a alguns compostos químicos podem interferir diretamente em funções biológicas e até se acumularem em um ou mais órgãos diferentes, causando diferentes problemas a saúde².

A contaminação ambiental por metais é um sério problema crescente e preocupante por conta dos danos que podem ser provocados, mesmo alguns estando em níveis traço. A introdução de metais ocorre naturalmente através de processos geoquímicos e também pela atividade antropogênica, sendo são descartados nos corpos hídricos, solos e no ar, seja por via de resíduo doméstico, atividade de agricultura e industrial. Outro problema encontrado pela liberação dessas espécies, é que a poluição não se restringe apenas à um local onde os agentes poluentes são liberados, mas podem se difundir por todo sistema biótico, devido a interação de toda a cadeia os poluentes podem migrar de um sistema para o outro dependendo de como é o meio e os poluentes, dissolvendo-se em água, evaporam ou se fixando nas partículas do solo³.

O presente estudo visa obter dados e informações relacionadas à água subterrânea e superficial como também do solo da região de estudo. O estudo

visa obter as concentrações dos macros e micro elementos químicos presentes nas amostras coletadas fazendo com que este trabalho seja norteador ou seja parâmetro para demais trabalhos futuros que venham a serem feitos na região. Este trabalho será o alicerce para demais trabalhos futuros, pois, este será o primeiro trabalho neste contexto a ser registrado na literatura.

2 – Fundamentação teórica

2.1 – Contexto Histórico

2.1.1 – História da cidade de Xique-Xique

No início a cidade era habitada primitivamente pelos índios massacarás, pontás, aracajás e amoipiras. Por volta da década de 1540, sertanistas à procura de ouro iniciaram o desbravamento do Vale do São Francisco e fazendas foram formando à margem direita do rio⁴. Uma comunidade começou a se formar por volta de 1714 em volta de uma capela dedicada a Senhor do Bonfim em uma fazenda (Fazenda Praia). A comunidade foi elevada à categoria de Freguesia do Senhor do Bonfim e Bom Jesus de Chique-Chique e em 1928 foi elevada a cidade⁵. Em 1943 o município de Chique-Chique passou a grafar Xique-Xique (atual) através de um decreto estadual⁴.

Figura 1: Ano de 1957. Prédio da Prefeitura e da Câmara.



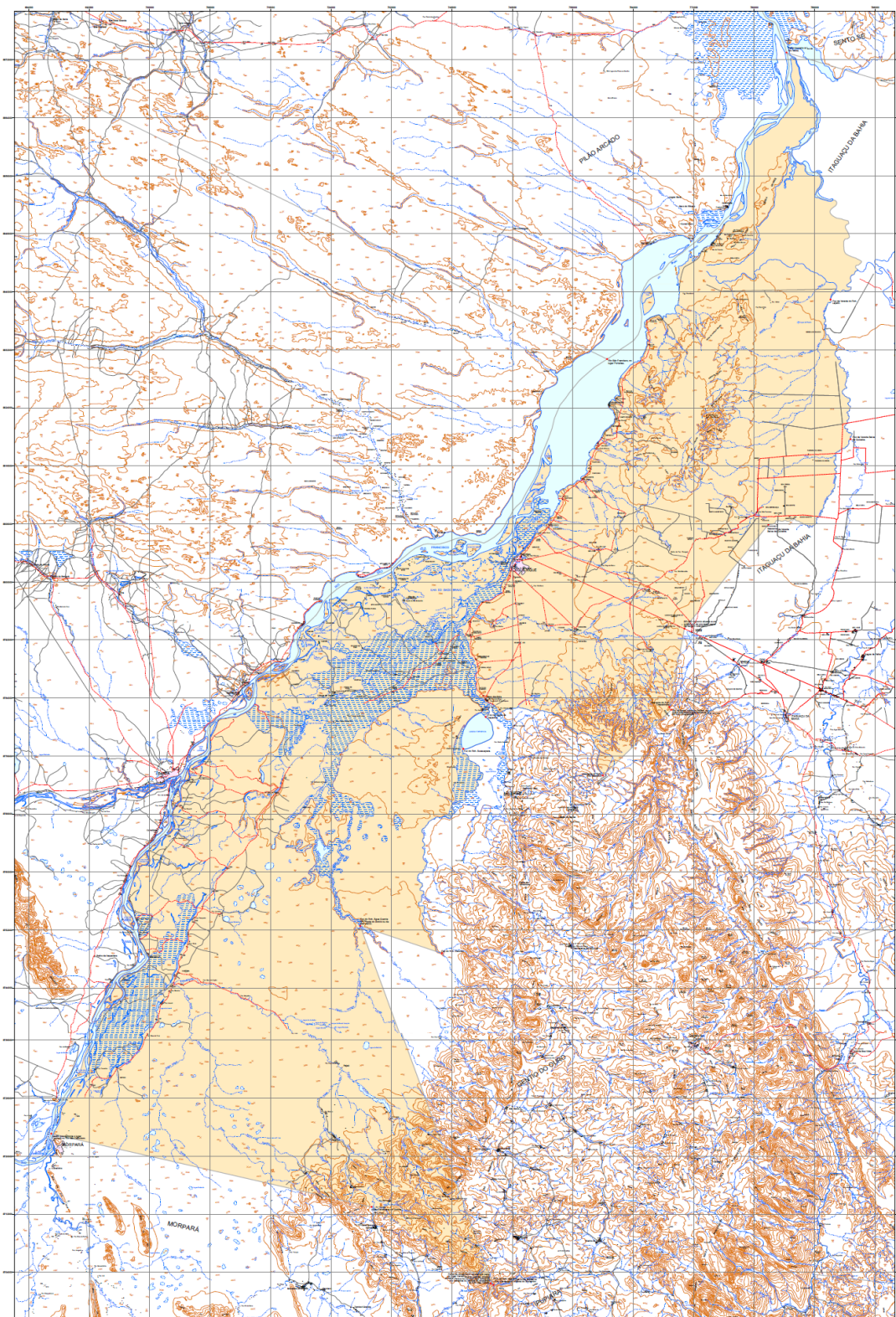
Fonte: CMXX – Câmara de Vereadores de Xique-Xique. No Title [Internet]. [cited 2022 Dec 03]. Available from: <https://www.xiquexique.ba.leg.br/>

2.1.2 – Caracterização da cidade de Xique-Xique

O município de Xique-Xique (Figura 2)⁶ pertence à mesorregião do Vale São-Franciscano da Bahia. Localizado a 590 km da capital Salvador, se encontra na região centro-norte do estado da Bahia, à margem direita do rio São

Francisco, faz parte da bacia hidrográfica do rio São Francisco possui uma área territorial de 5.079,662 km², sua vegetação é a caatinga, possui 10 (dez) tipos de solos^{4, 7}: podzólico vermelho – amarelo, cambissolo, latossolo amarelo, latossolo vermelho-amarelo, halomórficos, vertissolo, litólicos, planossolo, aluviais e quartzosas, possui clima seco (com chuvas somente no verão brasileiro)^{7, 8}.

Figura 2: Mapa da cidade de Xique-Xique no estado da Bahia.



Fonte: STP - Superintendência de Estudos Econômicos e Sociais da Bahia, No Title [Internet]. [Cited 2023 Setember 20]. Available from: https://ftp.sei.ba.gov.br/Geoinformacao/mapas/munic/2010/mapa_com_de_scritivo_2010_2933604.pdf

A Bahia possui grande potencial mineralógica, é o quinto maior produtor do Brasil. Seu subsolo é fértil em urânio, níquel, ouro, cobre, ferro, magnesita, cromo, talco, salgema, barita, bentonita, além de rochas ornamentais, cascalho, areia e água mineral⁹. Seu potencial em minério de ferro é de cerca de 6 bilhões de toneladas. Com uma extensão de 360 km, a jazida começa na fronteira entre Bahia e Minas até a cidade de Xique-Xique¹⁰. A cidade de Xique-Xique possui um potencial de cerca de 430 milhões de toneladas de minério de ferro com teores de ferro variando entre 24 a 25%(m/m)¹¹. No momento a mineradora BrazIron possui os direitos de exploração de minério de ferro no município¹².

Xique-Xique faz parte do distrito ferrífero do norte da Bahia e se insere como grande chance de iniciar a exploração deste mineral^{11, 12}. Uma série de problemas de saúde podem ser correlacionados pela presença de metais em solo destinado a agricultura e em águas destinadas para consumo humano como, diarreia, vômito e lesões do trato digestivo e em longo prazo ocasionar cirrose, câncer de fígado, diabetes, problemas cardíacos, tremores, fraqueza, rigidez muscular, insônia e dores de cabeça^{13, 14}. Um exemplo da presença de ferro na cidade são queixas registradas constantemente pela população sobre a água por possuir mau cheiro e ocasionar sabor metálico em alimentos preparados com ela.

2.2– Distribuição de Metais no Meio Ambiente

A distribuição de metais em compartimentos ambientes é derivada de diversos fatores e isso descreve um sério problema socioeconômico e ambiental, sendo que alguns desses elementos, quando disponíveis nesses locais, em concentrações não apropriadas, podem alterar a dinâmica desses sistemas interferindo diretamente em diversos processos bioquímicos e metabólicos da biota e por possuírem características bioacumulativas. Assim, é de fundamental importância o estudo e avaliação dos impactos causados por metais nessas áreas, seja por estudo direto dos compartimentos, ou seja, pela análise da biota em volta, como, plantas e animais¹⁵.

O avanço crescente da exploração e um elevado consumo de materiais contendo metais, tem gerado um aumento significativo na sua distribuição e exposição, o que acarreta num grande impacto socioambiental. Mesmo sendo encontrados naturalmente na crosta terrestre, sistemas ecossistêmicos acabam

sendo prejudicados, principalmente quando esses metais são lançados de forma indevida, seja ele essencial para o funcionamento da biota ou não, podendo causar alterações em ciclos geoquímicos e um desequilíbrio dentro de um determinado ecossistema^{16, 17}. Esse consumo e exploração, ao longo do tempo, gera uma deposição desses metais em na superfície terrestre, fazendo com que esses elementos sejam levados de um local para o outro, podendo aumentar suas concentrações próximas a áreas urbanas, que possibilita uma maior exposição do ecossistema a esses metais. As principais causas dessas emissões são derivadas de fontes antropogênicas (aquelas produzidas pelo homem).

Os metais podem ser classificados como essenciais e não essenciais. Os essenciais são quando participam de algum funcionamento no organismo de plantas e animais, ou não essenciais, são os que não possuem nenhuma funcionalidade nos organismos de plantas e animais. Mesmo em baixas concentrações, os metais podem apresentar efeitos adversos à saúde humana, por isso, o estudo e avaliação desses elementos químicos possuem um elevado grau de significância na atualidade. Os chamados macro e micro elementos como Co, Mg, Cr, Fe, Mn, Mo, Se e Zn, são considerado compostos essenciais em níveis controlados, pois participam de diversos processos bioquímicos, porem altas taxas desses elementos podem ser excretados ou causar efeitos negativos^{18, 19, 20}. Já elementos como Pb, Hg, Sb, As e Cd, podem produzir, mesmo em baixas concentrações (níveis traço) efeitos significativamente danosos aos sistemas, como desativação de enzimas e proteínas, substituição de metais essenciais em processos bioquímicos por apresentarem características químicas semelhantes²¹.

Sendo assim, por serem essenciais e não essenciais a manutenção da vida dos ecossistemas, é de extrema importância o controle e monitoramento dessas substâncias nos diversos tipos de compartimento como ar, solo, água e alimentos. Esse controle e monitoramento requerem um grande esforço devido a sua alta taxa de amostragem em um espaço curto de tempo, por isso se faz necessário desenvolver e implementar novos métodos analíticos com alta sensibilidade e robustez que permitam a determinar os analitos de interesse de forma rápida e simples²².

A existência de metais em ecossistemas pode ter origem natural e/ou antrópica, isso será muito dependente de onde essa amostra está sendo retirada, por exemplo centros urbanos, zonas de mineração, pontos próximos a sistemas agrícolas. Como principais fontes naturais, destacam-se o intemperismo, composição e erosão de solos, deposição de material particulado e alguns processos geoquímicos naturais que podem participar da migração desses metais entre os sistemas terrestres e aquáticos, como no caso de atividade vulcânica²².

A existência de metais em solos, variam de acordo com a composição e sistema mineral onde ele é encontrado. Zn, Cd, Pb, são encontrados principalmente associados a enxofre na forma de sulfetos, outros elementos como cobre pode ser encontrado na forma de compostos sulfatados, no caso do Fe eles são encontrados na sua grande maioria na forma de óxidos como hematita e magnetita. Já o Mn, é encontrado em minerais como manganita e pirolisita^{23, 24}. Esses elementos podem ser disponibilizados no solo por diversos fatores, principalmente em processos oxidativos ou lixiviação. Porém, o maior desequilíbrio encontrado no solo, tem como principal causa antropogênica como mineração e atividade agrícola devido ao uso de fertilizantes, resíduos industriais e urbanos e irrigação^{23, 25}.

Em corpos d'água, a distribuição desses metais depende de fatores físico-químicos do meio e a forma com que esses estão disponíveis, livres em solução na forma de íons, imobilizados em partículas em suspensão, entre outros². Pode-se destacar como forma de acesso a esses metais, o tamanho das partículas suspensas ou sedimentadas, isso influencia na distribuição e mobilidade desses metais. Partículas muito finas possuem maior mobilidade nos corpos d'água possibilitando sua maior distribuição²⁶. Como resultado dessa maior dispersão, esse tipo de material em suspensão pode conter maior carga de metais de fontes não antrópicas, na maioria dos sistemas aquáticos, incluindo rios, estuários e água do mar, as fontes de metais nesses sistemas podem ser diversas como emissão de resíduos domésticos e industriais, uso de agroquímicos ou deposição de material atmosférico particulado^{2, 26}. A Tabela 1 mostra trabalhos relacionados com rio São Francisco em amostras de solo, água, sedimento e peixe.

Tabela 1: Revisão de trabalhos relacionados sobre rio São Francisco.

Item	Amostra	Características quantificadas	Ref.
01	Sedimento	Al, As, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, e Hg	27
02	Sedimento	As, Co, Cr, Cu, Pb, Ni, V e Zn	28
03	Água e solo	Turbidez, STD, Condutividade, Oxigênio Dissolvido, Temperatura, pH, Zn, Cd, Pb, Cr, Co, Cu, Ba, Ni, Al, Mn, Ca, Mg e Fe	55
04	Peixes	Zn, Cd, Cu e Ni	29
05	Água	Temperatura, pH, cor, turbidez, condutividade elétrica, nitrogênio amoniacal, fósforo, clorofila e Escherichia coli	30
06	Água e sedimento	pH, condutividade, Al, P, K, Mg, Na, Si, Fe, Mn, Zn, Cd, Pb, Ni, Cr, Co e Cu	31
07	Água e sedimento	Oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos, pH, matéria orgânica, granulometria, Cd, SH ₂ , Cu, Pb, Ni, Zn, macroinvertebrados, Ceriodaphnia dubia e Daphnia similis	32
08	Água	coliformes termotolerantes e Escherichia coli	33

Fonte: Próprio autor.

2.2.1 – Solos

O solo é um sistema natural e dinâmico, que influencia diretamente nos ecossistemas terrestres e aquáticos. Com isso, a importância da consciência e da necessidade de sua preservação. Devido ao uso inadequado e forte degradação a sua capacidade produtiva tem sido afetada negativamente, isso se dá devido à diminuição nos valores de propriedade física (textura, densidade, estrutura, permeabilidade, entre outros), química (pH, nutrientes, matéria orgânica, entre outros) ou biológica (diminuição de microorganismos) envolvida na fertilidade do solo^{34, 35}.

A classificação dos solos no Brasil começou a partir da década de 70 com a cooperação de várias instituições de ensino no Brasil. A classificação só

foi possível, através dos conceitos já estabelecidos por Vasily Dokuchaev e aplicada de forma individual para cada tipo de solo³⁶. Dokuchaev foi um naturalista russo que estabeleceu as bases das ciências do solo e da ciência da paisagem^{37, 38}. Este tipo de avaliação é utilizado para estimar o risco à saúde causado pela exposição a uma determinada substância ou grupo de substâncias presentes e para estabelecer às medidas de intervenção.

Os solos podem ser classificados mediante uma avaliação morfológica, física, química, mineralógica e quanto aspectos ambientais da região³⁶. Os solos apresentam classificação (Tabela 2) de 1 a 4 a depender do Valor de Referência de Qualidade (VRQ) e do Valor de Prevenção (VP). “O VRQ é a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos” e o “VP é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais”. Para a determinação dos Valores de Referências de Qualidade do Solo (VRQs) deve-se obedecer às seguintes etapas: seleção tipo de solo, seleção dos parâmetros para caracterização do solo, metodologias analíticas, interpretação de dados e obtenção do VRQs e base de dados^{39, 40}. Em alguns estados seguem a norma do CONAMA n° 420 de 2013 como mostrado na Tabela 3, em outros estados os VRQs seguem suas próprias normas, na Bahia se segue a norma 420 vigente.

Tabela 2: Classificação dos solos.

Classe	Classificação	Qualidade
1	$C_s \leq VRQs$	Não alterada
2	$C_x > VRQs$ ou $C_x \leq VP$	Pouco alterada
3	$C_x > VP$ ou $C_x \leq VI$	Alterada
4	$C_x > VI$	Contaminada

C_s = Concentração de várias substâncias, C_x = Concentração de pelo menos uma substância e VI = Fase livre: ocorrência de substância ou produto imiscível, em fase separada da água^{39, 40}.

Fonte: de LIMA, D. P., Avaliação da contaminação por metais pesados na água e nos peixes da bacia do rio Cassiporé, estado do Amapá, Amazônia, Brasil, Universidade Federal do Amapá, Dissertação de Mestrado, 2013³⁹.

BISINOTI, M, C., JARDIM, W. de F., O emprego de técnicas analíticas na especiação de metais pesados e sua importância para o estudo do ambiente, Universidade Estadual de Campinas, 2004⁴⁰.

2.2.1.1 – Análise de Metais em Solo

A concentração de metais em solos depende, primeiramente, da composição geoquímica. A composição química e os processos de intemperismo condicionam naturalmente na concentração de diferentes elementos nos solos, entretanto a atividade humana modifica e aumenta a concentração desses metais. Dessa forma, solos que tiveram recentemente algum efeito adverso, irá apresentar um maior teor na concentração desses metais na sua composição. Isso mostra a necessidade da análise e monitoramento de solos, devido a sua importância socioambiental e econômica 41, 42.

Carvalho e colaboradores⁴³, analisaram a concentração de Fe, Al, As, Ba, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr e Zn, em diferentes camadas de dois tipos de solos diferentes, um sob plantio e outro sob vegetação nativa no estado do Paraná. As amostras sofreram um tratamento com uma mistura de ácidos e peróxido e a validação do método foi realizada através da análise de dois materiais de referência certificados (BCR-142 e RS-3). Foram observados que as concentrações encontradas dos metais, foram maiores nas amostras de solo sob plantio devido à aplicação de fertilizantes e corretores de pH no solo em relação em solo de vegetação nativa.

Castro e colaboradores⁴⁴, analisaram teores de metais frações de solo da Antártica sob diferentes condições climáticas divididas em duas partes, matéria orgânica associada aos minerais (MAOM), na fração particulada (POM) e no solo total (MAOM + POM). As concentrações de Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr e Zn foram determinados por ICP-OES. Os resultados mostraram que as amostras de solo apresentaram uma concentração maior de Pb, Zn e Cu que pode ser associado pela atividade de aves marinhas. Os solos amostrados que se desenvolveram em rochas ígneas apresentaram maiores valores de Ba, Co, Cu, Fe, Mn e Sr do que os solos de rochas sedimentares. Quando se comparou os valores com relação ao clima, não se observou nenhum efeito claro sobre a maioria dos metais.

Analisar a concentração de metais em solos que serão ou foram utilizados na agricultura, possui uma grande importância pois esses metais podem migrar do solo para as plantas. Gharaibeh e colaboradores avaliaram as concentrações de As, Cd, Cr, Cu, Pb e Zn de solos agrícolas no Vale do Jordão, o estudo teve como objetivo avaliar o solo cultivado por irrigação de esgoto tratado e água doce. Todos os valores encontrados estavam abaixo do legislado (OMS/FAO), para As, Cd, Cr, Cu, Pb e Zn os valores encontrados foram 1,07; 2,87; 27,39; 14,46; 43,93 e 97,21 mg kg⁻¹ para água residual de esgoto, enquanto os teores médios em solos irrigados com água doce foram 0,61; 3,22; 18,68; 8,03; 33,66 e 65,87 mg kg⁻¹, respectivamente⁴⁵.

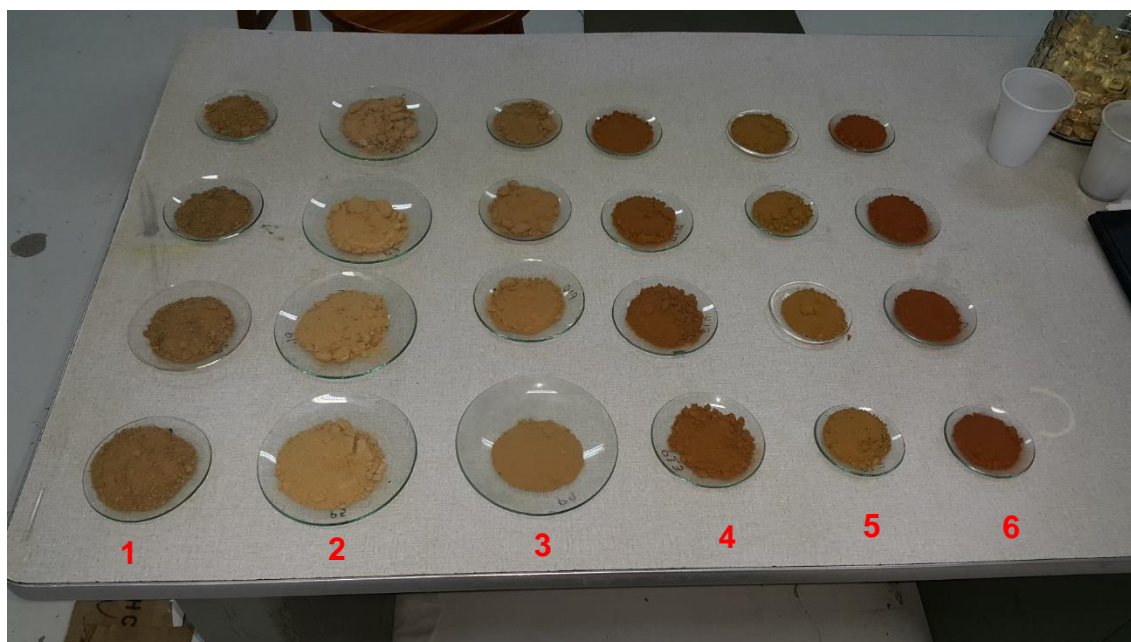
Em áreas urbanas a necessidade de análise de solos se torna ainda mais imprescindível devido à proximidade e exposição com o ser humano. Bernardino e colaboradores⁴⁶, realizaram um estudo de associação de metais relacionados a emissões de tráfego com exposição dos solos no Rio de Janeiro. Além das propriedades físico-químicas do solo, foram analisados 11 elementos (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn) em diferentes amostras coletadas em diferentes distâncias da estrada (1, 3, 5, 10, 15m) e profundidades do solo (0-15 e 15-30cm). Os resultados encontrados mostraram que os valores de concentração dos metais analisados são diretamente dependentes de fatores como volume de tráfego, ou seja, quanto mais próximo o ponto de coleta da rodovia maiores eram os valores das concentrações dos elementos químicos estudados, evidenciando um grande efeito antrópico na oferta e distribuição desses elementos químicos na região de estudo.

2.2.1.2 – Solos da Caatinga

“O solo é um elemento importante para gerenciar o recurso água, expressar o potencial genético das espécies, minimizar a degradação dos recursos naturais e maximizar o potencial do fator clima”⁴⁷. Podemos definir o solo como conglomerado de compostos de minerais, matéria orgânica, organismos vivos, água e ar, que estão em equilíbrio. Os principais tipos de solos da Caatinga são, cambissolos, vertissolos, gleissolos, planossolos, luvissolos, argissolos, latossolos, neossolos, chernossolos e plintossolos^{36, 48, 49}. Os solos característicos da cidade de Xique-Xique são, planossolo, vertissolo, brunos não cálcico (3), regosol (2), halomórficos (1), areias quartzosas, podzólico (4),

latossolo vermelho/amarelo (5), latossolo vermelho/escuro (6) e como mostrado na Figura 3^{7, 8, 50}.

Figura 3: Solos característicos da cidade de Xique-Xique/Ba.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 3 mostra as amostras coletadas e feitas o quarteamento, homogeneização e peneiramento.

2.2.2 – Água

A água é recurso natural intensamente utilizado e essencial à manutenção da vida. O Brasil é um país “abençoado por Deus”, sua situação de disponibilidade de água doce é de aproximadamente 12% de toda reserva mundial. No entanto, devido às suas dimensões geográficas continentais e com diversidades climáticas, algumas regiões sofrem graves problemas de escassez de água, como grande parte da região Nordeste. Podemos classificar os recursos hídricos como sendo superficial e subterrâneo^{51, 52}.

“Com vistas ao consumo humano, a Organização Mundial de Saúde - OMS e o Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, por meio da CONAMA nº 430 de 2011, classificam as águas quanto ao teor de sais como: água doce (água com salinidade igual ou inferior a 0,50%); água salobra (águas com salinidade superior a 0,5% e inferior a 30%) e água salina (água com salinidade igual ou superior a 30 %)”⁵³.

A alcalinidade, temperatura, dureza e o pH são parâmetros importantes para estudos de portabilidade de água para consumo humano. O pH é medido de 0 a 14, onde, pH igual a 7 é pH neutro, abaixo de 7 é ácido e acima de 7 é básico. De acordo com a legislação brasileira o pH deve se apresentar na faixa de 6,5 a 8,5 na água destinada para consumo humano⁶³. Entretanto, o pH contribui para a precipitação ou não de elementos químicos tóxicos como metais pesados em meio aquoso. O cianeto em pH elevado ocorre oxidação, o cromo hexavalente ocorre redução para a forma trivalente em pH baixo, compostos fenólicos ocorre oxidação em pH baixo, ocorre quebra de emulsões oleosas em pH baixo, a amônia é convertida à forma gasosa em pH elevado, etc^{53, 54}.

Alguns compostos presentes na água influenciam no valor do pH presente. Como fontes de acidez, o gás carbônico que é solúvel em meio aquoso é resultante da decomposição da matéria orgânica resultar, em caso de águas poluídas, da decomposição aeróbia ou anaeróbia da matéria orgânica ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$), compostos derivados de descargas industriais como o sulfeto sofrendo oxidação ($2\text{S}_0 + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4$ e $2\text{FeS} + 3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$). Como fontes de basicidade, os bicarbonatos são solúveis e formados através da reação do gás carbônico com carbonato de cálcio em meio aquoso ($\text{CO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)$) e através de compostos de como soda cáustica e cal hidratada oriundos de descargas industriais⁵⁴.

2.2.2.1 – Determinação de elementos químicos na água

Ribeiro e colaboradores⁵⁵ avaliaram os níveis de concentração dos analitos Zn, Cd, Pb, Cr, Co, Cu, Ba, Ni, Al, Mn, Ca, Mg e Fe em amostras de água coletadas em um trecho do rio São Francisco, entre Três Marias e Pirapora. Foram coletadas 60 amostras de água por todo segmento. As coletas de amostras foram realizadas em março, julho, outubro de 2008 e em janeiro de 2009. Os analitos foram determinados por ICP-OES e apresentaram altos níveis de contaminação nas áreas circunvizinha das industriais localizadas entre Três Marias e Pirapora demonstrando altas concentrações de Zn, Cd, Cu, Cr e Ni.

Souza e colaboradores⁵⁶ determinaram as concentrações dos elementos químicos (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) na água do submédio Rio São Francisco. Avaliaram a influência da urbanização e da industrialização nas modificações ambientais do recurso hídrico. As amostras foram coletadas nos

estados de Pernambuco e Bahia, mais precisamente nas cidades de Petrolina e Juazeiro durante os meses de setembro a dezembro de 2013 e janeiro a março de 2014 e determinadas utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica. Os resultados demonstraram concentrações mais elevadas de Cd, Cr, Ni e Cu para regiões que se localizaram próximas de áreas industriais e em períodos de cheia ou chuva. Diferente que se possa parecer, em que, estes elementos químicos sendo diluídos com a cheia, o que ocorre é exatamente o contrário, ocasionando uma lixiviação destes elementos químicos depositados em solo e plantas sendo arrastados para os rios com as chuvas.

Sabadini-Santos et al.⁵⁷ criaram uma base de dados que estabelece um estudo para os metais Fe, Mn, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn a partir de amostras de vários ambientes sedimentares do estuário do rio São Francisco, NE-Brasil. Foram coletadas 127 amostras de sedimentos. As amostras foram digeridas com uma mistura ácida de HNO₃, HF e HCl (3:2:2 v/v/v) e os analitos foram determinados por ICP-OES. O método foi validado utilizando material de referência (NIST-1646a) e por técnicas analíticas, as taxas de recuperação dos metais foram de 93% para o Fe; 99% para Ti; 78% para Mn; 77% para Cr; 81% para Cu; 82% para Ni; 76% para Pb e 85% para Zn. As descobertas foram consideradas um exemplo único de um estuário tropical úmido quase impactado exclusivamente por barragens fluviais construídas desde o final dos anos setenta no semiárido médio-baixo da bacia do rio São Francisco.

A água pode ser encontrada na superfície e no subterrâneo. A água superficial pode ser encontrada em rios, riachos, lagos, pântanos, mares etc. Esta é a principal fonte de água para abastecimento humano no mundo. A água doce é o tipo de água apropriado para o consumo humano, porém, apenas cerca de 2% da água encontrada no mundo. Em relação à caatinga, apenas cerca de 3% de toda água doce disponível no Brasil se encontra localizado na região Nordeste e destes, cerca de 63% estão localizados na bacia hidrográfica do rio São Francisco, acarretando a ela como a maior bacia hidrográfica do Nordeste. Uma das grandes características associadas as bacias hidrográficas do semiárido são os rios e riachos intermitente. Os rios e riachos intermitentes são fluxos de água superficial que se restringe a apenas poucos meses do ano e neles se concentram cerca de 22% de água doce disponível^{51, 52}.

2.2.2.2 – Legislação

“O inimigo é invisível”. Encontrados no solo e água, metais pesados como mercúrio, cádmio, chumbo, cromo, cobre, ferro, níquel, manganês e zinco embora normalmente encontrados no meio ambiente a níveis traço, eles podem ser armazenados e concentrados durante grande quantidade de tempo nos organismos vivos ocasionando grandes agravos a saúde^{39, 40, 58, 59, 60, 61}.

Os estudos das espécies metálicas em amostras de águas e solo são de grandes importâncias, pois, se faz a necessidade da quantificação e de caracterizar do grau de toxicidade do metal que estão em diferentes repartições ambientais e para fins de remediação em caso de contaminação⁶².

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é quem determina e dispõe de critérios sobre substâncias químicas presentes em solos e águas subterrâneas no Brasil, através da resolução CONAMA n° 420 de 2009^{63, 64}. Ela é um modelo adaptado do relatório (Relatório de estabelecimento de valores orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo) da CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo). O CONAMA é quem estabelece os critérios e valores orientadores de qualidade do solo e da água subterrânea quanto a presença de substâncias químicas (Tabela 3), como também, estabelece uma série de termos que devem ser aplicados durante o processo de gerenciamento de uma área contaminada^{63, 64, 65, 66, 67}.

Tabela 3: Valores de alerta para metais pesados em solo e água subterrânea.

Substâncias	Solo (mg kg ⁻¹)			Água Subterrânea (µg L ⁻¹)	
	Prevenção	Investigação			Investigação
		Agrícola	Residencial	Industrial	
Alumínio	-	-	-	-	3500
Antimônio	2	5	10	25	5
Arsênio	15	35	55	150	10
Bário	150	300	500	750	700
Boro	-	-	-	-	500
Cádmio	1,3	3	8	20	5
Chumbo	72	180	300	900	10
Cobalto	25	35	65	90	70
Cobre	60	200	400	600	2000
Cromo	75	150	300	400	50
Ferro	-	-	-	-	2450
Manganês	-	-	-	-	400
Mercúrio	0,5	12	36	70	1
Molibdênio	30	50	100	120	70

Níquel	30	70	100	130	20
Nitrato	-	-	-	-	10000
Prata	2	25	50	100	50
Selênio	5	-	-	-	10
Vanádio	-	-	-	1000	-
Zinco	300	450	1000	2000	1050

Fonte: CONAMA – Conselho nacional de meio ambiente, Resolução n° 420 de 28 de dezembro de 2009. [Internet]. [Cited 2022 Nov 21]. Available from: <http://conama.mma.gov.br/>⁶³.

CONAMA – Conselho nacional de meio ambiente, Resolução n° 396 de 2008. [Internet]. [Cited 2022 Nov 21]. Available from: <http://conama.mma.gov.br/>⁶⁴.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. [Internet]. [Cited 2022 Nov 23]. Available from: <http://cetesb.sp.gov.br/>⁶⁵.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Embrapa Meio Ambiente, Manual de Procedimentos de Coleta de Amostras em Áreas Agrícolas para Análise da Qualidade Ambiental: Solo, Água e Sedimentos, 200666.

CONAMA – Conselho nacional de meio ambiente, Resolução n° 460 de 30 de dezembro de 2013. [Internet]. [Cited 2022 Nov 21]. Available from: <http://conama.mma.gov.br/>⁶⁷.

Assim como para solo e água subterrânea, o Conselho Nacional do Meio Ambiente é quem determina e dispõe de critérios sobre substâncias químicas (Tabela 4) presentes em águas superficiais no Brasil, através da resolução CONAMA n° 430 de 2011. Esta resolução dispõe sobre a classificação dos corpos de água doce, salgada e salobra e também às diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e entre outras^{53, 68}. Ela busca assegurar que a saúde humana e o seu equilíbrio (meio ambiente) não sejam deteriorados por problemas de qualidade deste recurso.

Tabela 4: Parâmetros inorgânicos em água doce superficial.

Substâncias	Valor máximo permitido mg L ⁻¹	
	Classe 1	Classe 3
Alumínio	0,1	0,2
Antimônio	0,005	-
Arsênio	0,01	0,033
Bário	0,7	1
Berílio	0,04	0,1
Boro	0,5	0,75
Cádmio	0,001	0,01
Chumbo	0,01	0,033
Cianeto	0,005	0,022
Cloreto	250	250
Cloro residual	0,01	-
Cobalto	0,05	0,2
Cobre	0,009	0,013
Cromo	0,05	0,05
Ferro	0,3	5
Fósforo total	0,025	0,05
Lítio	2,5	2,5
Manganês	0,1	0,5
Mercúrio	0,0002	0,002
Níquel	0,025	0,025
Nitrato	10	10
Nitrito	1	1
Prata	0,01	0,05
Selênio	0,01	0,05
Sulfato	250	250
Sulfeto	0,002	0,3
Urânio	0,02	0,02
Vanádio	0,1	0,1
Zinco	0,18	5

Fonte: CONAMA – Conselho nacional de meio ambiente, Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. [Internet]. [Cited 2022 Nov 27]. Available from: <http://conama.mma.gov.br/>⁵³.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, Portaria de Consolidação nº 5, [Internet]. [Cited 2022 Nov 23]. Available from: <http://bvsms.saude.gov.br/>⁶⁸.

2.2.2 – Considerações Sobre o Ferro

O ferro é o quarto elemento químico mais abundante na crosta terrestre. Este elemento químico, é essencial no sistema, pois desempenha papel importante em processos biológicos como o transporte de oxigênio, produção de energia, síntese do DNA entre outro. Diversos estudos mostram características biológicas importante do ferro, como agente limitante no crescimento de fitoplanctons em corpos hídricos, sugerindo que a concentração deste metal, pode ser um método viável para remoção de CO₂ atmosférico principal causador do efeito estufa^{69, 70}.

Nos corpos d'água, o ferro pode ser encontrado em diferentes formas físico-químicas e a separação física e sua proporção varia consideravelmente entre as diversas regiões. Outro aspecto importante a ser considerado sobre o ferro, são seus estados de oxidação ((II) e (III)) mais comumente encontrados nos corpos d'água. Estas espécies estão envolvidas na formação de complexos metal-orgânicos e inorgânicos solúveis, coloides e fases particuladas. Sendo assim, a especiação das concentrações deste analito (Fe (II) e Fe (III)) desperta grande interesse. As principais aplicações da especiação do ferro são encontradas na análise de água^{70, 71, 72, 73}, na bromatologia^{74, 75}, e em produtos farmacêuticos^{76, 77, 78}.

2.2.3 – Especiação de ferro

A determinação das espécies de ferro requer, muitas vezes, metodologias analíticas precisas, rigorosas e robustas, com baixos limites de detecção, a fim de melhor compreender seu ciclo biogeoquímico e a interação com os diversos sistemas ⁷⁹. Existem várias técnicas analíticas para especiação de ferro, dentre elas, podemos citar as técnicas de espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), forno de grafite (GF AAS), espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICPMAS), espectroscopia de absorção atômica (AAS), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplada (ICP

OES), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), voltametria, quimioluminescência.

Na literatura, há diversos trabalhos em que a especiação do Ferro é realizada ^{80, 81, 82, 83}, Ferreira e colaboradores ⁸⁴ utilizaram imagens digitais para especiação de Fe(II) e Fe total em amostras de vinho branco. Para isso, foi utilizado uma solução de cloreto de hidroxilamônio como agente redutor e 1,2 ortofenantrolina como agente colorimétrico. As imagens coloridas utilizadas passaram por processo de composição de cores (RGB), utilizando o canal azul para construção das curvas analíticas. Neste trabalho toda otimização foi realizada empregando técnicas multivariadas e a validação foi realizada através de análise por FAAS. Dentre as seis amostras analisadas, os resultados apresentaram valores de 0,41 a 1,67 mg L⁻¹ para Fe (II) e de 0,69 a 1,71 mg L⁻¹ para Fe total.

A técnica da extração em fase sólida tem sido muito aplicada para a análise de especiação de ferro. Su, Chen e Sun ⁷³ utilizaram um dispositivo extrator sólido para determinação de Fe(II) e Fe(III) em amostras de água de água da torneira, água subterrânea, água do rio, água do mar. Os valores de Fe(III) variaram de 1,14 a 71,33 µg L⁻¹ e para Fe(II) 0,69 a 71,33 mg L⁻¹.

Campos ⁸⁵ utilizou a reação colorimétrica do Fe(II) com o 1,10-fenantrolina e a espectrometria de absorção atômica com chama para fazer a análise de especiação inorgânica de ferro. O método proposto foi aplicado com sucesso e proporcionou porcentagens de recuperação variando entre 90 e 106%.

Para especiação de ferro, são usadas diversas técnicas de separação ^{86, 87, 88, 89}. Podemos citar as técnicas de extração líquido-líquido, microextração de gota dupla por imersão direta (DIDDME), microextração de gota única por imersão direta dupla (DDI-SDME), entre outras.

Margui ⁹⁰ utilizou microextração e determinação por espectrofotometria UV-Vis. Tafti ⁹¹ utilizou uma estratégia de microextração líquido-líquido dispersiva e determinação por FAAS para espécies de ferro em água.

3 – Otimização

Pode-se definir a Quimiometria como uma ciência que utiliza conhecimentos estatísticos e matemáticos aliados a recursos de informática para melhorar as respostas de problemas químicos ou de outras áreas afins. A Quimiometria é subdividida em técnicas de planejamentos de experimentos, análise multivariada e calibração multivariada. Dentre estas, as técnicas de planejamentos de experimentos visam otimizar o número de experimentos, reduzindo o número de experimentos e consumo de reagentes ^{92, 93, 94, 95}.

3.1 – Planejamento fatorial

O planejamento fatorial completo de dois níveis é uma ferramenta quimiométrica eficaz utilizada para estimar a significância das variáveis, os efeitos principais e os efeitos das interações das variáveis. Para se determinar a quantidade de experimentos necessários a ser utilizado em um trabalho, deve-se utilizar a seguinte expressão: $n = 2k$, onde, n é o número de experimentos e k o número de fatores ^{96, 97}.

Os valores estão expressos como valores codificados superior (+), inferior (-) e por zero (0) como mostrado nas Tabela 5 e Tabela 6. Os pontos centrais (PC) são os valores médios dos fatores e são representados por (0). O uso do ponto central no planejamento é extremamente importante, nele podemos avaliar a curvatura e estimar o erro experimental do planejamento ^{92, 93}.

Tabela 5: Matriz do planejamento fatorial completo de dois níveis com valores codificados. $k = 2$, $n = 2^2 = 4$. PC = Ponto Central.

Experimento	A	B	Resposta
1	+1	+1	R1
2	+1	-1	R2
3	-1	+1	R3
4	-1	-1	R4
PC	0	0	R5
PC	0	0	R6
PC	0	0	R7

Fonte: FERREIRA, S. L. C., Introdução às técnicas de planejamento de experimentos, 1º Edição, Vento Leste, 2015⁹².

Tabela 6: Matriz do planejamento fatorial completo de dois níveis com valores codificados. $k = 2$, $n = 2^3 = 8$. PC = Ponto Central.

Experimento	A	B	C	Resposta
1	+1	+1	+1	R1
2	+1	+1	-1	R2
3	+1	-1	+1	R3
4	+1	-1	-1	R4
5	-1	+1	+1	R5
6	-1	+1	-1	R6
7	-1	-1	+1	R7
8	-1	-1	-1	R8
PC	0	0	0	R9
PC	0	0	0	R10
PC	0	0	0	R11

Fonte: FERREIRA, S. L. C., Introdução às técnicas de planejamento de experimentos, 1ª Edição, Vento Leste, 2015⁹².

Os efeitos principais e das interações podem ser compreendidos como, o quanto cada fator ou interações das variáveis contribuem para aumento da resposta analítica. Para calcular os efeitos tem-se as seguintes equações abaixo.

(EQUAÇÃO 1)

$$Efeito = \frac{\sum Ri(+) - \sum Ri(-)}{n/2}$$

Em que n = número de experimentos. $Ri (+)$ = respostas para interações positivas e $Ri (-)$ = respostas para interações negativas. Para calcular os efeitos das interações tem-se.

(EQUAÇÃO 2)

$$Efeito (A - B) = \frac{(R1 + R2 + R7 + R8) - (R3 + R4 + R5 + R6)}{8/2}$$

O modelo linear é utilizado para estabelecer uma relação funcional entre as respostas e as variáveis estudadas ⁹². Para cálculo do modelo tem-se.

(EQUAÇÃO 3)

$$Z = a + bA + cB + dC + eAB + fAC + gCB + hABC$$

3.2 – Box-Behnken

O Box-Behnken pode ser utilizado como uma ferramenta de metodologia de superfície de resposta baseado no planejamento fatorial incompleto de três níveis. Usamos ele quando é necessário modelar a curvatura em dados, porque eles apresentam menos experimentos mesmo com números de fatores iguais que outros tipos de planejamento. O Box-Behnken apresenta boa eficiência, sendo comparável à matriz de Doehlert e superior aos planejamentos de Composto Central e fatorial de três níveis^{92, 98, 99, 100}.

Para determinar o número de experimentos, aplicamos a seguinte expressão $N = 2k^2 - 2k + C_0$, onde k é o número de variáveis, N é o número de experimentos e C_0 o número de pontos centrais^{92, 98, 99, 100}. A Tabela 7 mostra a matriz de planejamento Box-Behnken para três fatores.

Tabela 7: Matriz de planejamento Box-Behnken para três fatores com os valores codificados.

Experimento	A	B	C	Resposta
1	-1	-1	0	R1
2	+1	-1	0	R2
3	-1	+1	0	R3
4	+1	+1	0	R4
5	-1	0	-1	R5
6	+1	0	-1	R6
7	-1	0	+1	R7
8	+1	0	+1	R8
9	0	-1	-1	R9
10	0	+1	-1	R10
11	0	-1	+1	R11
12	0	+1	+1	R12
PC	0	0	0	R13
PC	0	0	0	R14
PC	0	0	0	R15

Fonte: FERREIRA, S. L. C., Introdução às técnicas de planejamento de experimentos, 1ª Edição, Vento Leste, 2015⁹².

3.3 – Doehlert

A matriz Doehlert foi proposta a primeira vez em 1970 e apresenta como grande vantagem de utilizar menos experimentos que os demais planejamentos e menos variáveis estudadas, pois, o número de níveis estudados não é o mesmo para todas as variáveis, e como regra é preferível escolher a variável com efeito mais forte para obter a maior informação do experimento. Diferente da matriz Box-Behnken que descreve um domínio experimental cúbico, a matriz Doehlert descreve um domínio experimental hexágono (dois fatores) situando em um círculo fazendo com que os pontos estudados preencham uniformemente todo o espaço no plano. Para cada nível de fatores diferentes maneiras de estrutura geométrica é visualizada^{92, 101}.

O número de experimentos necessários (N) é dado por $N = k^2 + k + C_0$, onde k é o número de variáveis e C_0 é o número de pontos centrais. A Tabela 8 mostra a matriz de planejamento Doehlert para dois fatores.

Tabela 8: Matriz de planejamento Doehlert para dois fatores com os valores codificados.

Experimento	A	B	Resposta
1	+1	0	R1
2	+0,5	-0,866	R2
3	+0,5	+0,866	R3
4	0	0	R4
5	0	0	R5
6	0	0	R6
7	-0,5	-0,866	R7
8	-1	0	R8
9	-0,5	+0,866	R9

Fonte: FERREIRA, S. L. C., *Introdução às técnicas de planejamento de experimentos*, 1ª Edição, Vento Leste, 2015⁹².

3.4 – Aplicação na pesquisa

Para otimização das condições ótimas do método utilizamos um planejamento fatorial completo de 2 níveis. A partir dos resultados obtidos, utilizamos o programa STATISTICA 12.0 para gerar os gráficos de Pareto e a tabela ANOVA para avaliação dos resultados obtidos. A partir destes resultados,

planejamentos Box-Behnken e Doehlert foram utilizados para estabelecer as condições críticas ideais para o método.

Os artigos relatados na Tabela 9 mostram várias técnicas analíticas aplicadas para amostras de solo e água fazendo uso de planejamentos Box-Behnken e Doehlert.

Tabela 9: Artigos envolvendo técnicas espectroanalíticas otimizadas pelas matrizes Doehlert e Box-Behnken.

Analito	Otimização	Matriz	Técnica analítica	Amostra	Referência
Mo	2 variáveis	Doehlert	ICP-OES	Água do mar	102
Ni	4 variáveis	Doehlert	FAAS	Efluentes salinos	103
V, Cu	2 variáveis	Doehlert	ICP-OES	Água do mar	104
Zn	3 variáveis	Doehlert	FAAS	Água natural	105
Zn	2 variáveis	Doehlert	ICP-OES	Água do mar	106
Zn, Cd	2 variáveis	Doehlert	SPDS	Água natural	107
Sb	3 variáveis	Doehlert	HG-AFS	Solo	108
Ni, Mn	5 variáveis	Doehlert	FAAS	Solo, vegetais e água	109
Cs	4 variáveis	Box-Behnken	Método 3052	Solo	110
Sr	4 variáveis	Box-Behnken	ICP MS	Solo	111
Cr	3 variáveis	Box-Behnken	XPS	Solo	112
Hg	3 variáveis	Box-Behnken	Analisador de Mercúrio Sólido - Method 7473	Solo	113
Pd	4 variáveis	Box-Behnken	AALLME	Água natural	114
U	6 variáveis	Box-Behnken	Espectrofotômetro UV-Vis	Água	115
Cd	3 variáveis	Box-Behnken	FAAS	Água natural	116

Fonte: Próprio autor.

4 – Metodologias analíticas para determinação de metais

Diversas técnicas podem ser utilizadas para análise e determinação de metais, destas se destacam as técnicas espectro analíticas. A análise poder ser realizada de forma uni ou multielementar, dependendo da necessidade e disponibilidade de aplicação da técnica. A determinação de metais por espectrometria de absorção atômica com aquecimento eletrotérmico (ET-AAS), é amplamente utilizada para análise de metais traço e ultra-traço devido a sua sensibilidade e pode ser aplicada em diferentes amostras com um menor tempo de análise, além de usar baixos volumes de amostra. Por outro lado, os tubos de grafite possuem tempo de vida curto¹¹⁷. A espectrometria de fluorescência atômica (ASF) tem sido amplamente utilizada na determinação de metaloides e metais em amostras de interesse ambiental, entretanto o número de elementos químicos que podem ser quantificados por esta técnica é limitado^{118, 119, 120}.

Outras técnicas são extremamente eficientes para análise e determinação de metais, como ICPMS (Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado) e ICP-OES (Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado). Estas técnicas apresentam a vantagem de serem multielementares podendo realizar análises em intervalos curtos de tempo. Apresentam limites de detecção baixos, há redução de interferências vindas de diferentes amostras, boa reprodutibilidade e repetibilidade. Porém, apresentam desvantagens devido ao seu alto custo de aquisição e manutenção dos espectrômetros^{117, 120, 121, 122, 123}.

Na Tabela 10 são descritas algumas das várias técnicas espectroanalíticas para determinação de metais.

Neste respectivo trabalho foi utilizado as técnicas de espectroscopia (UV-VIS), ICP-OES (espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente) e ETAAS (Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica). O ICP-OES é uma técnica multielementar, bastante sensível e com faixa de trabalho em torno de mg L^{-1} . As técnicas de espectroscopia e ETAAS são técnicas elementares com diferentes faixas de trabalho mg L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente, diferentes sensibilidades e custos.

Tabela 10: Artigos envolvendo técnicas espectroanalíticas na determinação de metais.

Analito	Técnica	Amostra	Referência
Pb	ETAAS	Vinho	124
Sn	ETAAS	Alimentos	125
Cr	ETAAS	Bebidas	126
As, Cr	HPLC-ICP-MS	Suplementos	127
Sb	ICP-MS	Água	128
Se	HPLC-ICP-MS	Bebidas	129
Fe	ESPECTROSCOPIA UV-VIS	Água	130
Co	ESPECTROSCOPIA UV-VIS	Fórmulas farmacêuticas	131
Fe	ESPECTROSCOPIA UV-VIS	Solo	132

Fonte: Próprio autor.

5 – Avaliação dos riscos ambientais e à saúde humana

Os índices de poluição e de risco ecológico podem ser quantificados através de ferramentas já estabelecido por profissionais envolvidos com questões ambientais na observação da contaminação por elementos químicos em águas, solos e sedimentos¹³³. Alguns metais como cálcio, magnésio, cobre, ferro e zinco são necessários à saúde humana. Entretanto, outros são tóxicos se ingerido ou exposto em altas concentrações, tais como: cádmio, cromo, chumbo, mercúrio e arsênio. Estes são contaminantes perigosos por serem bioacumulativos e tóxicos se forem ingeridos em pequenas quantidades¹³⁴.

Os fatores de quantificação da poluição são utilizados para estimar o nível de contaminação das amostras ou área coletada, dentre estes índices destacam-se: Fator de contaminação (CF), índice de geoacumulação (Igeo), índice de risco ecológico potencial (PERI), Avaliação de risco para a saúde humana (ADDing, ADDinh, ADDderm, HI e CR), fator de enriquecimento (FE), índice de poluição (PI), risco ecológico (Er), índice de carga poluída (PLI), grau de contaminação (Cdeg) e fator de contaminação modificado (mCdeg). Os resultados encontrados através destes índices podem e são utilizados para investigar crimes ambientais e outras questões de grande importância ambiental^{133, 134, 135, 136, 137, 138}.

5.1 – Fator de contaminação

O fator de contaminação (CF) é usado em amostras de solo e sedimento. Ele é obtido pela razão da concentração do metal em mg kg⁻¹ pelos valores de background (BK) (Tabela 11)^{134, 136, 137}.

(EQUAÇÃO 4)

$$CF = \frac{C}{BK}$$

Para $CF < 1$ concentração baixa, $1 < CF < 3$ concentração moderada, $3 < CF < 6$ concentrações consideráveis, $CF > 6$ concentração muito alta¹³⁴.

Tabela 11: Valores de background.

Item	Metal (mg kg ⁻¹)	Valor
1	Cd	1

2	Co	29
3	Cr	90
4	Cu	50
5	Fe	35900
6	Mn	750
7	Ni	68
8	Pb	70
9	Zn	175
10	Mo	1,5
11	As	15

Fonte: DIN, I. U., MUHAMMAD, S., REHMAN, I. U., Heavy metal(loid)s contaminations in soils of Pakistan: a review for the evaluation of human and ecological risks assessment and spatial distribution, *Environ Geochem Health*, vol. 45, p. 1991–2012, 2023¹³⁴.

Fonte: GUO, W., LIU, X., LIU, Z., LI, G., Pollution and Potential Ecological Risk Evaluation of Heavy Metals in the Sediments around Dongjiang Harbor, Tianjin, *Procedia Environmental Sciences*, vol. 2, p. 729–736, 2010¹³⁶.

Fonte: SAHA, A., GUPTA, B, S., PATIDAR, S., MARTÍNEZ-VILLEGAS, N., Evaluation of Potential Ecological Risk Index of Toxic Metals Contamination in the Soils, *Chem. Proc.* 2022¹³⁷.

5.2 – Índice de geoacumulação

O índice de geoacumulação (Igeo) pode ser usado para estimar níveis de contaminação em amostras de solo e sedimento. Ele é obtido pela multiplicação do logaritmo de 2 pela razão da concentração do metal em mg kg⁻¹ pelo background (Tabela 11).

(EQUAÇÃO 5)

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C}{1,5 \times BK} \right)$$

Para $I_{geo} \leq 0$ não poluído, $0 < I_{geo} \leq 1$ não poluído a moderadamente poluído, $1 < I_{geo} \leq 2$ moderadamente poluído, $2 < I_{geo} \leq 3$ moderadamente a altamente poluído, $3 < I_{geo} \leq 4$ altamente poluído, $4 < I_{geo} \leq 5$ fortemente a extremamente poluído, $I_{geo} > 5$ extremamente poluído¹³⁴.

5.3 – Índice potencial ecológico

O Índice de Risco Ecológico (ERI), avalia o estresse submetido a um determinado ecossistema por meio da identificação e classificação das ameaças em relação à severidade e também mapeamento da frequência de ocorrência¹³⁹.

O índice de potencial ecológico (PERI) pode ser usado para estimar níveis de contaminação em amostras de solo e sedimento. Ele é obtido pelo somatório da multiplicação do valor de risco resposta tóxica (TR) (Tabela 12).

(EQUAÇÃO 6)

$$ERI = TR \times CF$$

(EQUAÇÃO 7)

$$PERI = \sum_{i=1}^n ERI$$

Para ERI < 40 apresenta baixo risco ecológico, 40 < ERI < 80 moderado risco ecológico, 80 < ERI < 160 considerável risco ecológico, 160 < ERI < 320 alto risco ecológico, ERI > 320 risco ecológico muito grave¹³⁴.

Para PERI < 95 baixo risco ecológico, 95 < PERI < 190 moderado risco ecológico, 190 < PERI < 380 considerável risco ecológico, PERI > 380 muito alto risco ecológico¹³⁴.

Tabela 12: Valor de resposta tóxica.

Item	Metal (mg kg ⁻¹)	Valor
1	Cd	30
2	Co	5
3	Cr	2
4	Cu	50
5	Fe	-
6	Mn	1
7	Ni	5
8	Pb	5
9	Zn	1
10	Mo	15
11	As	10

Fonte: DIN, I. U., MUHAMMAD, S., REHMAN, I. U., Heavy metal(loid)s contaminations in soils of Pakistan: a review for the evaluation of human

and ecological risks assessment and spatial distribution, *Environ Geochem Health*, vol. 45, p. 1991–2012, 2023¹³².

5.4 - Avaliação de risco para a saúde humana

Os riscos não cancerígenos e cancerígenos (CR) perante a exposição humana ao metal presente no solo e sedimento podem ser calculados tanto para adultos como para crianças. A dose média diária (ADD) pode ser determinada tanto para ingestão como para inalação, bem como para absorção dérmica^{134, 135, 138}.

(EQUAÇÃO 8)

$$ADD_{ing} = \frac{C \times R_{ing} \times EF \times ED \times CF}{BW \times AT}$$

(EQUAÇÃO 9)

$$ADD_{inh} = \frac{C \times R_{inh} \times EF \times ED}{BW \times AT \times PEF}$$

(EQUAÇÃO 10)

$$ADD_{derm} = \frac{C \times SA \times AF \times ABS \times EF \times ED \times CF}{BW \times AT}$$

(EQUAÇÃO 11)

$$HQ_i = \sum \frac{ADD_i}{RfD_i}$$

(EQUAÇÃO 12)

$$HI = \sum HQ_i$$

(EQUAÇÃO 13)

$$CR = \left(\sum ADD_i \right) \times CSF$$

O valor estimado para risco carcinogênico (CR) é a probabilidade de um indivíduo desenvolver qualquer tipo de câncer devido a exposição ao longo da vida a riscos cancerígenos. O LCR é o risco de câncer ao longo da vida. O valor provável do CR é $1,0 \times 10^{-6} \leq LCR \leq 1,0 \times 10^{-4}$, valores de CR superiores a $1,0 \times 10^{-4}$ indicam potencial risco carcinogênico ao longo da vida e inaceitáveis e menores que $1,0 \times 10^{-6}$ aceitáveis^{138, 140}.

Os riscos não cancerígenos (HI) são expressos como quociente de perigo (HQ). O índice de perigo (HI) é o somatório dos valores de HQ, e expressa os riscos não carcinogênicos totais. HI é obtido pela Equação 12 e o risco

cancerígeno (CR) é obtido pela equação 13. Para obter os valores de ADD, HI e CR os dados das Tabela 13 e **Fonte: DIN, I. U., MUHAMMAD, S., REHMAN, I. U., Heavy metal(loid)s contaminations in soils of Pakistan: a review for the evaluation of human and ecological risks assessment and spatial distribution, Environ Geochem Health, vol. 45, p. 1991–2012, 2023¹³⁴.**

Fonte: USEPA. Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites. U.S. Environmental Protection Agency Office of Emergency and Remedial Response, 2002¹⁴⁰.

O RfD é a dose de referência, que é específica do composto, um nível abaixo daquele em que é improvável que ocorram efeitos adversos não carcinogênicos à saúde durante toda a vida. A Tabela 14 mostra os valores de referencias para RfD para ingestão, dérmica e inalação.

Tabela 14 são usados.

Para HI < 0,1, risco insignificante, HI = 0,1 - 1, baixo risco, HI = 1 - 4, risco médio e HI > 4, alto risco^{138, 140}.

Tabela 13: Parâmetros usados para avaliação de risco.

Parâmetro	Símbolo	Unidade	Valor
Dose média diária	ADD	mg kg ⁻¹ dia ⁻¹	-
Tempo médio	AT	Dia	ED x 365
Peso corporal	BW criança	Kg	15
	BW adulto		70
Taxa de ingestão	Rling criança	mg dia ⁻¹	200
	Rling adulto		100
Taxa de inalação	Rlinh criança	m ³ dia ⁻¹	7,6
	Rlinh adulto		20
Fator de absorção dérmica	ABS	-	0,001
Frequência de exposição	EF	Dia ano ⁻¹	350
Duração da exposição	ED criança	Ano	6
	ED adulto		24

Área exposta da pele	SA criança	Cm ²	2800
	SA adulto		5700
Fator de emissão específico	PEF	m ³ kg	4,63x10 ⁹

Fonte: DIN, I. U., MUHAMMAD, S., REHMAN, I. U., Heavy metal(loid)s contaminations in soils of Pakistan: a review for the evaluation of human and ecological risks assessment and spatial distribution, Environ Geochem Health, vol. 45, p. 1991–2012, 2023¹³⁴.

Fonte: USEPA. Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites. U.S. Environmental Protection Agency Office of Emergency and Remedial Response, 2002¹⁴⁰.

O RfD é a dose de referência, que é específica do composto, um nível abaixo daquele em que é improvável que ocorram efeitos adversos não carcinogênicos à saúde durante toda a vida. A Tabela 14 mostra os valores de referencias para RfD para ingestão, dérmica e inalação.

Tabela 14: Valores para dose de referência crônica (RfDi).

Item	Metal	Ingestão	Dérmica	inalação
1	Cd	0,001	0,00005	0,001
2	Co	0,02	0,016	0,0000057
3	Cr	0,005	0,00025	0,0000286
4	Cu	0,037	0,0019	0,04
5	Fe	0,7	0,007	0,007
6	Mn	0,046	0,0000143	0,0000143
7	Ni	0,02	0,001	0,0206
8	Pb	0,0035	0,000524	0,0035
9	Zn	0,3	0,06	0,3
10	Mo	0,005	0,002	0,002
11	As	0,0003	0,000285	0,00000229

*Valores em mg kg⁻¹ dia⁻¹.

Fonte: DIN, I. U., MUHAMMAD, S., REHMAN, I. U., Heavy metal(loid)s contaminations in soils of Pakistan: a review for the evaluation of human and ecological risks assessment and spatial distribution, Environ Geochem Health, vol. 45, p. 1991–2012, 2023¹³².

5.5 – Índice de carga poluída

O índice de carga poluída avalia a qualidade da água, do solo e dos sedimentos. Ele obtido pela raiz da multiplicação dos fatores de contaminação.

(EQUAÇÃO 14)

$$PLI = \sqrt{CF1 \times CF2 \times CF3 \times \dots \times CFn}$$

Para $PLI > 1$ poluído, $PLI = 1$ poluição moderada e $PLI < 1$ não poluído¹³³.

5.6 – Grau de contaminação

O grau de contaminação pode ser utilizado para estimar a contaminação de solos e sedimentos. Ele é obtido pelo somatório dos fatores de contaminação.

(EQUAÇÃO 15)

$$Cdeg = \sum_{i=1}^n CFi$$

Para $Cdeg < 8$ baixo grau de contaminação, $8 \leq Cdeg \leq 16$ grau moderado de contaminação, $16 \leq Cdeg \leq 32$ grau considerável de contaminação e $32 \leq Cdeg$ Grau muito alto de contaminação¹³³.

5.7 – Fator de contaminação modificado

O Fator de Contaminação Modificado avalia a contaminação de solos e sedimentos em sete níveis. Ele é obtido pela razão dos somatórios dos fatores de contaminação pelo número de fatores de contaminação.

(EQUAÇÃO 16)

$$mCdeg = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n CFi$$

Para $mCdeg \leq 1,5$ contaminação muito baixa, $1,5 \leq mCdeg \leq 2$ contaminação baixa, $2 \leq mCdeg \leq 4$ contaminação moderada, $4 \leq mCdeg \leq 8$ contaminação alta, $8 \leq mCdeg \leq 16$ contaminação muito alta, $16 \leq mCdeg \leq 32$ contaminação extremamente alta e $32 \leq mCdeg$ contaminação ultra-alta¹³³.

6 – Objetivo

6.1 – Objetivo Geral

Avaliação ambiental preliminar de elementos químicos em águas e solos na cidade de Xique-Xique localizada na região centro-norte do estado da Bahia.

6.2 – Objetivos específicos

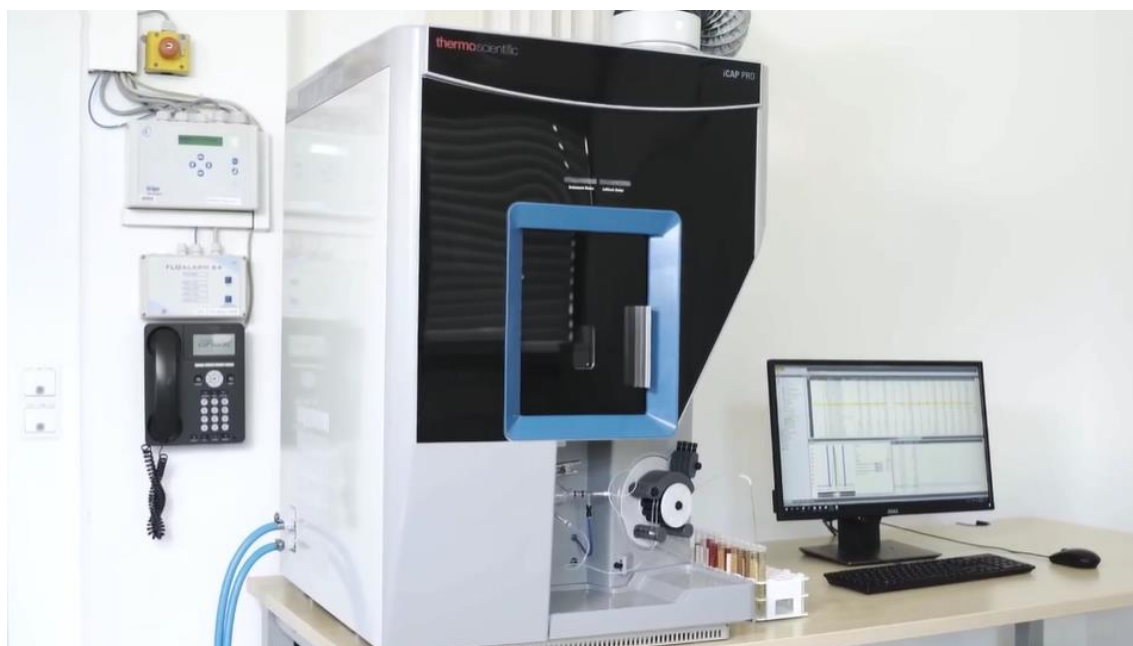
- ✓ Desenvolver métodos analíticos validados visando à determinação total e análise de especiação de metais e metaloides em amostras água.
- ✓ Desenvolver um sistema digital validado para análise de especiação de ferro in-situ em amostras de águas ambientais.
- ✓ Avaliação preliminar da qualidade da água subterrânea e superficial no município de Xique-Xique.
- ✓ Avaliação toxicológica preliminar de solos coletados no município de Xique-Xique.

7 – Experimental

7.1 – Instrumentação

Um espectrômetro (Figura 4) ICP OES (Espectrometro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado), da Thermo Fisher Scientific, foi utilizado para determinação de As, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, S e Zn em amostras de água (superficial e subterrânea) e solo. O espectrômetro foi configurado com um nebulizador concêntrico (operando a uma vazão de 2 mL/min) conectado a uma câmara ciclônica, uma tocha vertical, um policromador echelle purgado e um detector de matriz de dispositivo de injeção de carga (CID). Os parâmetros de medição foram definidos da seguinte forma: potência de radiofrequência de 1,25 kW, vazão de gás plasma de 10,0 L/min, vazão de gás auxiliar de 0,50 L/min e vazão de gás de arraste de 0,50 L/min. A duração da exposição foi de 20 segundos e a orientação de visualização empregada foi axial.

Figura 4: Foto de um ICP OES iCAP PRO XP modelo para Thermo Fisher Scientific.



Fonte: ICP OES iCAP PRO XP modelo para Thermo Fisher Scientific, disponível em <https://fb.watch/owQFZV5r3O/>

Um Espectrometro de absorção atômica zeeman modelo 220 marca Varian (Figura 5) foi utilizado para determinação de Pb e Cd em amostras de água superficial e subterrânea.

Figura 5: Foto de um espectrômetro de absorção atômica zeeman modelo 220 marca Varian.



Fonte: Varian SpectrAA 220 Atomic Absorption Spectrometer, disponível em <https://www.spectralabsci.com/equipment/varian-spectraa-220-atomic-absorption-spectrometer-with-gta-110/>.

Um O espectrofotômetro Bel UV-M51 UV-Visível (Figura 6) foi utilizado para determinação de ferro total. O equipamento possui sistema ótico com monocromador de feixe único com 1.200 linhas/mm, faixa de operação de 190 a 1.000 nm, fenda espectral de 2 nm, leitura de transmitância, absorbância, concentração e fator, faixa de medição absorbância de -0,3 a 3A, faixa de medição transmitância de 0 a 200%T, precisão fotométrica de +/- 0,5 % T, legibilidade de +/- 1 nm, repetibilidade de 0,3% T, estabilidade de +/- 0,002 A/h (500nm após 1h aquecimento), luz espúria de 0,3 % T (em 340nm) e fonte de luz de lâmpada de tungstênio e deutério.

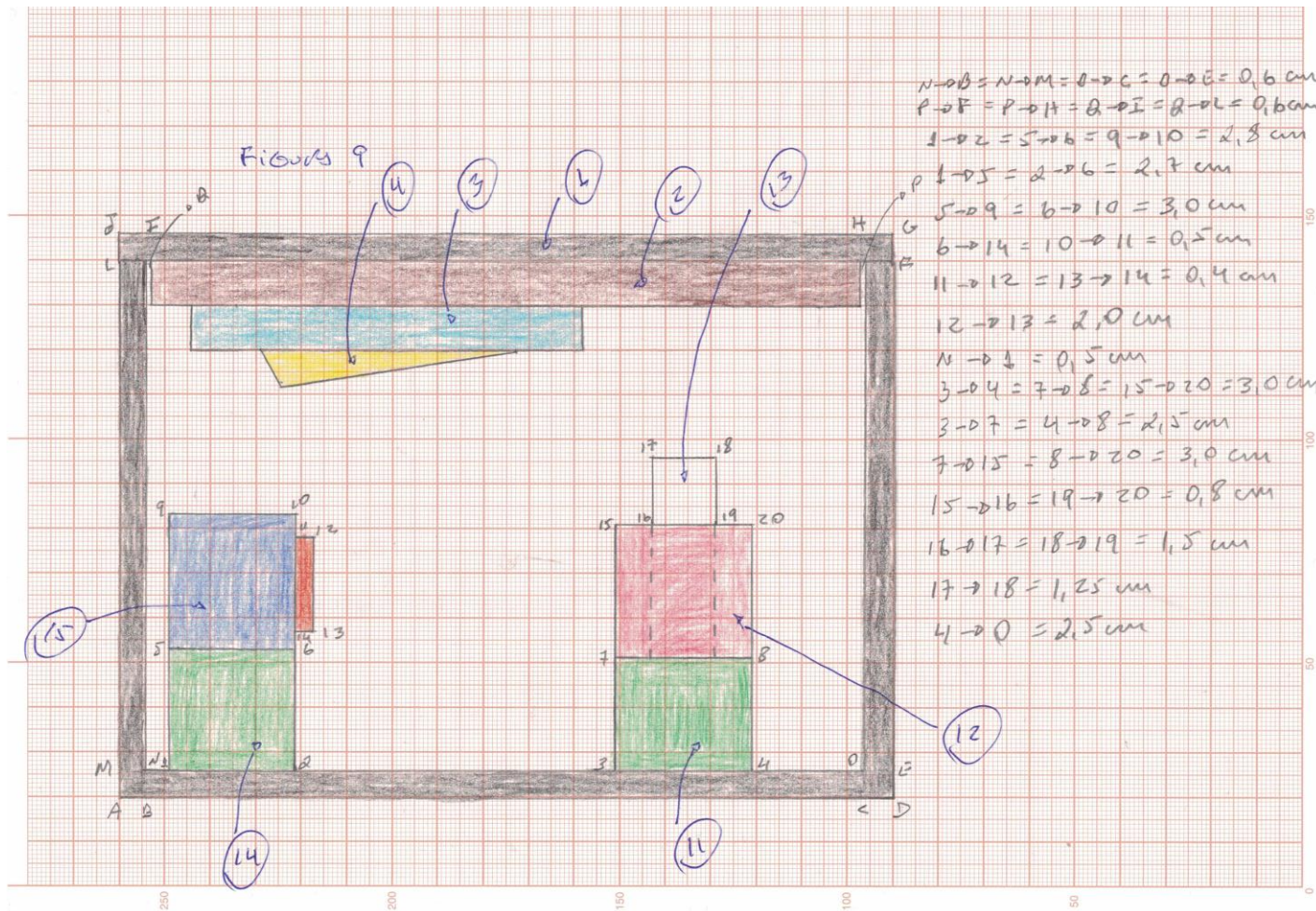
Figura 6: Foto de um espectrofotômetro Bel UV-M51 UV-Visível.



Fonte: Espectrofotômetro Bel UV-M51 UV-Visível disponível em https://www.7lab.com.br/equipamentos-para-laboratorio/espectrofotometro-uv-e-uv-vis/espectrofotometro-bel-uv-m51-uv-visivel-190-a-1-000-nm?variant_id=739.

Um sistema de obtenção de imagem (Figura 7) foi utilizado para obtenção de imagem para determinação de Fe^{2+} , Fe^{3+} e ferro total na forma inorgânica. A caixa foi confeccionada a partir de MDF (*Medium Density Fiberboard* - placa de fibra de média densidade) de 6 mm de espessura e suas dimensões estão demonstradas na Figura 7 e a descrição das partes então descritas na Tabela 15. O sistema de iluminação utilizado possui 0,5 W de potência é alimentado por 3 pilhas +AAA, feito de plástico branco e transparente. A imagem foi obtida por uma webcam FULL HD PRO 1080 Goldentec. A Webcam possui alta resolução Full HD 1080p (1980x1080), foco e correção automática de luz, câmera inclinável, taxa de quadros por segundo de 30fps, interface de USB e formato de foto de JPG.

Figura 7: Rascunho do sistema de obtenção de imagem.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 15: Descrição das partes do Sistema de obtenção de imagem.

Item	Descrição
1	Tampa superior em MDF
2	Vedação em EVA (espuma sintética) contra iluminação externa
3	Luminária
4	LED
11	Base em MDF para apoio do suporte da cubeta
12	Suporte para cubeta em policarbonato
13	Cubeta de quartzo
14	Suporte em MDF para apoio da webcam
15	Webcam

Fonte: Próprio autor.

7.2 – Preparo das soluções

Água ultra pura tipo I foi obtida usando de um sistema de purificação de água modelo Arium mini plus da empresa Sartorius, sendo utilizada no preparo de todas as soluções. As vidrarias e recipientes utilizados foram lavados, enxaguados com água ultra pura tipo I, mantidos em solução de ácido nítrico 10% (v/v) por 24 h e então lavados três vezes com água ultra pura tipo I antes de serem utilizados. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

7.2.1 – Solução de ácido ascórbico

A solução de ácido ascórbico 50 mg mL⁻¹ foi preparada pesando uma massa de 0,25 g de ácido ascórbico e misturada com 4 mL de água e o volume foi completado com água ultrapura do tipo I para 5 mL em um balão volumétrico.

7.2.2 – Solução de ferrozina

A solução de ferrozina 5 mg mL^{-1} foi preparada pesando uma massa de 0,05 g de ácido ascórbico e misturada com 6 mL de água e o volume foi completado com água ultrapura do tipo I para 10 mL em um balão volumétrico.

7.2.3 – Solução de sulfato de ferro II amoniacal dodecahidratado

A solução de sulfato de ferro II 1000 mg L^{-1} foi preparada pesando uma massa de 0,216 g de sulfato de ferro II e misturada com 10 mL de água e o volume foi completado com água ultrapura recentemente fervida (para eliminar o oxigênio dissolvido que poderá oxidar o Fe(II) para Fe(III)) do tipo I para 25 mL em um balão volumétrico. Estas soluções foram preparadas diariamente no momento do trabalho. A partir destas soluções, soluções diluídas de trabalho foram preparadas em meio ácido (HNO_3) à 5% (v/v).

7.2.4 – Solução de sulfato de ferroso amoniacal hexahidratado

A solução de sulfato de ferroso 1000 mg L^{-1} foi preparada pesando uma massa de 0,175 g de sulfato de ferroso e misturada com 10 mL de água e o volume foi completado com água ultrapura recentemente fervida do tipo I para 25 mL em um balão volumétrico. Estas soluções foram preparadas diariamente no momento do trabalho. A partir destas soluções, soluções diluídas de trabalho foram preparadas em meio ácido (HNO_3) à 5% (v/v).

7.2.5 – Solução de acetato de sódio

A solução de acetato de sódio 1 mol L^{-1} foi preparada pesando uma massa de 2,051 g de acetato de sódio e misturada com 10 mL de água ultrapura do tipo I.

7.2.6 – Solução de ácido acético

A solução de ácido acético 1 mol L^{-1} foi preparada usando um volume de 1,43 mL de ácido acético e misturada com 10 mL de água ultrapura do tipo I.

7.2.7 – Solução tampão pH 4,75 de acetato de sódio/ácido acético

As soluções de acetato de sódio e ácido acético foram misturados em erlenmeyer de 25 mL e pH corrigido com solução de hidróxido de sódio 4 mol L^{-1} e/ou com ácido clorídrico concentrado e depois colocado em balão volumétrico de 25 mL e volume completado com água ultrapura do tipo I.

7.2.8 – Solução de hidróxido de sódio

A solução de hidróxido de sódio 4 mol L⁻¹ foi preparada usando uma massa de volume de 4,00 g de hidróxido de sódio e misturada com 15 mL de água e o volume foi completado com água ultrapura do tipo I para 25 mL em um balão volumétrico.

7.3 – Metodologia

7.3.1 – Amostragem

As amostras de água e solo foram coletadas em várias regiões da cidade de Xique-Xique na Bahia. As amostras foram coletadas e identificadas com coordenadas geográficas (Tabela 16 e Tabela 17) e acondicionadas em sacolas plásticas, em seguida em potes de polietileno (descontaminado) e por fim em bolsa térmica e encaminhadas para determinação das concentrações de As, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, S e Zn por ICP OES em amostras de solo e água. As concentrações de Pb e Cd nas amostras de água foram quantificadas usando ETAAS. Fe total por espectroscopia Uv-Vis para as amostras de água. Para especiação de ferro nas formas de Fe²⁺, Fe³⁺ e Fe total foi feita in situ por imagem digital usando ferrozina (3-(2-Pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine-p,p'-disulfonic acid monosodium salt hydrate) como reagente cromogênico.

Tabela 16: Coordenadas Geográficas dos Pontos Coletados para Amostras de Água.

Pontos	Coordenadas		Tipo
	S	O	
PA1	10°23'54.33"	42°28'46.23"	Superficial
PA2	10°25'31.20"	42°29'47.00"	Superficial
PA3	10°30'42.72"	42°34'9.27"	Superficial
PA4	10°37'31.00"	42°37'8.61"	Superficial
PA5	10°36'34.68"	42°39'39.93"	Superficial
PA6	10°38'24.60"	42°40'15.66"	Subterrâneo
PA7	10°46'15.99"	42°41'18.56"	Superficial
PA8	10°48'44.84"	42°43'28.05"	Superficial
PA9	10°49'13.85"	42°43'57.50"	Superficial

PA10	10°49'46.91"	42°44'5.35"	Superficial
PA11	11°28'37.85"	43°12'57.51"	Subterrâneo
PA12	11°25'22.92"	43°10'15.55"	Subterrâneo
PA13	11°20'11.24"	43°8'5.64"	Subterrâneo
PA14	11°17'23.72"	43°7'21.52"	Superficial
PA15	11° 2'29.42"	42°45'41.84"	Superficial

PA = PONTO DE COLETA DE ÁGUA. Tipo = Tipo de manancial coletado.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 17: Coordenadas Geográficas dos Pontos Coletados para Amostras de Solo.

Pontos	Coordenadas		Tipo
	S	O	
PS1	10°55'18.2"	42°49'18.6"	Halomórficos
PS2	10°55'12.3"	42°57'35.1"	Regosol
PS3	10°38'39.5"	42°40'18.1"	Bruno não cálcico
PS4	10°42'30.7"	42°39'14.2"	Podzólico
PS5	10°50'49.1"	42°44'12.2"	Latossolo vermelho/amarelo
PS6	10°51'17.27"	42°37'49.97"	Latossolo vermelho/escuro

PS = PONTO DE COLETA DE SOLO. Tipo = Tipo de solo coletado.

Fonte: Próprio autor.

7.3.2 – Amostra de água

As amostras foram coletadas próximo às margens do rio São Francisco e nas saídas de água nos poços artesianos que se localizam no entorno do rio. As amostras de água foram filtradas em filtro de acetato celulose de porosidade de 0,45 µm, acidificadas com ácido nítrico destilado para uma acidez final de 5% (v/v).

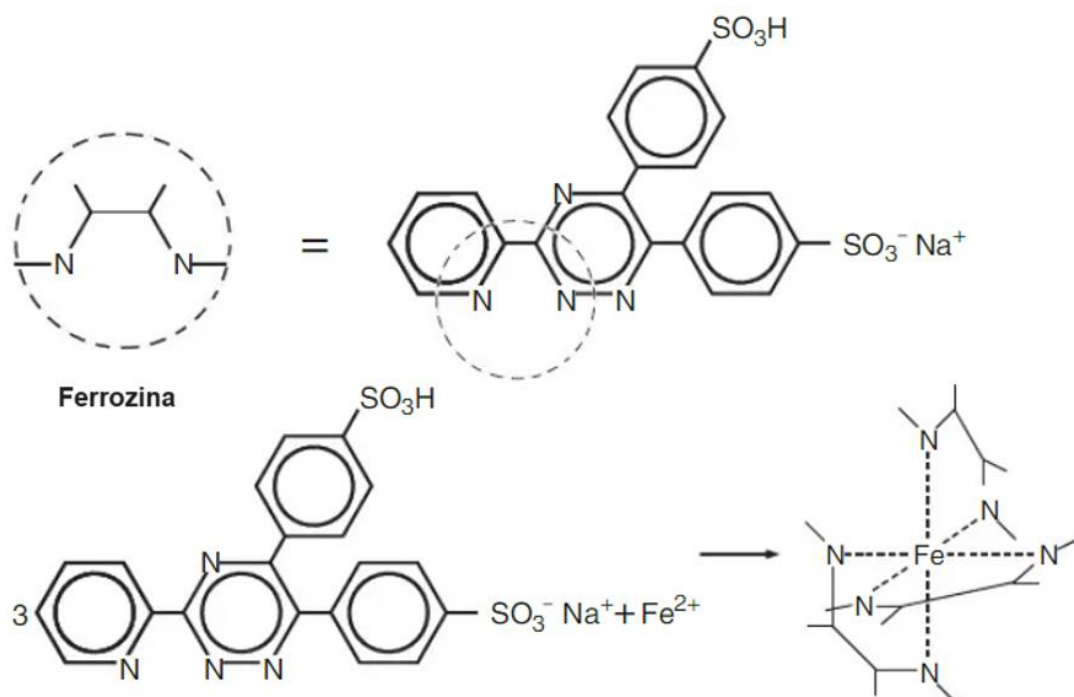
7.3.2.1 – Ferro total

As amostras de água acidificadas *in loco* foram encaminhadas para o laboratório de meio ambiente da Universidade Estadual da Bahia (UNEB) da cidade de Xique-Xique/Ba. As análises foram realizadas usando um sistema digital portátil desenvolvido no âmbito desta tese, para análise de especiação de ferro total usando ferrozina como complexante cromogênico.

O reagente ferrozina possibilita a quantificação de ferro com bastante sensibilidade. Esta forma um complexo (Figura 8) colorido de cor púrpura, que é estável ao reagir com o Fe (II) em pH 3,5 a 10,5¹⁴¹. O ferro total é determinado por esta mesma reação usando um agente redutor. O Fe (III) é quantificado pela diferença entre os teores de ferro total e Fe (II).

O método utilizado foi como indicado no protocolo do laboratório nº 29-11 VER 01 para determinação de Fe²⁺ e Fe³⁺ em águas intersticiais¹⁴².

Figura 8: Reação química do método ferrozina.



Fonte: Reação química da ferrozina com Fe²⁺, disponível em <https://www.wateronline.com/doc/iron-for-water-seawater-0001>¹⁴³.

As curvas analíticas e de adição de padrão foram utilizando padrões P.A de 0 a 2 mg L⁻¹ e em seguida feita a leitura no espectrofotômetro digital marca Bel UV-M51. O comprimento de onda utilizado foi $\lambda = 565$ nm.

2 mL da amostra de água foi colocado em balão volumétrico de 5 mL em seguida foram adicionadas 0,2 mL de ácido ascórbico 0,8 mg L⁻¹, 0,2 mL de ferrozina 0,1 mg L⁻¹, 1,5 mL de tampão acetato/ácido acético (pH = 5,40) 1 mol L⁻¹ e avolumada para 5 mL com água ultrapura do tipo I.

7.3.2.2 – Especificação de ferro

Ferro inorgânico nas formas 2+, 3+ e total foram determinadas *in loco* com protótipo portátil desenvolvido no laboratório.

- Determinação de ferro (II): 3,3 mL de amostra foi colocado em balão volumétrico de 5 mL em seguida foram adicionadas 0,2 mL de ferrozina 0,09 mg L⁻¹ e 1,5 mL de tampão acetato/ácido acético (pH = 5,30) 1 mol L⁻¹ em seguida feita a leitura.

- Determinação de ferro total: 3,1 mL da amostra de água foi colocado em balão volumétrico de 5 mL em seguida foram adicionadas 0,2 mL de ácido ascórbico 0,8 mg L⁻¹, 0,2 mL de ferrozina 0,1 mg L⁻¹, 1,5 mL de tampão acetato/ácido acético (pH = 5,40) 1 mol L⁻¹ em seguida feita a leitura.

- Determinação de ferro (III): ferro (III) foi determinado pela diferença de ferro total e ferro (II).

7.3.3 – Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

Os elementos As, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, S e Zn foram determinados por ICP OES, utilizando um espectrômetro de marca Thermo Fisher Scientific. As amostras foram colocadas em balão volumétrico de 10 mL e acidificadas com ácido nítrico 5% (v/v) e depois transferidos para tubo falcon de 10 mL em seguida feita a leitura. As curvas analíticas para o As, Cr, Cu, Fe, Pb, S, e Zn foram de 0 a 4,0 mg L⁻¹ e para o Ca, K, Mg, Mn e Na foram de 0 a 150 mg L⁻¹ utilizando padrão analítico para espectrofotometria de absorção atômica (AA) de 1000 mg L⁻¹ de marca SpecSol dos respectivos elementos químicos.

7.3.4 – Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica

Os elementos chumbo e cádmio foram determinados por ETAAS, sendo um espectrômetro de marca Varian, modelo 220. As amostras foram colocadas em balão volumétrico de 10 mL e acidificadas com ácido nítrico 5% (v/v) e depois transferidos para tubo falcon de 10 mL em seguida feita a leitura. A Tabela 18 e **Fonte: Próprio autor.**

Tabela 19 mostra a programação do forno do equipamento utilizado. A curva analítica para o Cd foi de 0 a 1,5 µg L⁻¹ e a de Pb foi de 0 a 45 µg L⁻¹ utilizando padrão analítico para espectrofotometria de absorção atômica (AA) de

1000 mg L⁻¹ de marca SpecSol dos respectivos elementos químicos. O modificador utilizado foi o padrão de nitrato de magnésio 1000 mg L⁻¹.

Tabela 18: Programação do forno para o Cd no ETAAS.

Estagio	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Vazão (L/minutos)
1	85	5,0	3,0
2	95	40	3,0
3	120	10	3,0
4	250	5,0	3,0
5	250	1,0	3,0
6	250	2,0	0,0
7	1800	0,8	0,0
8	1800	2,0	0,0
9	1800	2,0	3,0

Fonte: Próprio autor.

Tabela 19: Programação do forno para o Pb no ETAAS.

Estagio	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Vazão (L/minutos)
1	85	5,0	3,0
2	95	40	3,0
3	120	10	3,0
4	400	5,0	3,0
5	400	1,0	3,0
6	400	2,0	0,0
7	2100	0,9	0,0
8	2100	2,0	0,0
9	2100	2,0	3,0

Fonte: Próprio autor.

7.3.5 – Amostra de solo

Antes de coletar as amostras foi feita uma limpeza da área manualmente com enxada para retirada de folhas, capim, paus e pedras. Em cada área foi tirado um talhão de terra com ajuda de uma pá. Foi feito então o quarteamento para homogeneização das amostras, peneiramento para retirada de matéria orgânica, pedras e restos de folhas e paus e pôr fim, a calcinação para retirada

da umidade das amostras e peneiramento com peneira de aço inox com 80 mash de granulometria.

7.3.5.1 – Abertura das amostras de solo

Para extração dos elementos químicos estudados foi baseado no trabalho descrito por Freitas e colaboradores¹³². Uma alíquota de 0,0500 g de solo foi diretamente pesada Erlenmeyer de 5 mL, assim, adicionou-se 1 mL de solução extratora de ácido clorídrico P.A. 12 mol L⁻¹ e submetida à ação do ultrassom, em banho ultrassônico, à temperatura de 55 ± 5 °C e durante 30 minutos. Após a extração, as amostras foram filtradas em filtro de acetato celulose de porosidade de 0,45 µm e avolumadas para 25 mL com água ultra pura tipo I até acidez final de 4% (v/v).

7.3.5.2 – Validação

A validação aponta se o método analítico escolhido é adequado para meu propósito. Neste respectivo trabalho seguiu os critérios descritos por BRITO et al. ⁽⁹⁴⁾, abordando os seguintes parâmetros: seletividade, limites de detecção e quantificação, exatidão, precisão, linearidade, gráfico analítico, sensibilidade, robustez e exatidão mediante uso de material certificado.

8 – Resultados e discussões

O complexo formado entre o metal ferro e o agente cromogênico ferrozina é em pH que varia de 3,5 a 10,5 como relatador por Stookey¹⁴¹. Para que ocorra a viragem nesta faixa de pH se faz necessário adicionar 1,5 mL de tampão acetato de sódio/ácido acético em pH 4,75.

8.1 – Teste tratamento dos dados

As cores estão tão presentes em nossa vida, em nosso dia-a-dia, que mal lhes damos importância. O sistema que regula as cores dos corpos que emitem luz é conhecido como RGB (vermelho, verde e azul ou *Red, Green e Blue* em inglês) ou seja as cores primárias e o sistema que regula as cores de corpos opacos é o CMY (ciano, magenta e o amarelo ou *Cyan, Magenta e Yellow* em inglês) ou seja as cores secundárias¹⁴⁴.

A colorimetria digital de imagens ganhou grande destaque com o avanço da tecnologia das câmeras digitais, permitindo assim o desenvolvimento de metodologias analíticas rápidas, precisas e de baixo custo. Scanner, câmera digital, smartphone, computador, tablet e webcam são algumas das ferramentas utilizadas para obtenção das imagens e com uso de softwares específicos permitem o tratamento e manipulação de dados obtidos¹⁴⁵. A cor e a intensidade da imagem digital são dadas de 24 bits. São 8 bits para o canal R, 8 bits para o canal G e 8 bits para o canal B. O sistema RGB pode ser classificado como sistema cor-luz ou aditivo. A mistura é obtida 16.777.216 cores formandas. A intensidade de cada cor possui 256 níveis (de 0 a 255). O valor de R = 0, G = 0, B = 0 refere-se ao preto puro enquanto R = 255, G = 255, B = 255 é branco puro¹⁴⁶. Na literatura existem vários tipos de equações matemáticas (Tabela 20) para os tratamentos dos resultados das imagens para os valores R, G B.

Tabela 20: Equações matemáticas para tratamentos dos valores de R, G, B.

Item	Equação	Referência
1	Resposta = $-\text{Log}(P/P_0)$	84, 145, 147, 148, 149, 150
2	Resposta = $255 - P_0$	149, 151
3	Resposta = $\text{Raiz}(R^2 + G^2 + B^2)$	152, 153, 154, 155
4	Resposta = $\text{Raiz}(R^2 + G^2)$	*
5	Resposta = $\text{Raiz}(R^2 + B^2)$	*

6	Resposta = Raiz($G^2 + B^2$)	*
7	Resposta = R + G + B	156

* = Método modificado de Lima e colaboradores¹⁵².

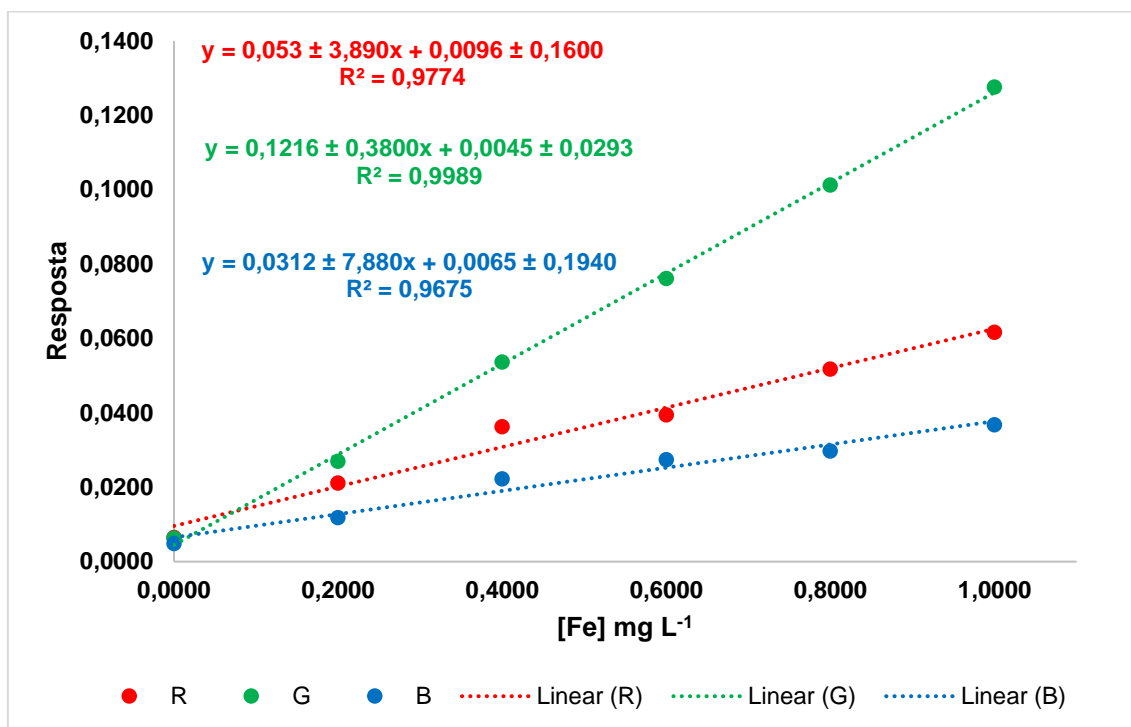
Fonte: Próprio autor.

Na equação no item 1 da Tabela 20 onde P é o valor de intensidade de R, G e B (média ou moda) e P0 é o valor do branco analítico, esta equação é compatível com a lei de Beer⁸⁴. Na equação do item 2 envolve a determinação do sinal analítico, onde P0 é o valor médio do canal R, G e/ou B¹⁴⁹. Na equação dos itens 3 a 6 onde R, G e B resultam da diferença entre os valores médios de R, G e B obtidos das imagens digitais subtraído do branco analítico R, G e B¹⁵². Na equação no item 7 R, G e B resultam da diferença entre os valores médios de R, G e B obtidos das imagens digitais subtraído do branco analítico R, G e B¹⁵⁶.

A Figura 9, mostra dos resultados da curva analítica para ferro total para os canais R, G e B. É possível perceber que o canal G é mais sensível, logo é a cor que é mais absorvida após a incidência da luz branca, seguidos pelos canais R e B.

Na reação do complexo Fe-ferrozina forma um colorido na cor magenta, e ela é formada pela combinação das cores azul e vermelho, que são as cores de menor absorbância e mais refletida após a incidência da luz branca, resumindo, após a incidência da luz branca no colorido magenta o que estamos vendo é reflexão da combinação das cores azul e vermelho e a cor verde é absorvida. A cor magenta é uma cor secundária do sistema CMY classificado como cor-pigmento ou subtrativo, uma cor complementar da cor verde e seu comprimento de onda se encontra entre 500 a 565nm¹⁴⁴.

Figura 9: Curva analítica de R, G, B para ferro total.

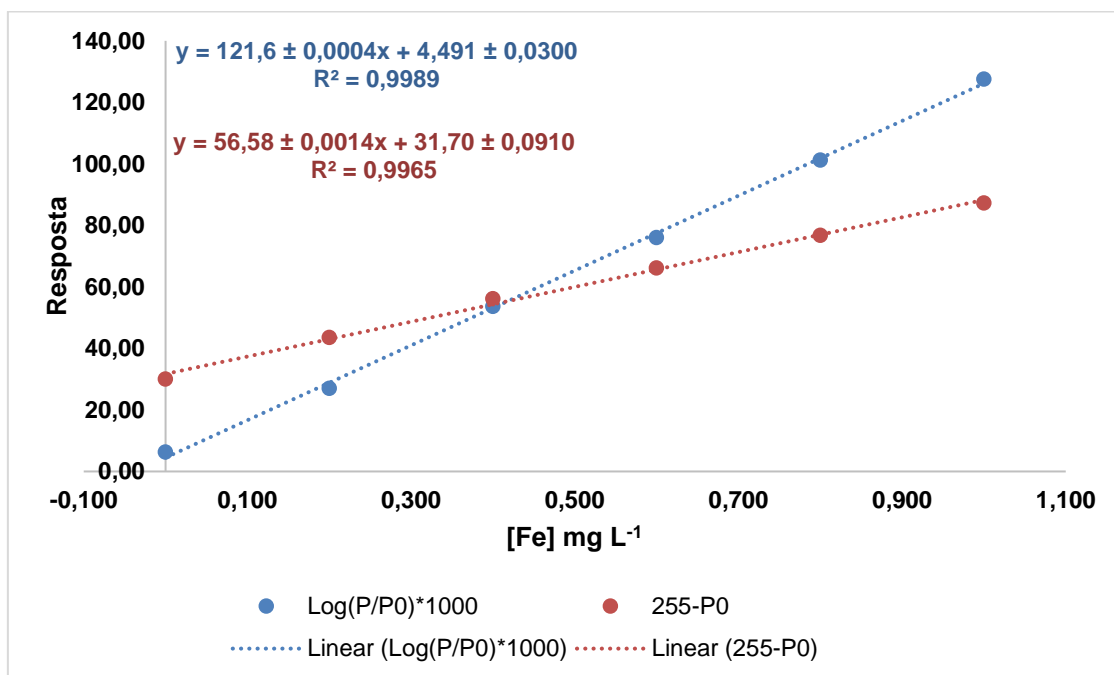


Fonte: Próprio autor.

As Figura 10 e Figura 11 mostram as curvas analíticas para ferro total usando vários métodos matemáticos de tratamentos dos resultados de intensidades de R, G, B. A sensibilidade pôde ser determinada usando o coeficiente angular da reta referente a cada curva analítica⁹⁴.

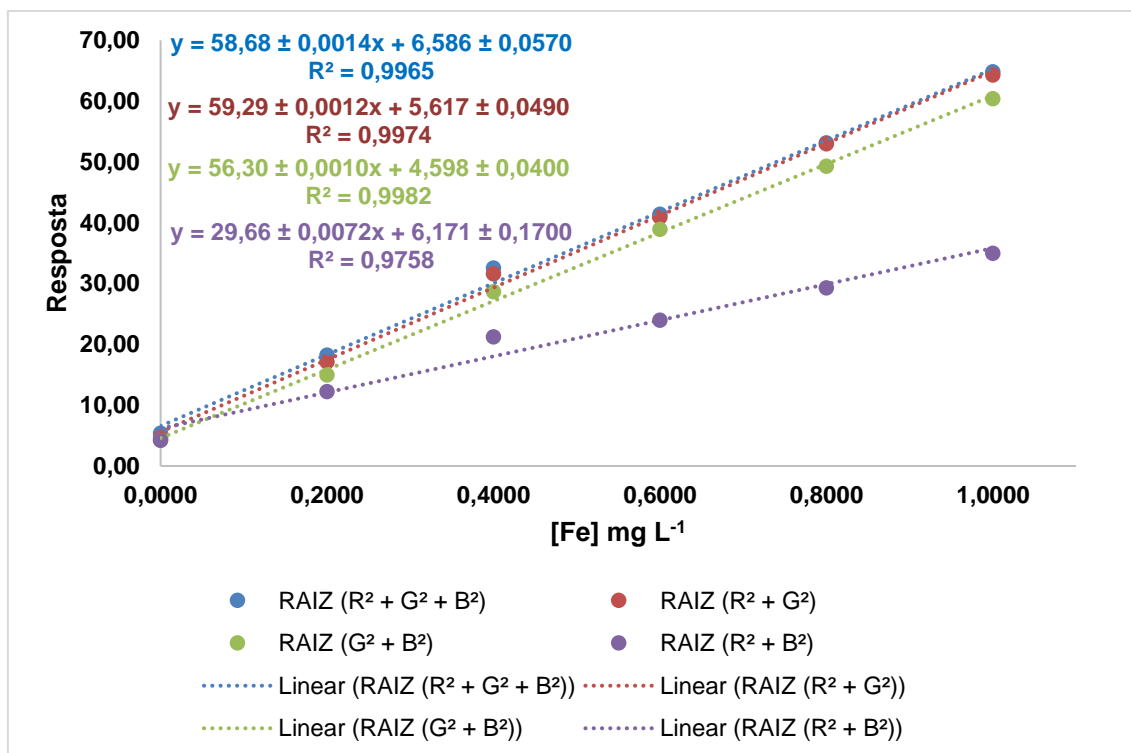
A Tabela 21 mostram as sensibilidades das curvas analíticas. É possível perceber que as equações do item 3 e 4 apresentam maiores sensibilidades e estão sobrepostas apresentando sensibilidades próximas. A partir dos estudos a equação do item 3 foi utilizado para tratar os dados obtidos de intensidade de valores dos canais R, G e B.

Figura 10: Curva analítica para ferro total para equações no item 1 e 2.



Fonte: Próprio autor.

Figura 11: Curva analítica para ferro total para equações no item 3 a 6.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 21: Sensibilidade das equações.

Item	Equação	Sensibilidade
------	---------	---------------

1	Resposta = $-\text{Log}(P/P_0)$	$0,1220 \pm 0,0004$
2	Resposta = $255 - P_0$	$56,58 \pm 0,0014$
3	Resposta = $\text{Raiz}(R^2 + G^2 + B^2)$	$58,70 \pm 0,0014$
4	Resposta = $\text{Raiz}(R^2 + G^2)$	$59,29 \pm 0,0012$
5	Resposta = $\text{Raiz}(R^2 + B^2)$	$26,66 \pm 0,0072$
6	Resposta = $\text{Raiz}(G^2 + B^2)$	$56,30 \pm 0,0010$

Fonte: Próprio autor.

8.2 – Parâmetros analíticos

A validação de um método requer a determinação dos seguintes parâmetros: calibração, linearidade, sensibilidade, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) precisão e a exatidão mediante uso de material de referência ou outras estratégias⁹⁴.

8.3 – Desenvolvimento de um protótipo portátil para determinação de Ferro (Fe) Total

8.3.1 – Otimização ferro total

A Tabela 22, mostra a matriz do planejamento fatorial completo de dois níveis utilizado no trabalho. Neste trabalho foi avaliado um número de variáveis igual a três ($k = 3$). Os experimentos foram feitos aleatoriamente e em triplicata. As variáveis estudadas foram: concentração de ácido ascórbico (mg L^{-1}), concentração de ferrozina (mg L^{-1}) e pH. O número de experimentos é de $n = 2^3 = 8$ experimentos mais o ponto central.

Tabela 22: Matriz do planejamento fatorial completo de dois níveis com valores codificados. $k = 3$. $n = 2^3 = 8$.

Exp.	Ácido Ascórbico	Ferrozina	pH	Resposta
1	+1	+1	+1	R1
2	+1	+1	-1	R2
3	+1	-1	+1	R3
4	+1	-1	-1	R4
5	-1	+1	+1	R5
6	-1	+1	-1	R6
7	-1	-1	+1	R7
8	-1	-1	-1	R8

PC	0	0	0	R9
PC	0	0	0	R10
PC	0	0	0	R11

Fonte: FERREIRA, S. L. C., *Introdução às técnicas de planejamento de experimentos*, 1ª Edição, Vento Leste, 2015⁹².

O domínio experimental estudado para o planejamento experimental para a concentração de ácido ascórbico foi de 0,20 – 0,80 mg L⁻¹, concentração de ferrozina de 0,02 – 0,08 mg L⁻¹ e pH de 4,00 – 5,50.

Para avaliar os resultados, pode-se utilizar o cálculo e interpretação dos resultados, gráfico de pareto e gráfico das médias marginais⁹². Neste trabalho foi utilizado interpretação dos resultados e gráfico de pareto.

A Tabela 23 as respostas obtidas no planejamento em termos de absorvância e resposta digital.

Tabela 23: Matriz do planejamento fatorial completo (N = 2³) com valores reais e codificados e as respostas analíticas.

Exp.	Ácido Ascórbico	Ferrozina	pH	Resposta Espectrofotometria UV-VIS	Resposta imagem digital
1	+1(0,80 mg L ⁻¹)	+1(0,08 mg L ⁻¹)	+1(5,50)	0,5353	66,95
2	+1(0,80 mg L ⁻¹)	+1(0,08 mg L ⁻¹)	-1(4,00)	0,4683	56,53
3	+1(0,80 mg L ⁻¹)	-1(0,02 mg L ⁻¹)	+1(5,50)	0,4980	72,53
4	+1(0,80 mg L ⁻¹)	-1(0,02 mg L ⁻¹)	-1(4,00)	0,1287	22,71
5	-1(0,20 mg L ⁻¹)	+1(0,08 mg L ⁻¹)	+1(5,50)	0,5200	60,86
6	-1(0,20 mg L ⁻¹)	+1(0,08 mg L ⁻¹)	-1(4,00)	0,4830	52,90
7	-1(0,20 mg L ⁻¹)	-1(0,02 mg L ⁻¹)	+1(5,50)	0,4977	61,26
8	-1(0,20 mg L ⁻¹)	-1(0,02 mg L ⁻¹)	-1(4,00)	0,1050	14,47
PC	0(0,50 mg L ⁻¹)	0(0,05 mg L ⁻¹)	0(4,75)	0,5320	64,98
PC	0(0,50 mg L ⁻¹)	0(0,05 mg L ⁻¹)	0(4,75)	0,5320	62,47
PC	0(0,50 mg L ⁻¹)	0(0,05 mg L ⁻¹)	0(4,75)	0,5317	63,23

Fonte: Próprio autor.

A partir da EQUAÇÃO 3 é possível obter o modelo linear (Tabela 24) para o planejamento experimental tanto para Espectrofotometria UV-VIS como para imagem digital. As equações abaixo mostram o modelo linear obtido para este trabalho. Onde, Z é a resposta experimental, b, c e d são os coeficientes dos termos lineares relativos às variáveis e, e, f, g e h são os coeficientes relativos a interações entre as variáveis.

Tabela 24: Modelo linear para planejamento experimental para determinação de Fe total.

Resposta	Equação
Espectrofotometria UV-VIS	$Z = 0,404 - 0,006b + 0,194c + 0,216d - 0,006e + 0,002f - 0,164g + 0,013h$
Imagem digital	$Z = 51,03 + 7,31b + 16,57c + 28,75d - 2,45e - 1,37f - 19,56g - 0,13h$

Fonte: Próprio autor.

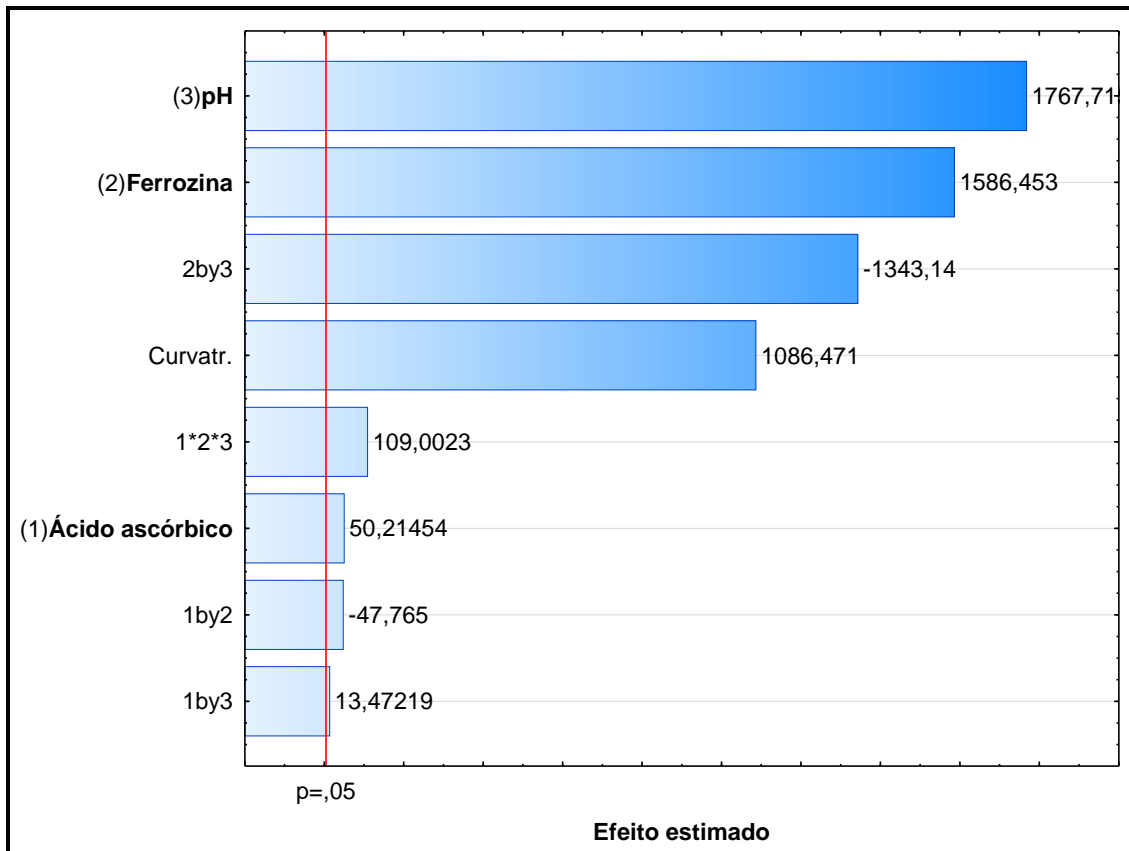
A partir das respostas de espectrofotometria UV-VIS e de imagem digital obtidas nos experimentos pode-se então gerar o gráfico de Pareto como mostrados nas Figura 12 e Figura 13. O gráfico de Pareto mostra de forma rápida e clara os efeitos que são estatisticamente importantes.

Tanto para os resultados de espectrofotometria UV-VIS como para imagem digital as variáveis estudadas foram significativas, porém as interações das variáveis para imagem digital nem todas foram significativas para o nível de confiança estabelecido, que foi de 95%.

O estudo de espectrofotometria UV-VIS e de imagem digital foi para fins de comparação dos resultados dos efeitos das variáveis e das interações, com intuito de estabelecer se o comportamento é semelhante.

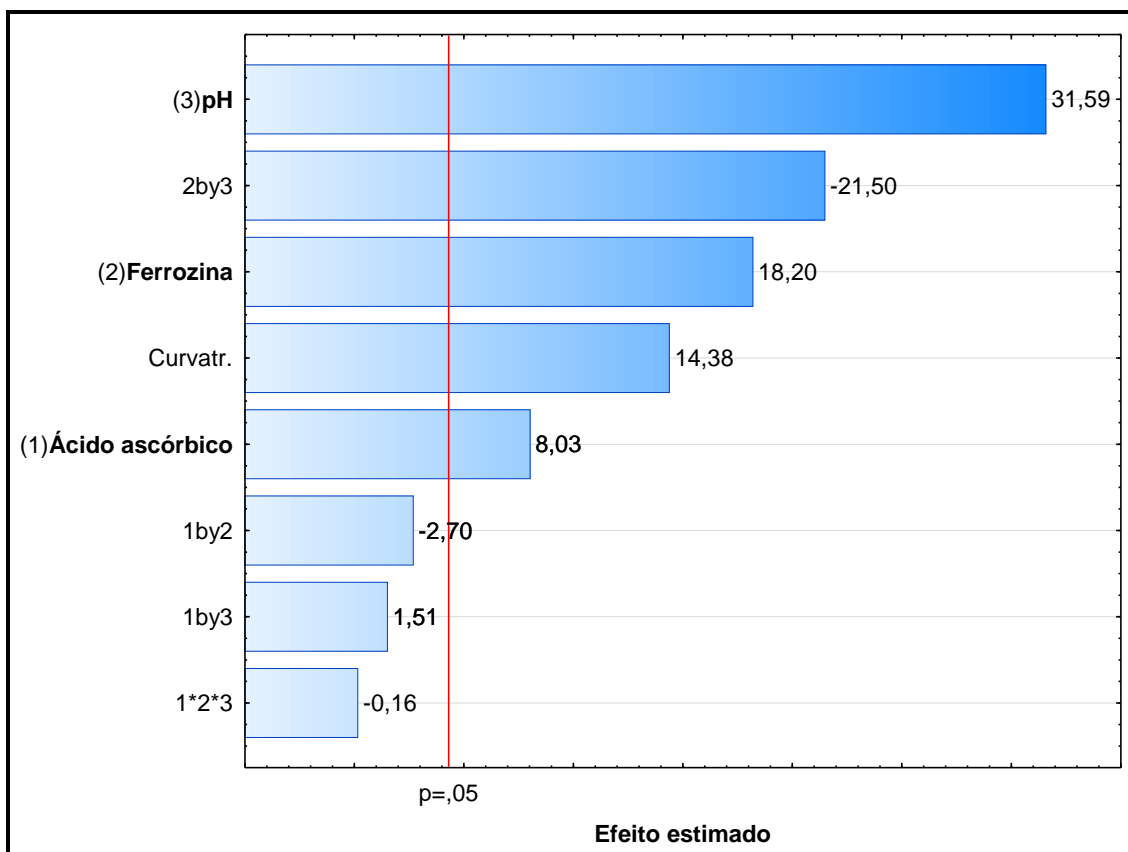
É possível perceber através dos gráficos de Pareto, tanto, para espectrofotometria UV-VIS, como, para imagem digital que seu comportamento semelhante, onde, todas as variáveis estudadas apresentaram significância positiva indicando que quanto maior valor, maior será a resposta analítica. A comparação com a técnica de espectrometria Uv-Vis serviu como forma de validação do método.

Figura 12: Gráfico de pareto gerado a partir dos resultados para espectrofotometria UV-VIS do planejamento fatorial de dois níveis para ferro total.



Fonte: Próprio autor.

Figura 13: Gráfico de Pareto gerado a partir dos resultados para imagem digital do planejamento fatorial de dois níveis para ferro total.



Fonte: Próprio autor.

Um planejamento Box Behnken foi realizado para otimizar o método encontrando as condições ideais para melhores resultados.

O domínio experimental estudado para o planejamento Box-Behnken foi, concentração de ácido ascórbico de 0,60 – 1,00 mg L⁻¹, a concentração de ferrozina de 0,06 – 0,10 mg L⁻¹ e pH de 4,75 – 5,75.

A Tabela 25, mostra a matriz de planejamento Box-Behnken com os valores reais, codificados e as respostas analíticas obtidas para cada experimento.

Tabela 25: Matriz de planejamento Box-Behnken para três fatores com valores reais e codificados e as respostas analíticas.

Exp.	Ácido Ascórbico	Ferrozina	pH	Resposta imagem digital
1	-1(0,60 mg L ⁻¹)	-1(0,06 mg L ⁻¹)	0(5,25)	46,71

2	+1(1,00 mg L ⁻¹)	-1(0,06 mg L ⁻¹)	0(5,25)	49,85
3	-1(0,60 mg L ⁻¹)	+1(0,10 mg L ⁻¹)	0(5,25)	46,78
4	+1(1,00 mg L ⁻¹)	+1(0,10 mg L ⁻¹)	0(5,25)	51,01
5	-1(0,60 mg L ⁻¹)	0(0,08 mg L ⁻¹)	-1(4,75)	45,60
6	+1(1,00 mg L ⁻¹)	0(0,08 mg L ⁻¹)	-1(4,75)	49,75
7	-1(0,60 mg L ⁻¹)	0(0,08 mg L ⁻¹)	+1(5,75)	49,67
8	+1(1,00 mg L ⁻¹)	0(0,08 mg L ⁻¹)	+1(5,75)	47,70
9	0(0,80 mg L ⁻¹)	-1(0,06 mg L ⁻¹)	-1(4,75)	46,17
10	0(0,80 mg L ⁻¹)	+1(0,10 mg L ⁻¹)	-1(4,75)	45,99
11	0(0,80 mg L ⁻¹)	-1(0,06 mg L ⁻¹)	+1(5,75)	46,82
12	0(0,80 mg L ⁻¹)	+1(0,10 mg L ⁻¹)	+1(5,75)	50,30
PC (13)	0(0,80 mg L ⁻¹)	0(0,08 mg L ⁻¹)	0(5,25)	50,07
PC (14)	0(0,80 mg L ⁻¹)	0(0,08 mg L ⁻¹)	0(5,25)	48,03
PC (15)	0(0,80 mg L ⁻¹)	0(0,08 mg L ⁻¹)	0(5,25)	51,33

Fonte: Próprio autor.

Os dados obtidos foram avaliados empregando o programa *Statistic 10.0* e os valores críticos encontrados evidenciaram uma condição de máximo, sendo 0,08 mg L⁻¹ para a concentração do ácido ascórbico, 0,100 mg L⁻¹ para concentração de ferrozina e 5,40 para pH.

A Tabela 26 mostra a correlação do modelo Box-Behnken com os diferentes fatores (variáveis) estudados, associados a resposta obtida em função da concentração de ferro total.

Tabela 26: Avaliação ANOVA para o planejamento Box-Behnken.

	SS	Df	MS	F	P
(1)Ácido ascórbico (mg L ⁻¹)(L)	11,39	1	11,39	4,09	0,18
Ácido ascórbico (mg L ⁻¹)(Q)	0,12	1	0,12	0,04	0,85
(2)Ferozina (mg L ⁻¹)(L)	2,57	1	2,57	0,92	0,44
Ferozina (mg L ⁻¹)(Q)	3,98	1	3,98	1,43	0,35
(3)pH(L)	6,09	1	6,09	2,19	0,28
pH(Q)	7,75	1	7,75	2,80	0,24
Falta de ajuste	18,01	6	3,00	1,08	0,55

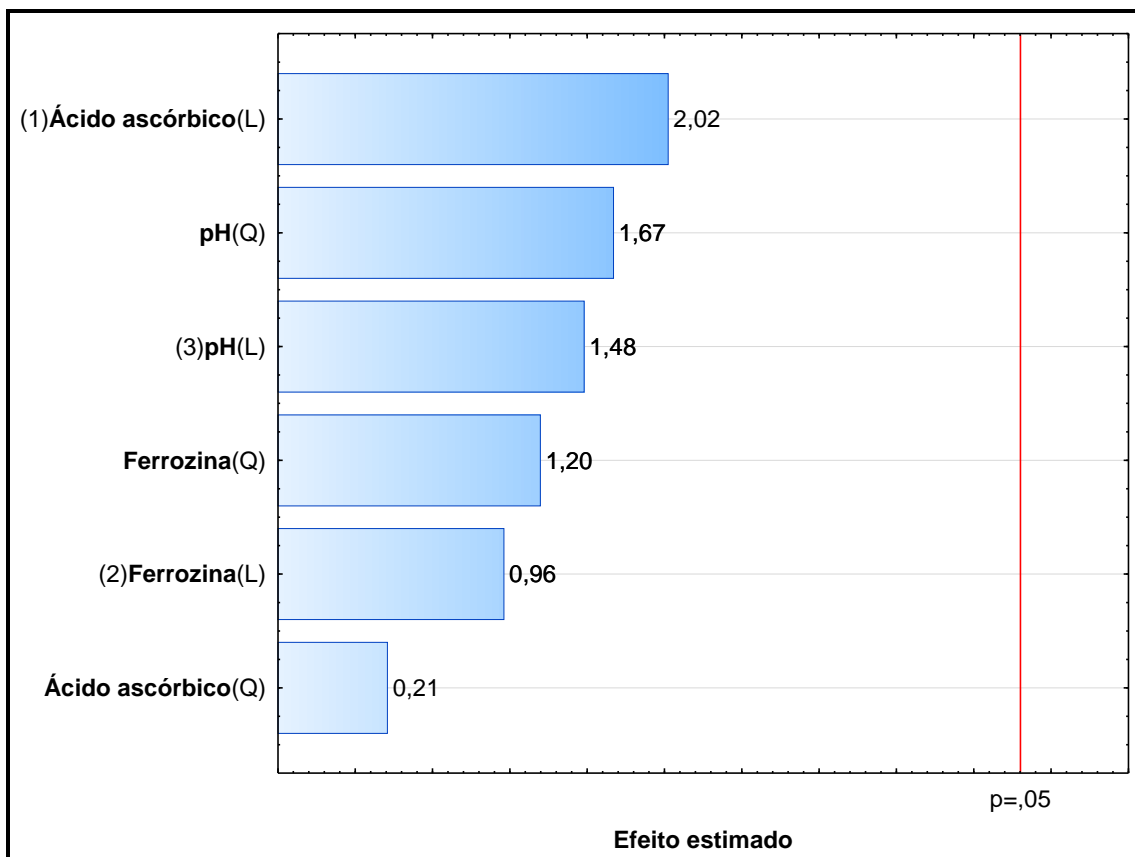
Erro puro	5,56	2	2,78
Total SS	54,56	14	

SS = soma dos quadrados, df = graus de liberdade, MS = média dos quadrados, F = valor observado da estatística de teste F e p = p-value do teste.

Fonte: Próprio autor.

O gráfico de Pareto exibido na Figura 14 evidencia que todos os três fatores e suas interações não foram significativos, considerando os domínios experimentais estabelecidos. Isto evidencia que as condições críticas definidas para o método são plenamente robustas.

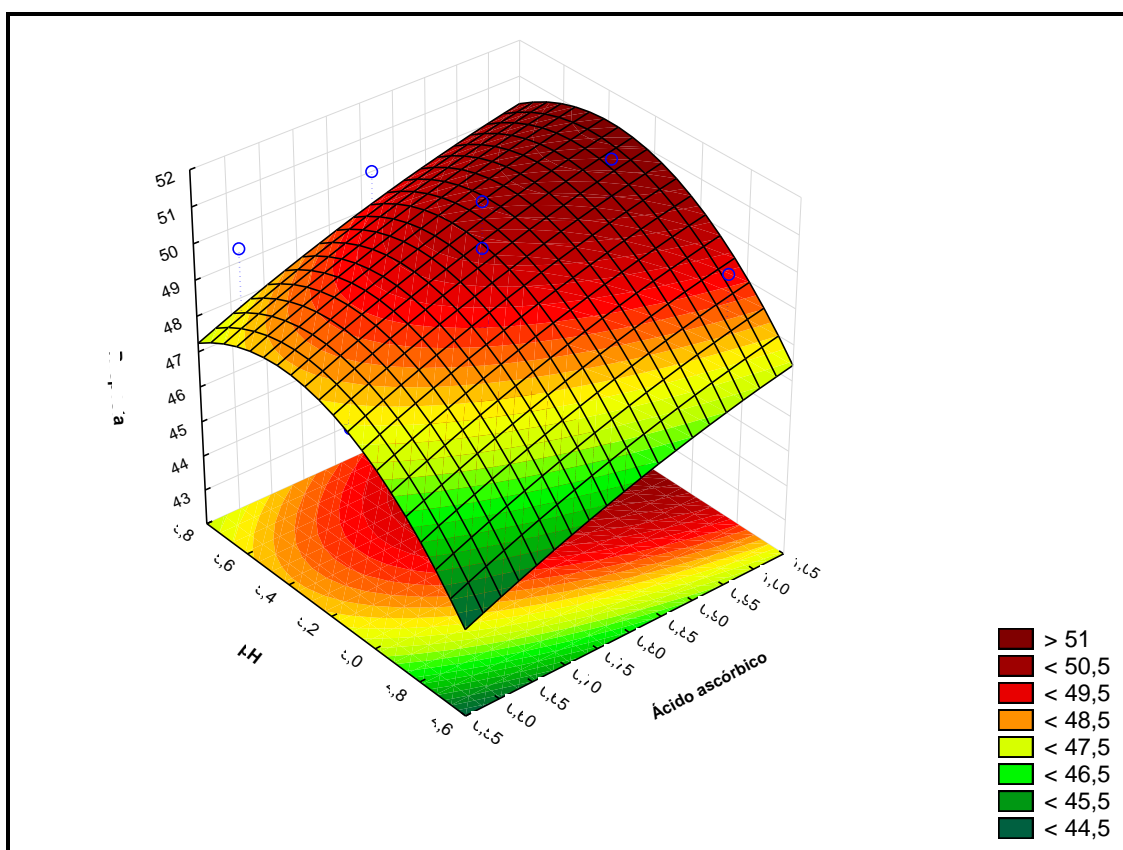
Figura 14: Gráfico de Pareto para planejamento Box-Behnken.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 15 demonstra que o desenho Box Behnken apresenta uma superfície de máxima resposta para as condições críticas como mostrado na Tabela 27.

Figura 15: Superfície de resposta para o planejamento Box-Behnken.



Fonte: Próprio autor.

A partir da análise dos resultados obtidos pelo Box-Behnken as condições estabelecidas para a concentração de ácido ascórbico foi de 0,800 mg L⁻¹, para a concentração de ferrozina foi de 0,100 mg L⁻¹ e o pH é de 5,40 (Tabela 27) para a os reagentes na determinação de ferro total em amostras de água superficial e subterrânea.

Tabela 27: Valores estabelecidos para o planejamento Box-Behnken.

Descrição	Valor	Valor	Valor
	Mínimo	Máximo	Estabelecido
Ácido Ascórbico (mg mL ⁻¹)	0,600	1,00	0,800
Ferrozina (mg mL ⁻¹)	0,060	0,100	0,100
pH	4,75	5,75	5,40

Fonte: Próprio autor.

8.3.2 – Interferentes

Os efeitos de 8 diferentes espécies químicas foram investigados na determinação de sulfito empregando o método proposto. Dentre as espécies investigadas, tem-se os seguintes cátions: cálcio, magnésio, potássio, fosforo, zinco, cobre, platina e sódio.

Para este estudo, foram avaliados os sinais obtidos adicionando estes elementos químicos nas amostras em diferentes concentrações. Além disso, um limite de tolerância foi considerado para avaliar a significância do efeito causado pela presença das espécies como a máxima concentração das espécies que não causa erro do sinal de absorvância maior que 10%. Os limites máximos toleráveis estão mostrados na Tabela 28.

Tabela 28: Concentração máxima tolerável de substâncias coexistentes para de ferro total.

Elemento	Concentração
Na	0,2 (mg mL ⁻¹)
Zn	Até 0,1 (mg mL ⁻¹)
Mg	Até 0,1 (mg mL ⁻¹)
Cu	Até 0,005 (mg mL ⁻¹)
Pt	Até 0,002 (mg mL ⁻¹)
Ca	Até 0,005 (mg mL ⁻¹)
P	Até 0,6 (mg mL ⁻¹)
K	Até 0,2 (mg mL ⁻¹)

Fonte: Próprio autor.

8.3.3 – Estratégias de calibração

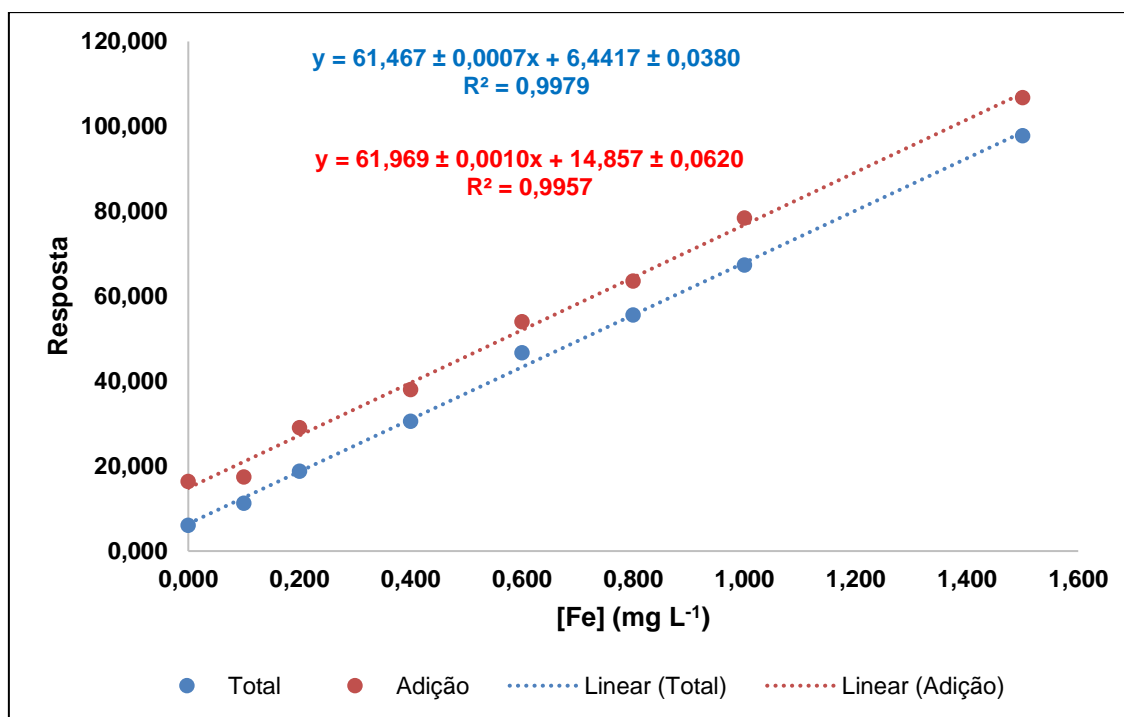
8.3.3.1 – Calibração

Para avaliar a técnica de calibração, foram obtidas curvas analíticas empregando a técnica com padrões aquosos (curva analítica) e a técnica de adição de analito⁹⁴.

A Figura 16 refere-se às curvas analíticas e de adição de analito para ferro total para imagem digital. As mesmas apresentaram boa linearidade e

correlação linear de $0,9979$ para curva analítica e de $0,9957$ para adição de analito. É possível notar que as duas curvas são lineares e apresentam similaridade não apresentando desvios, cruzamentos entre elas.

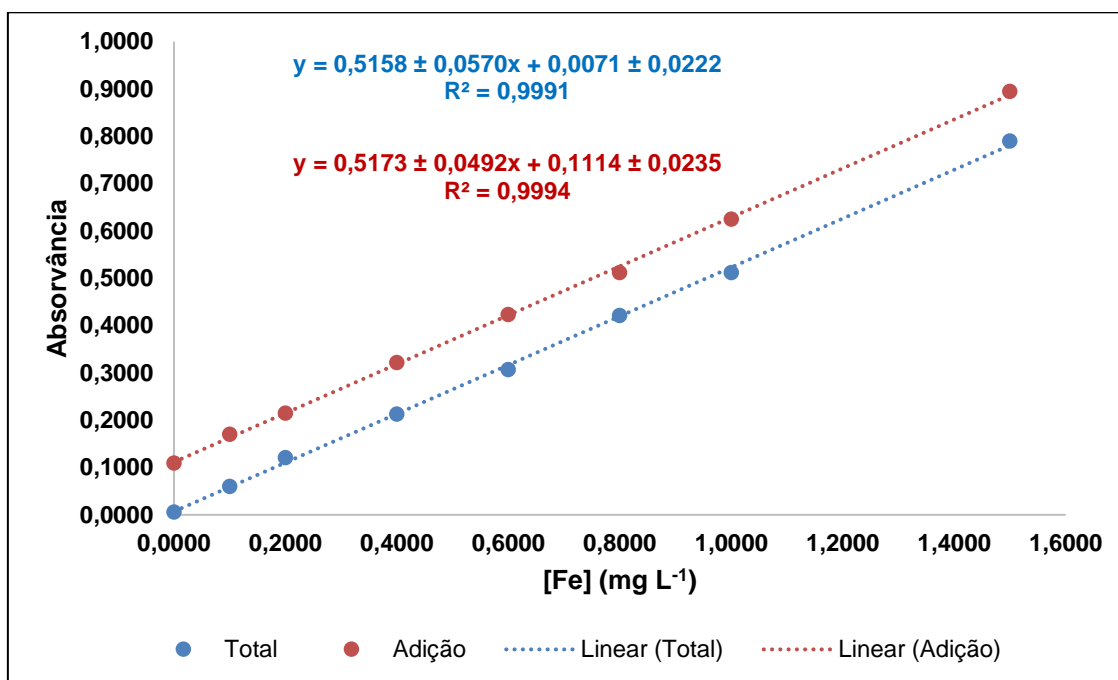
Figura 16: Curvas analítica e com adição de padrão para imagem digital.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 17 refere-se às curvas analíticas e de adição de analito para ferro total para fotometria. As mesmas apresentaram boa linearidade e correlação linear de $0,9991$ para curva analítica e de $0,9994$ para adição de analito. É possível notar que as duas curvas são lineares e apresentam similaridade não apresentando desvios e cruzamentos entre elas.

Figura 17: Curvas analítica e com adição de padrão para espectrofotometria.



Fonte: Próprio autor.

8.4.3.2 – Seletividade

Após análise das Figura 16 e Figura 17 das curvas de calibração analíticas obtidas se observou que houve uma correlação fortíssima para as curvas analíticas.

Aplicando a equação abaixo (Equação 17) podemos fazer a comparação das inclinações das curvas de calibração e determinar se ocorre ou não efeito de matriz. As inclinações das curvas de calibração externa para imagem digital e fotometria são $61,467 \pm 0,0007$ e $0,5158 \pm 0,0570$, respectivamente. Já para as curvas de adição de analito são $61,969 \pm 0,0010$ e $0,5173 \pm 0,0492$ respectivamente.

(EQUAÇÃO 17)

$$Z = \frac{\text{Adição de analito}}{\text{calibração externa}}$$

$x = \frac{61,969}{61,467} = 1,0082$; há concordância entre as inclinações para imagem digital.

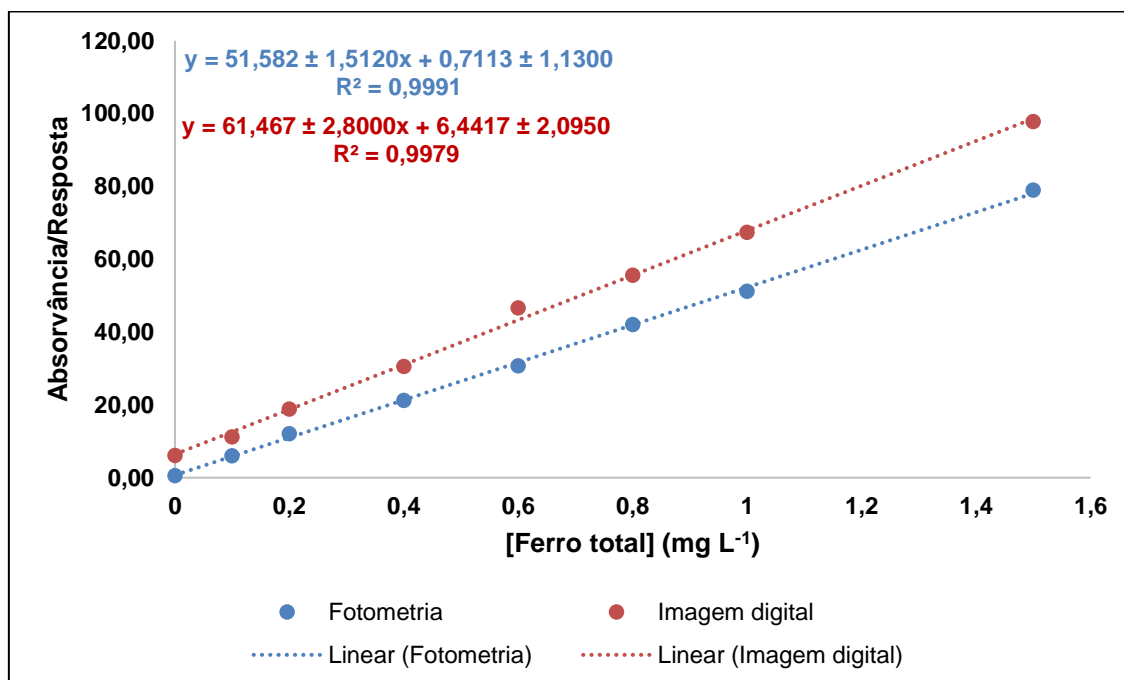
$y = \frac{0,51730}{0,51580} = 1,0030$; há concordância entre as inclinações para espectrofotometria Uv-Vis.

De acordo com os resultados não houve efeito de matriz para as curvas obtidas para imagem digital como para espectrofotometria Uv-Vis usando ao nível de confiança de 95%.

8.3.3.3 – Linearidade

Neste trabalho, a curva de calibração analítica foi obtida usando padrões aquosos. Devido às limitações do espectrofotômetro a curva se apresentou linear até a concentração de ferro total de 0 – 1,5 mg L⁻¹. A Figura 18 mostra a curva analítica utilizada para fazer a determinação de ferro total usando imagem digital e espectrofotometria Uv-Vis.

Figura 18: Curva analítica para imagem digital e espectrofotometria.



* para espectrofotometria o sinal de absorvância foi multiplicado por 100.

Fonte: Próprio autor.

8.3.3.4 – Sensibilidade

A sensibilidade é a capacidade do método em discriminar variações na concentração do analito com determinado nível de confiança. Na prática a sensibilidade é o coeficiente angular da curva de calibração analítica⁹⁴. A equação para o cálculo da sensibilidade é mostrada na Equação 18.

(EQUAÇÃO 18)

$$S = \frac{dy}{dx}$$

Neste trabalho, a sensibilidade foi de $61,467 \pm 2,8000$ e $51,582 \pm 1,5120$ para imagem digital e espectrofotometria. A curva analítica de calibração foi obtida utilizando concentrações que variaram de 0 – 1,5 mg L⁻¹. Uma curva analítica de absorvância *versus* [Ferro total] (mg L⁻¹) foi obtida para espectrofotometria Uv-Vis e de resposta *versus* [Ferro total] (mg L⁻¹) para imagem digital. A equação obtida para curva analítica é dada como, Abs. = $((51,582 \pm 1,5120 \text{ [Ferro total]})/100) + ((0,7113 \pm 1,1300)/100)$ e Resposta = $61,467 \pm 2,8000 \text{ [Ferro total]} + 6,4417 \pm 2,0950$ para espectrofotometria e para imagem digital respectivamente.

8.3.3.5 – Limite de detecção

O limite de detecção (LD) é a menor concentração em que o analito pode ser detectado, mas não necessariamente quantificada. O LD avalia mudanças ocorridas durante o desenvolvimento do método, ou para comparação de instrumentos. O LD pode ser determinado mediante o sinal/ruído, o desvio padrão da resposta e do coeficiente angular e por processos estatísticos. Para o cálculo do LD foi utilizada a seguinte expressão da Equação 19⁹⁴:

(EQUAÇÃO 19)

$$LD = (3 \times s)/S$$

Em que: s = desvio padrão da medida de dez brancos analíticos; S = o coeficiente angular da curva analítica usando padrões aquosos. A Tabela 29 mostra dos resultados de LD.

8.3.3.6 – Limite de quantificação

O limite de quantificação (LQ) assim como o LD também pode ser determinado pelo sinal/ruído, do desvio-padrão e por processos estatísticos. Ele é definido como a menor concentração do analito, que pode ser quantificada na amostra, com determinada certeza estatística. Para o cálculo do (LQ) tem-se a partir da Equação 20⁹⁴:

(EQUAÇÃO 20)

$$LQ = (10 \times s)/S$$

Em que: s = desvio-padrão da medida de dez brancos analíticos; S = o coeficiente angular da curva de calibração. A Tabela 29 mostra os resultados de LQ.

Tabela 29: Resultados para estudo para LD e LQ.

Repetições	RAIZ(R ² +G ² +B ²)	Espectrofotometria
1	2,554	0,011
2	2,311	0,011
3	2,327	0,01
4	2,71	0,011
5	2,386	0,011
6	2,579	0,011
7	2,509	0,011
8	2,469	0,011
9	2,541	0,011
10	2,199	0,01
s	0,1523	0,0004
LD	0,0074	0,0104
LQ	0,0248	0,0347

Fonte: Próprio autor.

8.3.3.7 – Precisão

A precisão avalia se as várias medidas efetuadas na mesma amostra são concordantes e/ou próximas de resultados obtidos de ensaios independentes⁹⁴.

A repetitividade dos resultados avalia a concordância entre resultados independentes obtidos pelo mesmo método e sob as mesmas condições de medição e a reprodutibilidade dos mesmos avalia a concordância entre resultados independentes obtidos sob diferentes condições de medidas. Ela pode ser expressa como o desvio-padrão, variância, coeficiente de variação (CV) e/ou desvio padrão relativo (RSD %). Para cálculo da precisão em termos de RSD, tem-se a seguinte expressão⁹⁴:

(EQUAÇÃO 21)

$$RSD\% = (s/M) \times 100$$

Em que: s = desvio padrão das medidas das recuperações e M = média das recuperações medidas. A Tabela 30 mostra os resultados de 10 determinações para avaliar a precisão.

Tabela 30: Resultados para estudo da precisão.

Repetições	RAIZ(R ² +G ² +B ²)	Espectrofotometria
1	0,2300	0,1975
2	0,2203	0,1956
3	0,2328	0,1975
4	0,2265	0,1956
5	0,2244	0,1975
6	0,2369	0,1975
7	0,2341	0,1975
8	0,2315	0,1975
9	0,2356	0,1956
10	0,2307	0,1956
Média	0,2303	0,1967
s	0,0052	0,0010
RSD%	2,252	0,5088

Fonte: Próprio autor.

8.3.3.8 – Aplicação

O método proposto foi aplicado com sucesso para determinar ferro total nas amostras de água superficial e subterrânea coletadas na cidade de Xique-Xique na Bahia. Todas as amostras foram analisadas em triplicatas e os resultados são mostrados na Tabela 31.

De acordo com os resultados, todas as amostras se encontram fora dos padrões estabelecidos pelo CONAMA e MINISTÉRIO DA SAÚDE^{65, 66, 67, 63} para consumo humano. As concentrações limites de ferro total de acordo com o CONAMA e MINISTÉRIO DA SAÚDE é de 2450 µg L⁻¹ para água subterrânea e de 0,3 mg L⁻¹ para água superficial e as concentrações das amostras variaram entre 3,248 a 17,66 mg L⁻¹ para água subterrânea e 0,5008 a 17,66 mg mL⁻¹. De

acordo com resultados obtidos o método matemático $RAIZ(R^2+G^2+B^2)$ foi estatisticamente satisfatória.

Tabela 31: Resultados.

mg L⁻¹			
Pontos	RAIZ(R²+G²+B²)	Espectrofotometria	Tipo
PA1	0,50 ± 0,14	0,48 ± 0,04	Superficial
PA2	0,99 ± 0,08	0,89 ± 0,04	Superficial
PA3	0,88 ± 0,14	0,82 ± 0,04	Superficial
PA4	4,6 ± 0,03	4,5 ± 0,04	Superficial
PA5	3,1 ± 0,06	3,3 ± 0,06	Superficial
PA6	3,2 ± 0,14	2,9 ± 0,07	Subterrâneo
PA7	0,96 ± 0,09	0,86 ± 0,05	Superficial
PA8	1,3 ± 0,12	1,3 ± 0,04	Superficial
PA9	10 ± 0,22	9,9 ± 0,04	Superficial
PA10	1,3 ± 0,25	1,1 ± 0,04	Superficial
PA11	5,9 ± 0,60	4,7 ± 0,06	Subterrâneo
PA12	18 ± 0,59	17 ± 0,04	Subterrâneo
PA13	12 ± 0,39	11 ± 0,02	Subterrâneo
PA14	4,3 ± 0,26	3,8 ± 0,02	Superficial
PA15	1,3 ± 0,20	1,4 ± 0,04	Superficial

Fonte: Próprio autor.

8.3.3.9 – Exatidão

A exatidão é definida como a concordância entre o valor real do analito na amostra e o estimado pelo processo analítico. Pode-se avaliar a exatidão de um método proposto das seguintes formas: análise de material de referência certificado (MRC), na comparação do método proposto com um método de referência, realização de testes de adição e recuperação de analito na matriz e estudos colaborativos⁹⁴.

Neste trabalho a exatidão foi avaliada comparando-se os valores obtidos da análise das amostras com outro método e com testes de adição e recuperação do analito na matriz.

O teste de adição e recuperação de analito é uma das estratégias mais utilizadas para avaliar a exatidão de métodos analíticos ⁹⁴.

Na recuperação temos que adicionar diferentes concentrações do analito em estudo na amostra com posterior quantificação deste analito na amostra que foi adicionada. Para o cálculo da recuperação através da expressão da Equação 22:

(EQUAÇÃO 22)

$$Rec \% = \left[\frac{Valor\ obtido - Valor\ real}{Valor\ real} \right] \times 100$$

A Tabela 32 mostra os resultados das recuperações obtidas após a adição de ferro total nas concentrações de 0,200, 0,250, 0,375, 0,500, 0,750 e 1,000 mg L⁻¹ nas amostras. As recuperações variaram entre 96,68 – 107,6%.

Tabela 32: Resultados do teste de adição e recuperação.

mg L ⁻¹	Recuperação %	
	RAIZ (R ² + G ² + B ²)	Espectrofotometria
0,200	105,7	100,7
0,250	104,7	100,7
0,375	107,6	98,16
0,500	100,9	98,37
0,750	96,68	97,97
1,000	105,8	98,00

Fonte: Próprio autor.

8.4 – Especificação de Fe Inorgânico em amostras de Água

8.4.1 – Otimização Fe²⁺

Um planejamento fatorial completo de dois níveis utilizado no trabalho. Neste trabalho foi avaliado um número de variáveis igual a dois (k = 2). Os experimentos foram feitos aleatoriamente e em triplicata. As variáveis estudadas foram: concentração de ferrozina (mg L⁻¹) e pH. Utilizando a expressão

mencionada anteriormente, pode-se calcular o número de experimentos como:
 $n = 2^2 = 4$ experimentos.

O domínio experimental estudado para a concentração de ferrozina foi de 0,02 – 0,08 mg L⁻¹ e pH de 4,00 – 5,50.

Para avaliar os resultados, pode-se utilizar o cálculo e interpretação dos resultados, gráfico de pareto e gráfico das médias marginais⁹². Neste trabalho foi utilizada interpretação dos resultados e gráfico de pareto.

A Tabela 33 mostra a resposta obtida no experimento para espectrofotometria Uv-Vis em forma de absorvância e para imagem digital em forma de resposta.

Tabela 33: Matriz do planejamento fatorial completo (N = 2²) com valores reais e codificados e as respostas analíticas.

Exp.	Concentração	pH	Espectrofotometria	Resposta
	ferrozina		Uv-Vis	Imagem digital
1	+1(0,08 mg L ⁻¹)	+1(5,50)	0,5000	64,66
2	+1(0,08 mg L ⁻¹)	-1(4,00)	0,4943	57,68
3	-1(0,02 mg L ⁻¹)	+1(5,50)	0,4970	54,83
4	-1(0,02 mg L ⁻¹)	-1(4,00)	0,4960	57,29
PC	0(0,05 mg L ⁻¹)	0(4,75)	0,5140	63,58
PC	0(0,05 mg L ⁻¹)	0(4,75)	0,5137	62,70
PC	0(0,05 mg L ⁻¹)	0(4,75)	0,5140	62,88

Fonte: Próprio autor.

A partir da Equação 3 é possível obter o modelo linear (Tabela 34) para o planejamento experimental tanto para Espectrofotometria UV-VIS como para imagem digital. As equações abaixo mostram o modelo linear obtido para este trabalho. Onde, Z é a resposta experimental, *b* e *c* são os coeficientes dos termos lineares relativos às variáveis e, *d* é o coeficiente relativo à interação entre as variáveis.

Tabela 34: Modelo linear para planejamento experimental para determinação de Fe²⁺.

Resposta	Equação
----------	---------

**Espectrofotometria
UV-VIS**

$$Z = 0,497 + 0,001b + 0,002c + 0,002d$$

Imagem digital

$$Z = 58,61 + 5,11b + 2,26c + 4,72d$$

Fonte: Próprio autor.

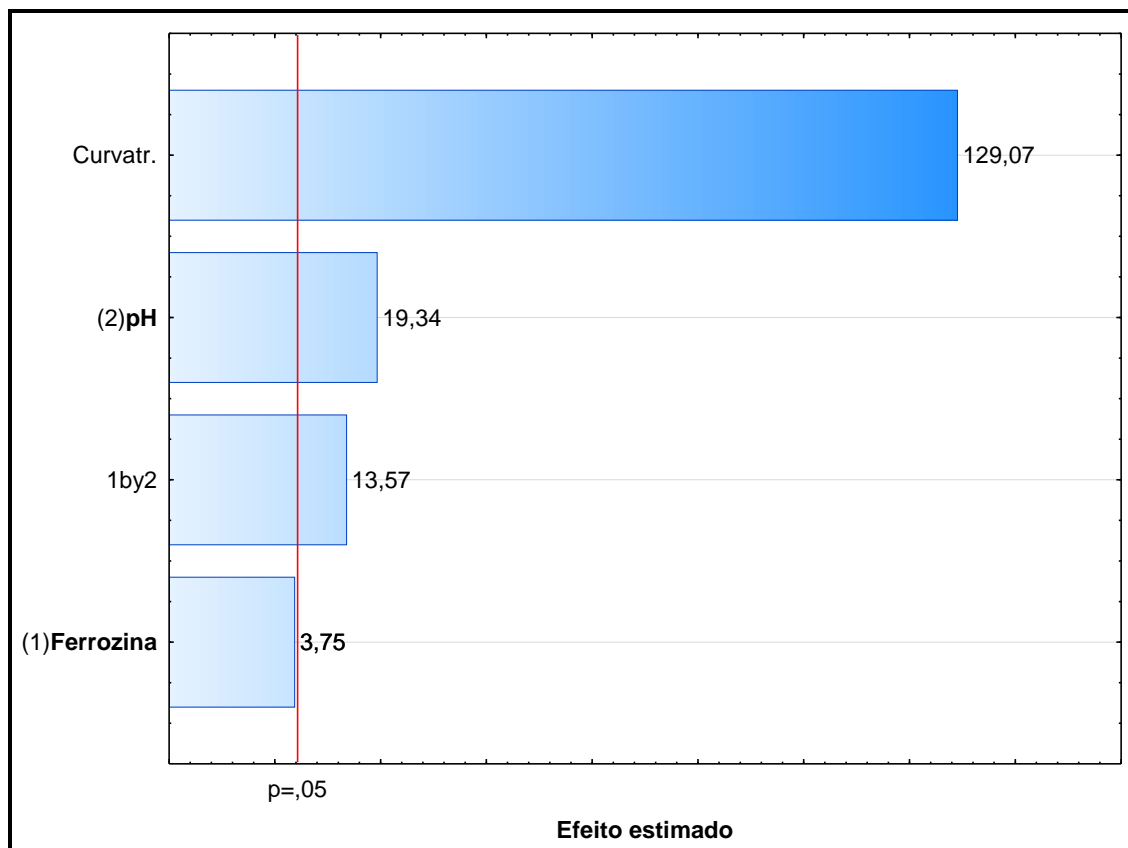
A partir das respostas de Uv-Vis e de imagem digital obtidas dos experimentos pode-se então gerar o gráfico de Pareto como mostrados nas Figura 19 e Figura 20.

Para os resultados de Uv-Vis apenas a variável pH e as interações das variáveis foram significativas, porém, a variável concentração de ferrozina ficou levemente abaixo do nível de confiança estabelecido, que foi de 95%.

Já, para os resultados de imagem digital todas as variáveis estudadas juntamente com suas interações foram significativas para o nível de confiança estabelecido.

Afim de comparação dos resultados dos efeitos das variáveis e das interações fizemos o estudo no Uv-Vis juntamente com o de imagem digital com intuito de estabelecer se o comportamento entre os dois métodos. É possível perceber através dos gráficos de paretos, tanto, para espectrofotometria Uv-Vis, como, para imagem digital, seu comportamento é próximo, enquanto, o efeito para ferrozina para Uv-Vis ficou levemente abaixo para o nível de confiança estabelecido, porém, todos efeitos e interações foram positivos indicando que quanto maior a concentração da ferrozina e pH maior será a resposta analítica.

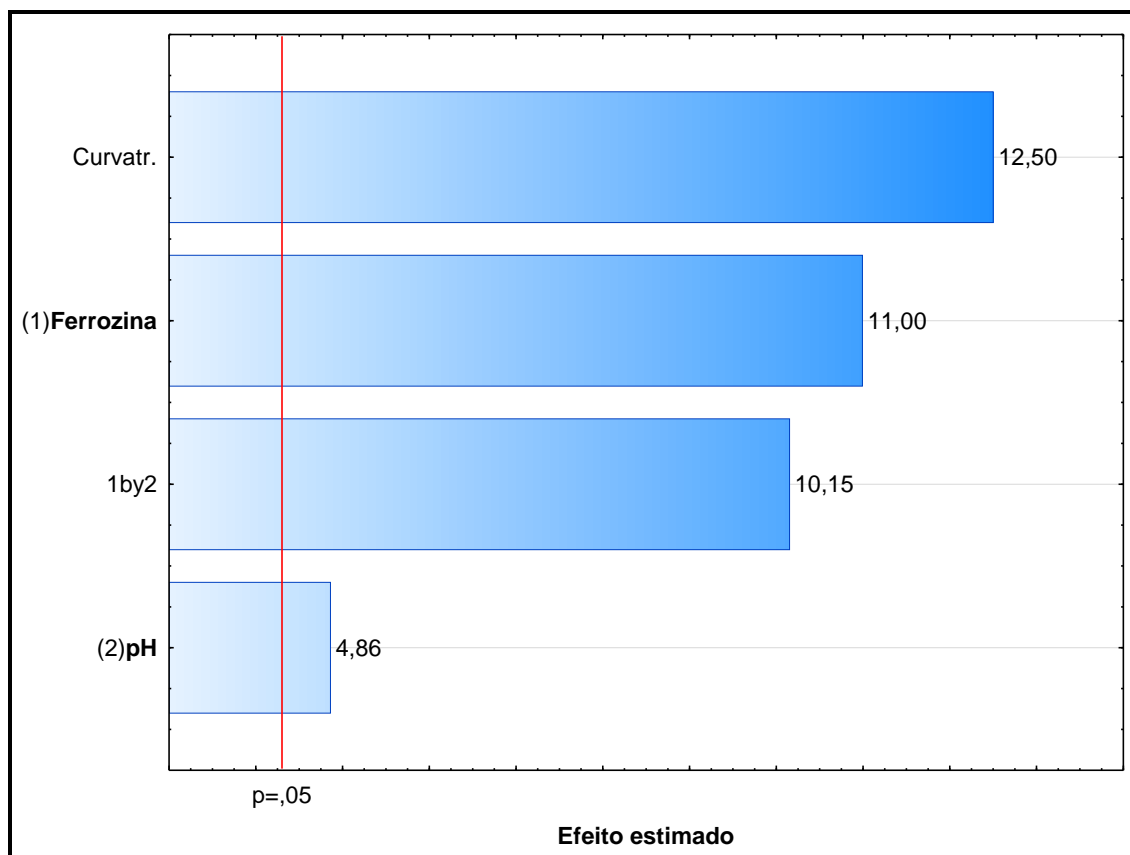
Figura 19: Gráfico de pareto gerado a partir dos resultados para espectrofotometria UV-VIS do planejamento fatorial de dois níveis para Fe^{2+} .



Fonte: Próprio autor.

A matriz de Doehlert (Figura 21), foi realizada para determinar os valores críticos do método, ou seja, as condições experimentais de pH e concentração de ferrozina.

Figura 20: Gráfico de pareto gerado a partir dos resultados para imagem digital do planejamento fatorial de dois níveis para Fe²⁺.



Fonte: Próprio autor.

O domínio experimental estudado para a concentração de ferrozina foi de 0,06 – 0,10 mg L⁻¹ e pH de 4,75 – 5,75.

A Tabela 35, mostra a matriz de planejamento doehlert com os valores reais, codificados e as respostas analíticas obtidas para cada experimento.

Tabela 35: Matriz de planejamento doehlert para dois fatores com valores reais, codificados e as respostas analíticas.

Exp.	Concentração de ferrozina	pH	Resposta imagem digital
1	+1(0,10 mg L ⁻¹)	0(5,25)	50,097
2	+0,5(0,09 mg L ⁻¹)	-0,866(4,75)	49,928
3	+0,5(0,09 mg L ⁻¹)	+0,866(5,75)	49,288
4	0(0,08 mg L ⁻¹)	0(5,25)	52,147
5	0(0,08 mg L ⁻¹)	0(5,25)	53,993
6	0(0,08 mg L ⁻¹)	0(5,25)	51,443

7	-0,5(0,07 mg L ⁻¹)	-0,866(4,75)	50,451
8	-1(0,06 mg L ⁻¹)	0(5,25)	48,125
9	-0,5(0,07 mg L ⁻¹)	+0,866(5,75)	50,402

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 36 mostra a correlação do modelo doehlert com os diferentes fatores (variáveis) estudados associados a resposta obtida em função da concentração de Fe²⁺.

Tabela 36: Avaliação ANOVA para o planejamento doehlert.

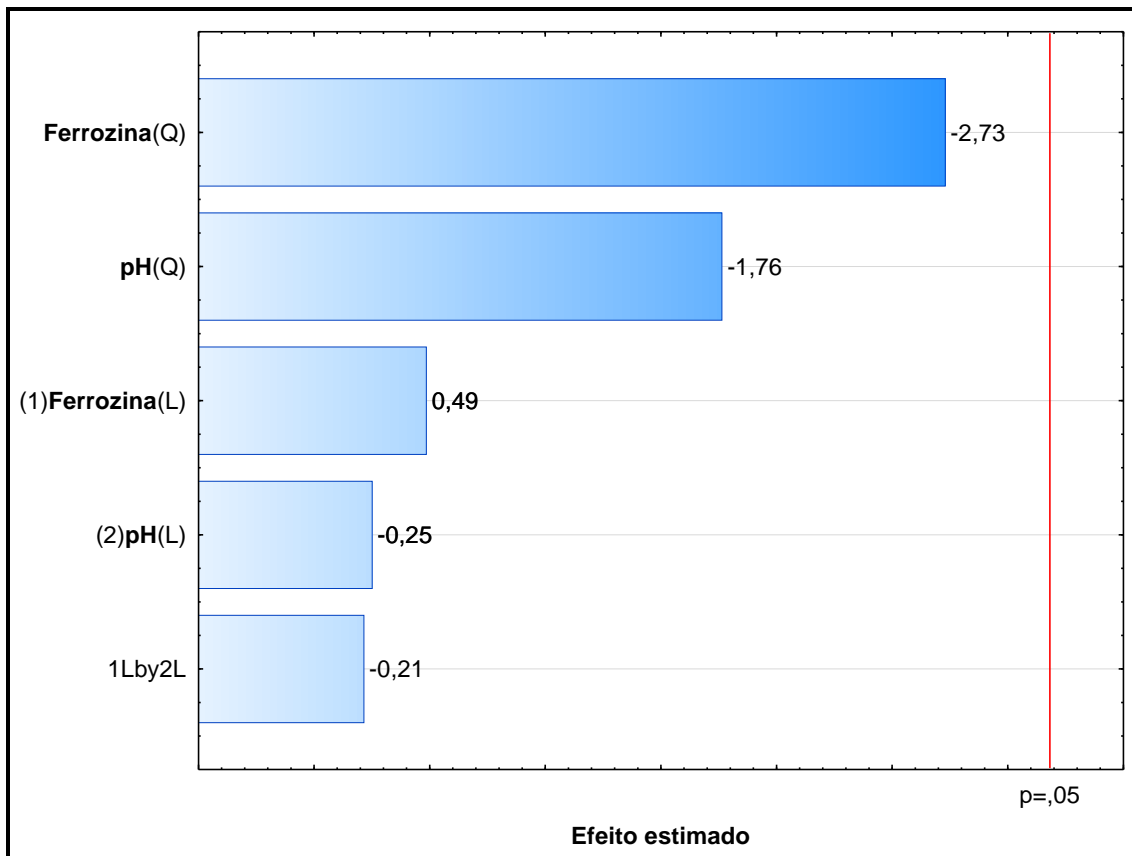
Fatores	SS	df	MS	F	p
(1)Concentração Ferrozina (mg L ⁻¹)(L)	0,44	1	0,44	0,26	0,66
Concentração Ferrozina (mg L ⁻¹)(Q)	14,00	1	14,01	8,08	0,10
(2)pH(L)	0,12	1	0,12	0,07	0,82
pH(Q)	5,85	1	5,85	3,37	0,21
1L by 2L	0,09	1	0,09	0,05	0,84
Falta de ajuste	2,17	1	2,17	1,25	0,38
Erro puro	3,47	2	1,73		
Total SS	23,20	8			

SS = soma dos quadrados, df = graus de liberdade, MS = média dos quadrados, F = valor observado da estatística de teste F e p = p-value do teste.

Fonte: Próprio autor.

A partir dos resultados experimentais deste estudo, foi gerado o gráfico de Pareto mostrado na Figura 21. Através da análise deste gráfico, pode-se concluir que todos os fatores estudados não foram significativos considerando o domínio experimental estabelecido, demonstrando assim, que domínio experimental apresenta uma região robusta para os fatores investigados.

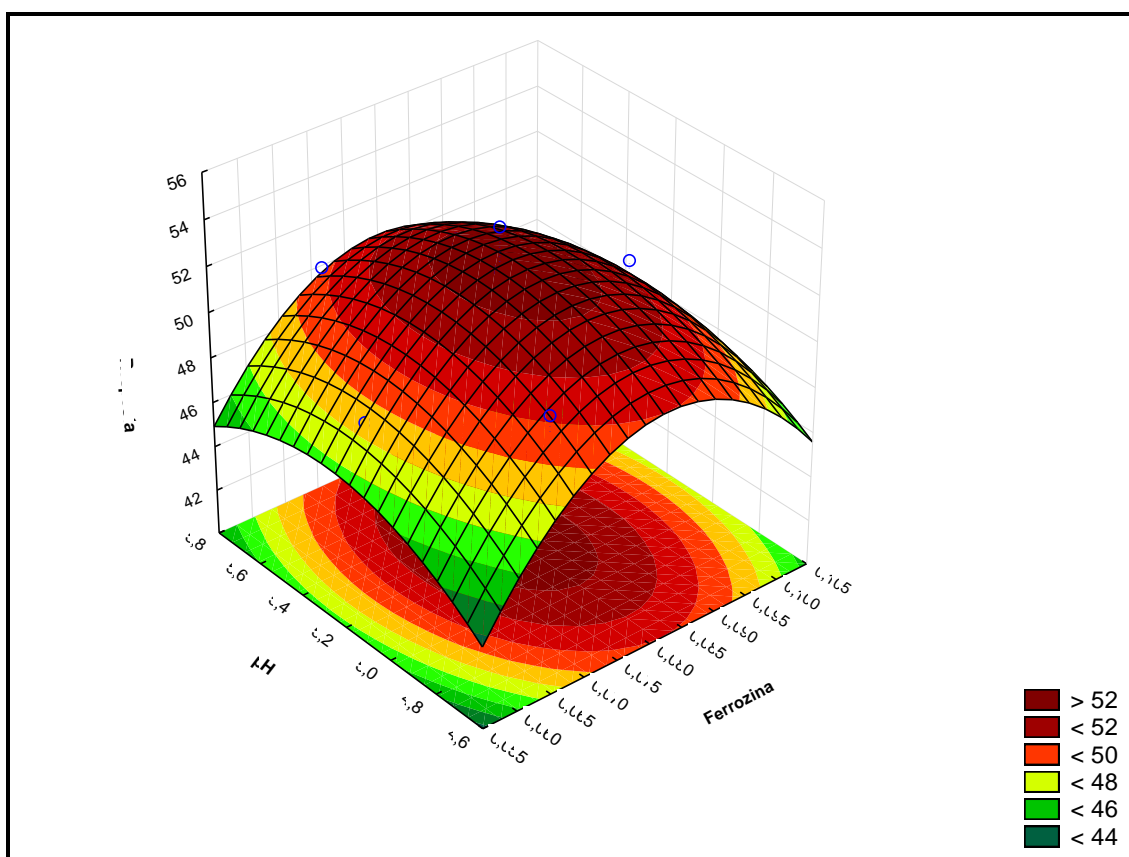
Figura 21: Gráfico de pareto para planejamento doehlert.



Fonte: Próprio autor.

Para modelos quadráticos, o ponto crítico pode ser caracterizado como máximo, mínimo ou sela. A Figura 22 mostra uma superfície de resposta obtida pelo planejamento doehlert do tipo de máximo. A partir de equações matemáticas é possível estabelecer os valores críticos como mostrado na Tabela 37.

Figura 22: Superfície de resposta para o planejamento doehlert.



Fonte: Próprio autor.

A partir da análise dos resultados obtidos pelo doehlert as condições estabelecidas para a concentração de ferrozina é de 0,09 mg L⁻¹ e o pH é de 5,30 (Tabela 37) para a os reagentes na determinação de Fe²⁺ em amostras de água superficial e subterrânea.

Tabela 37: Valores estabelecidos para o planejamento doehlert.

	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Estabelecido
FERROZINA (mg mL⁻¹)	0,060	0,10	0,09
pH	4,75	5,75	5,30

Fonte: Próprio autor.

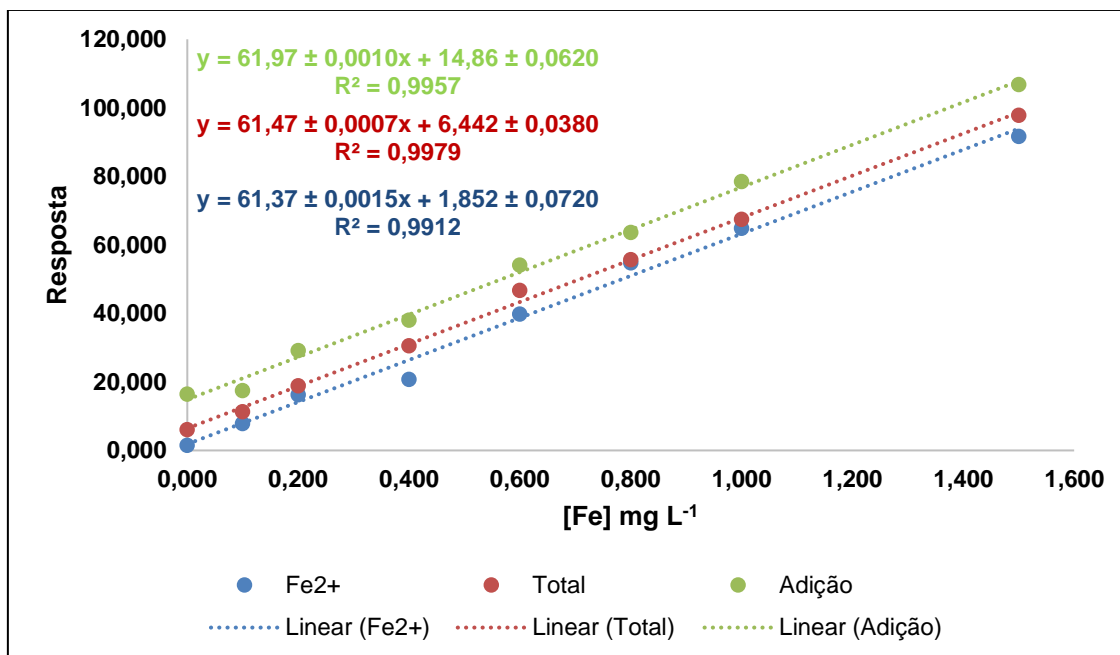
8.4.2 – Estratégias de calibração

8.4.2.1 – Calibração

A Figura 23 refere-se às curvas analíticas para ferro total, Fe²⁺ e adição de analito para imagem digital. As mesmas apresentaram boa linearidade e

correlação linear de 0,9979 para ferro total, de 0,9912 para Fe^{2+} e de 0,9957 para adição de analito.

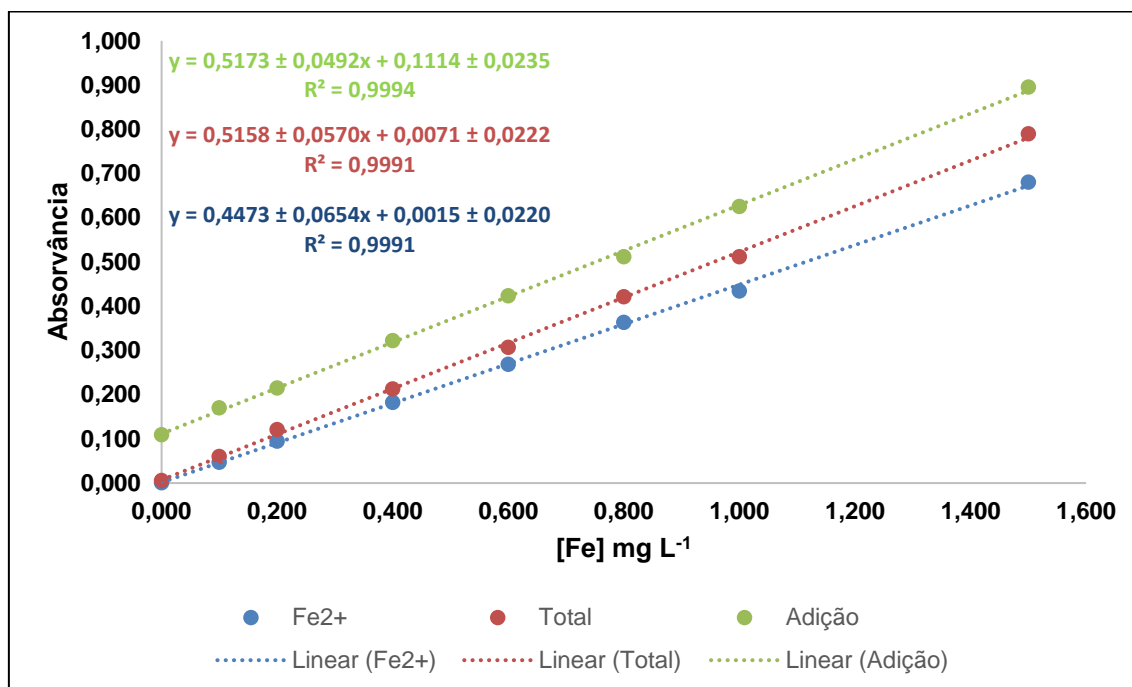
Figura 23: Curva de calibração para imagem digital.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 24 refere-se às curvas analíticas para ferro total, Fe^{2+} e adição de analito para espectrofotometria Uv-Vis. As mesmas apresentaram boa linearidade e correlação linear de 0,9991 para ferro total, de 0,9991 para Fe^{2+} e de 0,9994 para adição de analito.

Figura 24: Curva analítica para espectrofotometria Uv-Vis.



Fonte: Próprio autor.

8.4.2.2 – Seletividade

Após análise das Figura 23 e Figura 24 das curvas de calibração analíticas obtidas se observou que houve uma correlação fortíssima para as curvas analíticas.

Aplicando a Equação 4 podemos fazer a comparação das inclinações das curvas de calibração e determinar se ocorre ou não efeito de matriz. As inclinações das curvas de calibração externa para imagem digital e espectrofotometria Uv-Vis são $61,37 \pm 0,0015$ e $0,5158 \pm 0,0071$, respectivamente. Já para as curvas de adição de analito são $61,97 \pm 0,0010$ e $0,5158 \pm 0,0492$ respectivamente.

$$x = \frac{61,97}{61,37} = 1,0098; \text{ há concordância entre as inclinações para imagem digital.}$$

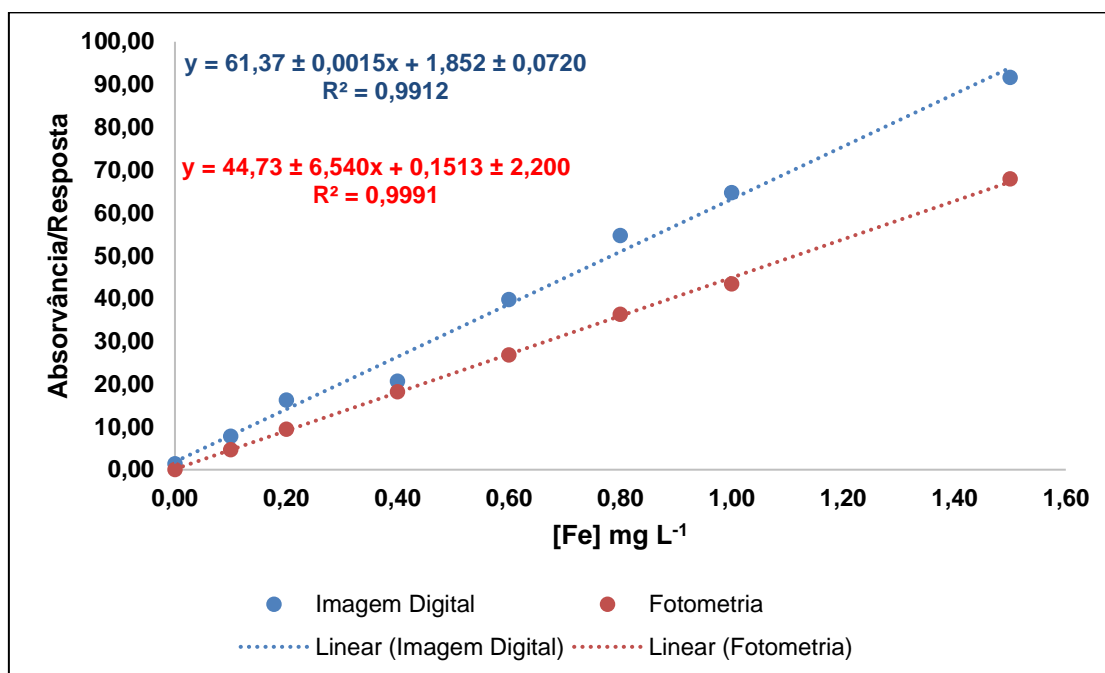
$$y = \frac{0,5173}{0,4473} = 1,1565; \text{ há concordância entre as inclinações para Uv-Vis.}$$

De acordo com os resultados não houve efeito de matriz para as curvas obtidas para imagem digital como para espectrofotometria Uv-Vis usando ao nível de confiança de 95%.

8.4.2.3 – Linearidade

Neste trabalho, a curva analítica foi obtida usando padrões aquosos. Devido às limitações do espectrofotômetro a curva se apresentou linear até a concentração de ferro total de 0 – 1,5 mg L⁻¹. A Figura 25 mostra a curva de calibração externa utilizada para fazer a determinação de ferro total usando imagem digital e espectrofotometria Uv-Vis.

Figura 25: Curva analítica para Fe²⁺ imagem digital e espectrofotometria Uv-Vis.



* para espectrofotometria Uv-Vis o sinal de absorvância foi multiplicado por 100.

Fonte: Próprio autor.

8.4.2.4 – Sensibilidade

A sensibilidade foi de $61,37 \pm 0,0015$ e $44,73 \pm 6,540$ para imagem digital e fotometria. A curva analítica foi obtida utilizando concentrações que variaram de 0 – 1,5 mg L⁻¹. Uma curva analítica de absorvância *versus* [Fe²⁺] (mg L⁻¹) foi obtida para Uv-Vis e de resposta *versus* [Fe²⁺] (mg L⁻¹) para imagem digital. A equação obtida para curva analítica é dada como, Abs. = $((44,73 \pm 6,540 [Fe^{2+}])/100) + ((0,1513 \pm 2,200)/100)$ e Resposta = $61,37 \pm 0,0015 [Fe^{2+}] + 1,852 \pm 0,0720$ para Uv-Vis e para imagem digital respectivamente.

8.4.2.5 – Limite de detecção

O Para o cálculo do limite de detecção (LD) foi utilizada a Equação 19:

Em que: s = desvio padrão da medida de dez brancos analíticos; S = o coeficiente angular da curva de calibração externa usando padrões aquosos. A Tabela 38 mostra dos resultados de LD.

8.4.2.6 – Limite de quantificação

Para o cálculo do limite de quantificação (LQ) foi utilizada a Equação 20.

Em que: s = desvio-padrão da medida de dez brancos analíticos; S = o coeficiente angular da curva de calibração. A Tabela 38 mostra os resultados de LQ.

Tabela 38: Resultados para estudo para LD e LQ.

Repetição	Imagem digital (mg L ⁻¹)	Fotometria (mg L ⁻¹)
1	1,899	0,0020
2	1,503	0,0020
3	1,725	0,0020
4	1,957	0,0010
5	1,830	0,0020
6	2,170	0,0010
7	1,696	0,0020
8	1,677	0,0010
9	1,824	0,0020
10	1,859	0,0010
s	0,1808	0,0005
LD	0,0088	0,0035
LQ	0,0295	0,0115

Fonte: Próprio autor.

8.4.2.7 – Precisão

Não foi possível obter a precisão devido a problemas de oxidação da amostra. O Fe²⁺ é rapidamente oxidada a Fe³⁺ devido a presença de oxigênio dissolvido. Dificultando assim obtenção dos resultados.

8.4.2.8 – Aplicação

O método proposto foi aplicado com sucesso para determinação de ferro inorgânico nas frações de 2+, 3+ e total nas as amostras de água superficial e

subterrânea coletadas na cidade de Xique-Xique na Bahia. Todas as amostras foram analisadas em triplicatas e os resultados são mostrados na Tabela 39.

As concentrações limites de ferro total de acordo com o CONAMA e MINISTÉRIO DA SAÚDE é de 2450 $\mu\text{g L}^{-1}$ para água subterrânea e de 0,3 mg L^{-1} para água superficial. De acordo com os resultados, apenas três amostras de água subterrânea se encontra dentro dos padrões estabelecidos pelo CONAMA e MINISTÉRIO DA SAÚDE, enquanto, dos demais se encontram fora dos padrões estabelecidos pela CONAMA e MINISTÉRIO DA SAÚDE^{65, 66, 67, 63, 68}. As concentrações de Fe^{2+} variaram entre 1,059 a 3,274 mg mL^{-1} para água subterrânea e 0,4249 a 3,708 mg mL^{-1} para água superficial, Fe^{3+} variaram entre 0,2633 a 1,0226 mg mL^{-1} para água subterrânea e 0,2795 a 2,6816 mg mL^{-1} para água superficial e para ferro total entre 1,595 a 3,537 mg mL^{-1} para água subterrânea e 1,276 a 4,093 mg mL^{-1} . De acordo com resultados obtidos eles se apresentaram estatisticamente satisfatórios.

Tabela 39: Resultados obtidos para Fe^{2+} , Fe^{3+} e ferro total nas amostras.

mg L⁻¹				
Amostras	Fe²⁺	Fe³⁺	Total	Tipo
PA1	2,62 ± 0,03	1,48 ± 0,03	4,10 ± 0,01	Superficial
PA2	0,43 ± 0,02	1,07 ± 0,04	1,50 ± 0,03	Superficial
PA3	3,71 ± 0,04	0,31 ± 0,01	4,02 ± 0,03	Superficial
PA4	0,65 ± 0,01	0,86 ± 0,05	1,51 ± 0,06	Superficial
PA5	0,78 ± 0,05	0,50 ± 0,04	1,28 ± 0,01	Superficial
PA6	1,28 ± 0,49	0,31 ± 0,52	1,60 ± 0,05	Subterrâneo
PA7	0,64 ± 0,01	1,20 ± 0,27	1,84 ± 0,27	Superficial
PA8	1,25 ± 0,03	0,28 ± 0,10	1,53 ± 0,07	Superficial
PA9	0,77 ± 0,01	2,68 ± 0,06	3,45 ± 0,06	Superficial
PA10	0,85 ± 0,02	1,08 ± 0,01	1,93 ± 0,02	Superficial
PA11	1,06 ± 0,06	0,85 ± 0,04	1,91 ± 0,03	Subterrâneo
PA12	1,07 ± 0,08	1,02 ± 0,02	2,10 ± 0,09	Subterrâneo
PA13	3,27 ± 0,02	0,26 ± 0,04	3,54 ± 0,02	Subterrâneo
PA14	1,25 ± 0,10	1,14 ± 0,05	2,40 ± 0,15	Superficial
PA15	1,94 ± 0,12	0,50 ± 0,01	2,44 ± 0,12	Superficial

Fonte: Próprio autor.

8.4.2.9 – Exatidão

Não foi possível obter os resultados de recuperação devido a problemas de oxidação da amostra. O Fe^{2+} é rapidamente oxidado a Fe^{3+} devido a presença de oxigênio dissolvido. Dificultando assim obtenção dos resultados.

8.5 – Determinação de espécies inorgânicas em amostras de água e solo por ICP OES

8.5.1 – Estratégias de calibração

Elementos químicos As, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, S, Zn foram determinados em amostras de solo e em amostras de água superficial e subterrânea. As curvas de calibração externa foram feitas em meio HCl 5% (v/v) para as amostras de solo e HNO_3 5% (v/v) para as amostras de água.

Para as curvas analíticas para o arsênio (As) foram obtidas para linha de emissão de 189,042 nm. Para as curvas analíticas para o cálcio (Ca) foram obtidas para linha de emissão de 422,673 nm. Para as curvas analíticas para o cromo (Cr) foram obtidas para linha de emissão de 283,563 nm. Para as curvas analíticas para o cobre (Cu) foram obtidas para linha de emissão de 324,754 nm. Para as curvas analíticas para o ferro (Fe) foram obtidas para linha de emissão de 259,940 nm. Para as curvas analíticas para o potássio (K) foram obtidas para linha de emissão de 769,896 nm. Para as curvas analíticas para o magnésio (Mg) foram obtidas para linha de emissão de 285,213 nm. Para as curvas analíticas para o manganês (Mn) foram obtidas para linha de emissão de 260,564 nm. Para as curvas analíticas para o sódio (Na) foram obtidas para linha de emissão de 818,325 nm. Para as curvas analíticas para o chumbo (Pb) foram obtidas para linha de emissão de 220,353 nm. Para as curvas analíticas para o enxofre (S) foram obtidas para linha de emissão de 182,034 nm. Para as curvas analíticas para o zinco (Zn) foram obtidas para linha de emissão de 202,548 nm.

8.5.1.1 – Linearidade

Neste trabalho, a curva de calibração analítica foi obtida usando padrões aquosos. As curvas se apresentaram lineares até a concentração de 0 – 150 mg L^{-1} dependendo do analito.

8.5.1.2 – Sensibilidade

As curvas se apresentaram lineares até a concentração de 0 – 150 mg L⁻¹ dependendo do analito. Uma curva analítica de absorvância *versus* [Analito] (mg L⁻¹).

8.5.1.3 – Limite de detecção

O Para o cálculo do limite de detecção (LD) foi utilizada a Equação 19:

Em que: s = desvio padrão da medida de dez brancos analíticos; S = o coeficiente angular da curva de calibração externa usando padrões aquosos. A Tabela 41 e Tabela 42 mostra dos resultados de LD.

8.5.1.4 – Limite de quantificação

Para o cálculo do limite de quantificação (LQ) foi utilizada a Equação 20.

Em que: s = desvio-padrão da medida de dez brancos analíticos; S = o coeficiente angular da curva de calibração. Tabela 41 e Tabela 42 mostra os resultados de LQ.

8.5.1.5 – Precisão

Para cálculo da precisão em termos de RSD foi utilizada a Equação 21.

Em que: s = desvio padrão das medidas das recuperações e M = média das recuperações medidas. Tabela 41 e Tabela 42 mostra os resultados de 10 determinações para avaliar a precisão.

8.5.1.6 – Exatidão

O método aplicado foi comparado com sucesso com material certificado como mostrado na Tabela 40¹⁵⁷.

Tabela 40: Resultados em comparação com material certificado para amostras de solo.

Elemento químico	Resultados	Marine Sediment (MESS-4)
As	19,90 ± 0,28	21,7 ± 2,8
Ca	14018,64 ± 204,40	13100 ± 600
Cr	95,61 ± 1,78	94,3 ± 1,8
Na	12146,60 ± 298,13	12600 ± 800
Pb	21,00 ± 0,53	21,5 ± 1,2
S	1532,70 ± 41,40	1580 ± 200

Zn	142,95 ± 3,10	147 ± 6
Mg	154175,87 ± 2018,92	15800,00 ± 1200
Cu	30,40 ± 0,70	32,9 ± 1,8
Mn	284,72 ± 2,55	298 ± 14
Fe	33611,20 ± 2445,80	37900 ± 1600

* Resultados em mg kg⁻¹.

Fonte: WILLIE, S., NADEAU, K., et al. MESS-4: Marine sediment certified reference material for total and extractable metal content, Ottawa: National research Council Canada, 2014¹⁵⁷.

8.5.1.7 – Aplicação

As concentrações dos elementos químicos estudados variaram entre 8,5 e 17,3 µg L⁻¹ para As, 11560 e 33080 µg L⁻¹ para Ca, 46,2 e 4519 µg L⁻¹ para Fe, 704,7 e 6774 µg L⁻¹ para K, 696,4 e 4683 µg L⁻¹ para Mg, 14,5 e 544 µg L⁻¹ para Mn, 1500 e 8385 µg L⁻¹ para Na, 722 e 3469 µg L⁻¹ para S para as amostras de água (Tabela 41). De acordo com resultados obtidos eles se apresentaram estatisticamente satisfatórios.

De acordo com os resultados obtidos, todas as amostras ficaram fora dos padrões estabelecidos para o elemento químico As, 7 amostras de água se encontram estatisticamente fora dos padrões estabelecidos para Fe, 4 amostras se encontram fora dos padrões para Mn e 11 amostras se encontram fora dos padrões para S. Os resultados indicam que a maior parte das amostras se encontram impróprias para consumo humano.

Tabela 41: Resultados para amostras de água.

Amo.	As	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	S
PA1	9,7 ± 3,9	11560 ± 703	151,2 ± 13,2	896,9 ± 127,1	696,4 ± 131,5	14,5 ± 0,9	1500 ± 148	1767 ± 154,5
PA2	11 ± 5,5	20350 ± 725	157,2 ± 9,1	3168 ± 319,6	2464 ± 197,3	32,7 ± 1,9	2872 ± 220	1546 ± 130,8
PA3	8,7 ± 3,8	12460 ± 492	293,9 ± 27,6	1641 ± 208,8	784,0 ± 174,6	28,1 ± 2,4	2922 ± 303	1922 ± 216,8
PA4	10 ± 0,8	19020 ± 1144	658,4 ± 50,1	3454 ± 414,0	2001 ± 257,3	20,8 ± 1,4	2912 ± 287	1599 ± 103,3
PA5	9,5 ± 3,6	12610 ± 953	296 ± 12,0	1123 ± 136,2	850,8 ± 150,7	40,4 ± 2,3	1772 ± 189	1769 ± 173,7
PA6	17 ± 6,6	21040 ± 1200	535,5 ± 36,4	1392 ± 205,2	2916 ± 307,2	225,1 ± 15,3	8385 ± 753	3469 ± 265,5
PA7	10 ± 4,1	14230 ± 582	46,2 ± 1,8	1435 ± 207,2	1026 ± 177,8	40,5 ± 2,0	2669 ± 213	2066 ± 247,3
PA8	10 ± 2,0	14680 ± 456	544,1 ± 49,2	1886 ± 287,3	1122 ± 177,7	32,7 ± 2,1	5720 ± 534	2074 ± 128,1
PA9	11 ± 2,2	24750 ± 1450	180,9 ± 10,2	4296 ± 413,1	2901 ± 285,1	143,2 ± 7,7	3471 ± 384	1912 ± 121,4
PA10	8,9 ± 4,3	25050 ± 1890	324,7 ± 16,0	4524 ± 413,2	3382 ± 302,7	35,5 ± 1,9	5381 ± 597	3455 ± 241,7
PA11	8,7 ± 1,9	21980 ± 1338	1206 ± 71,3	704,7 ± 113,4	2984 ± 294,9	210 ± 12,5	2056 ± 196	752,7 ± 48,2
PA12	13 ± 1,5	21640 ± 2026	4519 ± 350,8	1114 ± 177,7	379 ± 427,5	544 ± 38,0	2331 ± 313	722 ± 48,4
PA13	8,5 ± 2,2	25330 ± 1058	3003 ± 196,5	1209 ± 159,6	3252 ± 300,4	185,1 ± 13,3	4581 ± 323	894 ± 119,9
PA14	9,1 ± 1,2	21490 ± 1530	707,8 ± 16,5	5482 ± 616,5	2502 ± 256,8	169 ± 10,1	3863 ± 368,0	1312 ± 133,8
PA15	12 ± 0,9	33080 ± 1938	874,6 ± 51	6774 ± 722,7	4683 ± 394,3	115,1 ± 7,9	2961 ± 223,0	2271 ± 142,4
LD	1,6	995,7	1,6	14,3	32,7	1,1	49,3	30,5
LQ	5,2	3319	5,4	47,7	109	3,7	164,2	101,7
REC %	102,6	115,8	83,04	102,8	98,6	106,9	100,9	119,8
RSD%	14,80	11,76	8,407	3,161	2,046	2,157	2,427	4,150

* Resultados µg L⁻¹.

Fonte: Próprio autor.

As concentrações dos elementos químicos estudados variaram entre 9,60 a 14,00 mg kg⁻¹ para As, 750,00 a 4860,00 mg kg⁻¹ para Ca, 20,70 a 149,80 mg kg⁻¹ para Cr, 1,90 a 20,50 mg kg⁻¹ para Cu, 3427,00 e 40520,00 mg kg⁻¹ para Fe, 1145,00 a 1132,00 mg kg⁻¹ para Mg, 23,40 a 2453,00 mg kg⁻¹ para Mn, 45,30 a 232,80 mg kg⁻¹ para Na, 1,40 a 14,70 mg kg⁻¹ para Pb, 61,60 a 265,70 mg kg⁻¹ para S, 2,80 a 34,60 mg kg⁻¹ para Zn, para as amostras de solo (Tabela 42).

De acordo com os resultados, todas as amostras se encontram dentro dos padrões estabelecidos (CONAMA^{65, 66}), para os elementos químicos estudados, indicando que não nenhum risco que deva causar à saúde humana e que deva fazer algum tipo de indicação a órgãos competentes para que façam algum tipo de intervenção. De acordo com resultados obtidos eles se apresentaram estatisticamente satisfatórios.

Tabela 42: Resultados para amostras de solo.

Amos.	As	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Pb	S	Zn
PS1	11,20 ± 1,0	4860,0 ± 800,0	72,9 ± 0,5	9,7 ± 0,1	19740,0 ± 1241,0	7755,0 ± 137,3	188,4 ± 3,1	232,8 ± 7,3	12,3 ± 0,5	169,2 ± 1,7	34,6 ± 0,8
PS2	10,10 ± 0,3	750,0 ± 20,0	20,7 ± 0,6	1,9 ± 0,1	3427,0 ± 231,5	1145,0 ± 34,7	23,4 ± 0,6	73,8 ± 0,4	1,4 ± 0,2	61,6 ± 1,9	2,8 ± 0,2
PS3	10,20 ± 0,4	1500,0 ± 20,0	59,0 ± 0,9	4,4 ± 0,1	11560,0 ± 666,4	7909,0 ± 154,0	336,5 ± 6,1	120,8 ± 2,0	5,4 ± 0,4	99,1 ± 3,7	9,2 ± 0,3
PS4	13,10 ± 0,1	1380,0 ± 160,0	68,5 ± 0,4	8,3 ± 0,1	12860,0 ± 415,3	11320,0 ± 130,1	1619,0 ± 14,9	52,6 ± 2,0	8,8 ± 0,2	265,7 ± 5,0	16,2 ± 0,3
PS5	9,60 ± 0,2	2220,0 ± 20,0	62,9 ± 0,7	7,5 ± 0,04	13190,0 ± 611,4	5181,0 ± 57,7	2037,0 ± 23,1	45,3 ± 2,2	12,5 ± 0,5	136,9 ± 1,6	6,5 ± 0,2
PS6	14,0 ± 0,2	1230,0 ± 20,0	149,8 ± 1,9	20,5 ± 0,3	40520,0 ± 2339,0	4122,0 ± 67,2	2453,0 ± 37,7	70,4 ± 2,6	14,7 ± 0,7	156,2 ± 4,1	15,6 ± 0,3
LD	0,0035	0,0453	0,0010	0,0020	0,0064	0,0425	0,0004	0,0307	0,0005	0,0761	0,0115
LQ	0,0116	0,1509	0,0033	0,0068	0,0215	0,1418	0,0015	0,1022	0,0015	0,2535	0,0385
REC %	97,32	63,53	110,82	96,80	110,48	97,52	69,75	96,39	96,80	87,23	94,79
CV%	8,709	1,882	4,578	6,159	0,6183	8,855	9,805	13,44	7,908	4,367	4,169

* Resultados mg kg⁻¹.

Fonte: Próprio autor.

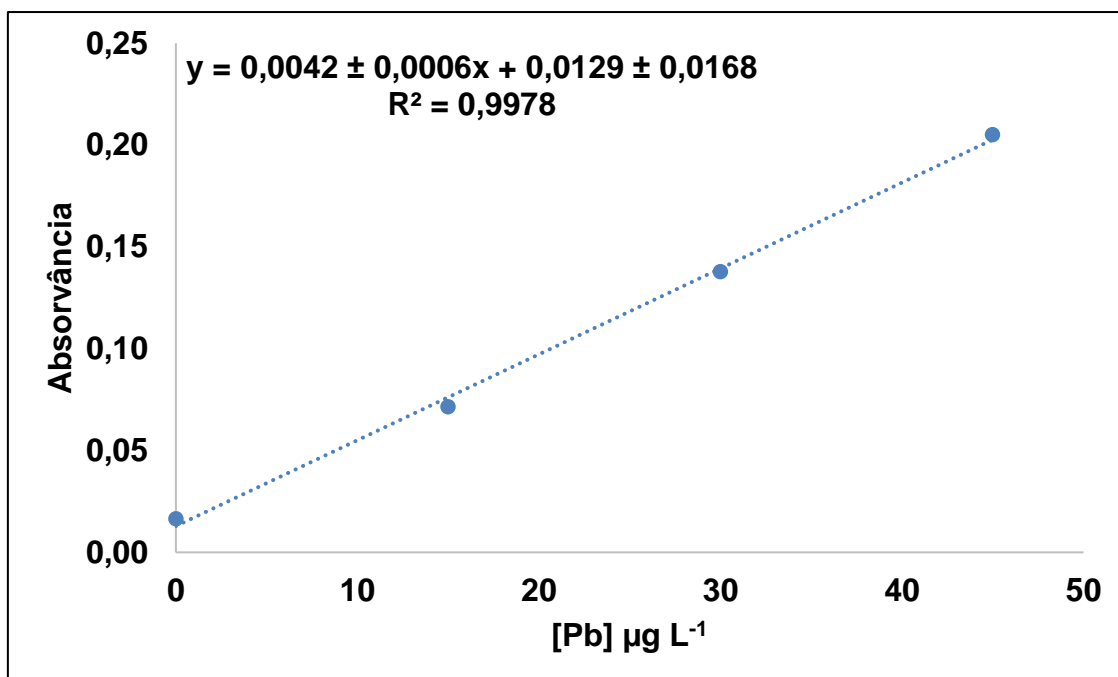
8.6 – Determinação de Pb e Cd em amostras de água por ETAAS

8.6.1 – Estratégias de calibração

Elementos químicos Cd e Pb, foram determinados em amostras de água superficial e subterrânea. As curvas de calibração externa foram feitas em meio HNO₃ 5% (v/v).

A Figura 26 refere-se à curva analítica para o chumbo (Pb). A mesma apresentou boa linearidade e correlação linear de 0,9978.

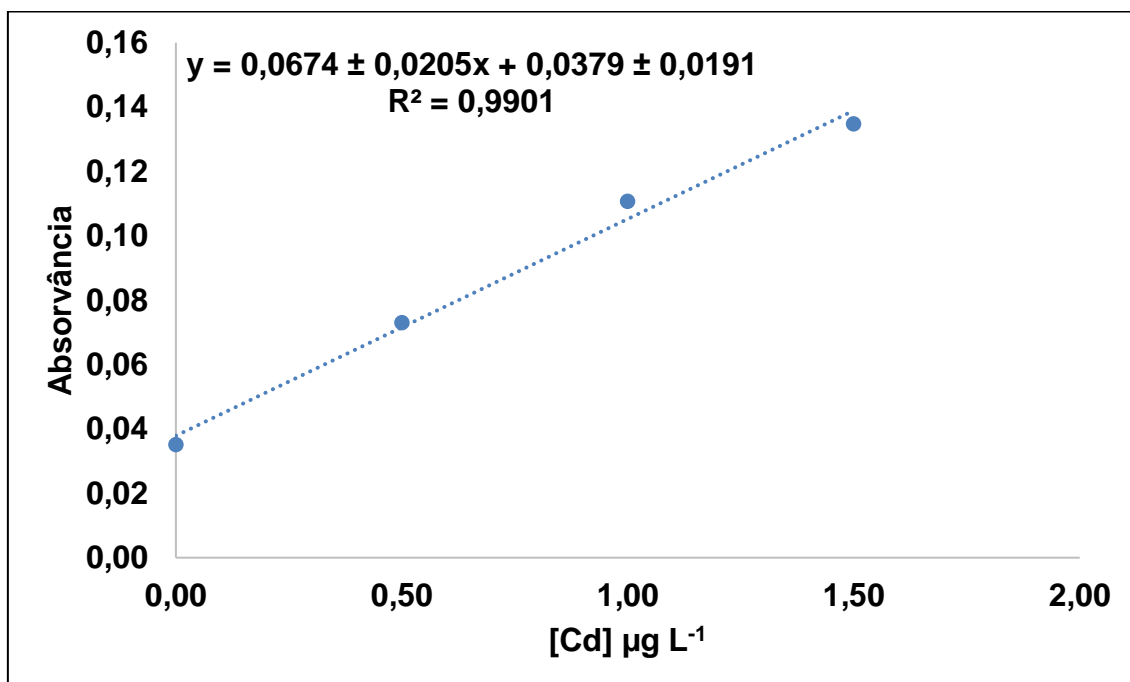
Figura 26: Curva analítica para amostras de água para Pb.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 27 refere-se à curva analítica para o cádmio (Cd). A mesma apresentou boa linearidade e correlação linear de 0,9901.

Figura 27: Curva analítica para amostras de água para Cd.



Fonte: Próprio autor.

8.7.1.1 – Linearidade

Neste trabalho, a curva analítica foi obtida usando padrões aquosos. As curvas se apresentaram lineares até a concentração de 0 – 45 µg L⁻¹ para o Pb e até a concentração de 0 – 1,5 µg L⁻¹ para o Cd.

8.7.1.2 – Sensibilidade

A sensibilidade foi de $0,0042 \pm 0,0006$ para Pb e $0,0674 \pm 0,0205$ para Cd. Uma curva analítica de absorvância *versus* [Pb] (µg L⁻¹) foi obtida e uma de absorvância *versus* [Cd] (µg L⁻¹) para o Cd. A equação obtida para curva analítica é dada como, Abs. = $(0,0042 \pm 0,0006$ [Pb] + $0,0129 \pm 0,0168$) e Abs. = $(0,0674 \pm 0,0205$ [Cd] + $0,0379 \pm 0,0191$).

8.7.1.3 – Limite de detecção

O Para o cálculo do limite de detecção (LD) foi utilizada a Equação 19:

Em que: s = desvio padrão da medida de dez brancos analíticos; S = o coeficiente angular da curva de calibração externa usando padrões aquosos. A Tabela 43 mostra dos resultados de LD.

8.7.1.4 – Limite de quantificação

Para o cálculo do limite de quantificação (LQ) foi utilizada a Equação 20.

Em que: s = desvio-padrão da medida de dez brancos analíticos; S = o coeficiente angular da curva de calibração. Tabela 43 mostra os resultados de LQ.

8.7.1.5 – Precisão

Para cálculo da precisão em termos de RSD foi utilizada a Equação 21.

Em que: s = desvio padrão das medidas das recuperações e M = média das recuperações medidas. Tabela 43 mostra os resultados de 10 determinações para avaliar a precisão.

8.7.1.6 – Aplicação

As concentrações dos elementos químicos estudados variaram entre <LD e 8,595 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb, <LD e 0,7329 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd, para as amostras de água (Tabela 43). De acordo com resultados obtidos eles se apresentaram estatisticamente satisfatórios.

De acordo com os resultados, nenhuma das amostras se encontraram fora dos padrões estabelecidos para o Pb e Cd de acordo com o CONAMA e MINISTÉRIO DA SAÚDE^{65, 66, 67, 63}.

Tabela 43: Resultados para amostras de água.

Amostras	Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)
PA1	0,98	0,15
PA2	0,74	0,06
PA3	2,6	0,48
PA4	7,2	0,35
PA5	8,6	0,46
PA6	3,2	0,73
PA7	0,74	<LD
PA8	4,3	<LD
PA9	3,9	0,12
PA10	0,98	<LD
PA11	0,74	0,22
PA12	<LD	<LD
PA13	<LD	0,41

PA14	<LD	0,07
PA15	<LD	0,02
LD	1,8	1,0
LQ	5,9	3,4
RSD%	0,0096	22,96
REC%	119,2	112,5

* As concentrações adicionadas nas amostras foram 0,5 µg L⁻¹ para Cd e 12 µg L⁻¹ para o Pb.

Fonte: Próprio autor.

8.8 – Contaminação

8.8.1 – Fator de contaminação

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 44 os valores de fator de contaminação variaram nas amostras de solo coletadas entre 0,624 a 0,950 para As, 0,218 a 1,696 para Cr, 0,035 a 0,416 para Cu, 0,093 a 1,144 para Fe, 0,030 a 3,315 para Mn, 0,015 a 0,223 para Pb e 0,014 a 0,204 para Zn.

Para o elemento químico “As” todas as amostras apresentam contaminação baixa. Para o elemento químico “Cr” 83,33% das amostras apresentam baixa contaminação e 16,67% contaminação moderada. Para o elemento químico “Cu” todas as amostras apresentam contaminação baixa. Para elemento químico “Fe” 83,33% das amostras apresentam baixa contaminação e 16,67% contaminação moderada. Para o elemento químico “Mn” 50% das amostras apresentam baixa contaminação e 33,33% contaminação moderada e 16,67% contaminação alta. Para os elementos químicos “Pb” e “Zn” todas as amostras apresentaram contaminação baixa.

Tabela 44: Resultados obtidos para as amostras de solo para CF.

Amostra	As	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
PS1.1	0,688	0,801	0,192	0,534	0,243	0,162	0,189
PS1.2	0,884	0,808	0,196	0,554	0,253	0,175	0,200
PS1.3	0,674	0,820	0,193	0,561	0,257	0,189	0,204
PS2.1	0,641	0,218	0,037	0,093	0,030	0,015	0,014
PS2.2	0,676	0,231	0,035	0,096	0,031	0,025	0,016
PS2.3	0,706	0,240	0,041	0,098	0,033	0,019	0,018

PS3.1	0,724	0,636	0,082	0,314	0,433	0,080	0,049
PS3.2	0,651	0,661	0,088	0,325	0,456	0,065	0,054
PS3.3	0,656	0,671	0,092	0,327	0,458	0,085	0,054
PS4.1	0,865	0,753	0,164	0,354	2,124	0,128	0,089
PS4.2	0,878	0,760	0,165	0,359	2,161	0,129	0,093
PS4.3	0,881	0,769	0,168	0,363	2,192	0,119	0,095
PS5.1	0,624	0,686	0,149	0,361	2,659	0,168	0,035
PS5.2	0,631	0,700	0,148	0,368	2,723	0,192	0,038
PS5.3	0,664	0,712	0,151	0,374	2,765	0,177	0,039
PS6.1	0,940	1,625	0,398	1,098	3,171	0,192	0,085
PS6.2	0,950	1,673	0,416	1,144	3,327	0,223	0,091
PS6.3	0,916	1,696	0,415	1,143	3,315	0,215	0,090

Fonte: Próprio autor.

Valores de referências: Para $CF < 1$ concentração baixa, $1 < CF < 3$ concentração moderada, $3 < CF < 6$ concentrações consideráveis, $CF > 6$ concentração muito alta¹³⁴.

8.8.2 – Índice de geo-acumulação

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 45 os valores de índice de geo-acumulação variaram nas amostras de solo coletadas entre 0,125 a 0,191 para As, 0,044 a 0,340 para Cr, 0,007 a 0,083 para Cu, 0,019 a 0,230 para Fe, 0,006 a 0,668 para Mn, 0,003 a 0,045 para Pb e 0,003 a 0,041 para Zn, indicando que todas as amostras apresentam baixa poluição.

Tabela 45: Resultados obtidos para as amostras de solo para Igeo.

Amostra	As	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
PS1.1	0,138	0,161	0,038	0,107	0,049	0,033	0,038
PS1.2	0,177	0,162	0,039	0,111	0,051	0,035	0,040
PS1.3	0,135	0,165	0,039	0,113	0,052	0,038	0,041
PS2.1	0,129	0,044	0,007	0,019	0,006	0,003	0,003
PS2.2	0,136	0,046	0,007	0,019	0,006	0,005	0,003
PS2.3	0,142	0,048	0,008	0,020	0,007	0,004	0,004
PS3.1	0,145	0,128	0,016	0,063	0,087	0,016	0,010
PS3.2	0,131	0,133	0,018	0,065	0,091	0,013	0,011
PS3.3	0,132	0,135	0,018	0,066	0,092	0,017	0,011

PS4.1	0,174	0,151	0,033	0,071	0,426	0,026	0,018
PS4.2	0,176	0,152	0,033	0,072	0,434	0,026	0,019
PS4.3	0,177	0,154	0,034	0,073	0,440	0,024	0,019
PS5.1	0,125	0,138	0,030	0,072	0,534	0,034	0,007
PS5.2	0,127	0,140	0,030	0,074	0,547	0,038	0,008
PS5.3	0,133	0,143	0,030	0,075	0,555	0,036	0,008
PS6.1	0,189	0,326	0,080	0,220	0,636	0,039	0,017
PS6.2	0,191	0,336	0,083	0,230	0,668	0,045	0,018
PS6.3	0,184	0,340	0,083	0,229	0,665	0,043	0,018

Fonte: Próprio autor.

Valores de referências: Para $I_{geo} \leq 0$ não poluído, $0 < I_{geo} \leq 1$ não poluído a moderadamente poluído, $1 < I_{geo} \leq 2$ moderadamente poluído, $2 < I_{geo} \leq 3$ moderadamente a altamente poluído, $3 < I_{geo} \leq 4$ altamente poluído, $4 < I_{geo} \leq 5$ fortemente a extremamente poluído, $I_{geo} > 5$ extremamente poluído¹³⁴.

8.8.3 – Índice potencial ecológico

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 46 os valores de índice de risco ecológico variaram nas amostras de solo coletadas entre 6,237 a 9,503 para As, 0,435 a 3,392 para Cr, 1,750 a 20,778 para Cu, 0,030 a 3,327 para Mn, 0,075 a 1,116 para Pb e 0,014 a 0,204 para Zn, indicando que todas as amostras apresentam baixo risco ecológico.

Tabela 46: Resultados obtidos para as amostras de solo para ERI.

Amostra	As	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
PS1.1	6,883	1,602	9,577	0,243	0,810	0,189
PS1.2	8,839	1,616	9,803	0,253	0,873	0,200
PS1.3	6,740	1,640	9,672	0,257	0,943	0,204
PS2.1	6,413	0,435	1,827	0,030	0,075	0,014
PS2.2	6,763	0,463	1,750	0,031	0,126	0,016
PS2.3	7,063	0,481	2,072	0,033	0,097	0,018
PS3.1	7,237	1,271	4,105	0,433	0,401	0,049
PS3.2	6,507	1,322	4,411	0,456	0,324	0,054
PS3.3	6,557	1,341	4,581	0,458	0,426	0,054
PS4.1	8,653	1,507	8,216	2,124	0,639	0,089
PS4.2	8,779	1,520	8,273	2,161	0,645	0,093

PS4.3	8,814	1,538	8,413	2,192	0,597	0,095
PS5.1	6,237	1,372	7,434	2,659	0,842	0,035
PS5.2	6,309	1,400	7,405	2,723	0,959	0,038
PS5.3	6,643	1,424	7,543	2,765	0,886	0,039
PS6.1	9,398	3,249	19,877	3,171	0,960	0,085
PS6.2	9,503	3,346	20,778	3,327	1,116	0,091
PS6.3	9,161	3,392	20,738	3,315	1,074	0,090

Fonte: Próprio autor.

Valores de referências: Para ERI < 40 apresenta baixo risco ecológico, 40 < ERI < 80 moderado risco ecológico, 80 < ERI < 160 considerável risco ecológico, 160 < ERI < 320 alto risco ecológico, ERI > 320 risco ecológico muito grave¹³⁴.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 47 os valores indicaram que todas as amostras apresentam baixo risco ecológico.

Tabela 47: Resultados obtidos para as amostras de solo para PERI.

Amostra	Resultado
PS1	20,11
PS2	9,235
PS3	13,33
PS4	21,45
PS5	18,90
PS6	37,56

Fonte: Próprio autor.

Valores de referências: Para PERI < 95 baixo risco ecológico, 95 < PERI < 190 moderado risco ecológico, 190 < PERI < 380 considerável risco ecológico, PERI > 380 muito alto risco ecológico¹³⁴.

8.8.4 - Avaliação de risco para a saúde humana

Os resultados para os valores de avaliação de risco para saúde humana são mostrados nas Tabela 48, **Fonte: Próprio autor.**

Valores de referências: Para HI < 0,1, risco insignificante, HI = 0,1 - 1, baixo risco, HI = 1 - 4, risco médio e HI > 4, alto risco¹³⁸.

Tabela 49, **Fonte: Próprio autor.**

Valores de referências: Para HI < 0,1, risco insignificante, HI = 0,1 - 1, baixo risco, HI = 1 - 4, risco médio e HI > 4, alto risco¹³⁸.

Tabela 50, **Fonte: Próprio autor.**

Valores de referências: Para HI < 0,1, risco insignificante, HI = 0,1 - 1, baixo risco, HI = 1 - 4, risco médio e HI > 4, alto risco¹³⁸.

Tabela 51, Fonte: Próprio autor.

Valores de referências: Para HI < 0,1, risco insignificante, HI = 0,1 - 1, baixo risco, HI = 1 - 4, risco médio e HI > 4, alto risco¹³⁸.

Tabela 52, Fonte: Próprio autor.

Valores de referências: Para HI < 0,1, risco insignificante, HI = 0,1 - 1, baixo risco, HI = 1 - 4, risco médio e HI > 4, alto risco¹³⁸.

Tabela 53 e Fonte: Próprio autor.

Valores de referências: Para HI < 0,1, risco insignificante, HI = 0,1 - 1, baixo risco, HI = 1 - 4, risco médio e HI > 4, alto risco¹³⁸.

Tabela 54. Os resultados obtidos demonstram que as amostras apresentam baixo ou nenhum risco de possuírem efeitos cancerígenos tanto para adultos como para crianças ao longo da vida para os elementos químicos estudados.

Tabela 48: Resultados obtidos para As para adultos e crianças.

Amo.	Adulto							Criança						
	ADDderm	HQderm	ADDinh	HQinh	ADDing	HQing	HI	ADDderm	HQderm	ADDinh	HQinh	ADDing	HQing	HI
PS1.1	5,64E-08	1,98E-04	6,11E-10	2,67E-04	1,41E-05	4,71E-02	4,76E-02	3,70E-07	1,30E-03	1,08E-09	4,73E-04	1,32E-04	4,40E-02	4,58E-02
PS1.2	7,25E-08	2,54E-04	7,85E-10	3,43E-04	1,82E-05	6,05E-02	6,11E-02	4,75E-07	1,67E-03	1,39E-09	6,08E-04	1,70E-04	5,65E-02	5,88E-02
PS1.3	5,53E-08	1,94E-04	5,98E-10	2,61E-04	1,38E-05	4,62E-02	4,66E-02	3,62E-07	1,27E-03	1,06E-09	4,63E-04	1,29E-04	4,31E-02	4,48E-02
PS2.1	5,26E-08	1,84E-04	5,69E-10	2,49E-04	1,32E-05	4,39E-02	4,44E-02	3,44E-07	1,21E-03	1,01E-09	4,41E-04	1,23E-04	4,10E-02	4,26E-02
PS2.2	5,54E-08	1,95E-04	6,00E-10	2,62E-04	1,39E-05	4,63E-02	4,68E-02	3,63E-07	1,27E-03	1,06E-09	4,65E-04	1,30E-04	4,32E-02	4,50E-02
PS2.3	5,79E-08	2,03E-04	6,27E-10	2,74E-04	1,45E-05	4,84E-02	4,89E-02	3,79E-07	1,33E-03	1,11E-09	4,85E-04	1,35E-04	4,52E-02	4,70E-02
PS3.1	5,93E-08	2,08E-04	6,42E-10	2,81E-04	1,49E-05	4,96E-02	5,01E-02	3,89E-07	1,36E-03	1,14E-09	4,97E-04	1,39E-04	4,63E-02	4,81E-02
PS3.2	5,33E-08	1,87E-04	5,78E-10	2,52E-04	1,34E-05	4,46E-02	4,50E-02	3,49E-07	1,23E-03	1,02E-09	4,47E-04	1,25E-04	4,16E-02	4,33E-02
PS3.3	5,38E-08	1,89E-04	5,82E-10	2,54E-04	1,35E-05	4,49E-02	4,54E-02	3,52E-07	1,24E-03	1,03E-09	4,51E-04	1,26E-04	4,19E-02	4,36E-02
PS4.1	7,09E-08	2,49E-04	7,68E-10	3,35E-04	1,78E-05	5,93E-02	5,98E-02	4,65E-07	1,63E-03	1,36E-09	5,95E-04	1,66E-04	5,53E-02	5,75E-02
PS4.2	7,20E-08	2,53E-04	7,79E-10	3,40E-04	1,80E-05	6,01E-02	6,07E-02	4,71E-07	1,65E-03	1,38E-09	6,03E-04	1,68E-04	5,61E-02	5,84E-02
PS4.3	7,23E-08	2,54E-04	7,82E-10	3,42E-04	1,81E-05	6,04E-02	6,10E-02	4,73E-07	1,66E-03	1,39E-09	6,06E-04	1,69E-04	5,63E-02	5,86E-02
PS5.1	5,11E-08	1,79E-04	5,54E-10	2,42E-04	1,28E-05	4,27E-02	4,31E-02	3,35E-07	1,18E-03	9,82E-10	4,29E-04	1,20E-04	3,99E-02	4,15E-02
PS5.2	5,17E-08	1,81E-04	5,60E-10	2,45E-04	1,30E-05	4,32E-02	4,36E-02	3,39E-07	1,19E-03	9,93E-10	4,34E-04	1,21E-04	4,03E-02	4,20E-02
PS5.3	5,45E-08	1,91E-04	5,90E-10	2,57E-04	1,36E-05	4,55E-02	4,59E-02	3,57E-07	1,25E-03	1,05E-09	4,57E-04	1,27E-04	4,25E-02	4,42E-02
PS6.1	7,70E-08	2,70E-04	8,34E-10	3,64E-04	1,93E-05	6,44E-02	6,50E-02	5,05E-07	1,77E-03	1,48E-09	6,46E-04	1,80E-04	6,01E-02	6,25E-02
PS6.2	7,79E-08	2,73E-04	8,43E-10	3,68E-04	1,95E-05	6,51E-02	6,57E-02	5,10E-07	1,79E-03	1,50E-09	6,53E-04	1,82E-04	6,07E-02	6,32E-02
PS6.3	7,51E-08	2,64E-04	8,13E-10	3,55E-04	1,88E-05	6,27E-02	6,34E-02	4,92E-07	1,73E-03	1,44E-09	6,30E-04	1,76E-04	5,86E-02	6,09E-02

Fonte: Próprio autor.

Valores de referências: Para HI < 0,1, risco insignificante, HI = 0,1 - 1, baixo risco, HI = 1 - 4, risco médio e HI > 4, alto risco¹³⁸.

Tabela 49: Resultados obtidos para Ca para adultos e crianças.

Amo.	Adulto							Criança						
	ADDderm	HQderm	ADDinh	HQinh	ADDing	HQing	HI	ADDderm	HQderm	ADDinh	HQinh	ADDing	HQing	HI
PS1.1	3,94E-07	1,58E-03	4,26E-09	1,49E-05	9,87E-05	1,97E-02	2,13E-02	2,58E-06	1,03E-02	7,56E-09	2,64E-04	9,21E-04	1,84E-01	1,95E-01
PS1.2	3,97E-07	1,59E-03	4,30E-09	1,50E-05	9,96E-05	1,99E-02	2,15E-02	2,60E-06	1,04E-02	7,63E-09	2,67E-04	9,30E-04	1,86E-01	1,97E-01
PS1.3	4,03E-07	1,61E-03	4,37E-09	1,53E-05	1,01E-04	2,02E-02	2,19E-02	2,64E-06	1,06E-02	7,75E-09	2,71E-04	9,44E-04	1,89E-01	2,00E-01
PS2.1	1,07E-07	4,28E-04	1,16E-09	4,05E-06	2,68E-05	5,37E-03	5,80E-03	7,01E-07	2,81E-03	2,06E-09	7,19E-05	2,50E-04	5,01E-02	5,30E-02
PS2.2	1,14E-07	4,55E-04	1,23E-09	4,31E-06	2,85E-05	5,70E-03	6,16E-03	7,45E-07	2,98E-03	2,18E-09	7,64E-05	2,66E-04	5,32E-02	5,63E-02
PS2.3	1,18E-07	4,73E-04	1,28E-09	4,48E-06	2,96E-05	5,93E-03	6,40E-03	7,74E-07	3,10E-03	2,27E-09	7,94E-05	2,77E-04	5,53E-02	5,85E-02
PS3.1	3,13E-07	1,25E-03	3,38E-09	1,18E-05	7,84E-05	1,57E-02	1,69E-02	2,05E-06	8,19E-03	6,00E-09	2,10E-04	7,31E-04	1,46E-01	1,55E-01
PS3.2	3,25E-07	1,30E-03	3,52E-09	1,23E-05	8,15E-05	1,63E-02	1,76E-02	2,13E-06	8,52E-03	6,24E-09	2,18E-04	7,60E-04	1,52E-01	1,61E-01
PS3.3	3,30E-07	1,32E-03	3,57E-09	1,25E-05	8,27E-05	1,65E-02	1,79E-02	2,16E-06	8,64E-03	6,33E-09	2,21E-04	7,72E-04	1,54E-01	1,63E-01
PS4.1	3,71E-07	1,48E-03	4,01E-09	1,40E-05	9,29E-05	1,86E-02	2,01E-02	2,43E-06	9,71E-03	7,12E-09	2,49E-04	8,67E-04	1,73E-01	1,83E-01
PS4.2	3,74E-07	1,50E-03	4,05E-09	1,41E-05	9,37E-05	1,87E-02	2,02E-02	2,45E-06	9,79E-03	7,18E-09	2,51E-04	8,74E-04	1,75E-01	1,85E-01
PS4.3	3,78E-07	1,51E-03	4,10E-09	1,43E-05	9,48E-05	1,90E-02	2,05E-02	2,48E-06	9,91E-03	7,26E-09	2,54E-04	8,85E-04	1,77E-01	1,87E-01
PS5.1	3,38E-07	1,35E-03	3,65E-09	1,28E-05	8,46E-05	1,69E-02	1,83E-02	2,21E-06	8,84E-03	6,48E-09	2,27E-04	7,90E-04	1,58E-01	1,67E-01
PS5.2	3,44E-07	1,38E-03	3,73E-09	1,30E-05	8,63E-05	1,73E-02	1,86E-02	2,26E-06	9,02E-03	6,61E-09	2,31E-04	8,05E-04	1,61E-01	1,70E-01
PS5.3	3,50E-07	1,40E-03	3,79E-09	1,33E-05	8,78E-05	1,76E-02	1,90E-02	2,29E-06	9,18E-03	6,73E-09	2,35E-04	8,19E-04	1,64E-01	1,73E-01
PS6.1	7,99E-07	3,20E-03	8,65E-09	3,03E-05	2,00E-04	4,01E-02	4,33E-02	5,23E-06	2,09E-02	1,53E-08	5,37E-04	1,87E-03	3,74E-01	3,95E-01
PS6.2	8,23E-07	3,29E-03	8,91E-09	3,12E-05	2,06E-04	4,13E-02	4,46E-02	5,39E-06	2,16E-02	1,58E-08	5,53E-04	1,93E-03	3,85E-01	4,07E-01
PS6.3	8,34E-07	3,34E-03	9,03E-09	3,16E-05	2,09E-04	4,18E-02	4,52E-02	5,46E-06	2,19E-02	1,60E-08	5,60E-04	1,95E-03	3,90E-01	4,13E-01

Fonte: Próprio autor.

Valores de referências: Para HI < 0,1, risco insignificante, HI = 0,1 - 1, baixo risco, HI = 1 - 4, risco médio e HI > 4, alto risco¹³⁸.

Tabela 50: Resultados obtidos para Cu para adultos e crianças.

Amo.	Adulto							Criança						
	ADDderm	HQderm	ADDinh	HQinh	ADDing	HQing	HI	ADDderm	HQderm	ADDinh	HQinh	ADDing	HQing	HI

PS1.1	5,23E-08	2,75E-05	5,67E-10	1,42E-08	1,31E-05	3,55E-04	3,82E-04	3,43E-07	1,80E-04	1,00E-09	2,51E-08	1,22E-04	3,31E-03	3,49E-03
PS1.2	5,36E-08	2,82E-05	5,80E-10	1,45E-08	1,34E-05	3,63E-04	3,91E-04	3,51E-07	1,85E-04	1,03E-09	2,57E-08	1,25E-04	3,39E-03	3,57E-03
PS1.3	5,29E-08	2,78E-05	5,72E-10	1,43E-08	1,32E-05	3,58E-04	3,86E-04	3,46E-07	1,82E-04	1,01E-09	2,54E-08	1,24E-04	3,34E-03	3,52E-03
PS2.1	9,99E-09	5,26E-06	1,08E-10	2,70E-09	2,50E-06	6,76E-05	7,29E-05	6,54E-08	3,44E-05	1,92E-10	4,79E-09	2,34E-05	6,31E-04	6,66E-04
PS2.2	9,57E-09	5,04E-06	1,04E-10	2,59E-09	2,40E-06	6,48E-05	6,98E-05	6,27E-08	3,30E-05	1,84E-10	4,59E-09	2,24E-05	6,05E-04	6,38E-04
PS2.3	1,13E-08	5,96E-06	1,23E-10	3,07E-09	2,84E-06	7,67E-05	8,27E-05	7,42E-08	3,90E-05	2,17E-10	5,44E-09	2,65E-05	7,16E-04	7,55E-04
PS3.1	2,24E-08	1,18E-05	2,43E-10	6,07E-09	5,62E-06	1,52E-04	1,64E-04	1,47E-07	7,74E-05	4,31E-10	1,08E-08	5,25E-05	1,42E-03	1,50E-03
PS3.2	2,41E-08	1,27E-05	2,61E-10	6,53E-09	6,04E-06	1,63E-04	1,76E-04	1,58E-07	8,31E-05	4,63E-10	1,16E-08	5,64E-05	1,52E-03	1,61E-03
PS3.3	2,50E-08	1,32E-05	2,71E-10	6,78E-09	6,28E-06	1,70E-04	1,83E-04	1,64E-07	8,63E-05	4,81E-10	1,20E-08	5,86E-05	1,58E-03	1,67E-03
PS4.1	4,49E-08	2,36E-05	4,86E-10	1,22E-08	1,13E-05	3,04E-04	3,28E-04	2,94E-07	1,55E-04	8,62E-10	2,16E-08	1,05E-04	2,84E-03	2,99E-03
PS4.2	4,52E-08	2,38E-05	4,90E-10	1,22E-08	1,13E-05	3,06E-04	3,30E-04	2,96E-07	1,56E-04	8,68E-10	2,17E-08	1,06E-04	2,86E-03	3,01E-03
PS4.3	4,60E-08	2,42E-05	4,98E-10	1,24E-08	1,15E-05	3,11E-04	3,36E-04	3,01E-07	1,59E-04	8,83E-10	2,21E-08	1,08E-04	2,91E-03	3,07E-03
PS5.1	4,06E-08	2,14E-05	4,40E-10	1,10E-08	1,02E-05	2,75E-04	2,97E-04	2,66E-07	1,40E-04	7,80E-10	1,95E-08	9,50E-05	2,57E-03	2,71E-03
PS5.2	4,05E-08	2,13E-05	4,38E-10	1,10E-08	1,01E-05	2,74E-04	2,95E-04	2,65E-07	1,40E-04	7,77E-10	1,94E-08	9,47E-05	2,56E-03	2,70E-03
PS5.3	4,12E-08	2,17E-05	4,46E-10	1,12E-08	1,03E-05	2,79E-04	3,01E-04	2,70E-07	1,42E-04	7,92E-10	1,98E-08	9,64E-05	2,61E-03	2,75E-03
PS6.1	1,09E-07	5,72E-05	1,18E-09	2,94E-08	2,72E-05	7,36E-04	7,93E-04	7,12E-07	3,75E-04	2,09E-09	5,21E-08	2,54E-04	6,87E-03	7,24E-03
PS6.2	1,14E-07	5,98E-05	1,23E-09	3,07E-08	2,85E-05	7,69E-04	8,29E-04	7,44E-07	3,91E-04	2,18E-09	5,45E-08	2,66E-04	7,18E-03	7,57E-03
PS6.3	1,13E-07	5,97E-05	1,23E-09	3,07E-08	2,84E-05	7,68E-04	8,27E-04	7,42E-07	3,91E-04	2,18E-09	5,44E-08	2,65E-04	7,17E-03	7,56E-03

Fonte: Próprio autor.

Valores de referências: Para HI < 0,1, risco insignificante, HI = 0,1 - 1, baixo risco, HI = 1 - 4, risco médio e HI > 4, alto risco¹³⁸.

Tabela 51: Resultados obtidos para Mn para adultos e crianças.

Amo.	Adulto							Criança						
	ADDderm	HQderm	ADDinh	HQinh	ADDing	HQing	HI	ADDderm	HQderm	ADDinh	HQinh	ADDing	HQing	HI
PS1.1	9,97E-07	6,97E-02	1,08E-08	7,55E-04	2,50E-04	5,43E-03	7,59E-02	6,53E-06	4,57E-01	1,91E-08	1,34E-03	2,33E-03	5,07E-02	5,09E-01
PS1.2	1,04E-06	7,25E-02	1,12E-08	7,85E-04	2,60E-04	5,65E-03	7,90E-02	6,79E-06	4,75E-01	1,99E-08	1,39E-03	2,43E-03	5,28E-02	5,29E-01
PS1.3	1,06E-06	7,38E-02	1,14E-08	7,99E-04	2,64E-04	5,75E-03	8,03E-02	6,91E-06	4,83E-01	2,03E-08	1,42E-03	2,47E-03	5,36E-02	5,38E-01
PS2.1	1,22E-07	8,55E-03	1,32E-09	9,26E-05	3,06E-05	6,66E-04	9,31E-03	8,01E-07	5,60E-02	2,35E-09	1,64E-04	2,86E-04	6,22E-03	6,24E-02

PS2.2	1,28E-07	8,97E-03	1,39E-09	9,72E-05	3,22E-05	6,99E-04	9,77E-03	8,40E-07	5,88E-02	2,46E-09	1,72E-04	3,00E-04	6,53E-03	6,55E-02
PS2.3	1,33E-07	9,33E-03	1,44E-09	1,01E-04	3,34E-05	7,27E-04	1,02E-02	8,74E-07	6,11E-02	2,56E-09	1,79E-04	3,12E-04	6,78E-03	6,81E-02
PS3.1	1,77E-06	1,24E-01	1,92E-08	1,34E-03	4,44E-04	9,66E-03	1,35E-01	1,16E-05	8,12E-01	3,40E-08	2,38E-03	4,15E-03	9,02E-02	9,05E-01
PS3.2	1,87E-06	1,31E-01	2,02E-08	1,41E-03	4,68E-04	1,02E-02	1,42E-01	1,22E-05	8,56E-01	3,59E-08	2,51E-03	4,37E-03	9,50E-02	9,54E-01
PS3.3	1,88E-06	1,31E-01	2,03E-08	1,42E-03	4,70E-04	1,02E-02	1,43E-01	1,23E-05	8,59E-01	3,60E-08	2,52E-03	4,39E-03	9,54E-02	9,57E-01
PS4.1	8,70E-06	6,09E-01	9,42E-08	6,59E-03	2,18E-03	4,74E-02	6,63E-01	5,70E-05	3,99E+00	1,67E-07	1,17E-02	2,04E-02	4,43E-01	4,44E+00
PS4.2	8,86E-06	6,20E-01	9,59E-08	6,71E-03	2,22E-03	4,83E-02	6,75E-01	5,80E-05	4,06E+00	1,70E-07	1,19E-02	2,07E-02	4,51E-01	4,52E+00
PS4.3	8,99E-06	6,29E-01	9,73E-08	6,80E-03	2,25E-03	4,90E-02	6,84E-01	5,89E-05	4,12E+00	1,73E-07	1,21E-02	2,10E-02	4,57E-01	4,59E+00
PS5.1	1,09E-05	7,62E-01	1,18E-07	8,25E-03	2,73E-03	5,94E-02	8,30E-01	7,14E-05	4,99E+00	2,09E-07	1,46E-02	2,55E-02	5,54E-01	5,56E+00
PS5.2	1,12E-05	7,81E-01	1,21E-07	8,45E-03	2,80E-03	6,08E-02	8,50E-01	7,31E-05	5,11E+00	2,14E-07	1,50E-02	2,61E-02	5,68E-01	5,70E+00
PS5.3	1,13E-05	7,93E-01	1,23E-07	8,58E-03	2,84E-03	6,17E-02	8,63E-01	7,42E-05	5,19E+00	2,18E-07	1,52E-02	2,65E-02	5,76E-01	5,78E+00
PS6.1	1,30E-05	9,09E-01	1,41E-07	9,84E-03	3,26E-03	7,08E-02	9,90E-01	8,51E-05	5,95E+00	2,50E-07	1,75E-02	3,04E-02	6,61E-01	6,63E+00
PS6.2	1,36E-05	9,54E-01	1,48E-07	1,03E-02	3,42E-03	7,43E-02	1,04E+00	8,93E-05	6,25E+00	2,62E-07	1,83E-02	3,19E-02	6,94E-01	6,96E+00
PS6.3	1,36E-05	9,50E-01	1,47E-07	1,03E-02	3,41E-03	7,40E-02	1,03E+00	8,90E-05	6,22E+00	2,61E-07	1,82E-02	3,18E-02	6,91E-01	6,93E+00

Fonte: Próprio autor.

Valores de referências: Para $HI < 0,1$, risco insignificante, $HI = 0,1 - 1$, baixo risco, $HI = 1 - 4$, risco médio e $HI > 4$, alto risco¹³⁸.

Tabela 52: Resultados obtidos para Pb para adultos e crianças.

Amo.	Adulto							Criança						
	ADDderm	HQderm	ADDinh	HQinh	ADDing	HQing	HI	ADDderm	HQderm	ADDinh	HQinh	ADDing	HQing	HI
PS1.1	6,20E-08	1,18E-04	6,71E-10	1,92E-07	1,55E-05	4,44E-03	4,56E-03	4,06E-07	7,75E-04	1,19E-09	3,40E-07	1,45E-04	4,14E-02	4,22E-02
PS1.2	6,68E-08	1,27E-04	7,23E-10	2,07E-07	1,67E-05	4,78E-03	4,91E-03	4,37E-07	8,35E-04	1,28E-09	3,66E-07	1,56E-04	4,46E-02	4,55E-02
PS1.3	7,21E-08	1,38E-04	7,81E-10	2,23E-07	1,81E-05	5,17E-03	5,30E-03	4,72E-07	9,02E-04	1,38E-09	3,96E-07	1,69E-04	4,82E-02	4,91E-02
PS2.1	5,73E-09	1,09E-05	6,20E-11	1,77E-08	1,44E-06	4,10E-04	4,21E-04	3,75E-08	7,16E-05	1,10E-10	3,14E-08	1,34E-05	3,83E-03	3,90E-03
PS2.2	9,66E-09	1,84E-05	1,05E-10	2,99E-08	2,42E-06	6,92E-04	7,10E-04	6,33E-08	1,21E-04	1,85E-10	5,30E-08	2,26E-05	6,46E-03	6,58E-03
PS2.3	7,42E-09	1,42E-05	8,04E-11	2,30E-08	1,86E-06	5,32E-04	5,46E-04	4,86E-08	9,28E-05	1,43E-10	4,07E-08	1,74E-05	4,96E-03	5,05E-03
PS3.1	3,07E-08	5,86E-05	3,32E-10	9,50E-08	7,70E-06	2,20E-03	2,26E-03	2,01E-07	3,84E-04	5,90E-10	1,68E-07	7,18E-05	2,05E-02	2,09E-02
PS3.2	2,48E-08	4,74E-05	2,69E-10	7,68E-08	6,22E-06	1,78E-03	1,83E-03	1,63E-07	3,10E-04	4,77E-10	1,36E-07	5,81E-05	1,66E-02	1,69E-02

PS3.3	3,26E-08	6,22E-05	3,53E-10	1,01E-07	8,17E-06	2,34E-03	2,40E-03	2,14E-07	4,08E-04	6,26E-10	1,79E-07	7,63E-05	2,18E-02	2,22E-02
PS4.1	4,89E-08	9,33E-05	5,29E-10	1,51E-07	1,23E-05	3,50E-03	3,60E-03	3,20E-07	6,11E-04	9,39E-10	2,68E-07	1,14E-04	3,27E-02	3,33E-02
PS4.2	4,93E-08	9,41E-05	5,34E-10	1,53E-07	1,24E-05	3,53E-03	3,63E-03	3,23E-07	6,17E-04	9,47E-10	2,71E-07	1,15E-04	3,30E-02	3,36E-02
PS4.3	4,57E-08	8,72E-05	4,95E-10	1,41E-07	1,15E-05	3,27E-03	3,36E-03	2,99E-07	5,71E-04	8,77E-10	2,51E-07	1,07E-04	3,05E-02	3,11E-02
PS5.1	6,44E-08	1,23E-04	6,97E-10	1,99E-07	1,61E-05	4,61E-03	4,74E-03	4,22E-07	8,05E-04	1,24E-09	3,53E-07	1,51E-04	4,30E-02	4,39E-02
PS5.2	7,34E-08	1,40E-04	7,95E-10	2,27E-07	1,84E-05	5,26E-03	5,40E-03	4,81E-07	9,17E-04	1,41E-09	4,03E-07	1,72E-04	4,91E-02	5,00E-02
PS5.3	6,78E-08	1,29E-04	7,34E-10	2,10E-07	1,70E-05	4,85E-03	4,98E-03	4,44E-07	8,47E-04	1,30E-09	3,72E-07	1,59E-04	4,53E-02	4,61E-02
PS6.1	7,35E-08	1,40E-04	7,96E-10	2,27E-07	1,84E-05	5,26E-03	5,40E-03	4,81E-07	9,19E-04	1,41E-09	4,03E-07	1,72E-04	4,91E-02	5,00E-02
PS6.2	8,54E-08	1,63E-04	9,25E-10	2,64E-07	2,14E-05	6,12E-03	6,28E-03	5,59E-07	1,07E-03	1,64E-09	4,68E-07	2,00E-04	5,71E-02	5,81E-02
PS6.3	8,22E-08	1,57E-04	8,90E-10	2,54E-07	2,06E-05	5,89E-03	6,04E-03	5,38E-07	1,03E-03	1,58E-09	4,51E-07	1,92E-04	5,49E-02	5,60E-02

Fonte: Próprio autor.

Valores de referências: Para $HI < 0,1$, risco insignificante, $HI = 0,1 - 1$, baixo risco, $HI = 1 - 4$, risco médio e $HI > 4$, alto risco¹³⁸.

Tabela 53: Resultados obtidos para Fe para adultos e crianças.

Amo.	Adulto							Criança						
	ADDerm	HQderm	ADDinh	HQinh	ADDing	HQing	HI	ADDerm	HQderm	ADDinh	HQinh	ADDing	HQing	HI
PS1.1	1,05E-04	1,50E-02	1,13E-06	1,62E-04	2,63E-02	3,75E-02	5,27E-02	6,86E-04	9,81E-02	2,01E-06	2,87E-04	2,45E-01	3,50E-01	4,49E-01
PS1.2	1,09E-04	1,55E-02	1,18E-06	1,68E-04	2,73E-02	3,89E-02	5,47E-02	7,12E-04	1,02E-01	2,09E-06	2,98E-04	2,54E-01	3,63E-01	4,66E-01
PS1.3	1,10E-04	1,57E-02	1,19E-06	1,70E-04	2,76E-02	3,94E-02	5,53E-02	7,21E-04	1,03E-01	2,11E-06	3,02E-04	2,57E-01	3,68E-01	4,71E-01
PS2.1	1,82E-05	2,60E-03	1,97E-07	2,82E-05	4,56E-03	6,52E-03	9,15E-03	1,19E-04	1,70E-02	3,49E-07	4,99E-05	4,26E-02	6,08E-02	7,79E-02
PS2.2	1,88E-05	2,68E-03	2,03E-07	2,90E-05	4,70E-03	6,72E-03	9,43E-03	1,23E-04	1,76E-02	3,60E-07	5,15E-05	4,39E-02	6,27E-02	8,03E-02
PS2.3	1,92E-05	2,75E-03	2,08E-07	2,97E-05	4,82E-03	6,88E-03	9,66E-03	1,26E-04	1,80E-02	3,69E-07	5,27E-05	4,50E-02	6,42E-02	8,23E-02
PS3.1	6,15E-05	8,79E-03	6,66E-07	9,52E-05	1,54E-02	2,20E-02	3,09E-02	4,03E-04	5,76E-02	1,18E-06	1,69E-04	1,44E-01	2,06E-01	2,63E-01
PS3.2	6,38E-05	9,12E-03	6,91E-07	9,87E-05	1,60E-02	2,29E-02	3,21E-02	4,18E-04	5,97E-02	1,23E-06	1,75E-04	1,49E-01	2,13E-01	2,73E-01
PS3.3	6,42E-05	9,18E-03	6,95E-07	9,93E-05	1,61E-02	2,30E-02	3,23E-02	4,21E-04	6,01E-02	1,23E-06	1,76E-04	1,50E-01	2,15E-01	2,75E-01
PS4.1	6,94E-05	9,91E-03	7,51E-07	1,07E-04	1,74E-02	2,48E-02	3,49E-02	4,54E-04	6,49E-02	1,33E-06	1,90E-04	1,62E-01	2,32E-01	2,97E-01
PS4.2	7,04E-05	1,01E-02	7,62E-07	1,09E-04	1,76E-02	2,52E-02	3,54E-02	4,61E-04	6,59E-02	1,35E-06	1,93E-04	1,65E-01	2,35E-01	3,01E-01
PS4.3	7,12E-05	1,02E-02	7,71E-07	1,10E-04	1,78E-02	2,55E-02	3,58E-02	4,66E-04	6,66E-02	1,37E-06	1,95E-04	1,67E-01	2,38E-01	3,05E-01

PS5.1	7,07E-05	1,01E-02	7,66E-07	1,09E-04	1,77E-02	2,53E-02	3,55E-02	4,63E-04	6,62E-02	1,36E-06	1,94E-04	1,65E-01	2,36E-01	3,03E-01
PS5.2	7,22E-05	1,03E-02	7,81E-07	1,12E-04	1,81E-02	2,58E-02	3,63E-02	4,73E-04	6,75E-02	1,39E-06	1,98E-04	1,69E-01	2,41E-01	3,09E-01
PS5.3	7,34E-05	1,05E-02	7,95E-07	1,14E-04	1,84E-02	2,63E-02	3,69E-02	4,81E-04	6,87E-02	1,41E-06	2,01E-04	1,72E-01	2,45E-01	3,14E-01
PS6.1	2,16E-04	3,08E-02	2,33E-06	3,33E-04	5,40E-02	7,72E-02	1,08E-01	1,41E-03	2,02E-01	4,14E-06	5,91E-04	5,04E-01	7,20E-01	9,22E-01
PS6.2	2,24E-04	3,21E-02	2,43E-06	3,47E-04	5,63E-02	8,04E-02	1,13E-01	1,47E-03	2,10E-01	4,31E-06	6,16E-04	5,25E-01	7,50E-01	9,61E-01
PS6.3	2,24E-04	3,21E-02	2,43E-06	3,47E-04	5,62E-02	8,03E-02	1,13E-01	1,47E-03	2,10E-01	4,31E-06	6,15E-04	5,25E-01	7,50E-01	9,60E-01

Fonte: Próprio autor.

Valores de referências: Para HI < 0,1, risco insignificante, HI = 0,1 - 1, baixo risco, HI = 1 - 4, risco médio e HI > 4, alto risco¹³⁸.

Tabela 54: Resultados obtidos para Zn para adultos e crianças.

Amo.	Adulto							Criança						
	ADDerm	HQderm	ADDinh	HQinh	ADDing	HQing	HI	ADDerm	HQderm	ADDinh	HQinh	ADDing	HQing	HI
PS1.1	1,81E-10	3,02E-09	1,96E-12	6,53E-12	4,54E-08	1,51E-07	1,54E-07	1,19E-06	1,98E-05	3,47E-09	1,16E-08	4,23E-04	1,41E-03	1,43E-03
PS1.2	1,91E-10	3,19E-09	2,07E-12	6,90E-12	4,79E-08	1,60E-07	1,63E-07	1,25E-06	2,09E-05	3,67E-09	1,22E-08	4,47E-04	1,49E-03	1,51E-03
PS1.3	1,95E-10	3,25E-09	2,11E-12	7,05E-12	4,89E-08	1,63E-07	1,66E-07	1,28E-06	2,13E-05	3,75E-09	1,25E-08	4,57E-04	1,52E-03	1,54E-03
PS2.1	1,32E-11	2,21E-10	1,43E-13	4,78E-13	3,32E-09	1,11E-08	1,13E-08	8,67E-08	1,45E-06	2,54E-10	8,47E-10	3,10E-05	1,03E-04	1,05E-04
PS2.2	1,55E-11	2,58E-10	1,67E-13	5,58E-13	3,88E-09	1,29E-08	1,32E-08	1,01E-07	1,69E-06	2,97E-10	9,90E-10	3,62E-05	1,21E-04	1,22E-04
PS2.3	1,70E-11	2,83E-10	1,84E-13	6,12E-13	4,25E-09	1,42E-08	1,45E-08	1,11E-07	1,85E-06	3,26E-10	1,09E-09	3,97E-05	1,32E-04	1,34E-04
PS3.1	4,72E-11	7,86E-10	5,11E-13	1,70E-12	1,18E-08	3,94E-08	4,02E-08	3,09E-07	5,15E-06	9,06E-10	3,02E-09	1,10E-04	3,68E-04	3,73E-04
PS3.2	5,15E-11	8,59E-10	5,58E-13	1,86E-12	1,29E-08	4,31E-08	4,39E-08	3,38E-07	5,63E-06	9,90E-10	3,30E-09	1,21E-04	4,02E-04	4,08E-04
PS3.3	5,20E-11	8,67E-10	5,63E-13	1,88E-12	1,30E-08	4,35E-08	4,43E-08	3,41E-07	5,68E-06	9,99E-10	3,33E-09	1,22E-04	4,06E-04	4,11E-04
PS4.1	8,55E-11	1,42E-09	9,26E-13	3,09E-12	2,14E-08	7,14E-08	7,29E-08	5,60E-07	9,33E-06	1,64E-09	5,47E-09	2,00E-04	6,67E-04	6,76E-04
PS4.2	8,89E-11	1,48E-09	9,63E-13	3,21E-12	2,23E-08	7,43E-08	7,58E-08	5,82E-07	9,71E-06	1,71E-09	5,69E-09	2,08E-04	6,93E-04	7,03E-04
PS4.3	9,09E-11	1,51E-09	9,84E-13	3,28E-12	2,28E-08	7,59E-08	7,74E-08	5,95E-07	9,92E-06	1,74E-09	5,82E-09	2,13E-04	7,09E-04	7,19E-04
PS5.1	3,39E-11	5,65E-10	3,67E-13	1,22E-12	8,50E-09	2,83E-08	2,89E-08	2,22E-07	3,70E-06	6,51E-10	2,17E-09	7,94E-05	2,65E-04	2,68E-04
PS5.2	3,61E-11	6,02E-10	3,91E-13	1,30E-12	9,05E-09	3,02E-08	3,08E-08	2,36E-07	3,94E-06	6,93E-10	2,31E-09	8,45E-05	2,82E-04	2,85E-04
PS5.3	3,72E-11	6,19E-10	4,02E-13	1,34E-12	9,31E-09	3,10E-08	3,17E-08	2,43E-07	4,06E-06	7,13E-10	2,38E-09	8,69E-05	2,90E-04	2,94E-04
PS6.1	8,16E-11	1,36E-09	8,84E-13	2,95E-12	2,05E-08	6,82E-08	6,96E-08	5,35E-07	8,91E-06	1,57E-09	5,22E-09	1,91E-04	6,36E-04	6,45E-04

PS6.2	8,72E-11	1,45E-09	9,44E-13	3,15E-12	2,18E-08	7,28E-08	7,43E-08	5,71E-07	9,52E-06	1,67E-09	5,58E-09	2,04E-04	6,80E-04	6,89E-04
PS6.3	8,65E-11	1,44E-09	9,37E-13	3,12E-12	2,17E-08	7,23E-08	7,37E-08	5,67E-07	9,45E-06	1,66E-09	5,54E-09	2,02E-04	6,75E-04	6,84E-04

Fonte: Próprio autor.

Valores de referências: Para $HI < 0,1$, risco insignificante, $HI = 0,1 - 1$, baixo risco, $HI = 1 - 4$, risco médio e $HI > 4$, alto risco¹³⁸.

Os resultados para os valores de avaliação de risco carcinogênico são mostrados nas Tabela 55. Os resultados obtidos demonstram que as amostras apresentam nenhum risco de possuírem efeitos cancerígenos tanto para adultos como para crianças ao longo da vida para os elementos químicos estudados.

Tabela 55: Resultados para CF inalação adulto e criança.

Amostra	Adulto			Criança		
	As	Cr	Pb	As	Cr	Pb
PS1.1	9,23E-10	1,79E-07	5,70E-12	1,64E-09	3,18E-07	1,01E-11
PS1.2	1,18E-09	1,81E-07	6,15E-12	2,10E-09	3,20E-07	1,09E-11
PS1.3	9,03E-10	1,83E-07	6,64E-12	1,60E-09	3,25E-07	1,18E-11
PS2.1	8,59E-10	4,87E-08	5,27E-13	1,52E-09	8,63E-08	9,35E-13
PS2.2	9,06E-10	5,17E-08	8,89E-13	1,61E-09	9,17E-08	1,58E-12
PS2.3	9,47E-10	5,38E-08	6,83E-13	1,68E-09	9,53E-08	1,21E-12
PS3.1	9,70E-10	1,42E-07	2,83E-12	1,72E-09	2,52E-07	5,01E-12
PS3.2	8,72E-10	1,48E-07	2,28E-12	1,55E-09	2,62E-07	4,05E-12
PS3.3	8,79E-10	1,50E-07	3,00E-12	1,56E-09	2,66E-07	5,32E-12
PS4.1	1,16E-09	1,69E-07	4,50E-12	2,06E-09	2,99E-07	7,98E-12
PS4.2	1,18E-09	1,70E-07	4,54E-12	2,09E-09	3,01E-07	8,05E-12
PS4.3	1,18E-09	1,72E-07	4,20E-12	2,09E-09	3,05E-07	7,46E-12
PS5.1	8,36E-10	1,53E-07	5,93E-12	1,48E-09	2,72E-07	1,05E-11
PS5.2	8,46E-10	1,57E-07	6,75E-12	1,50E-09	2,78E-07	1,20E-11
PS5.3	8,90E-10	1,59E-07	6,24E-12	1,58E-09	2,82E-07	1,11E-11
PS6.1	1,26E-09	3,63E-07	6,76E-12	2,23E-09	6,44E-07	1,20E-11
PS6.2	1,27E-09	3,74E-07	7,86E-12	2,26E-09	6,64E-07	1,39E-11
PS6.3	1,23E-09	3,79E-07	7,56E-12	2,18E-09	6,73E-07	1,34E-11

Fonte: Próprio autor.

Valores de referências: O valor limite aceitável do CR é $1,0 \times 10^{-4}$, valores de CR superiores a $1,0 \times 10^{-4}$ indicam potencial risco carcinogênico ao longo da vida¹³⁸.

8.8.5 – Índice de carga poluída

Os resultados para os valores de índice de carga poluída para as amostras de solo são mostrados nas Tabela 56. Os resultados obtidos demonstram que 50% das amostras estudadas não estão poluídas para os

elementos químicos estudados, e 50% das amostras estão poluídas para os elementos químicos “Cr”, “Fe” e “Mn”.

Tabela 56: Resultados obtidos para as amostras de solo para PLI.

Amostra	As	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
PS1	0,640	0,728	0,085	0,407	0,126	0,073	0,088
PS2	0,553	0,110	0,007	0,029	0,006	0,003	0,002
PS3	0,556	0,531	0,026	0,183	0,300	0,021	0,012
PS4	0,818	0,664	0,068	0,214	3,172	0,044	0,028
PS5	0,511	0,585	0,058	0,223	4,474	0,076	0,007
PS6	0,904	2,147	0,262	1,199	5,914	0,096	0,027

Fonte: Próprio autor.

Valores de referências: Para $PLI > 1$ poluído, $PLI = 1$ poluição moderada e $PLI < 1$ não poluído¹³³.

Os resultados para os valores de fator de contaminação e para os índices de carga poluída para as amostras de água são mostrados na Tabela 57. Os resultados mostraram que nenhuma das amostras possuem contaminação e nenhuma das amostras estão poluídas para o elemento químico “Fe”.

Tabela 57: Resultados obtidos para as amostras de água para CF e PLI.

	Ferro total	PLI
PA1	0,000014 ± 0,000004	0,0000001
PA2	0,000028 ± 0,000002	0,0000001
PA3	0,000025 ± 0,000004	0,0000001
PA4	0,000128 ± 0,000001	0,0000014
PA5	0,000086 ± 0,000002	0,0000008
PA6	0,000090 ± 0,000004	0,0000009
PA7	0,000027 ± 0,000002	0,0000001
PA8	0,000036 ± 0,000003	0,0000002
PA9	0,000284 ± 0,000006	0,0000048
PA10	0,000037 ± 0,000007	0,0000002
PA11	0,000166 ± 0,000017	0,0000021
PA12	0,000492 ± 0,000016	0,0000109

PA13	0,000328 ± 0,000011	0,0000059
PA14	0,000120 ± 0,000007	0,0000013
PA15	0,000035 ± 0,000005	0,0000002

Fonte: Próprio autor.

Valores de referências: Para $PLI > 1$ poluído, $PLI = 1$ poluição moderada e $PLI < 1$ não poluído¹³³.

Valores de referências: Para $CF < 1$ concentração baixa, $1 < CF < 3$ concentração moderada, $3 < CF < 6$ concentrações consideráveis, $CF > 6$ concentração muito alta¹³⁴.

8.8.6 – Grau de contaminação

Os resultados para os valores de grau de contaminação estão resultados mostrados na Tabela 58. Os resultados mostraram que 66,67% das amostras possuem contaminação baixa para todos os elementos químicos estudados e 33,33% das amostras apresentam contaminação moderada o elemento químico “Mn”.

Tabela 58: Resultados obtidos para as amostras de solo para Cdeg.

	As	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
PS1	2,246	2,429	0,581	1,649	0,754	0,525	0,593
PS2	2,024	0,689	0,113	0,286	0,094	0,060	0,048
PS3	2,030	1,967	0,262	0,966	1,346	0,230	0,158
PS4	2,625	2,282	0,498	1,075	6,477	0,376	0,277
PS5	1,919	2,098	0,448	1,103	8,146	0,537	0,112
PS6	2,806	4,994	1,228	3,386	9,813	0,630	0,267

Fonte: Próprio autor.

Valores de referências: Para $Cdeg < 8$ baixo grau de contaminação, $8 \leq Cdeg \leq 16$ grau moderado de contaminação, $16 \leq Cdeg \leq 32$ grau considerável de contaminação e $32 \leq Cdeg$ Grau muito alto de contaminação¹³³.

8.8.7 – Fator de contaminação modificado

Os resultados para o fator de contaminação modificado são mostrados na Tabela 59. Os resultados mostraram que 50% das amostras possuem contaminação muito baixa para todos os elementos químicos estudados e 50% das amostras possuem contaminação baixa a contaminação moderada para os elementos químicos “Cr”, “Fe” e “Mn”.

Tabela 59: Resultados obtidos para as amostras de solo para mCdeg.

	As	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
PS1	0,749	0,810	0,194	0,550	0,251	0,175	0,198
PS2	0,675	0,230	0,038	0,095	0,031	0,020	0,016
PS3	0,677	0,656	0,087	0,322	0,449	0,077	0,053
PS4	0,875	0,761	0,166	0,358	2,159	0,125	0,092
PS5	0,640	0,699	0,149	0,368	2,715	0,179	0,037
PS6	0,935	1,665	0,409	1,129	3,271	0,210	0,089

Fonte: Próprio autor.

Valores de referências: Para $mCdeg \leq 1,5$ contaminação muito baixa, $1,5 \leq mCdeg \leq 2$ contaminação baixa, $2 \leq mCdeg \leq 4$ contaminação moderada, $4 \leq mCdeg \leq 8$ contaminação alta, $8 \leq mCdeg \leq 16$ contaminação muito alta, $16 \leq mCdeg \leq 32$ contaminação extremamente alta e $32 \leq mCdeg$ contaminação ultra-alta¹³³.

8.9 – Resultados CONAMA vs Resultados Contaminação

Os resultados do estudo de ferro total como é mostrado na Tabela 31 para amostras de água superficial e subterrânea todas as amostras não se encontram em conformidade com os padrões estabelecidos pelo CONAMA e MINISTÉRIO DA SAÚDE^{65, 66, 67, 63}, e para os estudos de fator de contaminação (CF) e carga poluída (PLI) elas não mostraram risco de contaminação e/ou poluição. Assim, os resultados não se apresentam em concordância das normas do CONAMA e MINISTÉRIO DA SAÚDE com os obtidos por CF e PLI.

Para as amostras de solo, os resultados encontrados para os elementos químicos estudados estão descritos na Tabela 42. De acordo com as normas estabelecidas pelo CONAMA^{65, 66}, todas as amostras de solo se encontraram dentro dos padrões estabelecidos.

No estudo de CF a maior parte das amostras se encontram com contaminação baixa à moderada para os elementos químicos estudados e apenas 3 resultados se apresentam como contaminação considerada para o elemento químico Mn.

Para o estudo Igeo todos os resultados não apresentaram como poluídas.

Para o estudo ERI e PERI todos os resultados se apresentam como baixo risco ecológico e baixo potencial de risco ecológico.

Para o estudo HI todas as amostras possuem baixo ou nenhum risco de possuírem efeitos não cancerígenos tanto para adultos como para crianças. Para o estudo de CR todos os resultados obtidos demonstram que as amostras apresentam nenhum risco de possuírem efeitos cancerígenos tanto para adultos como para crianças ao longo da vida resultados.

Para o estudo PLI os resultados obtidos demonstram que 50% das amostras estudadas não estão poluídas para os elementos químicos estudados, e 50% das amostras estão poluídas para os elementos químicos Cr, Fe e Mn.

Para o estudo de Cdeg todas as amostras se encontram como baixo à moderado grau de contaminação e para mCdeg as amostras se encontram como baixo à moderada contaminação.

Assim, comparando os resultados obtidos de contaminação com os padrões estabelecidos pelo CONAMA^{65, 66} para as amostras de solo, eles demonstram que a maior parte dos resultados obtidos dos estudos de contaminação se encontraram em concordância entre si, porém, somente o estudo de PLI que apresentou 50% das amostras que estão fora dos padrões não se apresentaram em concordância.

9 – Considerações finais

O presente estudo visa uma avaliação ambiental das concentrações de metais e metaloides em amostras de água e solo coletadas na cidade de Xique-Xique localizado na região centro-norte do Estado da Bahia/Brasil.

As técnicas de otimização multivariada empregadas nesse trabalho se revelaram eficientes na investigação e otimização das variáveis estudadas. A partir resultados apresentados, o planejamento Box-Behnken e Doehlert foram utilizados para estabelecer se o domínio experimental estudado está em concordância com o planejamento experimental estudado, assim, o planejamento Box-Behnken foi utilizado para ferro total e Doehlert para Fe^{2+} .

Para o estudo de ferro total em águas naturais, todas as amostras não se apresentaram em conformidade de acordo com a legislação vigente no país.

Para o estudo de especiação de ferro em águas naturais, apenas três amostras se apresentaram em conformidade de acordo com a legislação vigente no país e todas as demais amostras não se apresentaram em conformidade de acordo com a legislação vigente no país.

Para o estudo de espécies inorgânicas por ICP OES em amostras de água todas as amostras ficaram fora dos padrões estabelecidos para o elemento químico As, 7 amostras de água se encontram estatisticamente fora dos padrões estabelecidos para Fe, 4 amostras se encontram fora dos padrões para Mn e 11 amostras se encontram fora dos padrões para S.

Para o estudo de espécies inorgânicas por ICP OES em amostras de solo se encontraram dentro dos padrões estabelecidos de acordo com a legislação vigente no país para os elementos químicos estudados.

Para o estudo de espécies inorgânicas por ETAAS em amostras de água nenhuma das amostras se encontraram fora dos padrões estabelecidos de acordo com a legislação vigente no país para os elementos químicos estudados.

Para os estudos envolvendo as amostras de água a validação ocorreu usando os parâmetros analíticos, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), recuperação (REC%), precisão (CV%) e em comparação com a técnica espectrometria Uv-Vis.

Para as amostras de solo a validação ocorreu usando os parâmetros analíticos, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), recuperação (REC%), precisão (CV%) e o uso de material certificado.

No estudo de contaminação, os parâmetros estudados para amostras de solo foram, CF, Igeo, ERI, PERI, HI, CF, PLI, Cdeg e mCdeg, apenas os parâmetros PLI não se encontram em concordância com os padrões estabelecidos pela legislação vigente, já para as amostras de água, os resultados se apresentam em concordância com as normas do CONAMA com os obtidos por CF e PLI.

Por fim.

O respectivo trabalho obteve resultados expressivos em uma avaliação ambiental preliminar em termos de quantificação de macro e micro metais presentes em amostras de águas e solos na região.

Este será o primeiro estudo relatado na literatura neste contexto na região, o que gerará uma grande importância para a população local, para o município e para o estado, fazendo com que, ele seja norteador ou seja parâmetro para demais trabalhos futuros que venham a serem feitos na região.

10 – REFERÊNCIAS

-
- ¹ CRINI, G., LICHTFOUSE, E., Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environ Chem Lett.* p.145–55, 2019.
- ² BRIFFA, J., SINAGRA, E., BLUNDELL, R., Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon.* 2020.
- ³ YABE, M. J. S., de OLIVEIRA, E., Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. *Quim Nova.* 1998.
- ⁴ IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Xique-Xique. No Title [Internet]. [cited 2022 Dec 03]. Available from: <https://www.cidades.ibge.gov.br/>.
- ⁵ CMXX – Câmara de Vereadores de Xique-Xique. No Title [Internet]. [cited 2022 Dec 03]. Available from: <https://www.xiquexique.ba.leg.br/>.
- ⁶ STP - Superintendência de Estudos Econômicos e Sociais da Bahia, No Title [Internet]. [Cited 2023 Setember 20]. Available from: https://ftp.sei.ba.gov.br/Geoinformacao/mapas/munic/2010/mapa_com_descritivo_2010_2933604.pdf
- ⁷ CBHSF – Comitê de Bacia hidrográfica do rio São Francisco, Plano municipal de saneamento básico do município de Xique-Xique – Ba 2018. No Title. Available from: <chrome-extension://efaidnbnmnibpcjpcglclefindmkaj/https://2017.cbhsaofrancisco.org.br/2017//box/uploads/2018/01/PLANO-DE-TRABALHO-XIQUE-XIQUE.pdf>.
- ⁸ IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Xique-Xique. No Title [Internet]. [cited 2022 Mai 15]. Available from: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/ba/xique-xique/panorama>.
- ⁹ RODRIGUES, L. da S. M., Atividade de mineração do semiárido da Bahia: Um modelo para evidenciação da sustentabilidade ambiental, Tese de Doutorado, UFBA, 2016.
- ¹⁰ PONTES, B. M. S., et al., Perspectivas de desenvolvimento regional com a exploração das reservas de ferro no município de Caetité, Bahia, *Ciência e Natura*, v. 37 n.42, p. 525-535, 2015.
- ¹¹ FIGUEREDO, A., RYDZ, W., Minério de ferro na Bahia e o sistema fiol/porto sul. No Title [Internet]. [cited 2022 Mai 15]. Available from: <https://inthemine.com.br/site/wp-content/uploads/2017/09/InTheMine-edicao68minegeologia.pdf>.

¹² SINFERBASE – Sindicato nacional da indústria de extração de ferro e metais básicos. No Title [Internet]. [cited 2022 Mai 15]. Available from: <http://www.sinferbase.com.br/noticias/braziron-anuncia-recursos-de-447-mt-de-minerio-de-ferro-na-bahia/>.

¹³ CANÇADO, R. D., CHIATTONE, C. S., Visão atual da hemocromatose hereditária, *Rev. Bras. Hematol. Hemoter.* Vol. 32 (6), 2010.

¹⁴ DAIANE WAHLBRINK, D., REMPEL, C., MORESCHI, C., RODRIGUES, J. B. P., Características da hemocromatose: uma revisão narrativa, *Saúde (Santa Maria)*, Suplemento - Artigos de revisão, p. 25-36, Julho, 2016.

¹⁵ CHOUDHURY, M., JYETHI, D. S., DUTTA, J., PURKAYASTHA, S. P., DEB, D., DAS, R., et al. Investigation of groundwater and soil quality near to a municipal waste disposal site in Silchar, Assam, India. *Int J Energy Water Resour.* 2022.

¹⁶ de SOUZA, A. O., CORRÊA PEREIRA, C., HELING, A. I., QUADRO ORESTE, E., CADORE, S., SCHWINGEL RIBEIRO A., et al. Determination of total concentration and bioaccessible fraction of metals in infant cereals by MIP OES. *J Food Compos Anal.* 2019.

¹⁷ GARCÍA-MESA, J., MONTORO LEAL P., LÓPEZ GUERRERO M., VEREDA ALONSO E., Simultaneous determination of noble metals, Sb and Hg by magnetic solid phase extraction on line ICP OES based on a new functionalized magnetic graphene oxide. *Microchem J.* 2019.

¹⁸ MCLAUGHLIN, M. J., ZARCINAS, B. A., STEVENS, D. P., Cook N. Soil testing for heavy metals. *Commun Soil Sci Plant Anal.* 2000.

¹⁹ CHEN, J., TEO, K. C., Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. *Anal Chim Acta.* 2001.

²⁰ GRAEDEL, T.E., BARR, R., CHANDLER, C., CHASE, T., CHOI, J., CHRISTOFFERSEN, L., et al. Methodology of Metal Criticality Determination. *Environ Sci Technol.* 2012.

²¹ DADFARNIA, S., HAJI SHABANI, A. M., Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals—A review. *Anal Chim Acta.* 2010.

²² BEZERRA, M. de A., ARRUDA, M. A. Z, FERREIRA, S. L. C., Cloud Point Extraction as a Procedure of Separation and Pre-Concentration for Metal Determination Using Spectroanalytical Techniques: A Review. *Appl Spectrosc Rev.* 2005.

-
- ²³ ABATE, G., MASINI, J. C., Influence of pH and ionic strength on removal processes of a sedimentary humic acid in a suspension of vermiculite. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2003.
- ²⁴ GOMES P. C., FONTES, M. P. F., da SILVA, A. G., de S. MENDONÇA, E., NETTO, A. R., Selectivity Sequence and Competitive Adsorption of Heavy Metals by Brazilian Soils. *Soil Sci Soc Am J.* 2001.
- ²⁵ DOYI, I., ESSUMANG, D., GBEDDY, G., DAMPARE, S., KUMASSAH, E., SAKA, D., Ecotoxicology and Environmental Safety Spatial distribution , accumulation and human health risk assessment of heavy metals in soil and groundwater of the Tano Basin , Ghana. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2018.
- ²⁶ RASHEED, T., BILAL, M., HASSAN, A. A., NABEEL, F., BHARAGAVA, R. N., ROMANHOLO FERREIRA, L. F., et al. Environmental threatening concern and efficient removal of pharmaceutically active compounds using metal-organic frameworks as adsorbents. *Environ Res.* 2020.
- ²⁷ RIBA, I., BONNAIL, E., SALAMANCA, M. J., CONRADI, M., COSTA, M. H., Integrative Assessment of Sediment Quality in the São Francisco River (Mina Gerais, Brazil), <https://doi.org/10.3390/app13063465>, 2023.
- ²⁸ DA SILVA, J. C. J., MATOS, J. M., DIVINO, A. C., FERREIRA, T. P., CIMINELLI, V. S. T., Determinação de metais pesados em amostras de sedimentos superficiais da bacia do rio São Francisco por espectrometria de massas com fonte de plasma acoplada indutivamente após decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas, *Eclética Química*, 2014.
- ²⁹ GOMES, M. V. T., SATO, Y., Avaliação da contaminação por metais pesados em peixes do rio São Francisco à jusante da represa de três marias, Minas Gerais, Brasil, *Revista Saúde e Ambiente*, 2011.
- ³⁰ MARTINS, M. F. M., GONÇALVES, G. J., LIMA, V. T. A., SILVA, P. T. S., AMORIM, M. C. C., Qualidade da água do rio São Francisco em canais de irrigação utilizados para abastecimento público, III Simpósio da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco, 2020.
- ³¹ DE OLIVEIRA, M. R., Investigações da contaminação por metais pesados da água e do sedimento de corrente nas margens do Rio São Francisco e Tributários, a jusante da represa da CEMIG, no município de Três Marias, Minas Gerais, Tese doutorado, UFMG, 2007.
- ³² SARAIVAI, V. K., DO NASCIMENTOII, M. R. L., PALMIERIII, H. E. L., JACOMINOI, V. M. F., Avaliação da qualidade de sedimentos - estudo de caso: Sub-Bacia do Ribeirão Espírito Santo, afluente do Rio São Francisco, *Química Nova*, <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000800003>, 2009.

³³ DIAS, C. H. A., Qualidade microbiológica do riacho macarrão, afluente do rio São Francisco, na cidade de Juazeiro, Bahia, Revista Baiana de Saúde Pública, DOI: 10.22278/2318-2660.2020, 2020.

³⁴ BONGIORNO G., BÜNEMANN E. K., OGUEJIOFOR C. U., MEIER J., GORT G., COMANS R., et al. Sensitivity of labile carbon fractions to tillage and organic matter management and their potential as comprehensive soil quality indicators across pedoclimatic conditions in Europe. *Ecol Indic.* 2019.

³⁵ BÜNEMANN E. K., BONGIORNO G., BAI Z., CREAMER R. E., de DEYN G., de GOEDE R., et al. Soil quality – A critical review. *Soil Biol Biochem.* 2018.

³⁶ EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Embrapa Meio Ambiente. No Title [Internet]. [Cited 2022 Nov 27]. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, 5º edição, Available from: <https://www.embrapa.br/>.

³⁷ FERRONATO, M. L., Professor PDE e os desafios da escola pública paranaense, Secretaria de Educação do Estado do Paraná, vol. II, 2010.

³⁸ RUSAKOVA, E., SUKHACHEVA, E., HARTEMINK, A. E., Vasiliy Dokuchaev – A biographical sketch on the occasion of his 175th birthday, *Geoderma*, vol. 412, 2022.

³⁹ de LIMA, D. P., Avaliação da contaminação por metais pesados na água e nos peixes da bacia do rio Cassiporé, estado do Amapá, Amazônia, Brasil, Universidade Federal do Amapá, Dissertação de Mestrado, 2013.

⁴⁰ BISINOTI, M. C., JARDIM, W. de F., O emprego de técnicas analíticas na especiação de metais pesados e sua importância para o estudo do ambiente, Universidade Estadual de Campinas, 2004.

⁴¹ RUSAKOVA E., SUKHACHEVA E., HARTEMINK A. E., VASILIIY DOKUCHAEV – A biographical sketch on the occasion of his 175th birthday. *Geoderma.* 2022.

⁴² FILIZOLA, H. F.; GOMES, M. A. F.; SOUZA MD de. EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Embrapa Meio Ambiente, Manual de Procedimentos de Coleta de Amostras em Áreas Agrícolas para Análise da Qualidade Ambiental: Solo, Água e Sedimentos. 1st ed. São Paulo; 2006.

⁴³ CARVALHO JUNIOR, R. M., et al., Determination of metals in Brazilian soils by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Environ. Monit. Assess.* 2015.

⁴⁴ CASTRO M. F, NEVES J. C. L, FRANCELINO M. R., SCHAEFER C. E. G. R., OLIVEIRA T. S., Seabirds enrich Antarctic soil with trace metals in organic fractions. *Sci Total Environ.* 2021.

⁴⁵ GHARAIBEH M. A., MARSCHNER B., HEINZE S, MOOS N., Spatial distribution of metals in soils under agriculture in the Jordan Valley. *Geoderma Reg.* 2020.

⁴⁶ BERNARDINO C. A. R., MAHLER C. F., SANTELLI R. E., FREIRE A. S., BRAZ B. F., Novo LAB. Metal accumulation in roadside soils of Rio de Janeiro, Brazil: impact of traffic volume, road age, and urbanization level. *Environ Monit Assess.* 2019.

⁴⁷ LEITE, M. J. de H., Características gerais dos principais solos da região semiárida, RECIMA21 - Revista Científica Multidisciplinar - Ciências Exatas e da Terra, Sociais, da Saúde, Humanas e Engenharia/Tecnologia, vol. 3, n. 10, 2022.

⁴⁸ EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Solos do nordeste [Internet]. [Cited 2022 Jun 21]. Available from: <http://solosne.cnps.embrapa.br/index.php?link=ba/>.

⁴⁹ RAMIRO, J., Tipos de solo: saiba quais são e os tipos existentes no Brasil [Internet]. [Cited 2022 Dez 03]. Available from: <https://boaspraticasagronicas.com.br/>.

⁵⁰ EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Solos do nordeste. [Internet]. [Cited 2022 Jun 21]. Available From: <http://solosne.cnps.embrapa.br/index.php?link=ba/>.

⁵¹ EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Embrapa Meio Ambiente, Recursos Hídricos no Brasil e no Mundo. [Internet]. [Cited 2022 Dez 06]. Available From: <https://www.embrapa.br/>.

⁵² ANA – AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, Componente da Série de Relatórios sobre o Estado e Perspectivas do Meio Ambiente no Brasil, GEO – Brasil – Recursos Hídricos, 2007.

⁵³ CONAMA – Conselho nacional de meio ambiente, Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. [Internet]. [Cited 2022 Nov 27]. Available from: <http://conama.mma.gov.br/>.

⁵⁴ CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Qualidade das Águas Superficiais no Estado de São Paulo, 2013.

⁵⁵ RIBEIRO, E. V., et al., Metais pesados e qualidade da água do rio SÃO FRANCISCO no segmento entre três MARIAS e PIRAPORA - Mg: índice de contaminação, *Geonomos*, vol. 20(1), p. 49-63, 2012.

⁵⁶ SOUZA, A. M. et al., Seasonal study of concentration of heavy metals in Waters from lower São Francisco River basin, Brazil, *Brazilian Journal Biology*, vol. 76, n. 4, p. 967-974, 2016.

⁵⁷ SABADINI-SANTOS, E., KNOPPERS, B. A., OLIVEIRA, E. P., LEIPE, T., SANTELLI, R. E., Regional geochemical baselines for sedimentary metals of the tropical São Francisco estuary, NE-Brazil, *Marine Pollution Bulletin*, vol. 58, p. 601–634, 2009.

⁵⁸ FERREIRA, A. P., et al., Avaliação das concentrações de metais pesados no sedimento, na água e nos órgãos de *Nycticorax Nycticorax* (Garça-da-noite) na Baía de Sepetiba, RJ, Brasil, *Revista da Gestão Costeira Integrada*, vol. 10, p. 229-241, 2010.

⁵⁹ MELLO, L. C., et al., Analysis of trace metals Cu²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ in coastal marine water samples from Florianópolis, Santa Catarina State, Brazil, *Journal Brazilian Chemistry Society*, vol. 16, p. 308-315, 2005.

⁶⁰ da SILVA, L. B. C., Avaliação espaço-temporal de metais pesados no rio paraíba do sul e rio imbé por meio de plantas de *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms (AGUAPÉ), séston e sedimento, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Dissertação de Mestrado, 2008.

⁶¹ ZMOZINSKI, A. V., Desenvolvimento de métodos para determinação de elementos traço em amostras de pescados por espectrometria atômica, de massas e técnicas acopladas, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

⁶² PESAVENTO, M., ALBERTI, G., BIESUZ, R., Analytical methods for determination of free metal ion concentration, labile species fraction and metal complexation capacity of environmental waters: A review, *Analytica Chimica Acta*, v. 631, p. 129-141, 2009.

⁶³ CONAMA – Conselho nacional de meio ambiente, Resolução n° 420 de 28 de dezembro de 2009. [Internet]. [Cited 2022 Nov 21]. Available from: <http://conama.mma.gov.br/>.

⁶⁴ CONAMA – Conselho nacional de meio ambiente, Resolução n° 396 de 2008. [Internet]. [Cited 2022 Nov 21]. Available from: <http://conama.mma.gov.br/>.

⁶⁵ CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. [Internet]. [Cited 2022 Nov 23]. Available from: <http://cetesb.sp.gov.br/>.

⁶⁶ EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Embrapa Meio Ambiente, Manual de Procedimentos de Coleta de Amostras em Áreas Agrícolas para Análise da Qualidade Ambiental: Solo, Água e Sedimentos, 2006.

⁶⁷ CONAMA – Conselho nacional de meio ambiente, Resolução n° 460 de 30 de dezembro de 2013. [Internet]. [Cited 2022 Nov 21]. Available from: <http://conama.mma.gov.br/>.

⁶⁸ MINISTÉRIO DA SAÚDE, Portaria de Consolidação n° 5, [Internet]. [Cited 2022 Nov 23]. Available from: <http://bvsms.saude.gov.br/>.

⁶⁹ SUTAK, R., CAMADRO, J-M., LESUISSE, E., Iron Uptake Mechanisms in Marine Phytoplankton. *Front Microbiol.* 2020.

⁷⁰ MARTIN, J. H., FITZWATER, S. E., GORDON, R. M., Iron deficiency limits phytoplankton growth in Antarctic waters. *Global Biogeochem Cycles.* 1990.

⁷¹ MELLETT, T., BUCK, K. N., Spatial and temporal variability of trace metals (Fe, Cu, Mn, Zn, Co, Ni, Cd, Pb), iron and copper speciation, and electroactive Fe-binding humic substances in surface waters of the eastern Gulf of Mexico. *Mar Chem.* 2020.

⁷² PASQUIER, V., FIKE, D. A., RÉVILLON, S., HALEVY, I., A global reassessment of the controls on iron speciation in modern sediments and sedimentary rocks: A dominant role for diagenesis. *Geochim Cosmochim Acta.* 2022.

⁷³ SU, C-K., CHEN Y-T., SUN, Y-C., Speciation of trace iron in environmental water using 3D-printed minicolumns coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Microchem J.* 2019.

⁷⁴ QUINTEROS, A., FARRÉ, R., LAGARDA, M., Optimization of iron speciation (soluble, ferrous and ferric) in beans, chickpeas and lentils. *Food Chem.* 2001.

⁷⁵ LLUCH ARMELL, T., SUREDA TRULLAS, L., ALMENAR LLUCH, A., GOMEZ URIOS, C., Comparative study of the nutritional assessment of dining room menus through bromatological analysis and food composition tables. *Nutr Clin y Diet Hosp.* 2019.

⁷⁶ VAN STADEN, J., du PLESSIS, H., TALJAARD, R., Determination of iron(III) in pharmaceutical samples using dialysis in a sequential injection analysis system. *Anal Chim Acta.* 1997.

⁷⁷ KARPIŃSKA, J., KULIKOWSKA, M., Simultaneous determination of zinc(II), manganese(II) and iron(II) in pharmaceutical preparations. *J Pharm Biomed Anal.* 2002.

⁷⁸ GOTTI, R., FIORI, J., LIVERANI, L., SPELTA, F., Capillary electrophoresis method for speciation of iron (II) and iron (III) in pharmaceuticals by dual precapillary complexation. *Electrophoresis.* 2015.

-
- ⁷⁹ LADEIRA, A. C. Q., PANIAGO, E. B., DUARTE, H. A., CALDEIRA, C. L., Especificação Química e sua Importância nos Processos de Extração Mineral e de Remediação Ambiental, *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, n. 8, p. 18-23, 2014.
- ⁸⁰ HU, Q., Simultaneous Separation and Quantification of Iron and Transition Species Using LC-ICP-MS. *Am J Anal Chem.*, n. 02, vol. 06, p. 675–82, 2011.
- ⁸¹ INOUE, H., ITO, K., Determination of Trace Amounts of Iron(II,III) in Natural Water by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography. *Microchem J. Apr*, n. 49, vol. 2–3, p. 249–55, 1994.
- ⁸² WORSFOLD, P. J., LOHAN, M. C., USSHER, S. J., BOWIE, A. R., DETERMINATION of dissolved iron in seawater: A historical review. *Mar Chem*. 2014.
- ⁸³ ACHTERBERG, E. P., HOLLAND, T. W., BOWIE, A. R., MANTOURA, R. F. C., WORSFOLD, P.J., Determination of iron in seawater. *Anal Chim Acta*. 2001.
- ⁸⁴ SANTOS NETO, J. H., PORTO, I. S. A., SCHNEIDER, M. P., dos SANTOS, A. M. P., GOMES, A. A., FERREIRA, S. L. C., Speciation analysis based on digital image colorimetry: Iron (II/III) in white wine. *Talanta*. 2019.
- ⁸⁵ CAMPOS, R. A., PATRÍCIO, P. R., VARGAS, S. J. R., da SILVA, L. H. M., HESPANHOL, M. C., Green speciation of iron using aqueous two-phase system. *An Acad Bras Cienc*. 2018.
- ⁸⁶ CHEN, S., WANG, Y., YAN, J., WANG, C., LU, D., Determination of iron species in food samples with dual direct immersion single-drop microextraction followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J Food Meas Charact*. 2023.
- ⁸⁷ YAN, J ZHANG, S., WANG, C., LU, D., CHEN, S., Speciation of Fe(II) and Fe(III) in Chinese Yellow Rice Wine Using Direct Immersion Dual-Drop Microextraction Coupled with Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS). *Anal Lett*. 2023.
- ⁸⁸ AMAYREH, M., HOURANI, M. K., ALOMARI, R., HOURANI, W., Iron Determination in Deep Groundwater Wells by Anodic Stripping Voltammetry at an Iodine-Coated Platinum Electrode. *Port Electrochim Acta*. 2021.
- ⁸⁹ CHENG, F., ZHANG, T., SUN, T., WANG, Y., ZHOU, C., ZHU, H., et al. A simple, sensitive and selective spectrophotometric method for determining iron in water samples. *Microchem J*. 2021.
- ⁹⁰ MARGUI, E., SAGUÉ, M., QUERALT, I., HIDALGO, M., Liquid phase microextraction strategies combined with total reflection X-ray spectrometry for

the determination of low amounts of inorganic antimony species in waters. *Anal Chim Acta*. 2013.

⁹¹ NOURBALA TAFTI, E., HAJI SHABANI, A. M., DADFARNIA, S., DEGHANI FIROUZABADI, Z., In syringe-supramolecular dispersive liquid-liquid microextraction followed by atomic absorption spectrometric determination for iron species in water and total iron in food samples. *Int J Environ Anal Chem*. 2021.

⁹² FERREIRA, S. L. C., *Introdução às técnicas de planejamento de experimentos*, 1º Edição, Vento Leste, 2015.

⁹³ FILHO, E. R. P., *Planejamento fatorial em química - maximizando a obtenção de resultados*, Udufscar, 2015.

⁹⁴ BRITO, N. M., et al., *Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão*, *Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, vol. 13, 2003.

⁹⁵ SILVA, L. O. B., *Estratégias analíticas para minimização da etapa de preparo de amostra para determinação de mercúrio em amostras alimentícias e ambientais*, Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Dissertação de mestrado, 2012.

⁹⁶ LIMBURG, T., EINAX, J. W., Determination of bromine using high resolution continuum source molecular absorption spectrometry in a graphite furnace, *Microchemical Journal*, vol. 107, p. 31–36, 2013.

⁹⁷ OZBEK, N., AKMAN, S., Determination of fluorine in milk samples via calcium-monofluoride by electrothermal molecular absorption spectrometry, *Food Chemistry*, vol. 138, p. 650–654, 2013.

⁹⁸ FERREIRA, S. L. C., BRUNS, R. E., FERREIRA, H. S., MATOS, G. D., DAVID, J. M., Brandao, G. C., SILVA, E. G. P., PORTUGAL, L. A., REIS, P. S., SANTOS, A. S., SANTOS, W. N. L., rexd design: An alternative for the optimization of analytical methods- Review. *Analytica Chimica Acta*, v. 597, p. 179-186, 2007.

⁹⁹ SANTOS, A. S., SANTOS, W. N. L., FERREIRA, S. L. C., Application of Box-Behnken design in the optimisation of an on-line pre-concentration system using knotted reactor for cadmium determination using FAAS. *Spectrochimica Acta. Part B, Atomic Spectroscopy*, v. 60, p. 737-742, 2005.

¹⁰⁰ MACEDO, S. M., DE JESUS, R. M., GARCIA, K. S., HATJE, V., QUEIROZ, A. F., FERREIRA, S. L. C., Determination of total arsenic and arsenic (III) in phosphate fertilizers and phosphate rocks by HG-AAS after multivariate optimization based on Box-Behnken design. *Talanta (Oxford)*, v. 80, p. 974-979, 2009.

¹⁰¹ FERREIRA, S. L. C., dos SANTOS, W. N. L., QUINTELLA, C. M., NETO, B. B., BOSQUE-SENDRA, J. M., Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry—review, *Talanta*, vol. 63, 2004.

¹⁰² FERREIRA, S. L. C., QUEIROZ, A. S., FERNANDES, M. S., SANTOS, H. C., Application of factorial designs and Doehlert matrix in optimization of experimental variables associated with preconcentration and determination of vanadium and copper in seawater by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Spectrochimica Acta. Part B, Atomic Spectroscopy*, v. 57, n.12, p. 1939-1950, 2002.

¹⁰³ BEZERRA, M. DE A., CONCEICAO, A. L. B., FERREIRA, S. L. C., Doehlert matrix for optimisation of procedure for determination of nickel in saline oil-refinery effluents by use of flame atomic absorption spectrometry after preconcentration by cloud-point extraction. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 378, n.3, p. 798-803, 2004.

¹⁰⁴ FERREIRA, S. L. C., QUEIROZ, A. S., FERNANDES, M. S., SANTOS, H. C., Application of factorial designs and Doehlert matrix in optimization of experimental variables associated with preconcentration and determination of vanadium and copper in seawater by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Spectrochimica Acta. Part B, Atomic Spectroscopy*, v. 57, n.12, p. 1939-1950, 2002.

¹⁰⁵ SANTOS, W. N. L., SANTOS, C. M. C., FERREIRA, S. L. C., Application of three-variables Doehlert matrix for optimisation of an on-line preconcentration system for zinc determination in natural water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, v. 75, p. 211-221, 2003.

¹⁰⁶ ZOUGAGH, M., RUDNER, P. C., DE TORRES, A. G., PAVON, J. M. C., Application of Doehlert matrix and factorial designs in the optimization of experimental variables associated with the on-line preconcentration and determination of zinc by flow injection inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 15, p. 1589-1594, 2000.

¹⁰⁷ BOSQUE-SENDRA, J. M., NECHAR, M., MOLINA, M.F., Experimental Designs Applied to Solid-Phase Derivative Spectrophotometry, *Mikrochim. Acta*, vol. 134, p. 43-50, 2000.

¹⁰⁸ SILVA JUNIOR, M. M., Portugal, L. A., SERRA, A. M., FERRER, L., CERDÀ, V., Ferreira, S. L.C., On line automated system for the determination of Sb(V), Sb(III), thrimethyl antimony(v) and total antimony in soil employing multisyringe flow injection analysis coupled to HG-AFS. *TALANTA*, v. 165, p. 502-507, 2017.

¹⁰⁹ KHANI, R., SHEMIRANI, F., Determination of Trace Levels of Nickel and Manganese in Soil, Vegetable, and Water, *CLEAN, Soil, Ar, Water*, vol. 38, p. 117-1183, 2010.

¹¹⁰ SONG, H., NAM, K., Development of a potassium-based soil washing solution using response surface methodology for efficient removal of cesium contamination in soil, *Chemosphere*, vol. 332, 2023.

¹¹¹ SONG, H., CHUNG, H., NAM, K., Response surface modeling with Box-Behnken design for strontium removal from soil by calcium-based solution, *Environmental Pollution*, vol. 274, 2021.

¹¹² HE, S., ZHU, F., LI, L., REN, W., Box-Behnken design for the optimization of the removal of Cr (VI) in soil leachate using nZVI/Ni bimetallic particles, *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 2018.

¹¹³ ESSA, M. H., MUAZU, N. D., SALIHU LUKMAN, S., BUKHARI, A., Application of Box-Behnken Design to Hybrid Electrokinetic-Adsorption Removal of Mercury from Contaminated Saline-sodic Clay Soil, *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 2014.

¹¹⁴ Kooshaa, E., Ramezania, M., Niazi, A., Optimization of Air-Assisted Liquid-Liquid Microextraction by Box-Behnken Design for Spectrophotometric Determination of Palladium in Water Samples, *Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 74, No. 11, p. 1073–1080, 2019.

¹¹⁵ KHAJEH, M., BOHLOOLI, M., JAHANBIN, E., GHAFARI-MOGHADDAM, M., MOGHADDAM, Z. S., Box-Behnken design in modeling of solid-phase tea waste extraction for the removal of uranium from water samples, *Radiochim. Acta*; p. 379–384, 2015.

¹¹⁶ FELIX, C. S. A., BARRETO, J. A., NOVAES, C. G., AMORIM, F. A. C., LEMOS, V. A., ANDRADE, H. M. C., DA SILVA, E. G. P., Application of a Novel Ion-Imprinted Polymer to the Separation of Traces of CdII Ions in Natural Water: Optimization by Box-Behnken Design, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 30, No. 4, 873-881, 2019.

¹¹⁷ FERREIRA, S. L. C., BEZERRA, M. A., SANTOS, A. S., dos SANTOS, W. N. L., NOVAES, C. G., de OLIVEIRA, O. M. C., et al. Atomic absorption spectrometry – A multi element technique. *TrAC - Trends Anal Chem*, vol. 100, p. 1–6, 2018.

¹¹⁸ MACEDO, S. M., de JESUS, R. M., GARCIA, K. S., HATJE, V., ANTONIO, A. F., FERREIRA, S. L. C., Determination of total arsenic and arsenic (III) in phosphate fertilizers and phosphate rocks by HG-AAS after multivariate optimization based on Box-Behnken design. *Talanta.*, vol. 80(2), p. 974–9, 2009.

¹¹⁹ MARGUI, E., SAGUÉ, M., QUERALT, I., HIDALGO, M., Liquid phase microextraction strategies combined with total reflection X-ray spectrometry for the determination of low amounts of inorganic antimony species in waters. *Anal Chim Acta.*, vol. 786, p. 8–15, 2013.

¹²⁰ KALAC P., Trace element contents in European species of wild growing edible mushrooms: A review for the period 2000-2009. *Food Chem.*, vol. 122(1), p. 2–15, 2010.

¹²¹ ITAI, T., OTSUKA, M., ANSONG, K., MUTO, M., OPOKU-ANKOMAH, Y., ANSA-ASARE OD, et al. Science of the Total Environment Variation and distribution of metals and metalloids in soil / ash mixtures from Agbogbloshie e-waste recycling site in Accra , Ghana Ghana. *Sci Total Environ.*, 2014.

¹²² BRIKI, M., JI H., LI C., HUIJIAN, D., GAO, Y., Characterization , distribution , and risk assessment of heavy metals in agricultural soil and products around mining and smelting areas of Hezhang , China. *Environ Monit Assess.* 2015.

¹²³ PASCHAL, D. C., TING, B. G., MORROW, J. C., PIRKLE, J. L., JACKSON, R. J., SAMPSON, E. J., et al. Trace metals in urine of United States residents: reference range concentrations. *Environ Res.*, p. 53–9, 1998.

¹²⁴ CRUZ JUNIOR, R. A., CHAGAS, A. V. B., FELIX, C. S. A., SOUZA, R. C., SILVA, L. A., LEMOS, V. A., FERREIRA, S. L. C., A closed inline system for sample digestion using 70% hydrogen peroxide and UV radiation. Determination of lead in wine employing ETAAS. *TALANTA*, v. 191, p. 479-484, 2019.

¹²⁵ TUZEN, M., ULUOZLU, O. D., MENDIL, D., SOYLAK, M., MACHADO, L. O. R., dos SANTOS, W. N. L., FERREIRA, S. L. C., A simple, rapid and green ultrasound assisted and ionic liquid dispersive microextraction procedure for the determination of tin in foods employing ETAAS. *FOOD CHEMISTRY*, vol. 245, p. 380-384, 2018.

¹²⁶ FELIX, C. S. A., DA SILVA, D. L. F., CHAGAS, A. V. B., DE MELO, M. B., CRUZ JUNIOR, R. A., DAVID, J. M., FERREIRA, S. L. C., A green on-line digestion system using 70% hydrogen peroxide and UV radiation for the determination of chromium in beer employing ETAAS. *MICROCHEMICAL JOURNAL*, vol. 146, p. 1204-1208, 2019.

¹²⁷ BARBOSA, U. A., PEÑA-VAZQUEZ, E., BARCIELA-ALONSO, M. C., Ferreira, S. L. C., DOS SANTOS, A. M. P., BERMEJO-BARRERA, P., Simultaneous determination and speciation analysis of arsenic and chromium in iron supplements used for iron-deficiency anemia treatment by HPLC-ICP-MS, *TALANTA*, vol. 170, p. 523-529, 2017.

¹²⁸ PORTUGAL, L. A., PALACIO, E., CERDÀ, V., SANTOS-NETO, J. H., FERRER, L., FERREIRA, S. L. C., Simple and Fast Two-Step Fully Automated Methodology for the Online Speciation of Inorganic Antimony Coupled to ICP-MS. *CHEMOSENSORS*, vol. 10, p. 139, 2022.

¹²⁹ Sánchez-Martínez, M., da Silva, E. G. P., Pérez-Corona, T., Cámara, C., Ferreira, S. L. C., Madrid, Y., Selenite biotransformation during brewing. Evaluation by HPLC-ICP-MS. *Talanta (Oxford)*, vol. 88, p. 272-276, 2012.

¹³⁰ ZHU, X., CHEN, L., PUMPANEN, J., KEINÄNEN, M., LAUDON, H., OJALA, A., PALVIAINEN, M., KIIRIKKI, M., NEITOLA, K., BERNINGER, F., Assessment of a portable UV–Vis spectrophotometer’s performance in remote areas: Stream water DOC, Fe content and spectral data, *Data in Brief*, vol. 35, 2021.

¹³¹ MIGUES, V. H., YAMAKI, R. T., Determinação de Co(II) em Preparações Farmacêuticas e Estudo das Espécies Formadas Durante a Complexação por UV-Vis com o Reagente Br-TDB, *Rev. Virtual Quim.*, 2014.

¹³² De FREITAS, P. C., et al., Extração assistida por ultrassom para determinação colorimétrica de ferro em solo: uma comparação com espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, *Química Nova*, vol. 38, p. 570-574, 2015.

¹³³ FERREIRA, S. L. C., JUNIOR, J. B. DA S., DOS SANTOS, I. F., DE OLIVEIRA, O. M. C., CERDA, V., QUEIROZ, A. F. S., Use of pollution indices and ecological risk in the assessment of contamination from chemical elements in soils and sediments – Practical aspects, *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, vol. 35, 2022.

¹³⁴ DIN, I. U., MUHAMMAD, S., REHMAN, I. U., Heavy metal(loid)s contaminations in soils of Pakistan: a review for the evaluation of human and ecological risks assessment and spatial distribution, *Environ Geochem Health*, vol. 45, p. 1991–2012, 2023.

¹³⁵ HUA, X., ZHANG, Y., DING, Z., WANG, LIAN, T., H., SUN, Y., WU, J., Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM_{2.5} in Nanjing, China, *Atmospheric Environment*, vol. 57, p. 146-152, 2012.

¹³⁶ GUO, W., LIU, X., LIU, Z., LI, G., Pollution and Potential Ecological Risk Evaluation of Heavy Metals in the Sediments around Dongjiang Harbor, Tianjin, *Procedia Environmental Sciences*, vol. 2, p. 729–736, 2010.

¹³⁷ SAHA, A., GUPTA, B, S., PATIDAR, S., MARTÍNEZ-VILLEGAS, N., Evaluation of Potential Ecological Risk Index of Toxic Metals Contamination in the Soils, *Chem. Proc.* 2022.

¹³⁸ JIA, Z., LI, S., WANG, L., Assessment of soil heavy metals for eco-environment and human health in a rapidly urbanization area of the upper Yangtze Basin, *Scientific Reports*, 2018.

¹³⁹ MATTSON, K. M., ARGERMEIER, P. L., Integrating Human Impacts and Ecological Integrity into a Risk-Based Protocol for Conservation Planning. *Environ Manage*, n. 39, p. 125–138, 2007.

¹⁴⁰ USEPA. Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites. U.S. Environmental Protection Agency Office of Emergency and Remedial Response, 2002.

¹⁴¹ STOOKEY, L. L., Ferrozine a New Spectrophotometric Re-Agent for Iron Determination, ANALYTICAL CHEMISTRY, vol. 42, n. 7, 1970.

¹⁴² CALDEIRA, P. P. Protocolo LAB No 29-11 VER 01 Fe²⁺ e Fe³⁺ em Água Intersticial, UFF, 2013.

¹⁴³ WATER ONLINE, Iron For Water And Seawater, [Internet]. [Cited 2023 Nov 23]. Available from: <https://www.wateronline.com/doc/iron-for-water-seawater-0001>.

¹⁴⁴ ROCHA, J. C., COR LUZ, COR PIGMENTO E OS SISTEMAS RGB E CMY, [Internet]. [Cited 2023 Dez 23]. Available from: <chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgiclfefindmkaj/https://www.belasartes.br/wp-content/uploads/2023/05/cor-luz-cor-pigmento-e-os-sistemas-rgb-e-cmy.pdf>.

¹⁴⁵ VALFREDO AZEVEDO LEMOS, V. A., SOUZA JUNIOR, I. V., SANTOS, L. B., BARRETO, J. A., FERREIRA, S. L. C., A New Simple and Fast Method for Determination of Cobalt in Vitamin B12 and Water Samples Using Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Digital Image Analysis, Water Air Soil Pollut, p. 231:334, 2020.

¹⁴⁶ FIRDAUSA, M. L., ALWI, W., TRINOVELDI, F., RAHAYU, I., RAHMIDAR, L., WARSITO, K., Determination of Chromium and Iron Using Digital Image-based Colorimetry, Procedia Environmental Sciences, vol. 20, p. 298 – 304, 2014.

¹⁴⁷ FELIX, C. S. A., CHAGAS, A. V. B., DE JESUS, R. F., BARBOSA, W. T., BARBOSA, J. D. V., Ferreira, S. L. C., CERDÀ, V., Synthesis and Application of a New Polymer with Imprinted Ions for the Preconcentration of Uranium in Natural Water Samples and Determination by Digital Imaging. MOLECULES, v. 28, p. 4065, 2023.

¹⁴⁸ SOUZA, P. A. F., NETO, J. L. A., CARDOSO, A. A., A Simple Technique Based on Digital Images for Determination of Nitrogen Dioxide in Ambient Air, Water Air Soil Pollut, 2021.

¹⁴⁹ PORTO, I. S. A., SANTOS NETO, J. H., DOS SANTOS, L. O., GOMES, A. A., FERREIRA, S. L. C., Determination of ascorbic acid in natural fruit juices using digital image colorimetry, Microchemical Journal, vol. 149, 2019.

¹⁵⁰ BENEDETTI, L. P. DOS S., DOS SANTOS, V. B., SILVA, T. A., FILHO, E. B., MARTINS, V. L., FATIBELLO-FILHO, O., A digital image-based method employing a spottest for quantification of ethanol in drinks, Anal. Methods, 2015.

¹⁵¹ SOARES, S., TORRES, K. G., PIMENTEL, E. L., MARTELLI, P. B., ROCHA, F. R. P., A novel spot test based on digital images for determination of methanol in biodiesel, *Talanta*, n. 195, p. 229–235, 2019.

¹⁵² LIMA, M. B., ANDRADE, S. I. E., BARRETO, I. S., ALMEIDA, L. F., ARAÚJO, M. C. U., A digital image-based micro-flow-batch analyzer, *Microchemical Journal*, vol. 106, p. 238–243, 2013.

¹⁵³ LYRA, W. S., SANTOS, V. B., DIONÍZIO, A. G. G., MARTINS, V. L., ALMEIDA, L. F., GAIÃO, E. N., DINIZ, P. H. G. D., SILVA, E. C., ARAÚJO, M. C. U., Digital image-based flame emission spectrometry, *Talanta*, n. 77, p. 1584–1589, 2009.

¹⁵⁴ LYRA, W. S., DINIZ, P. H. G. D., SILVA, E. C., ARAÚJO, M. C. U., SANCHES, F. A. C., CUNHA, F. A. S., LEMOS, S. G., Indirect determination of sodium diclofenac, sodium dipyrone and calcium gluconate in injection drugs using digital image-based (webcam) flame emission spectrometric method, *Anal. Methods*, n. 3, p. 1975–1980, 2011.

¹⁵⁵ TÔRRES, A. R., LYRA, W. S., ANDRADE, S. I. E., ANDRADE, R. A. N., SILVA, E. C., ARAÚJO, M. C. U., GAIÃO, E. N., A digital image-based method for determining of total acidity in red wines using acid–base titration without indicator, *Talanta*, n. 84, p. 601–606, 2011.

¹⁵⁶ CHOODUM A., BOONSAMRAN, P., NICDAEID, N., WONGNIRAMAİKUL, W., On-site semi-quantitative analysis for ammoniumnitrate detection using digital image colourimetry, *Science and Justice*, 2015.

¹⁵⁷ WILLIE, S., NADEAU, K., et al. MESS-4: Marine sediment certified reference material for total and extractable metal content, Ottawa: National research Council Canada, 2014.