

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS DE RIBEIRÃO PRETO

EDUARDO ANGELINO SAVAZZI

Sugestão de valores de referência de qualidade para os elementos químicos
cobalto, estanho, fósforo, lítio, molibdênio, níquel, prata, tálio, titânio e vanádio em
amostras de água subterrânea coletadas nos Aquíferos Bauru e Guarani, conforme

Resolução CONAMA 396

Ribeirão Preto
2013

EDUARDO ANGELINO SAVAZZI

Sugestão de valores de referência de qualidade para os elementos químicos cobalto, estanho, fósforo, lítio, molibdênio, níquel, prata, tálio, titânio e vanádio em amostras de água subterrânea coletadas nos Aquíferos Bauru e Guarani, conforme Resolução CONAMA 396

Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Toxicologia para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Toxicologia

Orientadora: Profa. Dra. Danielle Palma de Oliveira

Versão corrigida da Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós – Graduação em Toxicologia em 17.10.2013. A versão original encontra se disponível na Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto / USP.

Ribeirão Preto
2013

RESUMO

SAVAZZI, E.A. **Sugestão de valores de referência de qualidade para os elementos químicos cobalto, estanho, fósforo, lítio, molibdênio, níquel, prata, tálio, titânio e vanádio em amostras de água subterrânea coletadas nos Aquíferos Bauru e Guarani, conforme Resolução CONAMA 396.** 2013. 135f. Tese (Doutorado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2013.

Os metais são encontrados em todos os organismos vivos, sendo responsáveis por diversas funções e suas deficiências podem comprometer diversas funções biológicas. Mas, quando presentes em concentrações excessivas podem causar efeitos deletérios, modificando uma população ou um conjunto de espécies dentro de um ecossistema. O aquífero Bauru é predominantemente freático e grande parte do aquífero Guarani estudado neste trabalho localiza-se na sua faixa aflorante. Portanto apresentam vulnerabilidade alta, mostrando-se expostos ao risco de degradação antropogênicas, seja por atividades agrícolas ou uso do solo sem critérios em relação as suas aptidões. Os objetivos desse trabalho foram a validação da técnica de análise dos elementos químicos cobalto, estanho, fósforo, lítio, molibdênio, níquel, prata, tálio, titânio e vanádio por espectrometria de emissão atômica com plasma (ICP-OES) com nebulizador ultrassônico acoplado, avaliação da presença desses elementos em amostras coletadas nos aquíferos Bauru e Guarani, visando propor valores de referência para os elementos em estudo. Foram avaliados 57 e 34 pontos de coleta, respectivamente nos aquíferos Bauru e Guarani, em 88 municípios no Estado de São Paulo, em quatro campanhas distintas. As análises efetuadas nos pontos de coleta dos Aquíferos Bauru e Guarani, nas quatro campanhas de coleta (março e setembro de 2010 e 2011) apresentaram concentrações menores que o Limite de Quantificação do Método para os elementos químicos cobalto, estanho, molibdênio, prata, tálio e titânio. Para esses elementos químicos sugere-se que o Valor de Referência de Qualidade seja a metade do Limite de Quantificação do Método. Para os metais lítio e níquel não houve diferenças significativas nos resultados obtidos para a maioria dos pontos de coleta sendo que os valores das concentrações máximas e mínimas encontradas são próximas ao terceiro quartil calculado. A presença de vanádio nos poços cujas concentrações encontradas foram acima de $50\mu.L^{-1}$ deve ser avaliada de forma mais criteriosa para verificar se há tendência de aumento de concentração. Existe uma variação significativa nas concentrações de fósforo encontradas nos Aquíferos Bauru e Guarani. É necessário investigar a origem deste elemento químico, se é natural ou antrópica, a fim de propor ações de controle, bem como a gestão de recursos hídricos.

Palavras chaves: Aquífero Bauru, Aquífero Guarani, Metais, Valores de Referência de Qualidade.

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

A humanidade desde sempre e talvez por todo o sempre, ao olhar para o espaço infinito onde se movem os astros, procura reposta a seguinte pergunta: Estamos sozinhos no universo?

Ao longo de nossa história esse assunto foi discutido de diversas formas, no campo filosófico, religioso e científico. Nos últimos cinquenta anos, agências espaciais dos Estados Unidos da América, Japão, Europa e da extinta União Soviética, desenvolveram diversos projetos de exploração a outros planetas do nosso sistema solar. Para o planeta Marte foram cerca de 40 missões, onde a primeira deu-se no ano de 1960 - *korabl 4* e, a mais recente, no ano de 2011 – *Mars Science Laboratory* (NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION [NASA], 2012a).

Os objetivos da missão *Mars Science Laboratory* são a coleta de solo e de rochas marcianas para analisá-las, em busca da presença de compostos orgânicos, de condições ambientais e a busca por vestígios da presença de água, mesmo que num passado remoto, que podem ter proporcionado o surgimento de vida microbiana no presente ou no passado (NASA, 2012b).

Uma série de fatores, como por exemplo, temperatura, pressão atmosférica, presença de luz, proporcionaram o surgimento da vida, a evolução e a busca pela perpetuação das espécies, tal qual a conhecemos na Terra, mas a presença de água é um pré-requisito fundamental. Portanto, onde houver água, ao menos em teoria, existe a probabilidade de haver vida (NASA, 2012b).

Frente ao exposto, é clara a importância da água para a sobrevivência das espécies. A produção desse recurso com qualidade adequada e segura para ingestão é o mais importante fator que contribui para a diminuição da mortalidade e morbidade em países em desenvolvimento (LEEuwEN, 2000).

Como a totalidade da população humana necessita ingerir água para manutenção da vida, o abastecimento de água de qualidade é um assunto de alta prioridade para a proteção da saúde e bem-estar dos seres humanos (LEEuwEN, 2000).

A má qualidade da água representa uma grande ameaça para a saúde humana. Doenças diarreicas são responsáveis por um crescimento de cerca de 4,1% da carga DALY (*Disability Adjusted Life Years*) global de doenças e, segundo a

Organização Mundial da Saúde (OMS), levam a morte de cerca de 1,8 milhões de pessoas por ano no mundo. Estima-se que cerca de 88% deste cenário é atribuído a má qualidade da água para consumo humano e afeta principalmente crianças nos países em desenvolvimento onde uma quantidade significativa de doenças poderia ser evitada, principalmente nos países em desenvolvimento, se a população tivesse maior acesso a água potável, instalações sanitárias adequadas e melhores práticas de higiene (WORLD HEALTH ORGANIZATION [WHO], 2012).

Em suas orientações sobre a qualidade da água potável, a OMS define como água potável a água utilizada para todos os fins domésticos habituais, incluindo consumo, banho e preparo de alimentos. Isso implica que as exigências quanto a qualidade da água devem ser aplicadas em relação a todos esses usos, e não apenas em relação ao consumo (WHO, 2012).

Dessa forma a água potável não pode representar nenhum risco significativo para a saúde ao longo da vida, incluindo as sensibilidades que podem ocorrer nas diferentes fases da vida, como por exemplo, crianças, idosos e pessoas debilitadas, especialmente quando se vive em condições insalubres (WHO, 2011).

As preocupações associadas às substâncias químicas na água potável que afetam a saúde diferem daquelas associadas a contaminação microbológica, pois as substâncias químicas podem causar efeitos adversos a saúde após períodos prolongados de exposição. Considerando os recursos hídricos, há poucas substâncias químicas que podem ocasionar efeitos adversos à saúde com uma única exposição, exceto devido a uma contaminação acidental em um sistema de abastecimento de água. Além disso, em muitos casos a experiência nos mostra que tais incidentes alteram o sabor, o odor e a aparência da água, tornando-a intragável, reduzindo o risco de exposição. A maioria das substâncias químicas presentes em água para consumo humano é de interesse para a saúde após a exposição durante anos e como regra geral, a contaminação na água ocorre progressivamente, por exemplo, a contaminação da água subterrânea proveniente de aterros sanitários por processo de lixiviação (WHO, 2011).

A presença de muitas substâncias químicas em água potável e sua exposição prolongada, podem causar efeitos adversos a saúde humana. A Portaria 2914 do Ministério da Saúde de 12 de dezembro de 2011, que dispõe sobre padrão de potabilidade da água para consumo humano, atribui valores máximos permitidos a 92 substâncias químicas que trazem risco a saúde, ou que podem alterar as

propriedades organolépticas da água (BRASIL, 2011). No entanto, este número de substâncias químicas é muito pequeno em relação a quantidade de substâncias que podem, contaminar a água, provenientes de várias fontes (BRASIL, 2011).

Os seres humanos tem conhecimento sobre as águas subterrâneas há milhares de anos. Segundo a Bíblia, Genesis 7:11, sobre o dilúvio, cita: “No ano seiscentos da vida de Noé, no segundo mês, no décimo sétimo dia do mês, romperam-se naquele dia todas as fontes do grande abismo, e abriram se as barreiras dos céus.” Êxodo 20:04, entre suas diversas referências sobre a água e poços: “Não farás para ti imagem esculpida, nem figura alguma do que há em cima no céu, nem em baixo na terra, nem nas águas debaixo da terra.” Diversas crônicas antigas mostram que os humanos tem conhecimento, desde há muito tempo, de que há uma grande quantidade de água no subsolo, mas somente nas últimas décadas é que os cientistas aprenderam a calcular a quantidade de água existente nos aquíferos e a estudar o seu vasto potencial para uso (HOGAN et al.,2012).

Do volume total de água existente no mundo, somente 2,5% é água doce, e desta porcentagem, cerca de 98% estão disponíveis no subsolo, ou seja, aproximadamente 10 quatrilhões de metros cúbicos, sendo mais de 111 trilhões de metros cúbicos só no Brasil (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS [ANA], 2006, COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO [CETESB], 2004, COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO [SABESP], 2006). Assim, nosso País encontra-se em posição privilegiada, pois detém aproximadamente 12% da reserva mundial em seu território, dentre os quais 80% estão na Bacia Amazônica e 1,6% no Estado de São Paulo (SABESP, 2006).

Devido ao mau uso deste recurso hídrico, o problema de escassez de água de qualidade para uso humano já se manifesta. De acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU) em 2025, cerca de 2,7 bilhões de pessoas, em todo o mundo, enfrentarão a falta d'água se as populações continuarem a tratá-la como um bem inesgotável (ANA, 2006).

Para o desenvolvimento sustentável do Estado de São Paulo, como prevê a Constituição Estadual, o recurso hídrico subterrâneo torna-se de importância estratégica. De acordo com a Secretaria de Estado do Meio Ambiente de São Paulo (SMA), dos 645 municípios do Estado de São Paulo, 200 são abastecidos por água superficial para abastecer 13 milhões e 350 mil habitantes, enquanto que 310 municípios usam exclusivamente água subterrânea para suprir uma população de 3

milhões 140 mil pessoas. Os 135 municípios restantes realizam um misto de captação superficial e subterrânea para abastecer 18,5 milhões de habitantes (figura 1) (CETESB, 2004). Desta forma, as águas subterrâneas vêm assumindo importância como fontes de abastecimento público, industrial e agrícola (CETESB, 2004), sendo que atualmente, mais da metade da água de abastecimento público no Brasil provem das reservas subterrâneas (ANA, 2006).

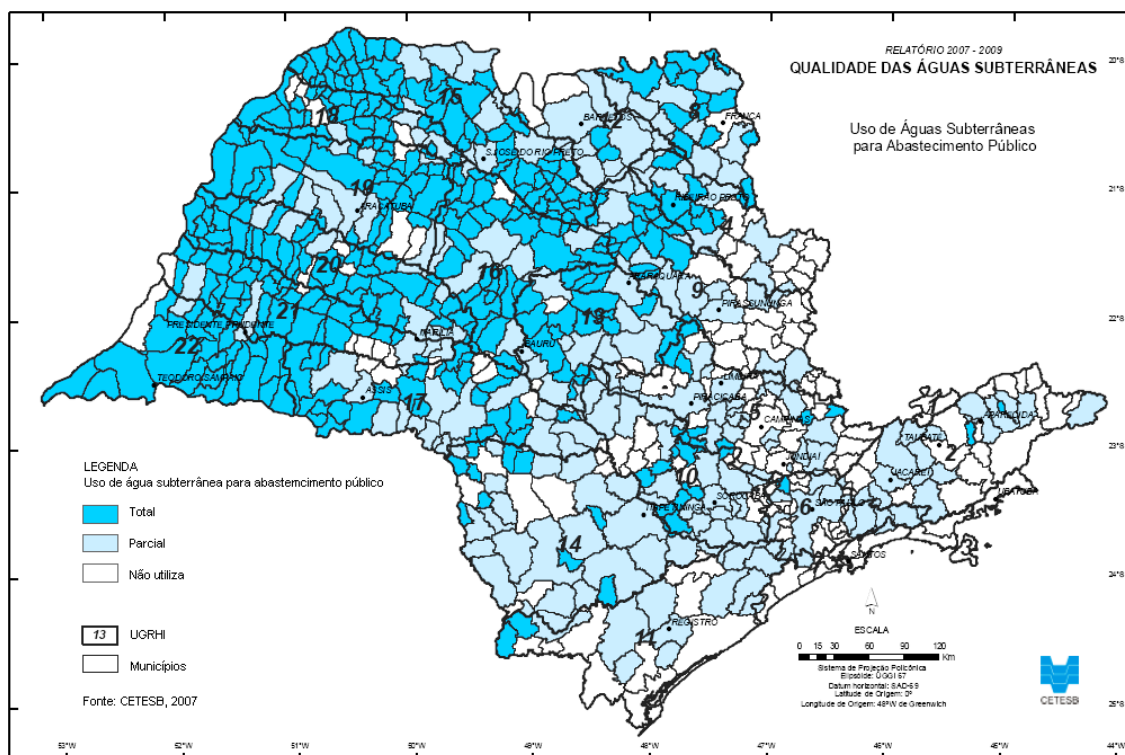


Figura 1: Uso de águas subterrâneas para abastecimento público no Estado de São Paulo (Fonte: CETESB, 2009).

Fica assim evidente a importância de proteção desse recurso. Considerando que só é possível proteger o que se conhece, torna-se necessário o conhecimento sobre a qualidade natural das águas subterrâneas e identificação de possíveis riscos de contaminação. Isto é obtido a partir de um monitoramento executado de forma racional e planejada.

Sabe-se que a qualidade natural das águas subterrâneas está intimamente correlacionada à interação com a rocha que constitui o aquífero, ou seja, a formação geológica capaz de armazenar e transmitir água. Já o armazenamento de água nos aquíferos está muito relacionado ao ciclo hidrológico. Assim, as águas de chuvas,

neblinas, neves e geadas fluem lentamente pelos poros das rochas formando e realimentando os aquíferos (CETESB, 2009).

Alterações climáticas interferem diretamente no ciclo hidrológico, alterando o regime pluviométrico e a evapotranspiração e, como consequência, influenciando o processo de recarga dos aquíferos, podendo aumentar ou diminuir os recursos disponíveis. Nesse contexto as águas subterrâneas tem um papel fundamental, pois os aquíferos podem fornecer água por um longo período de estiagem e aumento da demanda, em função do crescimento populacional e desenvolvimento do país (HIRATA; CONICELLI; 2012).

Segundo HIRATA e CONICELLI (2012) as alterações climáticas poderão causar num futuro próximo, em 2050, uma severa redução da recarga nos aquíferos brasileiros. Cerca de 70% na região nordeste (comparados com 2010) e, de 30 a 70%, na região norte. Nas regiões sul e sudeste, devido ao aumento da precipitação pluviométrica, os valores de recarga relativa terão um acréscimo entre 30 a 100%. Um outro impacto esperado é o aumento da demanda no uso de água subterrânea para uso público e privado devido a diminuição da disponibilidade de águas superficiais.

Infelizmente, no Brasil as pesquisas referentes à presença de substâncias com potenciais tóxicos em água subterrânea são descontinuadas e inconsistentes. Os dados que são gerados diariamente, por ocasião da execução de qualquer obra, com finalidade de pesquisar ou captar água subterrânea, poderiam conter informações técnicas preciosas e reais, tanto sobre os aspectos geológicos das camadas de rochas existentes, como das características físico-químicas das águas. Porém, estes dados estão pulverizados e, de certa forma, indisponibilizados nas diversas empresas privadas e órgãos de governo (SABESP, 2006). Assim, para a correta gestão deste recurso hídrico são necessários esforços para a obtenção de dados relativos a presença de diferentes compostos químicos na água.

A água subterrânea que abastece o Estado de São Paulo é proveniente de sete aquíferos principais: Bauru, Serra Geral, Guarani, Tubarão, Taubaté, São Paulo e Pré-Cambriano, devendo ser ainda mencionado o Aquífero Litorâneo, conforme apresenta a Figura 2.

Neste trabalho foram analisadas amostras de água subterrânea coletadas em poços que captam nos aquíferos Bauru e Guarani, motivo pelo qual foi dada maior ênfase a estes reservatórios.

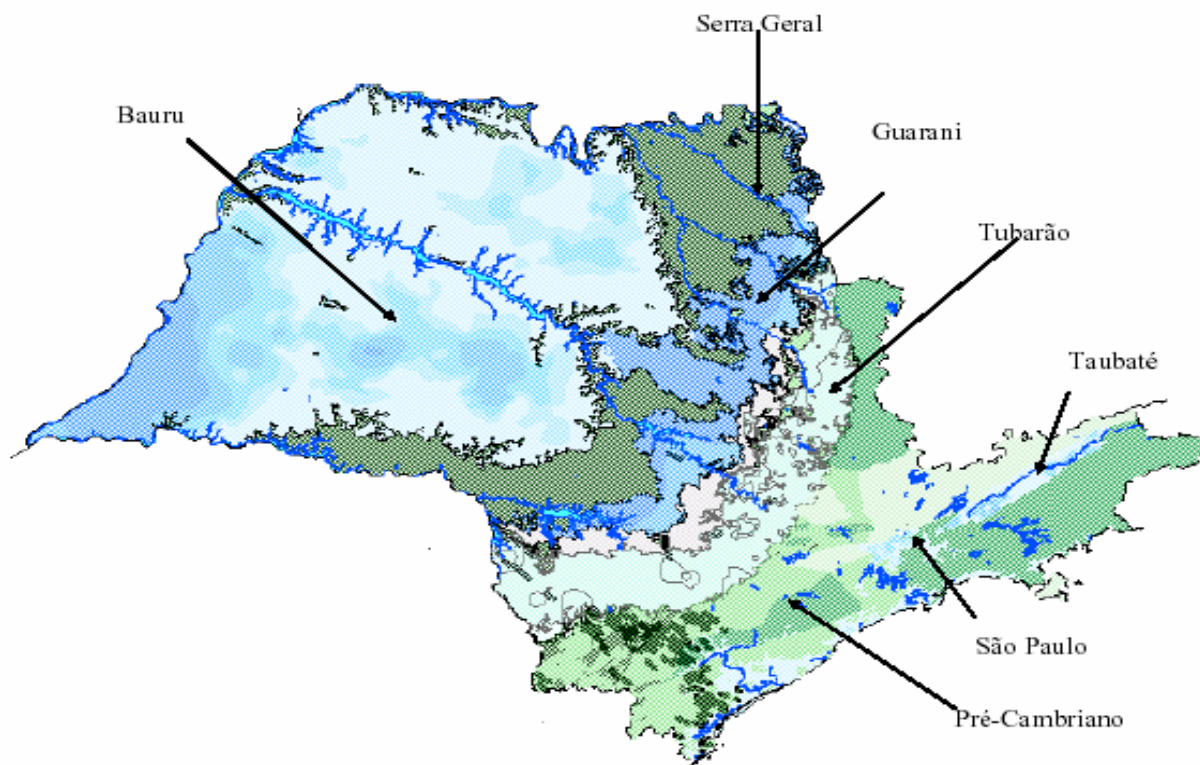


Figura 2: Mapa dos Aquíferos do Estado de São Paulo (Fonte: SÃO PAULO, 2005).

1.1 Aquífero Bauru

A grande importância do aquífero Bauru (Figura 2), como manancial para o Estado de São Paulo é devido a sua extensa ocupação, aproximadamente 42% da área do Estado, ocupando a metade oeste do território, com área aproximada de 96.880 Km². Os limites no Estado são: a norte o rio Grande, a sul o rio Paranapanema e áreas de afloramento da Formação Serra Geral, que o delimitam também a leste e a oeste e noroeste o rio Paraná (SÃO PAULO, 2005).

Sua espessura média saturada, ou seja, a zona que apresenta os poros completamente preenchidos com água é de 75 metros, sendo que sua espessura máxima chega a 300 metros no Planalto Residual de Marília e, nas regiões de São José do Rio Preto e Presidente Prudente, com espessura saturada de 100 a 200 metros. Ao longo do rio Santo Anastácio até o rio Paraná a espessura máxima está

entre 150 a 230 metros. Nos divisores do rio Aguapeí e Peixe a espessura média é de 100 metros (SÃO PAULO, 2005).

Por ser um aquífero predominantemente freático, a pressão d'água está em equilíbrio com a pressão atmosférica, ou seja, ocorre de forma livre se comunicando livremente com as camadas superiores e até mesmo com a atmosfera. Assim a recarga é feita por precipitação pluvial, por meio da infiltração da água através dos poros do solo. A porosidade do solo acima do aquífero varia, nas camadas arenosas e nos arenitos calcíferos e siltosos, respectivamente, em média de 5 a 15%. Em função de sua heterogeneidade litológica, sua condutividade hidráulica apresenta valores que vão de 0,002 a 3,36 metros/dia e, multiplicando-se esses valores pela espessura do aquífero, a transmissividade apresenta valores na ordem de 0,14 a 328 m²/dia, sendo que predominantemente os valores são inferiores a 50 m²/dia (CETESB, 2007).

O aquífero Bauru funciona, em geral, como reservatório regulador do escoamento da rede fluvial dos rios Tietê, Paranapanema, Grande e Paraná, e suas malhas de afluentes, sendo a base de drenagem desses rios em toda área de afloramento (CETESB, 2007). O escoamento das águas subterrâneas se dá em direção às drenagens dos rios Turvo, Preto, São José dos Dourados, Tietê, Aguapeí, Peixe, Santo Anastácio, Paraná e Paranapanema sendo estes dois últimos os principais exutórios do aquífero (SÃO PAULO, 2005).

O aquífero apresenta também, em determinadas áreas, características típicas de confinamento, devido à existência de camadas arenosas limitadas por camadas siltoargilosas compactas, formando bancos de grande extensão (CETESB, 2007).

1.2 Aquífero Guarani

A Bacia Sedimentar do Paraná abriga o maior manancial de água doce subterrânea transfronteiriço do mundo, entre 12° e 35° de latitude sul e entre 47° e 65° de longitude oeste, com extensão de 1 150 000 km², denominado Aquífero Guarani (Figura 2) (CETESB 2004). Sua maior parte está localizada em território brasileiro (840 000 km²), uma porção considerável localiza-se na Argentina (355 000 km²), havendo ainda partes no Uruguai (58 500 km²) e no Paraguai (58 500 km²). A

extensão das áreas de afloramento (recarga direta) do Aquífero Guarani totaliza mais de 100 000 Km² e no Brasil abrange parte dos Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul (EMBRAPA, 2009; ROCHA, 1997).

No Estado de São Paulo, o aquífero ocupa 76% do seu território, sendo que na porção oeste do estado, o Aquífero Guarani encontra-se confinado pelos basaltos da formação Serra Geral, numa extensão de cerca de 174 000 Km². À leste está localizada a faixa aflorante, estendendo-se desde o município de Rifaina, a norte, até Fartura, ao sul, compreendendo uma área de aproximadamente 16 000 Km², apresentando uma largura irregular com amplitude máxima de 175 km (SÃO PAULO, 2005).

Sua importância é estratégica, uma vez que o volume aproveitável de água é de 40 km³/ano, superando em 30 vezes a demanda de cerca de 15 milhões de pessoas que vivem em sua área de ocorrência. Na prática, isso significa que o aquífero em questão tem uma reserva potencial para abastecer toda a população brasileira por cerca de 2500 anos (SÃO PAULO, 2005).

As áreas de recarga direta ou de afloramento do Aquífero Guarani têm se mostrado muito expostas ao risco de degradação por processos antropogênicos, principalmente devido a dois fatores fundamentais: a alta vulnerabilidade natural das destas áreas e o avanço das atividades agrícolas sobre elas, sem critério em relação à aptidão ou mesmo de capacidade de uso de seus solos (EMBRAPA, 2009).

Na região de Ribeirão Preto, microbacia do Córrego Espreado (4630 hectares), está localizada uma das áreas de recarga, na qual foi realizada uma avaliação mostrando sua vulnerabilidade classificada como alta a moderada. Contudo, os resultados indicaram a necessidade de estudos de médio e longo prazo para se concluir sobre a possibilidade de chegada de produtos depositados no solo até a zona saturada do aquífero (EMBRAPA, 2009).

O Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE) recomenda cuidado quanto à utilização de água do Aquífero Guarani, principalmente na área aflorante para consumo humano, devido à eventual presença de contaminantes provenientes de fossas negras, aplicação de insumos agrícolas, água dos basaltos, dissolução de minerais presentes nas rochas sedimentares do aquífero (SÃO PAULO, 2005).

1.3 Resolução CONAMA 396

Para a gestão da quantidade, qualidade, classificação e enquadramento dos corpos d'água em classes de usos preponderantes foi publicado no Diário Oficial da União - DOU nº 66 p. 66-68, 07/04/2008 a Resolução CONAMA 396 de 03.04.2008 que "Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências (BRASIL, 2008).

Segundo esta Resolução, em seu Artigo 3º, as águas subterrâneas são classificadas em:

- Classe Especial: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses destinadas à preservação de ecossistemas em unidades de conservação de proteção integral e as que contribuam diretamente para os trechos de corpos de água superficial enquadrados como classe especial;
- Classe 1: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, sem alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, e que não exigem tratamento para quaisquer usos preponderantes devido às suas características hidrogeoquímicas naturais;
- Classe 2: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, sem alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, e que podem exigir tratamento adequado, dependendo do uso preponderante, devido às suas características hidrogeoquímicas naturais;
- Classe 3: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, com alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, para as quais não é necessário o tratamento em função dessas alterações, mas que podem exigir tratamento adequado, dependendo do uso preponderante, devido às suas características hidrogeoquímicas naturais;
- Classe 4: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, com alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, e que somente possam ser utilizadas, sem tratamento, para o uso preponderante menos restritivo; e
- Classe 5: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, que possam estar com alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, destinadas a atividades que não têm requisitos de qualidade para uso.

Ainda de acordo com a Resolução 396 (BRASIL, 2008), define-se Valor Máximo Permitido (VMP) o limite máximo de um dado parâmetro, específico para cada uso da água subterrânea, que deverá ser observado quando da sua utilização, com ou sem tratamento, independente da classe de enquadramento. Os parâmetros que apresentarem VMP para apenas um uso serão válidos para todos os usos, enquanto VMP's específicos não forem estabelecidos pelos órgãos competentes.

Normalmente, as concentrações naturais de metais na água subterrânea são muito menores do que os seus respectivos Valores Máximos Permitidos, exigindo desta forma, baixos limites de quantificação.

O Valor de Referência de Qualidade (VRQ) é estabelecido pelos órgãos ambientais como a concentração ou valor de um dado parâmetro que define a qualidade natural da água subterrânea (BRASIL, 2008). Cada Estado deverá estabelecer os valores de Referência de Qualidade por aquíferos, de forma a viabilizar o enquadramento das águas subterrâneas e, os parâmetros a serem selecionados para subsidiar este enquadramento em classes deverão ser escolhidos em função dos usos preponderantes, das características hidrogeológicas, hidrogeoquímicas e das fontes de poluição, ou outros critérios a ser definido pelo órgão competente (BRASIL, 2008).

A Resolução estabelece que, para enquadramento devem ser considerados minimamente os parâmetros sólidos dissolvidos totais, nitrato, coliformes termotolerantes, pH, turbidez, condutividade elétrica e medição do nível da água (BRASIL, 2008).

No Estado de São Paulo, a CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - adota o resultado estatístico do 3º quartil das amostras analisadas na rede de monitoramento de qualidade das águas subterrâneas como sendo o Valor de Referência de Qualidade. Os valores orientadores de 84 substâncias para o Estado de São Paulo foram publicados no Diário Oficial do Estado em 03.12.2005 pela CETESB. Para solos constam valores de referência de qualidade, valores de prevenção e valores de intervenção e para as águas subterrâneas constam apenas os valores de intervenção.

Quanto as expressões dos resultados analíticos a Resolução CONAMA estabelece as seguintes definições (BRASIL, 2008):

- Limite de Detecção do Método (LDM): menor concentração de uma substância que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, pelo método utilizado;
- Limite de Quantificação Praticável (LQP): menor concentração de uma substância que pode ser determinada quantitativamente com precisão e exatidão, pelo método utilizado;
- Limite de Quantificação da Amostra (LQA): LQP ajustado para as características específicas da amostra analisada.

As análises físico químicas deverão ser realizadas em laboratórios que se utilizam de métodos padronizados para atender aos LQP's listados no seu Anexo 1. Quando as concentrações de uma dada substância forem menores que o LQP serão considerados como ausente para fins de atendimento da Resolução (BRASIL, 2008).

Quando a água subterrânea é captada para consumo humano, outro instrumento de controle de qualidade é a Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade de água para consumo humano e seus padrões de potabilidade, utilizada pelas agências de vigilância da qualidade da água para consumo humano dos estados e municípios, prestadores de serviços, com a finalidade de garantir a prevenção de várias doenças e a promoção da saúde da população. De acordo com a Portaria 2914/2011, define-se como água para consumo humano a água potável destinada a ingestão, preparação e produção de alimentos e a higiene pessoal, independente da sua origem. Água potável é definida como a água que atende ao padrão de potabilidade estabelecido na Portaria 2914/2011 e que não ofereça risco a saúde. (BRASIL, 2011).

1.4 Principais Características dos Elementos Químicos

Os metais são encontrados em todos os organismos vivos, sendo responsáveis por uma série de funções, como por exemplo, funções estruturais, estabilizadores de estruturas biológicas, componentes de mecanismos de controle, como os músculos e nervos e ativadores ou componentes de sistema redox. Dessa forma, alguns

metais são essenciais para os organismos e sua deficiência pode comprometer suas funções biológicas (NORDBERG, G.; et al., 2007).

Mas, até mesmo os metais essenciais aos organismos, quando presentes em concentrações excessivas podem ter efeitos tóxicos, ou seja, a exposição excessiva a metais, ou a compostos de metais, podem causar efeitos deletérios a animais e plantas, podendo ser responsáveis pela modificação de uma população ou de um conjunto de espécies dentro de um ecossistema (NORDBERG, G.; et al., 2007).

A exposição humana a metais e seus compostos, em geral é maior quando da ingestão de alimentos e de água do que através do ar, em circunstâncias ocupacionais, pois devido sua ocorrência natural na crosta terrestre e em várias biotas, estão presentes naturalmente nos alimentos e em água para consumo humano. Dependendo da estrutura geológica de uma região, as culturas agrícolas, emissão ou disposição industrial e diferentes ecossistemas, há uma grande variação na ingestão de metais nas diversas populações que vivem em diferentes regiões do mundo. Como exemplos clássicos, podemos citar a contaminação de água para consumo humano por arsênio em Bangladesh e a contaminação de metilmercúrio em peixes na baía de Minamata, Japão (NORDBERG, G.; et al., 2007).

Em muitos casos as informações a respeito da toxicidade de metais em seres humanos provem da saúde ocupacional, de episódios graves de intoxicação em larga escala, ou de contaminação da água potável e de alimentos. Alguns metais e seus efeitos tóxicos têm sido mais amplamente estudados, como por exemplo, o mercúrio, o cádmio, o arsênio e o chumbo. Outros, mais recentemente, tem sido motivo de preocupação. O alumínio em certas condições provoca efeitos graves sobre o Sistema Nervoso Central. Molibdênio pode provocar sintomas que se parecem com gota, e o cobalto pode provocar efeitos sobre o sistema cardiovascular (NORDBERG, G.; et al., 2007).

O grupo de metais de interesse toxicológico engloba cerca de oitenta elementos químicos, sejam eles sais iônicos ou estruturas metálicas, como compostos organometálicos. A exposição humana pode ocorrer devido a poluição ambiental, a partir de atividades humanas como a mineração, fundição, combustão de combustíveis fósseis e diversas aplicações industriais de metais como catalisadores, produção de plástico (cloreto de polivinílico) e de óleos lubrificantes. Outras aplicações de metais podem ser observadas no desenvolvimento de materiais avançados como a produção de semicondutores e supercondutores, vidros

metálicos, ligas magnéticas de alta resistência em nanotecnologia (INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH OF CANCER [IARC], 2006).

A atividade humana pode aumentar as concentrações de metais que estão naturalmente presentes no ambiente. Combustíveis fósseis, incineração de lixo e fundição de metais são as principais causas da contaminação de metais na atmosfera. Além disso a mineração e diversos outros processos industriais são as importantes fontes de disposição de metais no meio aquático, bem como outras difusas, como água de chuva, resíduos de pneus, erosão de calhas e resíduos domésticos (NORDBERG, G.; et al., 2007).

A crescente utilização de lodo, ricos em metais, proveniente de estação de tratamento de esgotos, como fertilizantes na agricultura e o uso de fertilizantes fosfatados que podem conter alguns metais, tem causado certa preocupação. Além disso, a acidificação do solo em decorrência da utilização de fertilizantes ou em decorrência de chuvas ácidas podem aumentar a absorção de metais em determinadas culturas agrícolas (NORDBERG, G.; et al., 2007). Adicionalmente, a crescente utilização de metais em equipamentos eletrônicos, se não houver uma reciclagem adequada, poderá comprometer o ambiente, pois os metais quando dispostos de forma inadequada em aterros sanitários poderão atingir os aquíferos. Exposição natural a metais pode ocorrer por erosão de depósitos minerais na superfície terrestre (IARC; 2006).

Ainda a chuva ácida quando atinge a superfície do solo, em que a capacidade tampão foi excedida, cátions ligados a cargas negativas presentes no solo são trocados com íons de hidrogênio aumentando a concentração de metal na água, que infiltra no solo atingido os aquíferos (NORDBERG, G.; et al., 2007).

Neste trabalho foram avaliados os elementos cobalto, estanho, fósforo, lítio, molibdênio, níquel, prata, tálio, titânio e vanádio, Por isso esses elementos serão apresentados brevemente a seguir.

1.4.1 Cobalto

O uso de compostos de cobalto na manufatura de cerâmica e de vidros na cor azul antecede a era Cristã. Atualmente, dos cinco mil registros de ligas metálicas de cobalto no *Chemical Abstracts Service (CAS)*, cerca de duas mil ligas tem como base este metal, que proporciona alta resistência a oxidação, força e elevado ponto de fusão. As ligas de cobalto, também chamadas de superligas são usadas na

fabricação de equipamentos de corte, sujeitos a desgaste intenso, e na produção de próteses, principalmente para joelhos. Cobalto metálico e óxidos de cobalto são usados na fabricação de baterias recarregáveis (pilhas de níquel – cádmio e íons de lítio), em nanotecnologia para síntese de nanotubos de carbono e partículas e óxido de cobalto. Na agricultura, em solos com baixa concentração de cobalto, é adicionado a fertilizantes para corrigir deficiência do metal em ovelhas e bovinos (NORDBERG, G.; et al., 2007).

Em média as pessoas consomem cerca de 11µg de cobalto ao dia em suas dietas alimentares. O cobalto é essencial para a saúde humana, pois é um componente da vitamina B12, como também é recomendado para o tratamento de anemia incluindo mulheres grávidas, aumentando a quantidade de células vermelhas no sangue (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY [ATSDR], 2004).

Na década de 1960 algumas cervejarias adicionavam cobalto nas cervejas para estabilizar a espuma, em uma concentração de 0,04 a 0,14 mg.Kg⁻¹. Devido a este metal, alguns indivíduos que consumiam uma quantidade excessiva de cerveja diariamente foi observado náuseas, vômitos, e problemas cardíacos que resultaram em morte. Efeitos sobre a tireóide podem ser observados em pessoas expostas a uma concentração 0,5 mg.Kg⁻¹Co por algumas semanas (ATSDR, 2004).

A ocorrência de compostos de cobalto em águas subterrâneas pode ser natural ou de origem antrópica, decorrente da fabricação de produtos químicos de cobalto, aplicação de fertilizantes fosfatados, mineração ou como subproduto do refino de cobre e níquel que, por processo de lixiviação, atingem o aquífero, (ATSDR, 2004).

A *International Agency for Research on Cancer* (IARC) classifica o cobalto e compostos de cobalto como sendo do grupo 2B, ou seja possivelmente cancerígeno para os humanos (IARC, 2012). De acordo com a *Priority List of Hazardous Substances – CERCLA* – publicada pela *Agency for Toxic Substances e Disease Registry* (ATSDR) em 2011, o cobalto é classificado como 52ª substância que apresenta significativo risco à saúde humana devido aos seus efeitos tóxicos (ATSDR, 2012).

Água para consumo humano, em geral, apresenta baixas concentrações de cobalto, cerca de 1 a 5 µg.L⁻¹ (NORDBERG, G.; et al., 2007).

1.4.2 Estanho

Cerca de 50% da produção de estanho é utilizado para revestimento, como por exemplo para embalagens e equipamentos para processamento de alimentos. Dessa forma, alimentos industrializados e conservados em embalagens revestidas com estanho são a principal via de exposição humana. O estanho também é usado em ligas, soldas de bronze e estanho e como pigmento em cerâmicas (WHO, 2004).

A produção mundial de organoestânicos, utilizados na produção de polivinilo de cloreto (PVC) como estabilizador para inibir a degradação pela luz e pelo calor ou como praguicida em cascos de navios, tem aumentado consideravelmente. A produção mundial que era cerca de 50 toneladas em 1950 aumentou para 50 000 toneladas em 1994. Já a produção mundial do praguicida triorganoestânico é por volta de 8 000 a 10 000 toneladas ao ano, sendo que 70% corresponde a derivados tributilestânico e trifenilestânico (ANTIZAR-LADISLAO, 2008).

Tributilestânico apresenta potenciais efeitos tóxicos em diversos organismos por bloquear a absorção de oxigênio na mitocôndria, provocar deficiências na reprodução, crescimento e desenvolvimento de diversas espécies marinhas, em particular moluscos devido ao imposex (mutação em moluscos gastrópodes que origina o surgimento de órgãos sexuais masculinos, como pênis e canal deferente, em fêmeas) (ANTIZAR-LADISLAO, 2008).

Informações sobre a exposição humana a compostos de butilestanho é limitada, no entanto a preocupação sobre seus possíveis efeitos a saúde é cada vez maior, pois a exposição pode se dar via consumo de água potável contaminada, bebidas e, em especial alimentos marinhos. (ANTIZAR-LADISLAO, 2008).

No entanto, a água para consumo humano não é uma fonte significativa de estanho, sendo que a ingestão média diária é de $4\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ao dia. Segundo a Organização Mundial da Saúde - OMS -, devido a baixa toxicidade de compostos inorgânicos de estanho, decorrente de sua baixa absorção e acúmulo nos tecidos e rápida excreção, principalmente pelas fezes, a presença de estanho em água para consumo humano não representa risco para a saúde humana e, por esta razão não é necessário estabelecer um Valor Máximo Permitido (VMP) para seu consumo (WHO, 2004).

1.4.3 Fósforo

Fertilizantes fosfatados são amplamente utilizados na agricultura. No Brasil, estamos evidenciando um crescente aumento na produção e uso de fertilizantes devido à indução do cultivo de oleaginosas para produção de biocombustíveis. O fósforo utilizado na agricultura, pode atingir as águas subterrâneas por processo de lixiviação.

Na maioria dos países, a legislação que regula os insumos agrícolas refere-se somente à idoneidade das informações contidas nas etiquetas. Essa preocupação com a contaminação de solos e águas subterrâneas levou alguns países, de forma ainda incipiente, a estabelecer limites toleráveis para certos elementos contidos nos insumos agrícolas (CANADIAN FOOD INSPECTION AGENCY [CFIA], 2011).

1.4.4 Lítio

O lítio, principalmente carbonato e acetato de lítio, é utilizado no tratamento de distúrbios maníacos depressivos, em uma concentração média de 1 a 5 mg por quilograma de peso corporal ao dia. Os principais efeitos colaterais do lítio, quando da sua administração a longo prazo para esse distúrbio, são hipotireoidismo, ganho de peso, diarreia, dor gastrointestinal, tremores e danos renais (BROBERG, et.al., 2011).

A exposição a concentrações de lítio em níveis séricos no intervalo terapêutico pode causar toxicidade aumentando o risco de malformações, especialmente no coração. Em animais foram observados nefrotoxicidade e alterações comportamentais na prole. Efeitos teratogênicos são contraditórios, mas é prudente ter cautela na administração de lítio em mulheres grávidas, embora nenhum efeito tenha sido observado em crianças que descendem de mulheres que, durante a gravidez foram tratadas com lítio (NORDBERG, G.; et al., 2007).

Segundo ARAL, e VECCHIO (2008) o lítio não se bioacumula e a ingestão de alimentos e água contendo lítio, bem como a exposição ocupacional não apresentam riscos, pois sua toxicidade é baixa, como também não apresentam ameaça a flora e fauna aquática, devido a baixa toxicidade.

A *Agency for Toxic Substances e Disease Registry (ATSDR)* classifica o lítio como a 334ª substância que apresenta significativo potencial risco a saúde humana devido aos seus efeitos tóxicos, não estabelece um Valor Máximo Permitido para a ingestão diária de lítio. Entretanto a Environmental Protection Agency – EPA

recomenda uma concentração máxima em água para consumo humano de $700\mu\text{g.L}^{-1}\text{Li}$ (ATSDR, 2012).

O lítio é utilizado na fabricação de baterias e pode atingir o ambiente quando elas são descartadas junto com resíduos sólidos domiciliares em aterros sanitários. O lítio é encontrado em águas subterrâneas a uma concentração de até $500\mu\text{g.L}^{-1}\text{Li}$ e em águas superficiais, como por exemplo em algumas regiões do norte do Chile, a concentração em rios e lagos podem atingir até $3\text{ mg.L}^{-1}\text{Li}$ (ARAL; VECCHIO; 2008).

1.4.5 Molibdênio

Os Valores Máximos Permitidos para o molibdênio na Resolução CONAMA nº 396 para os usos preponderantes da água subterrânea são de $70\mu\text{g.L}^{-1}\text{Mo}$ para consumo humano, $150\mu\text{g.L}^{-1}\text{Mo}$ para dessedentação de animais e $10\mu\text{g.L}^{-1}\text{Mo}$ para irrigação (BRASIL, 2008).

O molibdênio é usado principalmente em ligas de aço e ferro fundido na indústria de armas, na engenharia aeronáutica e na indústria automobilística. Assim compostos de molibdênio são usados como catalisadores e como pigmentos, na indústria química.

Em águas para consumo a concentração de molibdênio varia entre 0,11 a $6,21\mu\text{g.L}^{-1}\text{Mo}$ e em água mineral entre 2,3 a $3,3\mu\text{g.L}^{-1}\text{Mo}$. Em áreas aonde ocorre a extração do minério de molibdênio, a concentração na água para consumo humano pode aumentar consideravelmente, podendo levar a uma ingestão diária de cerca de $1000\mu\text{g}$ devido a contaminação (NORDBERG, G.; et al., 2007).

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) o molibdênio é considerado um elemento essencial para seres humanos e animais, sugerindo uma ingestão diária de 15 a $40\mu\text{g}$ ao dia para crianças até um ano de vida, de 25 a $150\mu\text{g}$ para crianças de um a dez anos de vida e 75 a $250\mu\text{g}$ para adolescentes e adultos. Deficiência deste elemento em crianças pode ocasionar distúrbios neurológicos, deslocamento da retina e anormalidades nos metabolismo urinários e, em adultos ocasiona desorientação, náuseas, vômitos, edema generalizado e coma (WHO, 2011).

Exposição crônica de molibdênio em humanos ocasiona aumento de ácido úrico na urina e no plasma sanguíneo, perda de apetite, anemia e diarreia. Em uma

província de Rússia, aonde há altas concentrações e molibdênio foi observado o surgimento da doença gota em seus habitantes (LIU, et al, 2008).

1.4.6 Níquel

A *Internacional Agency for Research on Cancer* (IARC) sugere que os compostos de níquel são cancerígenos para os humanos, classificado como sendo do grupo I. Ligas metálicas de níquel como sendo do grupo 2B, possivelmente cancerígeno para os humanos (IARC, 2012). Compostos de níquel insolúveis em água são carcinogênicos, no entanto estudos recentes sugerem que compostos solúveis apresentam o mesmo risco. Quando células são expostas por um longo período ao cloreto de níquel (NiCl_2), pode apresentar efeitos mutagênicos e genotóxicos (NORDBERG, G.; et al., 2007). De acordo com a *Priority List of Hazardous Substances – CERCLA* – publicada pela *Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)* em 2011, o níquel é classificado como a 57ª substância que apresenta significativo potencial risco a saúde humana devido aos seus efeitos tóxicos (ATSDR, 2012).

O níquel é o 24º elemento químico mais abundante da Terra, sendo que as maiores reservas encontram-se no Canadá e Rússia (Sibéria). O níquel é utilizado na produção de ligas de aço, galvanoplastia, baterias de níquel – cádmio, componentes eletrônicos, ferramentas, joias e aparelhos ortodônticos (NORDBERG, G.; et al., 2007).

A IARC estima que cerca de 180 000 toneladas de níquel por ano são lançadas no ambiente a partir da queima de combustíveis fósseis e de processos industriais. A concentração de níquel no solo, durante o século passado aumentou cerca de 25 vezes principalmente na forma de cátions bivalentes, variando entre 0,2 a $1000\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{Ni}$. A concentração de níquel em águas brutas para consumo humano, varia entre 0,2 a $10\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ni}$. Pesquisas realizadas nos Estados Unidos da América (EUA) demonstraram que, em diferentes regiões do país, a concentração de níquel em águas brutas de superfície, pode variar entre 0,5 a $600\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ni}$. O valor máximo permitido de níquel estabelecido pela *Environmental Protection Agency (EPA)* nos EUA para água para consumo humano é de $100\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ni}$, sendo que a média das concentrações encontradas estão entre 3 a $7\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ni}$ (NORDBERG, G.; et al., 2007).

Os Valores Máximos Permitidos para o níquel de acordo com a Resolução CONAMA nº 396 para os usos preponderantes da água subterrânea são de $20\mu\text{g.L}^{-1}\text{Ni}$ para consumo humano, $1000\mu\text{g.L}^{-1}\text{Ni}$ para dessedentação de animais, $200\mu\text{g.L}^{-1}\text{Ni}$ para irrigação e de $100\mu\text{g.L}^{-1}\text{Ni}$ para recreação (BRASIL, 2008). A Portaria 2914 de 2011 do Ministério da Saúde, estabelece um Valor Máximo Permitido de $70\mu\text{g.L}^{-1}\text{Ni}$ em água para consumo humano (BRASIL, 2011).

Os efeitos mais nocivos do níquel para a saúde humana são as reações alérgicas. Aproximadamente 10 a 20% da população é sensível ao metal. Estudos realizados em ratos e cães evidenciaram que a ingestão de água com concentrações de níquel acima de níveis normalmente encontrados afetam o estômago, sangue, fígado, rins, bem como o desenvolvimento e reprodução (ATSDR, 2005).

1.4.7 Prata

A prata apresenta apenas um estado de valência - +1 – Ag^+ , a partir do qual todos os outros compostos de prata são formados. Minério prata é encontrado naturalmente no ambiente geralmente associado ao ouro e cobre (LIU, et al, 2008). As principais utilizações industriais desse metal está na fabricação de condutores, interruptores, espelhos, baterias, joias, louças, catalisadores de reações químicas, bactericidas e algicidas e, principalmente na forma de halogenato de prata, usado na fabricação de placas fotográficas. Este metal é utilizado também na produção de nanopartículas com aplicação em várias nanotecnologias como a fabricação de fibras, cimento de osso usado em artroplastia (NORDBERG, et al., 2007).

Água para consumo humano que não recebe um tratamento prévio com bactericida e algicida a base de prata, tem concentrações extremamente baixa de prata, menores que $5\mu\text{g.L}^{-1}\text{Ag}$ e, em águas que recebem tal tratamento, a concentração varia em torno de $50\mu\text{g.L}^{-1}\text{Ag}$. O valor máximo permitido de prata estabelecido pela Environmental Protection Agency (EPA) nos EUA para água para consumo humano é de $100\mu\text{g.L}^{-1}\text{Ag}$ (NORDBERG et al., 2007).

A prata é classificada como a 217ª substância que apresenta significativo potencial risco a saúde humana, de acordo com a *Priority List of Hazardous Substances – CERCLA* – publicada pela *Agency for Toxic Substances e Disease Registry (ATSDR)* em 2011 (ATSDR, 2012). Os Valores Máximos Permitidos (VMP)

para a prata na Resolução CONAMA n° 396 para os usos preponderantes da água subterrânea são de $100\mu\text{g.L}^{-1}\text{Ag}$ para consumo humano e $50\mu\text{g.L}^{-1}\text{Ag}$ para recreação (BRASIL, 2008).

Segundo a OMS, a dose letal de prata para humanos é cerca de 10g. A intoxicação pela exposição crônica a compostos e misturas de prata causa argeria, que é caracterizada pela deposição de prata na pele, cabelos e vários outros órgãos. A pigmentação dos olhos é considerada a primeira manifestação de argeria e a descoloração da pele, que ocorre principalmente em áreas que estão expostas a luz, é devido a redução fotoquímica de compostos de prata, principalmente sulfeto de prata, acumulados nos tecidos. No entanto, devido a baixa concentração de prata encontrada em águas para consumo humano cujos efeitos a saúde são desprezíveis, a OMS considera desnecessário atribuir VMP (WHO, 2003).

1.4.8 Tálíio

Minérios de tálíio são encontrados nos EUA, China e Brasil. O sulfato de tálíio foi largamente usado no controle de roedores, mas por ser muito tóxico, alguns países proibiram sua comercialização. O tálíio é usado na produção de células fotoelétricas, componentes eletrônicos, semicondutores, catalisadores em síntese orgânica, oxidação de hidrocarbonetos, produção de cristais e coloração de vidro. Emissões atmosféricas provenientes da queima de carvão em usinas e fundições de cobre, chumbo e zinco são as fontes mais importantes da exposição de tálíio para a população. A contaminação de tálíio em água para consumo humano pode ser proveniente também de fundições e queima de carvão (NORDBERG, et al., 2007).

O tálíio é considerado um dos metais mais tóxicos, pois seu raio iônico é semelhante ao raio iônico do potássio e seus efeitos tóxicos resultam da sua interferência nas funções biológicas do potássio (LIU, et al, 2008). A intoxicação aguda por tálíio é caracterizada por vômitos, diarreia, hemorragia gastrointestinal, convulsões e insuficiência respiratória. Os efeitos crônicos são inflamações nos nervos, paralisia das extremidades, danos nos rins e coração, como também há relatos de efeitos teratogênicos. O tálíio é rapidamente absorvido no trato gastrointestinal e tende se a acumular no organismo. Estima-se que a dose letal de tálíio seja de $12\mu\text{g.g}^{-1}$. Dependendo da dose os sintomas fisiológicos surgem após 12 a 48 horas, os sintomas neurológicos após 2 a 5 dias e a perda de cabelo em até 10 dias (DAS, et al, 2007).

A *Environmental Protection Agency* (EPA) estabelece um Valor Máximo Permitido de tálio em água para consumo humano de $2\mu\text{g.L}^{-1}\text{Ti}$.

1.4.9 Titânio

O titânio é um dos elementos mais comuns da crosta terrestre, nono em abundância, sendo encontrado em diversos minerais, bem como em águas brutas. Devido a sua alta resistência a tração, baixa densidade comparada a outros metais, resistência a corrosão e capacidade de suportar altas temperaturas, o titânio e suas ligas metálicas são utilizados amplamente na indústria aero espacial, indústria química, na produção de pasta de papel e nas áreas médica e dentária, em implantes para substituir tecidos duros, em próteses e implantes cirúrgicos e dentários (NORDBERG, G.; et al., 2007). O dióxido de titânio é utilizado na fabricação de tintas, plásticos, produtos cosméticos e na indústria alimentícia, como branqueador de farinhas e laticínios (LIU, et al, 2008). A *Internacional Agency for Research on Cancer* (IARC) classificou o dióxido de titânio como sendo do grupo 2B, ou seja possivelmente cancerígeno para os humanos (IARC, 2012).

Estudos evidenciam que, em águas brutas no Canadá e nos EUA, as concentrações de titânio variam entre 2 a $107\mu\text{g.L}^{-1}\text{Ti}$ e, em água para consumo humano nos EUA entre 0,2 a $15\mu\text{g.L}^{-1}\text{Ti}$ (NORDBERG, G.; et al., 2007).

Estima-se que em torno de 3% da concentração de titânio ingerida é absorvida pelo organismo, e o restante é eliminado pela urina, sendo que a concentração urinária média é cerca de $10\mu\text{g.L}^{-1}$ O titânio, na sua forma metálica ou sais de titânio, são considerados relativamente não tóxicos (LIU, et al, 2008).

1.4.10 Vanádio

O vanádio é um elemento químico relativamente abundante, constituindo cerca de 0,01% da crosta terrestre. O vanádio no ambiente é caracterizado como um constituinte em vários sistemas enzimáticos, como por exemplo, em bactérias fixadoras de nitrogênio, que reduzem o nitrogênio atmosférico em amônia (WHO, 2001). Cerca de 85% da produção de vanádio é utilizado na fabricação de aço e ligas especiais. Pentóxido de vanádio é usado como pigmento de tintas e de cerâmicas e na produção de plásticos (NORDBERG, G.; et al., 2007).

As concentrações de vanádio em águas brutas dependem da localização geográfica. Águas brutas superficiais apresentam uma concentração de vanádio menor que $3 \mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$, porém em regiões vulcânicas as concentrações encontradas em água para consumo humano são da ordem de 30 a $130 \mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$. Resultados de uma pesquisa na região da Toscana, Itália evidenciaram concentrações de vanádio em água para consumo humano entre 0,3 a $1,8 \mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$ em metade das amostras analisadas sendo que para o restante das amostras os valores ficaram abaixo do limite de quantificação (NORDBERG, G.; et al., 2007).

Estudos nutricionais tem evidenciado que o vanádio é um elemento químico essencial, sendo que sua deficiência pode ocasionar redução do crescimento, comprometer o sistema reprodutivo, causar distúrbios no metabolismo lipídico, agente regulador de atividades enzimáticas e no metabolismo da glicose (WHO, 2001).

A Resolução CONAMA nº 396 estabelece para o vanádio Valores Máximos Permitidos (VMP) para a para os usos preponderantes da água subterrânea são de $50 \mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$ para consumo humano. Para dessedentação de animais e para irrigação de $100 \mu\text{g.L}^{-1}\text{V}$ (BRASIL, 2008).

1.5 Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado - ICP OES

Neste trabalho foram estudados diferentes elementos químicos determinados pela técnica de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado ICP OES.

O princípio do método consiste na excitação dos elementos químicos que emitem radiações de comprimento de onda característico. Um metal emite um fóton quando ocorre a transição de elétron de um nível de maior energia para outro de menor energia (GINÉ, 1998).

A fonte de Espectrometria de Emissão Atômica (ICP) - consiste em um fluxo constante de gás argônio aplicado em um campo de radio-freqüência oscilando entre 27,1 MHz. Este campo é indutivamente acoplado a uma tocha de quartzo, envolvido por uma bobina, por onde o gás ionizado e o aerossol de água passam

formando o plasma, que são descargas elétricas em gases, caracterizados por terem ionização parcial e alta densidade de elétrons livres. O aerossol de amostras é gerado em um nebulizador, cuja principal função é separar as gotículas de aerossol, onde as maiores são condensadas e descartadas e as menores formam uma nuvem homogênea que são transportadas por tubo para o interior do plasma, à uma temperatura média de 6000 à 8000K, resultando numa completa dissociação das moléculas e significativa redução de interferentes químicos. A alta temperatura do plasma provoca uma excitação eficiente dos átomos que se ionizam e quando decaem para o estado fundamental emitem radiação (STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER [STANDARD METHODS], 2011c).

A eficiente excitação dos átomos promovida pelo ICP resulta em um baixo limite de detecção para muitos elementos químicos e permite uma determinação multielementar de metais (GINÉ, 1998).

A luz emitida à partir do ICP é focada para uma grade de difração, que são fendas ou ranhuras paralelas e equidistantes feitas em um mesmo plano, em geral com 120 riscos por milímetro (grade do tipo Echelle). Nessas grades, com poucos sulcos, os espectros de diferentes ordens são projetados em diferentes ângulos, evitando a superposição e, conseqüentemente a interferência espectral (GINÉ, 1998).

Para determinações simultâneas geradas no espectro do ICP, ou seja, vários elementos numa ampla faixa de concentração, como também para um mesmo elemento diferentes linhas de emissão usa-se fotomultiplicadoras fixas e detector de estado sólido - CCD (Charge Coupled Device) (GINÉ, 1998).

Interferentes

O termo interferente engloba todos os fatores capazes de afetar a emissão espectral do analito (EPA, 2007).

- Materiais usados durante o processo analítico, como solventes, reagentes, vidrarias podem interferir no resultado das análises. Para demonstrar que estes materiais estão livres de interferentes utiliza-se o método do branco
- Interferência espectral: diferentes analitos contidos na amostra podem apresentar interposição de linhas espectrais. As grades do tipo Echelle evitam a superposição e, conseqüentemente a interferência espectral.

- Interferência física: são efeitos associados com a nebulização da amostra e processos de transporte. Mudanças nas propriedades físicas da amostra tais como viscosidade e tensão superficial podem causar erros significativos. Isso ocorre na amostra quando esta contém mais que 10% (por volume) de ácido ou mais que 1500mg.L^{-1} de sólidos dissolvidos. Para evitar essa interferência, as amostras foram preservadas com, no máximo 1% de ácido nítrico e todas apresentam uma concentração de sólidos dissolvidos menor que 500mg.L^{-1} .
- Interferência química: causada por formação de compostos moleculares, efeitos de ionização e efeitos associados com vaporização e atomização no plasma. Normalmente este efeito não é significativo com a utilização da técnica de espectrometria de emissão atômica.
- Efeitos de memória: ocorrem quando o analíto de uma amostra analisada contribui para o sinal medido de outra amostra posteriormente analisada. Os efeitos de memória são resultados da deposição de uma amostra nos tubos de transporte para o nebulizador ou acúmulo de material na tocha do plasma. Para eliminar os efeitos de memória, o sistema é lavado com uma solução de ácido nítrico a 1% por sessenta segundos entre uma amostra e outra.

CONCLUSÕES

2 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho podemos concluir que:

- O método para determinação de cobalto, estanho, fósforo, lítio, molibdênio, níquel, prata, tálio, titânio e vanádio é aplicável para a determinação desses elementos químicos, permitindo análises de tendência de contaminação no caso de aporte antrópico.
- As concentrações dos elementos químicos cobalto, estanho, lítio, molibdênio, níquel, prata, tálio e titânio não são preocupantes nos Aquíferos Bauru e Guarani.
- A presença de vanádio nos poços cujas concentrações encontradas foram acima de $50\mu\text{.L}^{-1}\text{V}$ deve ser avaliada de forma mais criteriosa para verificar se há tendência de aumento de concentração.
- Existe uma variação significativa nas concentrações de fósforo encontradas nos Aquíferos Bauru e Guarani. Por isso é necessário investigar a origem deste elemento químico, se é natural ou antrópica, a fim de formular planos de ação, bem como a gestão de recursos hídricos.
- Os Valores de Referência de Qualidade deveriam ser estabelecidos por porções dos Aquíferos que possuem a mesma hidrogeoquímica.
- Para os elementos químicos, ou substâncias que compõem a hidrogeoquímica natural do aquífero, ou porções desse, sugere-se que os Valores de Referência de Qualidade sejam calculados e as amostragens para monitoramento podem ser feitas a cada três anos, alternando as campanhas nos meses de março e setembro, de forma igualitária para todo o aquífero ou por regiões, no caso por UGRHI.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA), 2006. INFORMAÇÕES HIDROLÓGICAS PROJETOS E PROGRAMAS. ÁGUAS SUBTERRÂNEAS. Disponível em: <http://www.ana.gov.br/GestaoRecHidricos/InfoHidrologicas/projetos_aguasSubterr2.asp>. Acesso em 31 de Maio de 2006.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Toxicological Profile for Cobalt**. Atlanta, 2004. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp24.pdf>> Acesso em 18 de agosto de 2009

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Toxicological Profile for Nickel**. Atlanta, 2005. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp24.pdf>> Acesso em 18 de agosto de 2009.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Priority list of hazardous substances, 2012**. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html>>. Acesso em 21 de novembro de 2012.

ANTIZAR-LADISLAO, B. Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment: A review. **Environment International**, Torrelavega, v.34, n. 2, p.292-308, 2008.

ARAL, HAL e VECCHIO-SADUS, ANGELICA. Toxicity of lithium to humans and the environment – a literature review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Clayton South, V70, p 349-356, 2008.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria MS nº 2914/2011, 12 de dezembro de 2011. **Diário Oficial da União**. Brasília,DF, 4 de janeiro de 2012, Seção 1, p. 43.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Classificação e Diretrizes Ambientais para o Enquadramento de Águas Subterrâneas. Resolução n. 396, 03.de abril de 2008. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, 07.de abril de 2008, Seção 1, p 64-68.

BROBERG, KARIN; CONCHA, GABRIELA; ENGSTROM, KARIN; LINDWALL, MAGNUS; GRANDER, MARGARETA; VAHTR MARIE. Lithium in drinking water and thyroid function. **Environmental Health Perspective**, Lund, V 119, n6, p 827-830, 2011.

CANADIAN FOOD INSPECTION AGENCY (CFIA). **Trade Memorandum**. T-4-93. Standards for metals in fertilisers and supplements, 2011. Disponível em <<http://www.inspection.gc.ca/english/plaveg/fereng/tmemo/t-4-93e.shtml>>. Acesso em 6 de Agosto de 2013

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Relatório de qualidade de águas subterrâneas no Estado de São Paulo 2001-2003**. São Paulo, 2004

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Relatório de qualidade de águas subterrâneas no Estado de São Paulo 2004-2006**. São Paulo, 2007

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Relatório de qualidade de águas subterrâneas no Estado de São Paulo 2007-2009**. São Paulo, 2009

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Relatório de qualidade de águas subterrâneas no Estado de São Paulo 2010-2012**. São Paulo, 2013

COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO (SABESP). **Poluição**. Disponível em: <[tp://www.sabesp.com.br/sabesp_ensina/intermediário/default.htm](http://www.sabesp.com.br/sabesp_ensina/intermediário/default.htm)> Acesso em: 31 de Maio de 2006.

DAS, ARABINDA K.; DUTTA, MILLI; CERVERA, M. LUISA; GUARDIA, MIGUEL de La. Determination of thallium in water samples. **Microchemical Journal**, Burdwan, V86, p2-8, 2007.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **A água nossa de cada dia**, 2009. Disponível em <[http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2009/a-agua-nossa-de-cada-dia/?searchterm= Aquífero Guarani](http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2009/a-agua-nossa-de-cada-dia/?searchterm=Aquífero%20Guarani)> Acesso em 05 de agosto de 2009

FIORENTINO, C. E.; PAOLONI, J. D.; SEQUEIRA, M. E.; AROSTEGUY, P. The presence of vanadium in groundwater of southeastern extreme the pampean region Argentina Relationship with other chemical elements. **Journal of Contaminant hydrology**, Bahía Blanca, V93, p 122-129, 2007

GINÉ, M.F; **Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES)**, Piracicaba – CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR DE AGRICULTURA [CENA] UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO [USP], 1998

HIRATA, R.; CONICELLI, B.P. Groundwater resources in Brazil: a review of possible impacts caused by climate change. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, São Paulo, v 84(2): 297-312. 2012

HOGAN, C.M.; KUNDELL, J.; HASSAN, G.; HUSSEIN, G. Groundwater. **Encyclopedia of Earth**. <<http://www.eoearth.org/article/Groundwater?topic=58075>>. Acesso em 01 de outubro de 2012.

HOLMAN, I.P. et al. Phosphorus in groundwater – an overlooked contributor to eutrophication?. **Hidrological Process**. Bedford, V22, p 5151-5127, 2008

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Metodologia das estimativas das populações residentes nos municípios brasileiros para 1º de julho de 2009**. Brasília: IBGE, 2009. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/estimativa2009/POP_2009_TCU.pdf>. Acesso em 07 de agosto de 2012

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA (INMETRO). **Orientação Sobre validação de Métodos de Ensaio Químicos:** Documento de Caráter Orientativo. Rio de Janeiro, 2007. Disponível em <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_02.pdf> Acesso em 05 de maio de 2007.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH OF CANCER (IARC). **Cobalt in Hard Metals and Cobalt Sulfate, Gallium Arsenide, Indium Phosphide and Vanadium Pentoxide.** Monograph, Vol. 86 IARC, Lyon, France, 2006.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH OF CANCER (IARC). **Agents Classified by the IARC Monographs,** 2012. Disponível em <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsAlphaOrder.pdf>>. Acesso em 21 de novembro de 2012

LEEUWEN, V. R. X. F. Safe drinking water: the toxicologist's approach. **Food and Chemical Toxicology.** v. 38, p. 51-58, 2000.

LIU, J, GOYER, R. A., WAALKES, M. P.. **Toxic effects of metals.** In CASARETT and DOULL'S, The Basic Science of Poisons, 7th Edition, McGraw-Hill, USA, 2008, p 956-957, 967-968, 969, 970.

MODESTO, R. P.; DIAS, C. L.; TOFFOLI, F.F.;VALE, F. R.C.. Evolução das Concentrações de Nitrato no Sistema Aquífero Bauru no Estado de São Paulo – 1992 a 2007. **I Congresso Internacional do Meio Ambiente Subterrâneo,** 2009

NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATIONS (NASA), **Program e Missions. Historical Log, 2012.** Disponível em <<http://mars.jpl.nasa.gov/programmissions/missions/log/>>. Acesso em 06 de novembro de 2012 a

NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATIONS (NASA). **Program e Missions. Mars Science Laboratory, 2012.** Disponível em <<http://mars.jpl.nasa.gov/programmissions/missions/present/msl/>>. Acesso em 06 de novembro de 2012 b.

NICOHELLI, LORENA M.; NASCENTES, R.;LIMA,E. B. R.;SOARES,F. S. C.. Sorção de potássio em amostras de solo submetidas a aplicação de vinhaça. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental.** Campina Grande, V16, n. 7, p 754-760, 2012.

NORDBERG, G.F.; FOWLER, B.A.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. (Eds.) **Handbook on the Toxicology of Metals,** Third Edition. Elsevier Londres, 2007. pp. 975.

ROCHA, G.A. O Grande manancial do Cone Sul. **Estudos Avançados,** Curitiba, v. 30, n. 11, p.191-212, 1997.

SÃO PAULO (ESTADO). **Lei nº 9.034. Plano Estadual de Recursos Hídricos de 27 de dezembro de 1994.** Disponível em

<http://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/legislacao/estadual/leis/1994_Lei_Est_9034.pdf>. Acesso em 11 de junho de 2012

SÃO PAULO (ESTADO). **Mapa de Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo**: Escala de 1:1.000.000. Nota Explicativa. São Paulo: DAEE: IG: IPT: CPRM, 2005.

SILVA, M. A. S.; GRIEBELER, N. P.; BORGES, L. C.. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. V 11, n 1, p108-114, 2007

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. **1020 Quality Assurance**, 22ª Edição, 2011a. Disponível em <<http://www.standardmethods.org/store/ProductView.cfm?ProductID=536>>. Acesso em 21 de novembro de 2012.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. **1060 Collection and Preservation of Samples**, 22ª Edição, 2011b. Disponível em <<http://www.standardmethods.org/Store/ProductView.cfm?ProductID=533>>. Acesso em 21 de novembro de 2012.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. **3120 Metals by Plasma Emission Spectroscopy**, 22ª Edição, 2011c. Disponível em <<http://www.standardmethods.org/applications/UserCenter/DownloadFile.cfm?ProductID=489>>. Acesso em 21 de novembro de 2012.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. **2320 Alcalynity**, 22ª Edição, 2011d. Disponível em <<http://www.standardmethods.org/applications/UserCenter/DownloadFile.cfm?ProductID=439>>. Acesso em 03 de dezembro de 2013.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Statistical Protocol for the Determination of the Single-Laboratory Lowest Concentration Minimum Reporting Level (LCMRL) and Validation of Laboratory Performance at or Below the Minimum Report Level (MRL)** .EPA document 815-R-05-006. p.1-23, 2004

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry**. Method 6010C. p.1-34, 2007

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **EPA's Internet-accessible LCMRL calculator**, 2010. Disponível em <http://www.epa.gov/safewater/methods/analyticalmethods_ogwdw.html>. Acesso em 25 de maio de 2010

VARNIER, C.; GUERRA, s. P.; HIRATA, R. Metodologia de Avaliação dos Padrões de Ocupação Urbana e Contaminação por Nitrato na Águas Subterrâneas do Sistema Aquífero Bauru, Centro Oeste do Estado de São Paulo. **I Congresso Internacional do Meio Ambiente Subterrâneo**, 2009.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Vanadium pentoxide and other inorganic vanadium compounds**, 2001. Disponível em <<http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad29.pdf>>. Acesso em 20 de setembro de 2012.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Domestic Water Quantity, Service, Level and Health**, 2003. Disponível em http://www.who.int/water_sanitation_health/diseases/WSH03.02.pdf. Acesso em 02 de outubro de 2012

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Silver in drinking water**, 2003. Disponível em <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/silver.pdf>. Acesso em 15 de setembro de 2012.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Inorganic Tin in drinking water**, 2004. Disponível em <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/tin.pdf>. Acesso em 10 de setembro de 2012.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Guidelines for Drinking-water Quality**, 2011. Disponível em <http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf>. Acesso em 04 de setembro de 2012.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Water Sanitation Health**, 2012. Disponível em <http://www.who.int/water_sanitation_health/diseases/burden/en/index.html> Acesso em 03 de setembro de 2012

WRIGHT, MICHAEL T. e BELITZ, KENNETH. Factors controlling the regional distribution of vanadium in groundwater. **Ground Water**, San Diego, V 48, n. 4, p 515-525, 2010