

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Caroline Ferreira Saldanha Diniz

**DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR EM AMOSTRAS DE ÁGUA
DA BACIA DO RIO DOCE APÓS O ACIDENTE DA BARRAGEM DE
FUNDÃO**

Belo Horizonte

2018

UFMG/ICEx/DQ. 1262^a

D. 693^a

Caroline Ferreira Saldanha Diniz

**DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR EM AMOSTRAS DE ÁGUA
DA BACIA DO RIO DOCE APÓS O ACIDENTE DA BARRAGEM DE
FUNDÃO**

Dissertação apresentada ao Departamento de
Química do Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas Gerais como
requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Química – Química Analítica.

Belo Horizonte

2018

D585d Diniz, Caroline Ferreira Saldanha
2017 Determinação multielementar em amostras de água da
D Bacia do Rio Doce após o acidente da barragem de
 fundão [manuscrito] / Caroline Ferreira Saldanha
 Diniz. 2018.
 125 f. : il.

Orientadora: Cláudia Carvalhinho Windmöller.
Coorientadora: Clésia Cristina Nascentes.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses 2. Água - Análise -
Teses 3. Água - Teor de elementos traços - Teses 4.
Espectrometria de massa - Teses 5. Doce, Rio, Bacia
(MG e ES) - Barragem - Teses 6. Metais pesados - Teses
I. Windmöller, Cláudia Carvalhinho, Orientadora II.
Nascentes, Clésia Cristina, Coorientadora III. Título.

CDU 043



"Determinação Multielementar em Amostras de Água da Bacia do Rio Doce após o Acidente da Barragem de Fundão"

Caroline Ferreira Saldanha Diniz

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Profª. Cláudia Carvalhinho Windmüller - Orientadora
UFMG


Profª. Clésia Cristina Nascentes - Coorientadora
UFMG


Profª. Leticia Malta Costa
UFMG


Prof. Guilherme Dias Rodrigues
UFMG

Belo Horizonte, 21 de fevereiro de 2018.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me capacitar a cada dia e por me dar forças para concluir este trabalho e a São Judas Tadeu pela intercessão constante na minha vida.

À minha mãe, Silvana, pelo seu amor, ensinamentos e por proporcionar a mim o estudo que ela não teve oportunidade de ter.

À minha irmã, Marcelle, minha eterna parceira de café e de vida, pelo incentivo e pelo amor incondicional e ao meu cunhado Du, pela torcida e ajuda na apresentação.

Ao meu esposo, Renato, pelo companheirismo, apoio e principalmente pela paciência nesses últimos meses.

Às professoras orientadoras, Cláudia Windmöller e Clésia Nascentes, pelo conhecimento transmitido, pela disponibilidade e carinho nesses dois anos.

Aos professores Letícia Malta e Guilherme Dias por aceitarem o convite para a participação na banca e pelas importantes sugestões no trabalho.

Aos professores Mariana Borghi e Ângelo Denadai pela valiosa ajuda nas coletas das amostras analisadas nesse trabalho.

Aos moradores de Barra Longa e Governador Valadares por permitirem a coleta de amostras nas suas casas.

Ao meu querido amigo-irmão Alessandro e a sua família pela colaboração na coleta e na interpretação dos resultados.

À minha amiga Iolanda pela grande assistência na escrita e pelas palavras de incentivo.

À minha amiga Carla pela motivação na preparação para prova de seleção e ajuda nas matérias cursadas.

Ao casal Júnia e Binatti pelo auxílio na etapa final desse trabalho.

Aos meus amigos do CEFET-MG pela compreensão, torcida e paciência.

Aos amigos do LEAQUAA: Louise, Gama, Roberta, Mariana, Cassiano, Adão, Raiane, Nathália, Luíza e Sara por me receberem tão bem e por sempre estarem dispostos a me ajudar no laboratório.

Aos meus amigos de perto e de longe pela torcida e apoio!

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

RESUMO

Palavras-chave: água, ICP-MS, barragem de Fundão, potabilidade, metais, metaloide

Análises preliminares de amostras de água logo após o rompimento da barragem de Fundão mostraram a presença de metais em altas concentrações no rio em diversos pontos e sabe-se que a exposição prolongada a metais tais como chumbo, ferro, níquel, manganês, mercúrio, cobre, selênio, zinco e o metaloide arsênio pode causar danos diversos a saúde humana. Esse trabalho tem como objetivo principal avaliar se a água de consumo de cidades abastecidas com águas impactadas pelo resíduo proveniente do rompimento da barragem de Fundão está dentro dos padrões estabelecidos para metais e metaloides e buscar correlações entre os parâmetros medidos. Foram determinadas as concentrações dos metais totais Ag, Al, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Ni, Pb, Se, Tl, V e dos metaloides totais Sb e As em amostras de água utilizadas para consumo e Al, Fe e Cu dissolvidos em amostras águas de rio e lagoas. Foram coletadas 70 amostras em quatro cidades atingidas pela lama do rompimento da barragem de Fundão: Barra Longa (MG), Governador Valadares (MG), Colatina (ES) e Linhares (ES), em diferentes épocas, durante os anos de 2016 e 2017. As amostras foram analisadas utilizando-se Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS). Após a otimização do equipamento e a validação do procedimento analítico, os resultados obtidos foram comparados aos limites estabelecidos para água potável e bruta segundo a legislação vigente. Foram utilizadas ferramentas de análise estatística multivariada (PCA e HCA) a fim de se verificar a similaridade das amostras coletadas, aumentando a compreensão do comportamento do conjunto de dados. Das amostras de poço estudadas 46,2% apresentaram algum tipo de violação dos valores máximos permitidos pela Portaria nº2914 do Ministério da Saúde para Al, Fe, Ni, Mn e Pb. As amostras de água tratada apresentaram 18,4% de violações dos valores máximos permitidos pela Portaria para Al, Mn, Ni, Pb e U. No caso das amostras de águas brutas provenientes de rio, 36,4% apresentaram violação dos valores máximos permitidos para Al e Fe dissolvidos e das provenientes de lagos/nascentes, 66,6% apresentaram violação para Ferro dissolvido segundo a Resolução nº357 do CONAMA para águas do tipo classe 2.

ABSTRACT

Key words: water, ICP-MS, Fundão's dam, potability, metals, metalloid

Preliminary analyzes of water samples soon after the dam broke revealed the presence of metals at high concentrations in the river at various points and it is known that prolonged exposure to metals such as lead, iron, nickel, manganese, mercury, copper, selenium, zinc and the metalloid arsenic can cause various damage to human health. This work has as main objective to evaluate if the water of consumption of cities supplied with waters impacted by the residue from the rupture of the dam of Fundão is within the established standards for metals and metalloids and to seek correlations between the measured parameters. The concentrations of the total metals Ag, Al, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Ni, Pb, Se, Tl, V and total metalloids Sb and As in samples of water used for consumption and Al, Fe and Cu dissolved in samples of river waters and lagoons. A total of 70 samples were collected in four cities affected by the dam rupture mud: Barra Longa (MG), Governador Valadares (MG), Colatina (ES) and Linhares (ES), at different times during the years 2016 and 2017. The samples were analyzed using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). After the optimization of the equipment and the validation of the analytical procedure, the results obtained were compared to the limits established for drinking and gross water according to the current legislation. Multivariate statistical analysis tools (PCA and HCA) were used in order to verify the similarity of the collected samples, increasing the understanding of the behavior of the data set. From the well samples studied, 46.2% presented some type of violation of the maximum values allowed by Ministry of Health Ordinance No. 2914 for Al, Fe, Ni, Mn and Pb. Treated water samples presented 18.4% of violations of values. In the case of raw water samples from the river, 36.4% showed a violation of the maximum permitted values for Al and Fe dissolved and those from lakes / springs, 66.6% presented a violation to Ferro dissolved under Resolution No. 357 of CONAMA for class 2 waters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Alçamento pelo método a montante	15
Figura 2: Mapa do caminho percorrido pela lama de rejeitos da barragem de Fundão até deságue no oceano Atlântico	17
Figura 3 - Foto e desenho do Skimmer cone e Cone de amostragem	34
Figura 4: Desenho dos principais componentes ICP-MS modelo 7700 da marca Agilent Technologies.....	35
Figura 5: Layout típico de uma célula de colisão/reação	37
Figura 6: Mapa com a localização das quatro cidades coletadas: Barra Longa, Governador Valadares, Colatina e Linhares	49
Figura 7: Gráficos de probabilidade normal para o analito Ni.	62
Figura 8: Gráficos de Durbin-Watson para a curva analítica de Ni.	63
Figura 9: Gráfico de Levene modificador representando a homoscedasticidade	63
Figura 10: Gráficos de Resíduos versus Concentração e Regressão Linear de CPS versus Concentração para o analito Ni	64
Figura 11: Gráfico das curvas de calibração para Ni preparadas na presença e na ausência ...	65
Figura 12: Gráfico para inspeção de outliers para todas as amostras de água coletadas na bacia do Rio Doce.....	88
Figura 13: Gráfico de Escores PC1 versus PC2 para todas as amostras	89
Figura 14: Dendograma de observações para todas as amostras.....	89
Figura 15: Gráfico para inspeção de outliers depois da retirada de 16 pontos.....	90
Figura 16: Gráfico de Escores PC1 versus PC2 após a retirada de 16 pontos	90
Figura 17: Dendograma de observações após a retirada de 16 pontos.....	91
Figura 18- Dendograma de Variáveis após retirada de 16 pontos.....	91
Figura 19: Dendograma de observações para os resultados de Barra Longa.	92
Figura 20: Dendograma de Variáveis para os resultados de Barra Longa	93
Figura 21: Gráfico Scree Plot (Perfil de autovalores) para os resultados de Barra Longa.....	94
Figura 22: Gráficos de Escores, PC1 versus PC2, para as amostras de Barra Longa	95
Figura 23: Gráficos de Loading e de Loading, PC1 versus PC2, para as amostras de Barra Longa.....	96
Figura 24: Gráficos de Escores, PC1 versus PC2, para as amostras de Barra Longa após a retirada da amostra BL0002-P	97

Figura 25: Gráficos de Loading, PC1 versus PC2, para as amostras de Barra Longa após a retirada da amostra BL0002-P	97
Figura 26: Dendograma de Variáveis para os resultados de Barra Longa após a retirada da amostra BL002-P	98
Figura 27: Dendograma de Observações para os resultados de Barra Longa após a retirada da amostra BL002-P (Ligação de Ward, Distância Euclidiana)	98
Figura 28: Gráfico Scree Plot (Perfil de autovalores) para as amostras de Governador Valadares	99
Figura 29: Gráfico de Escores PC1 versus PC2 para os resultados de Governador Valadares	101
Figura 30: Gráfico de Loading PC1 versus PC2 para os resultados de Governador Valadares	101
Figura 31: Dendograma de observações para os resultados de Governador Valadares.	102
Figura 32: Dendograma de Variáveis para os resultados de Governador Valadares	103
Figura 33: Gráfico de Escores após retirada de outliers para as amostras de Governador Valadares	104
Figura 34: Gráfico de Loading após a retirada de outliers para as amostras de Governador Valadares	105
Figura 35: Dendograma de observações para os resultados de Governador Valadares após retirada de outliers. (Ligação de Ward, Distância Euclidiana)	106
Figura 36: Dendograma de Variáveis para os resultados de Governador Valadares após retirada de outliers.	106
Figura 37: Gráfico Scree Plot (Perfil de autovalores) para os resultados do Espírito Santo..	107
Figura 38: Gráfico de Loading PC1 versus PC2 para as amostras do Espírito Santo	108
Figura 39: Gráfico de Escores PC1 versus PC2 para amostras do Espírito Santo	108
Figura 40: Dendograma de observações para os resultados de do Espírito Santo.	109
Figura 41: Dendograma de Variáveis para os resultados do Espírito Santo	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores máximos permitidos (VMP) de metais para águas classe II pela Resolução CONAMAnº357 de 2005	21
Tabela 2 - Valores máximos permitidos de metais para água potável pela Portaria nº2914 do Ministério da Saúde de 2011	22
Tabela 3: Pontos de coleta na calha do rio Doce monitorados pelo IGAM no plano emergencial iniciado após o rompimento da Barragem de Fundão.....	29
Tabela 4: Interferências poliatômicas comumente encontradas pela combinação de componentes da matriz e solventes	37
Tabela 5: Resumo da revisão bibliográfica da aplicação da técnica Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) para análise de metais em água.	43
Tabela 6: Legenda das siglas utilizadas na identificação das amostras de água coletadas nos estados de MG e ES.....	49
Tabela 7: Amostras coletadas em Barra Longa, distrito de Gesteira, Colatina e Linhares, identificação, data da coleta e tipo de amostra.	50
Tabela 8: Amostras coletadas em Governador Valadares, identificação, data da coleta e tipo de amostra.....	51
Tabela 9: Curva analítica multielementar preparada, concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) e volumes pipetados (uL).....	53
Tabela 10: Curva analítica multielementar preparada, concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) e volumes pipetados (uL).....	54
Tabela 11: Dados de preparo da curva analítica de adição padrão preparada em triplicata independente (elementos em baixa concentração)	56
Tabela 12: Dados de preparo da curva analítica de adição padrão preparada em triplicata independente (elementos em alta concentração)	56
Tabela 13: Critérios de aceitação para o fator de recuperação f_{rec} em função da faixa estudada	58
Tabela 14: Faixas de aceitação da recuperação(%) e desvio padrão relativo (%)em função da porcentagem do analito.....	60
Tabela 15: Parâmetros do equipamento, modos de leitura e isótopos selecionados.	61
Tabela 16: Testes de regressão e desvio da linearidade para os resultados obtidos para níquel	64

Tabela 17: Concentrações obtidas para o MRC EnviroMAT (mg L^{-1}), concentrações, intervalos de confiança e tolerância (mg L^{-1}) informados no certificado e Recuperação(%) calculadas para os analitos estudados.....	67
Tabela 18: Concentrações obtidas e certificadas para o MRC NIST 1640A (mg L^{-1}) e Recuperações (%) calculadas para os analitos estudados.....	68
Tabela 19: Recuperação (%) obtida nas amostras fortificadas com o analito	68
Tabela 20: Coeficiente de variação, CV(%), para os dois MRC estudados	69
Tabela 21: Resumo geral dos resultados das figuras de mérito para todos os elementos investigadas na validação do método de quantificação de metais e metaloides em amostras de água por ICP-MS	70
Tabela 22: Concentrações obtidas para amostras de Barra Longa e Valores Máximos Permitidos pela Portaria nº2914 do Ministério da Saúde(VMP*) e pela resolução nº357 do CONAMA (VMP**).	72
Tabela 23: Concentrações obtidas para amostras Governador Valadares e Valores Máximos Permitidos pela Portaria nº2914 do Ministério da Saúde (VMP*) e pela Resolução nº357 do CONAMA (VMP**).	76
Tabela 24: Concentrações obtidas para amostras de Governador Valadares e Valores Máximos Permitidos pela Portaria nº2914 do Ministério da Saúde (VMP*) e pela resolução nº357 do CONAMA (VMP**).	77
Tabela 25: Concentrações obtidas para águas de rio em Governador Valadares e Valores Máximos Permitidos pela resolução nº357 do CONAMA (VMP**)	78
Tabela 26: Concentrações obtidas para amostras de Colatina e Valores Máximos Permitidos pela Portaria nº2914 do Ministério da Saúde (VMP*) e pela resolução nº357 do CONAMA (VMP**).	83
Tabela 27: Concentrações obtidas para amostras de águas de Linhares e Valores Máximos Permitidos pela Portaria nº2914 do Ministério da Saúde (VMP*) e pela resolução nº357 do CONAMA (VMP**).	86
Tabela 28: Matriz de Correlação de Pearson para as concentrações obtidas em Barra Longa	93
Tabela 29: Peso das variáveis originais na construção das cinco primeiras PC das amostras coletadas na região de Barra Longa.....	95
Tabela 30: Peso das variáveis originais na construção das seis primeiras PC das amostras coletadas em Governador Valadares	100
Tabela 31: Matriz de correlação de Pearson para as amostras coletadas em Governador Valadares	103

Tabela 32: Peso das variáveis originais na construção das cinco primeiras PC das amostras coletadas em Governador Valadares após retirada de outliers	105
Tabela 33: Peso das variáveis originais na construção das três primeiras PCs das amostras coletadas no Espírito Santo após retirada de outliers	107
Tabela 34: Matriz de correlação de Pearson para os resultados do Espírito Santo	110
Tabela 35: Resumos dos resultados encontrados: Tipo de amostras, porcentagem de violações e analitos violados.	112

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS.....	19
2.1	Objetivo geral.....	19
2.2	Objetivos específicos.....	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
4.2.1	Preparo das Curvas Analíticas para Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, U, V.....	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
5.2.1	Resultados de Barra Longa.....	71
5.2.2	Resultados de Governador Valadares.....	75
5.2.3	Resultados de Colatina.....	82
5.2.4	Resultados de Linhares.....	85
5.3	Análise de PCA e HCA.....	88
5.3.1	Barra Longa.....	92
5.3.2	Governador Valadares.....	99
5.3.3	Colatina e Linhares.....	107
6	CONCLUSÃO.....	114
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115

1 INTRODUÇÃO

A bacia hidrográfica do rio Doce possui uma considerável extensão territorial, com cerca de 86.700 km², compreendendo áreas de 228 municípios, sendo 202 em Minas Gerais e 26 no Espírito Santo e abriga uma população total de aproximadamente 3,5 milhões de habitantes (IGAM, 2017; CBH-DOCE, 2016).

A bacia do rio Doce tem 98% de sua área inserida no bioma de Mata Atlântica, um dos mais importantes e ameaçados do mundo e apresenta disponibilidade de recursos hídricos. O Rio Doce, que possui nascentes nas Serras da Mantiqueira e do Espinhaço, em Minas Gerais, possui 879 km de extensão e desempenha uma importante função na economia das cidades, visto que a água é utilizada para usos doméstico, agropecuário, industrial e geração de energia elétrica (BRASIL, 2016; CBH-DOCE, 2016).

A extração de ouro foi uma das principais atividades econômicas desenvolvidas na bacia no passado e, apesar de grande parte estar desativada, a atividade ainda é observada no Rio do Carmo (IBAMA, 2015). Além disso, outras atividades são produzidas na região, como lavouras de café, cana de açúcar e criação de gado de corte além de indústrias de celulose e laticínios e atividades relacionadas a siderurgia com empresas de mineração e reflorestadoras (BRASIL, 2016; CBH-DOCE, 2016).

Das atividades relacionadas a mineração, a extração de ferro e minério de ferro juntas somam 31,4% das concessões de lavra. As empresas Vale e Samarco Mineração são as principais empresas que atuam na bacia e são as maiores produtoras de minério do Brasil (BRASIL, 2016).

Analitos como manganês, ferro e metais de alta toxicidade não se degradam e encontram-se solubilizados nas águas ou precipitados aos sedimentos de fundo apresentando sérios riscos de contaminação (IBAMA, 2015).

Os cursos de água da bacia atuam como vias que recebem e transportam os rejeitos e efluentes produzidos tanto por esgotos domésticos quanto por atividades econômicas, comprometendo muito a qualidade da água (BRASIL, 2016). Um dos principais problemas da bacia é a ausência de tratamento de esgotos domésticos (SANTOLIN, 2015). Das mais de 209 cidades localizadas na bacia apenas 19,6% possuem serviços de coleta e tratamento de esgotos e apenas, 13,4% tratam mais da metade do esgoto que produzem (BRASIL, 2016). Esse grande problema somado a potencial contaminação do sistema hídrico por metais

oriundos das atividades de extração causam grande impacto negativo na qualidade da água da bacia (IBAMA, 2015; SANTOLIN, 2015).

Segundo LOZANO (2006), os rejeitos provenientes do beneficiamento de minério são partículas sólidas resultantes da britagem, da moagem a algumas vezes do tratamento químico do minério e não possuem valor econômico. A suspensão em rejeitos e água é chamada de polpa.

Para armazenar os rejeitos produzidos no beneficiamento de minério são construídas estruturas chamadas barragens. As barragens são definidas como:

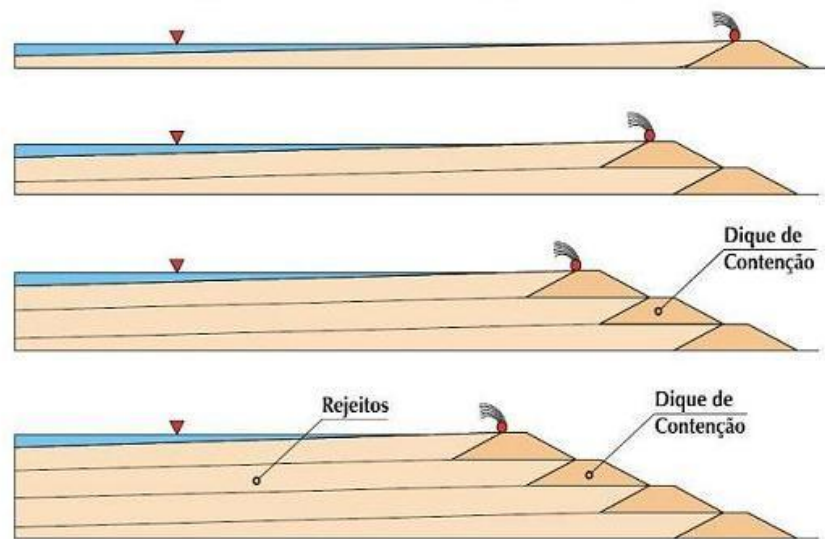
“qualquer estrutura em um curso permanente ou temporário de água para fins de contenção ou acumulação de substâncias líquidas ou de misturas de líquidos e sólidos, compreendendo o barramento e as estruturas associadas.” (BRASIL, 2010, p30)

De acordo com a Lei nº 12.334, o artigo 7º, a classificação das barragens deve ser feita conforme os critérios estabelecidos pelo Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), na resolução nº 143/2012. Sendo assim a classificação das barragens por categoria de risco se dá em função das características técnicas, do estado de conservação do empreendimento e do atendimento ao Plano de Segurança da Barragem. Já a classificação por categoria de dano potencial associado à barragem é feita em função do potencial de perdas de vidas humanas e dos impactos econômicos, sociais e ambientais decorrentes da ruptura da barragem. Avaliados esses critérios a barragem poderá ser classificada como de alto, médio ou baixo risco e dano potencial (BRASIL, 2010; CNRH, 2012).

Existem três tipos de alteamento (i) a montante, (ii) a jusante e (iii) por linha de centro. A principal diferença entre elas é o deslocamento que o eixo da barragem apresentará durante as etapas de alteamento (MTPS, 2016).

No método a montante é construído um dique inicial de partida e os rejeitos são lançados pela crista normalmente construído em aterro compactado, formando uma praia, que formará a fundação do alteamento seguinte, como mostrado na Figura 1. O lançamento do rejeito pela crista, pode ser feito com o uso de ciclones ou espigotes (DORNAS, 2008).

Figura 1: Alçamento pelo método a montante



Fonte: (USP, 2009)

Segundo Castro (2008), D'Agostino (2008) e Machado (2007) esse tipo de alçamento possui como vantagem principal ser mais econômico, pois a construção é realizada em etapas, o que leva a uma redução do custo de implantação inicial da obra. No entanto, é o tipo de alçamento mais crítico se comparado ao método a jusante e ao método de linha de centro por ser mais vulnerável devido às forças da percolação da água, com maior susceptibilidade ao aparecimento de processos erosivos internos, com vários acidentes registrados na literatura. Machado(2007) afirma que as deficiências apresentadas nesse tipo de alçamento se devem a construção desordenada e resultam em aterros de baixa qualidade com alta instabilidade e vulnerabilidade, pois o material (rejeito) apresenta elevado número de vazios que levam a perdas na rigidez. Dornas (2008) afirma que o alçamento a montante exige um controle eficiente em todas as etapas, na construção, durante a operação e na desativação.

Em 2016, o Ministério Público Federal (MPF) emitiu uma recomendação ao Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) alegando que a técnica de alçamento a montante é insegura. O documento cita desastres que ocorreram com barragens que utilizam esse método, ocorridos em Minas Gerais, como os rompimentos da barragem de rejeitos Mina de Fernandinho, que aconteceu em 1986, em Itabirito, onde sete pessoas morreram, da Barragem de Rio Verde, em 2001, em São Sebastião das Águas Claras, que deixou cinco operários mortos, e de Herculano, em 2014, em Nova Lima, onde três operários que realizavam a manutenção no talude de uma barragem ficaram soterrados. (EM, 2016; MPF, 2016a; TEMPO, 2015)

No entanto, estes desastres tiveram um impacto pequeno se comparado ao rompimento da Barragem de Fundão, propriedade da empresa Samarco, em 2015.

A Samarco Mineração S/A foi fundada em 1977 e é controlada pelos acionistas BHP (Billiton Brasil Ltda.) e Vale S/A de forma igualitária. Está presente nos estados de Minas Gerais e Espírito Santo, onde possui as unidades industriais de Germano (MG) e Ubu (ES) e está sediada em Belo Horizonte (MG), onde também tem um escritório administrativo. Além disso, possui dois escritórios de vendas internacionais, um na Holanda e outro na China e atende clientes em 20 países (SAMARCO, 2017).

Na cidade de Mariana, Minas Gerais, está localizada a unidade de Germano, onde ocorrem as etapas de extração e o beneficiamento de minério de ferro, e no Espírito Santo, na unidade de Ubu, ocorrem os processos de pelotização e embarque, no seu terminal marítimo. Interligando as duas unidades, a empresa possui três minerodutos para o transporte da polpa de minério de ferro com cerca de 400 quilômetros de extensão cada (SAMARCO, 2014).

A Barragem de Rejeitos de Fundão (BRF) teve início das suas operações em dezembro de 2008. A obra foi executada pela empresa Vix Logística e coordenada pela Samarco, utilizando o método de alteamento do tipo montante (SAMARCO, 2014).

Na Barragem de Fundão, o barramento apresentava altura de 100 metros, volume do reservatório de 45.000.000 m³, sendo classificada como estrutura classe III. Recebia rejeito gerado na unidade de beneficiamento de minério de ferro e era classificada no maior porte pelo alto potencial de dano ambiental principalmente pela concentração de população no povoado de Bento Rodrigues, gravemente atingido pelo transbordamento do material da barragem e pelo significativo interesse ambiental a jusante (FEAM, 2016).

No dia 05 de novembro de 2015, aproximadamente as 15:30h, a barragem de Fundão, rompeu-se, despejando 55 milhões de metros cúbicos de rejeitos de mineração de ferro. A lama de rejeitos atingiu a barragem água de Santarém, onde ganhou força e causou severos danos sociais e ambientais. Além da perda de 19 vidas entre funcionários da Samarco e moradores das áreas atingidas, a lama causou a destruição total da comunidade de Bento Rodrigues que se localizava a aproximadamente 6km da barragem. Na calha do rio Gualaxo do Norte, a onda de rejeitos percorreu 55 km até chegar no rio do Carmo, atingindo as comunidades rurais de Paracatu de Baixo, Camargos, Águas Claras, Pedras, Ponte do Gama, Gesteira, além dos Municípios de Barra Longa, Rio Doce e Santa Cruz do Escalvado em Minas Gerais. A onda de rejeitos, após percorrer aproximadamente 22 km no rio do Carmo,

alcançou o rio Doce, deslocando-se pelo seu leito até sua foz no oceano Atlântico, onde chegou no dia 21 de Novembro de 2015 no distrito de Regência, Município de Linhares/ES, totalizando então 663,2 km de corpos hídricos diretamente impactados (IBAMA, 2015; MPF, 2016b; SAMARCO, 2017).

No dia 27 de janeiro de 2016 aproximadamente 960 mil m³ de rejeitos de minério de ferro vazaram devido novo deslizamento de rejeitos de mineração em consequência da erosão no Dique Sela, que liga a Barragem Germano a Fundão (MPF, 2016b).

O mapa da Figura 2 mostra o caminho percorrido pela lama em Minas Gerais e no Espírito Santo até o deságue no mar na cidade de Regência (ES):

Figura 2: Mapa do caminho percorrido pela lama de rejeitos da barragem de Fundão até deságue no oceano Atlântico



Fonte: (Samarco, 2015)

Após o desastre a empresa teve suas atividades interrompidas e suas licenças ambientais foram suspensas a pedido do Ministério Público de Minas Gerais.

Em 2017, a Samarco conseguiu licença ambiental prévia e de instalação da cava Alegria do Sul em Mariana. Foram as primeiras licenças necessárias para que ela consiga retomar as suas operações. Nessa cava, a Samarco pretende depositar os rejeitos de ferro,

podendo realizar as obras de ampliação e de adaptação, mas não de produção. Para produzir, ela precisará da ainda da licença de operação da cava e o licenciamento corretivo do complexo de Germano. Até o fechamento deste trabalho, não havia informações a respeito de quando essas licenças serão obtidas (MINAS, 2017).

Um dos principais impactos do rompimento foi a enorme alteração na composição das águas dos rios. Os relatórios de monitoramento emergencial, produzidos pelo IGAM (Instituto Mineiro de Gestão das Águas) logo após o rompimento, permitem acompanhar os picos de turbidez das águas e nas concentrações dos metais no caminho percorrido pela pluma de rejeitos (IGAM, 2015). Isto demonstra que a lama pode ser fonte desses metais e/ou revolveu e colocou em suspensão os sedimentos de fundo dos cursos d'água afetados provocando o aumento dessas concentrações (IBAMA, 2015).

Segundo relatórios recentes, é possível observar uma tendência a normalização com o retorno das concentrações de metais próximas à série histórica, no entanto, com o aumento da precipitação pluviométrica não é possível fazer previsões acerca do comportamento do rio o que torna o tratamento de água um desafio para as estações de tratamento. A alta turbidez e a elevada concentração de sólidos tornam o tratamento para a água de abastecimento público bastante difícil e caro. Em casos extremos o tratamento precisa ser interrompido pois torna-se inviável (BRASIL, 2016).

Algumas importantes cidades da bacia são abastecidas exclusivamente com água do rio Doce, dessa maneira, o objetivo geral desse trabalho foi determinar as concentrações de metais e metaloides em amostras de água em quatro cidades impactadas pelo rompimento da barragem de Fundão.

Pretende-se contribuir com informações sobre concentrações dos metais Ag, Al, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Ni, Pb, Se, Tl e V e dos metaloides Sb e As em águas consumidas pela população, provenientes das estações de tratamento, poços artesianos, rios e lagoas em cidades que tiveram seu abastecimento de água prejudicado devido a passagem da lama e a possível contaminação da água.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi a determinação de metais e metaloides nas amostras de água das cidades de Barra Longa, Governador Valadares, Linhares e Colatina após o rompimento da barragem de Fundão.

2.2 Objetivos específicos

- Validação de método para determinação de metais em água de consumo por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).
- Determinação de prata, alumínio, arsênio, bário, berílio, cádmio, cobalto, cromo, cobre, ferro, mercúrio, níquel, chumbo, antimônio, selênio, tálio, urânio, vanádio totais por (ICP-MS).
- Determinação de alumínio, cobre e ferro dissolvidos por (ICP-MS).
- Uso de análise estatística multivariada para interpretação dos dados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Controle de metais em água segundo as legislações brasileiras

O Brasil contém 200 mil microbacias espalhadas em 12 regiões hidrográficas contemplando cerca 12% de toda a água doce do planeta. A bacia Amazônica é a mais extensa do mundo com 60% da sua área localizada em território brasileiro. No entanto, os recursos hídricos não são eternos e não são bem distribuídos em todas as regiões (BRASIL, 2017a).

Para garantir a qualidade das águas desde sua forma bruta até que se torne portátil e própria para consumo um conjunto de itens devem ser garantidos e em 1997 foi criada a Lei 13.199/199, também chamada de Lei das Águas, que estabelece a Política Nacional de Recursos Hídricos. Em seus fundamentos, afirma que a água é “considerada um bem de domínio público e um recurso natural limitado, dotado de valor econômico” além de estabelecer que “a gestão dos recursos hídricos deve proporcionar os usos múltiplos das águas, de forma descentralizada e participativa, contando com a participação do Poder Público, dos usuários e das comunidades (BRASIL, 2017b), visando, dessa forma, assegurar o controle do uso da água e de sua utilização em quantidade, qualidade e regime satisfatório (IGAM, 2016).

O Conselho Nacional de Meio Ambiente, por meio da Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005 fixou limites superiores e inferiores para diversos parâmetros e dispõe da classificação das águas doce, salobra e salinas e definiu as condições de qualidade para o enquadramento dos corpos hídricos no território brasileiro de acordo com os seus principais usos e para o lançamento de efluentes (CUNHA *et al.*, 2013).

De acordo com o art. 37 da Deliberação Normativa Conjunta, Copam/CERH-MG nº 01/2008 “enquanto não aprovados os respectivos enquadramentos, as águas doces serão consideradas Classe 2, exceto se as condições de qualidade atuais forem melhores, o que determinará a aplicação da classe mais rigorosa correspondente” (COPAM, 2008). Sendo assim, as águas do rio Doce são consideradas como Classe 2 (IGAM, 2017).

A águas de classe 2 são:

“Águas que podem ser destinadas: a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; b) à proteção das comunidades aquáticas; c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; d) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e

lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e e) à aquicultura e à atividade de pesca.”(CONAMA, 2005, p4)

Além de parâmetros como condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, pH, temperatura, sólidos totais, sólidos dissolvidos totais, sólidos em suspensão totais, turbidez a resolução também estabelece limites para metais como mostra a Tabela 1:

Tabela 1: Valores máximos permitidos (VMP) de metais para águas classe II pela Resolução CONAMA n°357 de 2005

Parâmetros Inorgânicos	VMP ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Parâmetros Inorgânicos	VMP ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Alumínio dissolvido	100	Ferro dissolvido	300
Antimônio total	5	Lítio total	2500
Arsênio total	10	Manganês total	100
Bário total	700	Mercúrio total	0,2
Berílio total	40	Níquel total	25
Cádmio total	1	Prata total	10
Chumbo total	10	Selênio total	10
Cobalto total	50	Urânio total	20
Cobre dissolvido	9	Vanádio total	100
Cromo total	50		

Os metais dissolvidos são os metais presentes na amostra não acidificada que passa através de um filtro de membrana de $0,45 \mu\text{m}$ e os metais suspensos ficam retidos nesse filtro. Metais totais é a concentração de metais determinada em uma amostra não filtrada após a digestão ou a soma dos metais suspensos e dissolvidos (APHA, AWWA e WPCF, 2012).

As águas provenientes de mananciais superficiais tais como rios, lagos, barragens ou subterrâneos oriundas de lençóis freáticos são consideradas impróprias para o consumo humano, caso não tenham algum tipo de tratamento. Essas águas, denominadas brutas, são transformadas em água potável, tratada e adequada para consumo humano, nas estações de tratamento de água (ETAs). A qualidade da água que abastece a estação de tratamento interfere diretamente no tipo de tratamento que será adotado pelas ETAs, para que no final a mesma esteja dentro dos padrões de potabilidade para o consumo humano (IGAM, 2017).

A Portaria n° 2.914, de 12 de dezembro de 2011, do Ministério da Saúde, regulamenta procedimentos de controle e vigilância do padrão de potabilidade de água para consumo

humano (IGAM, 2017). A portaria define os termos água para consumo humano, água potável e padrão de potabilidade:

“I - água para consumo humano: água potável destinada à ingestão, preparação e produção de alimentos e à higiene pessoal, independentemente da sua origem;

II - água potável: água que atenda ao padrão de potabilidade estabelecido nesta Portaria e que não ofereça riscos à saúde;

III - padrão de potabilidade: conjunto de valores permitidos como parâmetro da qualidade da água para consumo humano, conforme definido nesta Portaria;” (BRASIL, 2011^a, art 5)

Assim como a resolução nº357/2005 do CONAMA a portaria apresenta os limites máximos para diversos parâmetros tais como padrões microbiológicos, físico-químicos, organolépticos e também, estabelece os valores máximos permitidos para substâncias químicas que representam risco à saúde que estão descritos na Tabela 2:

Tabela 2 - Valores máximos permitidos de metais para água potável pela Portaria nº2914 do Ministério da Saúde de 2011

Parâmetros Inorgânicos	VMP ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Parâmetros Inorgânicos	VMP ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Alumínio	200	Cromo	50
Antimônio	5	Ferro	300
Arsênio	10	Manganês	100
Bário	700	Mercúrio	1
Cádmio	5	Níquel	70
Chumbo	10	Selênio	10
Cobre	2000	Urânio	30

3.2 Impactos do rompimento da Barragem de Fundão e qualidade da água de consumo

Considerado o maior desastre ambiental do Brasil e o maior do mundo envolvendo barragens de rejeito, o rompimento da barragem de Fundão trouxe efeitos que serão sentidos ao longo dos anos. A tragédia afetou diversas cidades em Minas Gerais e no Espírito Santo e comprometeu os serviços de abastecimento de água e a arrecadação dos municípios devido a interrupção de atividades econômicas que dependiam do rio Doce (SEDRU, 2016).

O IBAMA (Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Renováveis), órgão brasileiro responsável pelo monitoramento e controle ambiental, iniciou o acompanhamento

in loco da evolução um dia após o desastre. Os resultados dessa expedição foram compilados no documento intitulado “*Laudo Técnico Preliminar: Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais*” (Lopes, 2016). Neste laudo são descritos os primeiros impactos observados pela equipe no caminho percorrido pela lama. Em suma pode-se destacar os seguintes tópicos:

“danos ambientais e sociais diretos, tais como a morte e desaparecimento de pessoas; isolamento de áreas habitadas; desalojamento de comunidades pela destruição de moradias e estruturas urbanas; fragmentação de habitats; destruição de áreas de preservação permanente e vegetação nativa; mortandade de animais de produção e impacto à produção rural e ao turismo, com interrupção de receita econômica; restrições à pesca; mortandade de animais domésticos; mortandade de fauna silvestre; dizimação de ictiofauna silvestres em período de defeso; dificuldade de geração de energia elétrica pelas hidrelétricas atingidas; alteração na qualidade e quantidade de água, bem como a suspensão de seus usos para as populações e a fauna, como abastecimento e dessedentação; além da sensação de perigo e desamparo da população em diversos níveis.”(IBAMA, 2015, p 33)

Além de impactar diretamente na qualidade da água do rio Doce e, conseqüentemente, na água de abastecimento das cidades ao longo da bacia, a lama provocou um desequilíbrio ambiental de grandes proporções que estão sendo investigadas com o tempo. Um agravante é o fato da lama impedir a entrada da luz solar, dificultando a oxigenação da água e alterando sua composição química, causando mortandade de peixes e de outras espécies que vivem nas margens do rio, alterando toda a cadeia trófica (FELIPPE *et al.*, 2016).

No litoral do Espírito Santo há uma unidade de conservação nacional, a Reserva Biológica de Comboios (ES), por isso o ICMBio (Instituto Chico Mendes de Conservação e Biodiversidade) exigiu que Samarco fizesse uma contenção da lama para que não ocorresse a contaminação da vegetação ripária, ou seja, a vegetação presente em espaços próximos a corpos da água, nem nas praias de desova (FELIPPE *et al.*, 2016). A primeira tentativa foi usar nove quilômetros de boias para barrar os resíduos que segundo a mineradora reteria 80% dos resíduos, mas praticamente todo material ultrapassou o obstáculo (EM, 2015a). Pesquisadores do TAMAR, projeto presente em várias cidades, que trabalha continuamente para preservação das tartarugas marinhas ficaram receosos quanto a chegada da lama na vila de Regência, em Linhares, e removeram os ninhos de tartarugas depositados próximos a foz do Rio antes da chegada da lama. (G1, 2015a). Segundo relatório da empresa, 465 ninhos de tartarugas foram marcados e 1.247 ninhos foram abertos pela equipe contratada para o reforço do monitoramento, num total 87.018 filhotes protegidos (SAMARCO, 2017).

Um estudo de concentração de metais em amostras de água e sedimentos, bem como concentrações de metais em amostras de zooplâncton, corais e músculos de pescados e

crustáceos, foi conduzido por pesquisadores Universidade Federal do Espírito Santo e da Universidade Federal do Rio Grande nos períodos de 25/11/2015 a 4/12/2015, 27/01/2016 a 03/02/2016 e em outros períodos independentes (MMA, 2016).

O estudo demonstrou que houve aumento significativo das concentrações de metais na foz do rio, com aumento de 20 vezes para concentrações de ferro e 6 vezes para concentrações de alumínio na fração total das amostras de água. Para metais dissolvidas, porém, os valores ficaram abaixo dos limites estabelecidos pela resolução nº 357 do CONAMA e não houve variação significativa dos resultados obtidos entre os períodos estudados (MMA, 2016).

Ainda segundo o estudo verificou-se concentrações elevadas de metais nos sedimentos para Fe, Mn, Pb e Al. Constatou-se também que os metais associados a foz estão disponíveis para assimilação pelo zooplâncton, que é a base da cadeia trófica. Para as amostras de peixes e crustáceos, encontrou-se concentrações de As acima do valor permitido pela legislação (Resolução da Diretoria Colegiada da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, RDC nº42 de 29 de agosto de 2013) em mais de 80% das amostras de peixes e crustáceos coletados, 100% das três espécies de peixes estudadas apresentam resultados de Cd acima dos valores permitidos pela legislação, os valores de Pb apresentaram-se mais evidentes nas amostras, de Roncador e Linguado, com 92% e 100% das amostras com teores maiores do que o permitido na legislação, respectivamente (MMA, 2016).

Outras espécies marinhas também foram afetadas pela lama, uma vez que muitos animais, algas e plantas certamente desapareceram devido a formação de depósitos espessos de sedimentos. É difícil de estimar o tamanho real do desastre porque algumas espécies ainda tinham sido pouco estudadas ou eram completamente desconhecidas. É o caso do cnidário *Kishinouyea corbini larson*, que diferente da maioria das águas-vivas tem a boca virada para cima e não nadam, vivendo presas ao assoalho marinho ou a outro organismo marinho (FAPESP, 2016).

Miranda e colaboradores (2016) sugerem em seu artigo que a lama pode ter dizimado a população de *K. corbini*, primeira espécie da classe *Staurozoa*, que ocorria unicamente na Praia dos Padres, em Aracruz (ES), uma das regiões atingidas pela lama.

Fernandes e colaboradores (2016) reforçam a ideia de que algumas espécies ainda não tinham sido descritas na literatura devido à alta complexidade e diversidade da bacia do rio Doce e já poderiam se tornado extintas. Citam ainda duas espécies de peixes, o *Leporinus conirostris* e o *Leporinus copelandii* que habitavam a bacia do rio Doce e embora tenham sido

detectadas em outras bacias adjacentes, como na bacia Paraíba do Sul, apresentam uma diferenciação genética muito acentuada das espécies encontradas na bacia do rio Doce.

Comunidades indígenas também sofreram o impacto da tragédia no rio Doce. O povo Krenak que vive na cidade de Resplendor em Minas Gerais tinha o “*Watu*” (rio sagrado/rio grande/Rio Doce, na língua Krenak) como sagrado e atribuíam ao rio o poder de purificação. Eles realizavam no rio rituais e batizavam as crianças e das suas margens também era possível obter ervas e matérias para trabalhos manuais. Tinham também como parte da sua cultura a pesca e a caça de animais na região. Atividades essas que se tornaram inviáveis devido à alta mortalidade de animais e por medo da contaminação dos animais remanescentes pela água do rio (FIOROTT e ZANETI, 2017; G1, 2016).

Os Krenak utilizavam a água do rio Doce como principal fonte de dessedentação humana e animal. Após o desastre toda água consumida por eles era fornecida em caminhões pipa e vasilhames plásticos pela Vale, conforme acertado no acordo emergencial. Esse acordo só ocorreu após pressão da aldeia que paralisou a Estrada de Ferro Vitória Minas (propriedade da Vale) de forma a chamar a atenção dos empreendedores e do Governo, uma vez que a água do rio se tornou inviável para o consumo (FIOROTT e ZANETI, 2017).

A entrega da água por meio de caminhões e embalagens plásticas gerou problemas como extremo acúmulo de resíduos de garrafas pet, pois não há coleta de lixo no local e a entrega dependia das condições da estrada, ou seja, em vários dias de chuva, os Krenak ficavam sem água. Outro problema gerado foi que, em dias de sol, a poeira produzida pela passagem dos caminhões resultou em um aumento dos problemas respiratórios na aldeia (FIOROTT e ZANETI, 2017).

Problemas de saúde como doenças respiratórias, alergias e problemas estomacais também foram relatados pelo estudo conduzido pelo Greenpeace em Barra Longa após o desastre. Duzentos e vinte e três moradores participaram da pesquisa e 35% apontaram uma piora sobre a saúde em relação ao momento do desastre. Os sintomas mais comuns foram os problemas respiratórios (gripe, falta de ar, alergia, rinite, sinusite, bronquite) alergia na pele, dengue, depressão, dentre outros. No caso de crianças de 0 a 13 anos completos, as doenças respiratórias atingiram 60% de suas queixas. Outro fato interessante do estudo é que 83,4% dos indivíduos responderam ter sintomas emocionais, tendo como sintoma mais presente a dificuldade de dormir ou insônia (36,9%), seguido por preocupação ou tensão (21,7%); e outros como assustar-se com facilidade; alteração do humor, irritabilidade ou agressividade;

choro mais frequente; dificuldade para tomar decisões, apatia ou sonolência (VORMITTAG *et al.*, 2017).

O relatório sugere ainda o monitoramento da área atingida e da população exposta como forma de avaliação de riscos, para que seja possível elucidar a associação de intoxicação e o comprometimento de saúde, uma vez que esses indivíduos terão uma prolongada exposição à lama tóxica e sua poeira, por contato, ingestão ou inalação (TEMPO, 2016; VORMITTAG *et al.*, 2017). Para amenizar o problema da poeira, as ruas estavam sendo molhadas durante o dia por meio de caminhões pipa contratados pela Samarco (Tempo, 2016).

Somados a todas essas consequências, o rompimento da barragem trouxe também insegurança da população quanto ao consumo de peixes e outros animais e da água proveniente do rio Doce devido à suspeita de contaminação por metais. Brasil e Pires (2017) avaliam que as pessoas prejudicadas pelo rompimento de Fundão não tinham informações precisas sobre o que estava acontecendo na região em que moravam, tão pouco informações sobre a água e os alimentos estarem contaminados. Os autores criticam o papel da mídia que transformou o desastre em um espetáculo sensacionalista ao invés de realmente informar as pessoas diretamente envolvidas.

No dia seguinte ao rompimento da barragem, a Samarco informou por meio de nota em seu site que o rejeito era inerte e composto, em sua maior parte, por sílica (areia) proveniente do beneficiamento do minério de ferro e não apresentava nenhum elemento químico que fosse danoso à saúde.” (SAMARCO, 2015)

A ONU (Organização das Nações Unidas) emitiu uma nota criticando a Samarco, as empresas envolvidas e o governo brasileiro afirmando existir falta de transparência nas informações sobre riscos de contaminação (ONU, 2015).

A Samarco, em resposta, apresentou novo comunicado, no dia 27 de novembro de 2015, afirmando que o rejeito era composto basicamente por água, partículas de óxidos de ferro e sílica (ou quartzo). Afirmaram também que análises realizadas pela empresa SGS Geosol Laboratórios confirmou a não toxicidade da lama e que apesar dos resultados do rejeito coletado em Bento Rodrigues apresentarem Fe e Mn acima da referência da norma, os valores estavam abaixo dos valores “considerados perigosos”. Salientaram que por ser inerte a todos os metais, exceto Fe e Mn, característicos da geologia da região de Ouro Preto e Mariana, o material não contribuiria com aumento dos demais metais na água (SAMARCO,

2015). Já em seu relatório bienal 2015-2016 disponível no site da empresa, a lama era composta por água, partículas sólidas de óxidos e hidróxidos de ferro, minerais portadores de traços de alumínio, além de óxidos de manganês e sílica/quartzo, e em menores concentrações, de metais-traço como Pb, Cu e Zn (SAMARCO, 2017).

As águas com altos índices de turbidez e concentração de metais trazem consequências negativas à população. O excesso de íons de ferro e manganês, por exemplo, provoca o comprometimento dos usos da água para o abastecimento doméstico e industrial, causando depósitos e incrustações nos sistemas de distribuição, além de manchar roupas e utensílios domésticos e favorecer o aparecimento de bactérias ferruginosas. Apresentam alterações de cor, odor e sabor quando o tratamento realizado não é suficiente na remoção desses metais (BRASIL, 2016).

Durante o caminho percorrido da pluma de rejeitos, ocorreram paralisações das estações de tratamento em cidades pertencentes a bacia que captavam água do rio Doce (LOPES, 2016). Dentre as cidades afetadas em Minas Gerais estão Alpercata, Belo Oriente, Galiléia, Governador Valadares, Itueta, Resplendor e Tumiritinga e no Espírito Santo, Colatina, Baixo Guandu e Linhares (R7, 2015).

No município de Governador Valadares, a maior cidade em número de habitantes da bacia, com 263.689 habitantes (IBGE, 2010) o impacto foi bastante intenso, pois todo o abastecimento de água da cidade era realizado com a água do rio Doce e foi interrompido por quase duas semanas. A prefeitura decretou estado de calamidade pública e exigiu que a Samarco enviasse caminhões-pipa para suprir a necessidade da população (TEMPO, 2016).

Além do medo e as dúvidas da população a respeito da contaminação da água do rio Doce, houve ainda a chegada de quatro vagões em Governador Valadares, encaminhados pela Vale, transportando cerca de 240 mil litros de água contaminados com querosene. A água imprópria para consumo foi descartada (G1, 2015b; GAZETA, 2015). Alguns moradores, desconfiados das águas distribuídas pela Samarco e Vale, construíram poços artesianos para coletar água na própria casa mesmo correndo-se o risco de contaminação da água através do solo (ESTADÃO, 2016; R7, 2015).

Em Barra Longa, cidade que fica a 58 km de Mariana e possui cerca de 6 mil habitantes (IBGE, 2010), a lama com os rejeitos da mineração chegou cerca de 10 horas após o rompimento da barragem e fez o rio Carmo, que corta a cidade, subir cinco metros, tomando a praça e alagando ao menos 40 casas e comércios e atingindo também as comunidades rurais.

Não houve mortos e feridos, no entanto, famílias ficaram desabrigadas e a Samarco providenciou as acomodações, distribuiu cestas básicas, água potável, materiais de limpeza e colchões. O serviço de limpeza do município e a abertura da estrada foram iniciados com o apoio de três caminhões basculantes, carregadeira, retroescavadeira e caminhões-pipa. No entanto a população ainda hoje sofre com a poeira na cidade (EM, 2015b; GGN, 2016; samarco, 2015).

A cidade de Colatina sofreu maiores danos devido sua extensão territorial, com seus mais de 122 mil habitantes (IBGE, 2010) e com a economia pautada em atividades relacionadas à utilização de recursos hídricos, tendo o rio Doce como única fonte de captação de água. O município de Baixo Guandu, possui o rio Guandu como uma outra fonte de abastecimento, que apesar de ter dimensões menores em relação ao rio Doce, tem capacidade de abastecer toda a população local (ORGANON, 2015).

Linhares é uma cidade de 169 mil habitantes (IBGE, 2010) e não teve o seu abastecimento integralmente afetado pela lama uma vez que o município possui outros rios e é rico em lagoas, inclusive conta com a segunda maior lagoa do Brasil em volume de água, chamada de Lagoa Juparanã. No entanto, a maior preocupação era a chegada da lama na foz do rio doce, na vila de Regência, onde o abastecimento de água foi comprometido. (ORGANON, 2015)

Em meio à carência de informações confiáveis, campanhas de amostragem foram realizadas após o rompimento a fim de se monitorar o comportamento do rio Doce ao longo do seu percurso. Em seu relatório preliminar, a ANA (Agência Nacional das Águas) agrupa os primeiros resultados obtidos no período de coleta de 07 a 13 de novembro de 2015 pelo IGAM (Instituto Mineiro de Gestão das Águas) e pela CPRH- Serviço Geológico do Brasil

O IGAM intensificou o monitoramento na bacia por meio da elaboração de um plano de monitoramento emergencial da qualidade das águas dos principais corpos de água afetados pelo desastre. A rede básica de monitoramento na Bacia Hidrográfica do rio Doce contempla 64 pontos de monitoramento, sendo 12 localizados em sua calha, nos quais são realizadas coletas e análises mensais sobre a qualidade da água do rio onde são avaliados cerca de cinquenta parâmetros físicos, químicos e microbiológicos. Também foram adicionados dois pontos de coleta (RD011 e RD071) mais próximos ao local do rompimento da barragem. A Tabela 3 mostra os pontos de coleta monitorados pelo IGAM no plano emergencial de coletas iniciado após o rompimento da Barragem de Fundão.

Tabela 3: Pontos de coleta na calha do rio Doce monitorados pelo IGAM no plano emergencial iniciado após o rompimento da Barragem de Fundão.

Código	Descrição	Data do início da coleta diária
RD011	Rio Gualaxo do Norte, próximo de sua foz no rio do Carmo	25/11/2015
RD071	Rio do Carmo em BARRA LONGA	21/11/2015
RD072	Rio Doce no município de RIO DOCE	07/11/2015
RD019	Rio Doce entre os municípios de RIO CASCA (MG) e SÃO DOMINGOS DO PRATA (MG)	07/11/2015
RD023	Rio Doce entre os municípios de MARLIÉRIA (MG) e PINGO-D'ÁGUA (MG)	07/11/2015
RD035	Rio Doce no município de IPATINGA (MG)	08/11/2015
RD033	Rio Doce no município de BELO ORIENTE (MG)	08/11/2015
RD083	Rio Doce logo a jusante do município de PERIQUITO (MG)	08/11/2015
RD044	Rio Doce na cidade de GOVERNADOR VALADARES	07/11/2015
RD045	Rio Doce a jusante da cidade de GOVERNADOR VALADARES	07/11/2015
RD053	Rio Doce no município de TUMIRITINGA (MG)	10/11/2015
RD058	Rio Doce no município de CONSELHEIRO PENA (MG)	10/11/2015
RD059	Rio Doce no município de RESPLENDOR (MG)	10/11/2015
RD067	Rio Doce no município de AIMORÉS (MG)	10/11/2015

A primeira coleta dos 14 pontos na calha do rio Doce foi feita no dia 7 de novembro de 2015. Como 12 pontos desses pontos já são existentes no programa de monitoramento de rotina foi possível a comparação dos resultados com os dados da série histórica. Inicialmente, foram realizadas coletas diárias para as amostragens das águas superficiais e semanal para os sedimentos. A partir do dia 3 de dezembro de 2015, as coletas passaram a ser semanais para as águas superficiais e mensais para os sedimentos. Em janeiro de 2016 as coletas passaram a ser quinzenais.

Os relatórios de (ANA, 2016; IGAM, 2015) mostram os primeiros resultados das análises, referentes as coletas de 7 a 13 de novembro de 2015 e dentre eles, pode-se destacar:

- O parâmetro turbidez atingiu valores acima de 100.000NTU, em Conselheiro Pena, Minas Gerais, houve valores acima de 500 NTU, o que traduz a alta quantidade de sólidos suspensos na água. Os valores para turbidez foram reduzindo ao longo dos dias, a medida que a pluma de rejeitos seguia o curso do rio. A alta turbidez influencia diretamente na mortandade dos peixes além de dificultar bastante o tratamento da água para o abastecimento humano.

- O parâmetro oxigênio dissolvido nas águas do rio Doce também foi afetado, chegando a zero em diversos pontos monitorados, porém os valores foram normalizados com o passar do tempo.

- O pH nas amostras coletadas no período de 8 a 12 de novembro manteve-se em uma faixa considerada neutra, não havendo variação significativa.

- As concentrações obtidas para metais demonstraram que para Fe dissolvido e Mn total houve um aumento significativo associada a passagem da lama e foi seguida pela diminuição da concentração ao passar dos dias. No entanto esses valores ainda continuaram acima dos valores obtidos na série histórica em diversos pontos

- Para Al dissolvido, Cd, Pb e Ni totais houve também um aumento considerável nas concentrações à medida que o pico da pluma de rejeitos passou pelas cidades, porém houve um rápido retorno aos valores seguros. Para As total, Cu dissolvido, Cr total e Hg total não foram registradas elevações significativas nas concentrações encontradas exibindo resultados dentro dos limites considerados seguros. Contudo, no dia 12 de novembro quando o pico da lama do rejeito alcançava os municípios de Governador Valadares e Tumiritinga os valores de As, Pb, Cr e Ni apresentavam valores acima dos respectivos limites de classe.

No documento de ação civil pública do Ministério Público do Espírito Santo é citado o parecer técnico do Ministério da Saúde (Parecer técnico MS 003/2016) onde foram avaliadas amostras de água dos municípios de Baixo Guandu, Colatina e Linhares, no estado do Espírito Santo (MPES, 2016).

O resultado, para as três cidades, apresentou concentrações de Pb, Ni e Cd acima dos valores estabelecidos da Portaria nº2914de 2011 do Ministério da Saúde. Foram encontrados também valores de Al e Mn acima dos limites estabelecidos para uma amostra em Colatina e uma amostra em Linhares e Mn em uma amostra em Colatina. O documento pede a retomada do uso do polímero coagulante no tratamento de água e pede medidas cabíveis em relação à água de abastecimento nas cidades (MPES, 2016).

No caso da porção da bacia do rio Doce localizada no Espírito Santo (ES), o estado não possui um programa de monitoramento da qualidade das águas, desta forma os dados históricos existentes estão associados apenas a pesquisas efetuadas na região e aos dados da CPRM -Serviço Geológico do Brasil.

No primeiro relatório do CPRM foram analisados As, Cd, Cu, Cr, Fe, Hg, Mn, Pb, Sb e Zn nas amostras de água do rio em diversos pontos, de Gesteira, distrito rural de Barra Longa até a foz do rio Doce no Espírito Santo. O relatório afirma que os resultados analíticos não excederam os limites aceitáveis, mas não especifica quais limites são esses e afirma que não houve diferenças significativas quando comparado aos resultados do estudo feito no ano de 2010 (CPRM, 2015).

Para comparação com os limites estabelecidos pela resolução nº357/2005 do CONAMA, são avaliados os metais totais (As, Ba, B, Be, Cd, Pb, Co, Cr, Li, Mn, Hg, Ni, Ag, Se, As, U, V, Zn) ou seja, a análise é feita após abertura prévia das amostras, utilizando um ácido, ou mistura de ácidos, bloco digestor ou forno micro-ondas e metais dissolvidos (Al, Fe e Cu), onde a fração da amostra é filtrada e acidificada, e a análise é feita sem abertura prévia. No caso do estudo conduzido pela CPRM as amostras do rio foram apenas filtradas sem abertura sendo assim não se pode comparar com os valores estabelecidos na resolução CONAMA para metais totais.

O mesmo ocorre no estudo de (Segura *et al.*, 2016) nas amostras de água de rio e água potável que foram coletadas em Bento Rodrigues, distrito completamente devastado pela lama de rejeitos da barragem de Fundão. As amostras de água foram filtradas e analisadas diretamente no ICP-MS. Os resultados apontam que os metais (As, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn, Hg, Ni, Se, Zn, Al e U) nas amostras de água potável estão dentro dos limites especificados pela Portaria nº2914 do Ministério da Saúde. Para as amostras de rio o artigo também compara os resultados obtidos para a fração filtrada com os valores da Resolução do CONAMA para metais totais. Essa conduta pode subestimar as concentrações reais dos metais presentes nas amostras de rio sem digestão prévia.

Dados de análise da água do rio Doce na cidade de Colatina em 2005 revelaram que as concentrações de Al estavam entre 12 e 15 vezes acima da Resolução CONAMA nº357 e as concentrações de Mn até 2 vezes acima (DIAS *et al.*, 2005). Outro trabalho de pesquisa, que analisou águas e sedimentos do rio Doce em Linhares destacou a presença de Ni nos sedimentos de margem acima do nível 2 da CONAMA 454/12, com um provável efeito a biota. Na mesma região de Linhares foi verificado que o Fe nos sedimentos estava até 3 vezes acima do valor guia de referência da CETESB (MASSARIOL e DIAS, 2013).

Devido à preocupação com o período chuvoso, em 2016, o IGAM manteve o monitoramento especial no rio Doce. No período de 2016 a março de 2017 a frequência de

coleta passou a ser semanal para as águas superficiais. Os dados obtidos foram consolidados em seu último relatório de junho de 2017.

O relatório traz como resultado um aumento significativo da turbidez em alguns pontos, como no rio Gualaxo do Norte, próximo de sua foz no rio Doce e no rio do Carmo, em Barra Longa com valores 41 e 52 vezes maiores que o limite estabelecido pelo CONAMA. O Mn total também se apresentou acima do limite em alguns pontos o que sugere uma ressuspensão do material que estava no fundo do rio devido à época chuvosa. Para Fe dissolvido apenas três pontos não apresentaram violação do limite estabelecido pelo Resolução do CONAMA durante o período estudado, a maior concentração encontrada foi 6 vezes maior que o limite preconizado. Alguns pontos indicaram violação para Pb, Zn e Al totais. Os parâmetros O₂ dissolvido, pH, sólidos em suspensão Ar, Cd, Cr, Mn, Ni totais e Cu dissolvido apresentaram resultados abaixo do limite da legislação (IGAM, 2017).

Ainda que alguns metais tenham violado os valores estabelecidos pela resolução o relatório aponta que os valores não ultrapassam o valor máximo registrado pela série histórica indicando problemas de contaminação de águas já existentes na bacia do rio Doce antes do rompimento da barragem do Fundão, provenientes da inexistência de estações de tratamento de esgoto e das atividades econômicas desenvolvidas nessa área (IGAM, 2017).

3.3 A Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)

A Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) é uma técnica multielementar bastante utilizada em estudos de interesse ambiental principalmente devido aos seus baixos limites de detecção, alta sensibilidade, se compara e a ampla faixa linear rapidez na obtenção dos resultados, principalmente quando se comparada a técnicas monoelementares, como espectrometria de absorção atômica, por exemplo (AGILENT, 2016).

Mais de 90% dos elementos da tabela periódica podem ser determinados pelo ICP-MS com limites de detecção variando de 0,1 a 10 ppb para grande parte dos elementos (AGILENT, 2016; HOLLER *et al.*, 2009)

O ICP-MS é composto basicamente por um sistema de introdução de amostra contendo um nebulizador e câmara de nebulização (amostras líquidas são mais comumente utilizadas), uma fonte de íons, nesse caso, o plasma indutivamente acoplado, uma interface composta pelos cones de amostragem e skimmer, um conjunto de lentes iônicas, um espectrômetro de massas e um detector (MILANI, 2015; THOMAS, 2002).

O nebulizador promove a formação de um aerossol que é direcionado para a câmara de nebulização. A função principal da câmara de nebulização é permitir a chegada apenas das gotículas pequenas à tocha do plasma e as gotículas maiores são drenadas (THOMAS, 2002).

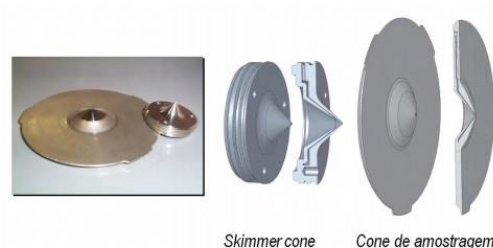
Ao sair do injetor de amostra a névoa está se movendo a uma velocidade tal que entra em contato com a descarga de plasma. Dentre os componentes básicos que são usados para gerar a fonte de plasma tem-se uma tocha de plasma, uma bobina de radiofrequência (RF) e fonte de alimentação de RF. A tocha do plasma consiste em três tubos concêntricos, que geralmente são feitos do quartzo, dos quais consistem em um tubo externo, tubo central e injetor de amostra (THOMAS, 2002).

O gás usado para formar o plasma geralmente é o argônio. A tocha de plasma é montada horizontalmente e posicionada centralmente na bobina de RF que geralmente é feita de cobre e envolve a extremidade superior da tocha onde está conectada a um gerador de radiofrequência. Quando a potência de RF (tipicamente 750-1500 W, dependendo da amostra) é aplicada à bobina de carga, uma corrente alternada oscila dentro da bobina a uma taxa correspondente à frequência do gerador. Esta oscilação de RF da corrente na bobina faz com que um campo eletromagnético intenso seja criado na área na parte superior da tocha. Com gás de argônio que flui através da tocha, uma centelha de alta tensão é aplicada ao gás, o que

faz com que alguns elétrons sejam removidos de seus átomos de argônio. Esses elétrons, que são apanhados e acelerados no campo magnético, em seguida, colidem com outros átomos de argônio, gerando ainda mais elétrons. Esta ionização induzida por colisão do argônio continua em uma reação em cadeia, quebrando o gás em átomos de argônio, íons de argônio e elétrons, formando o que é conhecido como descarga de plasma acoplado indutivamente (HOLLER *et al.*, 2009; THOMAS, 2002).

A amostra sofre uma série de mudanças físicas, primeiro ocorre a dessolvatação, ou seja, a vaporização do solvente da gota. Com as moléculas de água despreendidas, a espécie torna-se uma partícula sólida muito pequena. À medida que a amostra se move para dentro do plasma, a partícula sólida torna-se gasosa e depois em um átomo (atomização). O processo final de conversão de um átomo em um íon é conseguido principalmente por colisões de elétrons energéticos de argônio (e, em menor grau, por íons de argônio) com o átomo (ionização)(THOMAS, 2002).

Figura 3 - Foto e desenho do Skimmer cone e Cone de amostragem



Fonte: (NEVES, 2010)

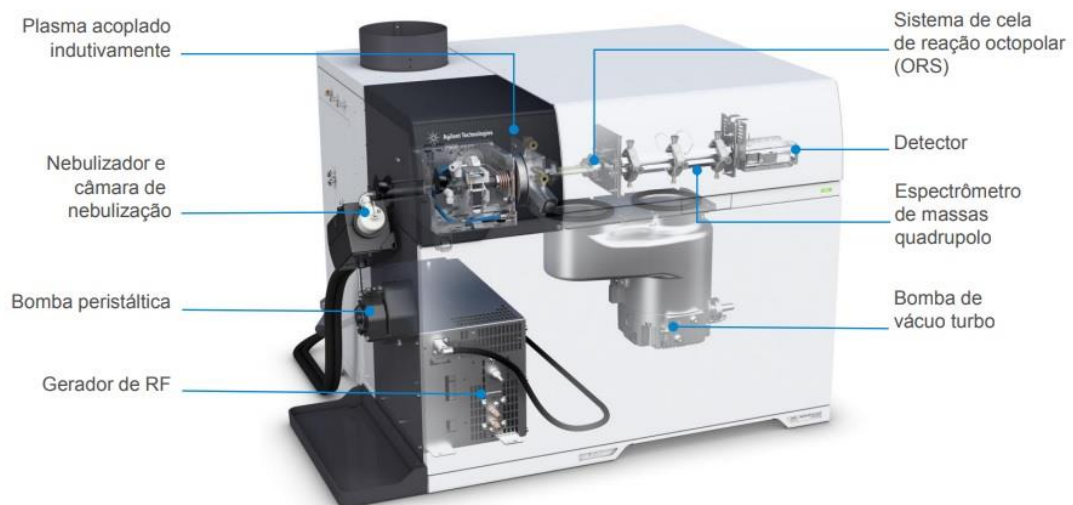
O íon então é direcionado para a interface do espectrômetro de massa que consiste em dois cones metálicos com orifícios muito pequenos. Depois que os íons são gerados no plasma, eles passam pelo primeiro cone, conhecido como o cone de amostragem, que tem um orifício de 0,8-1,2 mm de diâmetro e depois percorrem uma curta distância para o cone do tipo skimmer, que geralmente possui orifício menor (0.4-0.8 mm). Ambos os cones são geralmente feitos de níquel, mas podem ser feitos de materiais como a platina que são muito mais tolerantes aos líquidos corrosivos. Os íons saem do cone do skimmer, onde são direcionados através do conjunto lentes óticas e, finalmente, são guiados para o dispositivo de separação de massa (THOMAS, 2002).

Os íons carregados são então orientados pelas lentes até o sistema analisador de massa, enquanto fótons e espécies neutras e não iônicas são expulsos do feixe de íons. Os íons serão separados e analisados de acordo com a razão massa/carga (m/z) (HOLLER *et.al*, 2009; THOMAS, 2002)

O tipo mais comum de espectrômetro de massa é o analisador de massa quadrupolar que é composto por 4 hastes cilíndricas paralelas e que devido a alternância de tensão produz um filtro eletrostático que só permite que os íons de uma única relação m/z passem pelas hastes para o detector em um instante de tempo. A capacidade de filtrar íons em sua relação massa/carga permite que o ICP-MS forneça informações isotópicas, uma vez que diferentes isótopos do mesmo elemento possuem massas diferentes (MILANI, 2015; WOLF, 2005)

O feixe de íon vai então de encontro ao detector, o espectrômetro de massas possui um transdutor que converte o feixe de íons em um sinal elétrico que é processado, armazenado e exibido pelo software (HOLLER *et al.*, 2002).

Figura 4: Desenho dos principais componentes ICP-MS modelo 7700 da marca Agilent Technologies



Fonte: AGILENT, 2016

Os espectros de massas obtidos são mais simples e fáceis de interpretar do que os espectros ópticos, essa propriedade se mostra verdadeira especialmente para elementos que exibem muitas linhas de emissão, como por exemplo, os elementos terras raras (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009). Embora a capacidade de detecção do ICP-MS seja geralmente reconhecida como sendo superior a qualquer outra técnica de espectroscopia atômica, é também bastante suscetível aos componentes da matriz da amostra (THOMAS, 2002).

Apesar disso, a técnica não está livre de interferências e essas podem ser classificadas em dois grupos: as interferências espectroscópicas e não espectroscópicas. (DIAS, 2004; HOLLER *et.al*, 2009)

Interferências Espectroscópicas

As interferências espectroscópicas ocorrem quando uma espécie iônica no plasma tem o mesmo valor de m/z como um íon do analito e podem ser causadas por vários fatores estando associadas com o gás utilizado para formação do plasma e de nebulização, componentes, carbono e outros analitos da matriz e a presença de oxigênio e nitrogênio provenientes do próprio ambiente. (DIAS, 2004; HOLLER *et. al.* 2009)

Podem ser divididas em quatro grupos:

a) Interferências isobáricas:

Ocorrem devido a sobreposição de sinais de isótopos de diferentes elementos **possuem** a mesma m/z (espécies isobáricas). Tem-se como exemplos o isótopo $^{113}\text{In}^+$ que se sobrepõe ao $^{113}\text{Cd}^+$ e o $^{115}\text{In}^+$ que se sobrepõe ao $^{115}\text{Sn}^+$. Essa interferência pode ser corrigida utilizando-se equações matemáticas utilizando as tabelas de abundância ou, quando possível, optando pelo uso de outro isótopo.

b) Interferências por íons poliatômicos:

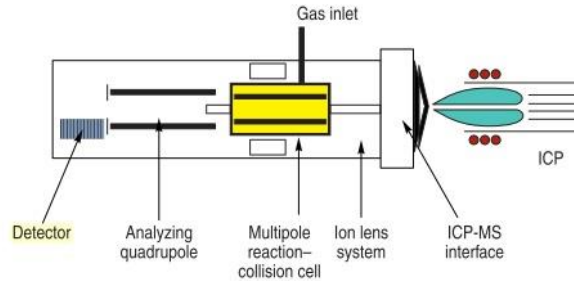
Ocorrem quando espécies poliatômicas são formadas entre **espécies** presentes no plasma (Ar) e espécies da matriz (Na, Cl, Ca entre outros) ou solvente (O, H, C, Cl, S) ou ambiente (O, N, C). Uma vez que são gerados através de combinações de elementos com massa ≤ 40 , os íons poliatômicos, geralmente, são encontrados no espectro de massas abaixo de 84 u.m.a. (HOLLER *et al.*, 2009; NEVES, 2010)

Para eliminar esse tipo de interferência pode-se utilizar de uma cela de reação dinâmica (DRC) ou interface de reação e colisão (CRI). A utilização de célula de colisão/reação pode ser bastante útil nas análises de rotina pois consiste em eliminar as interferências através da discriminação de energia cinética ou massa atômica (MILANI, 2015).

As células podem ser constituídas de quadrupolo, hexapolo ou octapolo, posicionado entre as lentes iônicas e o analisador de massas. O gás hélio é bastante utilizado como gás

colisional enquanto os gases como hidrogênio e amônia são utilizados como gases reacionais (MILANI, 2015; NEVES, 2010).

Figura 5: Layout típico de uma célula de colisão/reação



Fonte: THOMAS, 2002

A tabela a seguir mostra alguns tipos de interferência poliatômicas comuns geradas pela combinação da matriz e solventes (NEVES, 2010).

Tabela 4: Interferências poliatômicas comumente encontradas pela combinação de componentes da matriz e solventes

Elemento/Isótopo	Matriz/Solvente	Interferências
$^{39}\text{K}^+$	H_2O	$^{38}\text{ArH}^+$
$^{56}\text{Fe}^+$	H_2O	$^{40}\text{Ar}_{16}\text{O}^+$
$^{80}\text{Se}^+$	H_2O	$^{40}\text{Ar}_{40}\text{Ar}^+$
$^{28}\text{Si}^+$	HNO_3	$^{14}\text{N}_{14}\text{N}^+$
$^{44}\text{Ca}^+$	HNO_3	$^{14}\text{N}_{14}\text{N}_{16}\text{O}^+$
$^{55}\text{Mn}^+$	HNO_3	$^{40}\text{Ar}_{15}\text{N}^+$
$^{24}\text{Mg}^+$	Orgânicos	$^{12}\text{C}_{12}\text{C}^+$
$^{28}\text{Si}^+$	Orgânicos	$^{12}\text{C}_{16}\text{O}^+$
$^{52}\text{Cr}^+$	Orgânicos	$^{40}\text{Ar}_{12}\text{C}^+$
$^{65}\text{Cu}^+$	Minaerais	$^{48}\text{Ca}_{16}\text{OH}^+$
$^{64}\text{Zn}^+$	Minaerais	$^{48}\text{Ca}_{16}\text{OH}^+$

Fonte: (NEVES, 2010)

c) Interferências por formação de íons de óxidos refratários:

Esses íons podem ser formados pela dissociação incompleta da matriz da amostra ou da recombinação dentro do plasma e sempre resulta no aparecimento de interferências em 16, 32 ou 48 unidades de massa acima de M^+ , resultantes da formação de MO^+ , MO_2 e MO_3^+ . Onde M representa o analito ou elemento da matriz. Os picos dessas espécies podem se sobrepor aos picos dos íons analito. Por exemplo, os óxidos dos cinco isótopos do Titânio, $^{46}\text{TiO}^+$, $^{47}\text{TiO}^+$, $^{48}\text{TiO}^+$, $^{49}\text{TiO}^+$, $^{50}\text{TiO}^+$ podem interferir nos picos de $^{62}\text{Ni}^+$, $^{63}\text{Cu}^+$, $^{64}\text{Zn}^+$, $^{65}\text{Cu}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, e respectivamente. A formação dos óxidos pode estar relacionada com a vazão do fluxo de injeção, a potência da radiofrequência, tamanho do orifício do amostrador e seu

espaço entre o skimmer, composição do plasma e eliminação de oxigênio, entre outros (DIAS, 2004; HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

d) Interferências pela formação de íons de dupla carga:

Esse tipo de interferência ocorre somente para elementos que possuem potências da segunda energia de ionização relativamente baixos, tais como bário e estrôncio. No caso de plasma de argônio, ocorre somente em elementos com segunda energia de ionização menor que a primeira energia de ionização do argônio. A formação de íons de dupla carga é bastante pequena, geralmente menor que 1% resultando em pequena perda de sensibilidade (DIAS, 2004).

Interferências não espectroscópicas

As interferências não espectrais estão relacionadas com efeitos da matriz, tornando-se mais evidentes para concentrações de interferentes maiores que 500 a 1000 mg/mL (HOLEER, SKOOG e CROUNCH, 2009). Na grande maioria dos casos ocorre redução do sinal do analito, isso porque a alta concentração de analitos na matriz leva a um depósito na superfície de interface dos cones o que leva a uma significativa redução na capacidade de transporte dos íons (KARANDASHEV *et al.*, 2016).

Geralmente os efeitos de matriz podem ser minimizados utilizando-se soluções mais diluídas, alterando o procedimento de introdução de amostra ou separado a espécie interferente. Esses efeitos podem ser reduzidos também utilizando-se um padrão interno, ou seja, utilizando-se um elemento que tenha massa e potencial de ionização próximos ao analito e que seja ausente nas amostras (HOLLER *et al.*, 2009).

3.4 Aplicação da técnica Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) para análise de metais em amostras de água

A técnica Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) está descrita na literatura em estudos de diversas áreas, sendo bastante utilizada em trabalhos de caráter ambiental, especialmente na investigação da qualidade da água em vários lugares do mundo.

Um estudo de Phan e colaboradores (2013), por exemplo, investigou a potencial contaminação de elementos traço em água subterrânea e amostras de cabelo em três províncias (Kendal, Kraite e Kapong Cham) na bacia do Rio Mekong, no Camboja. Foram coletadas 76 amostras de água e determinados os teores de Ag, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mn, Ni, Pb, Se, U e Zn por ICP-MS. Os resultados analíticos revelaram que as águas subterrâneas em Kandal e Kraite são enriquecidos em As, Ba, Fe e Mn. No entanto, outros metais estão abaixo dos limites permissíveis da água potável tanto da legislação cambojana quanto da Organização Mundial de Saúde.

Haque e colaboradores (2016) determinou, utilizando ICP-MS, a concentração de 16 elementos traço (Ag, Al, As, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Ti, U e Zn) em amostras de água potável e de água engarrafada da cidade de Najran, Arábia Saudita. O estudo concluiu que, em geral, os resultados obtidos para água potável fornecida pelo tratamento da água local e a disponível em garrafas (de uma variedade de marcas) possui qualidade aceitável para consumo.

Faiku e Haziri (2016) avaliaram os parâmetros físico-químicos e determinaram as concentrações de 67 elementos, em sete pontos de amostragem de águas superficiais do rio Lumbardhi de Prizren, em Kosovo, utilizando ICP-MS e também analisou mercúrio por absorção atômica. Os resultados apresentados demonstraram que as concentrações dos metais pesados estão dentro do padrão concentrações, exceto para alguns locais e sugerem a remoção dos íons metálicos como Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} pois representam poluentes da água prejudiciais e nocivas para consumo humano e animal, principalmente devido à sua tendência de acumulação na cadeia alimentar.

Também em Kosovo, Gashi e colaboradores (2016) avaliaram a qualidade da água do lago Gračanica, uma importante fonte de água potável. Esta área é conhecida por estar sob a influência de um campo de minério de Pb-Zn e de esgoto indevidamente descarregado das aldeias vizinhas. Foram estudados os parâmetros físico-químicos tais como pH, turbidez,

temperatura e alcalinidade além de determinar também a concentração de 67 elementos através do ICP-MS e constatou-se a presença de Chumbo e Cádmio em teores acima dos recomendados pela OMS.

Em estudo recente de conduzido por Brima e Albishri (2017) avaliou 50 amostras de água que foram coletadas em 25 distritos da cidade de Jeddah, na Arábia Saudita, compreendendo amostras de água da torneira, águas de poço e quinze marcas de água engarrafada. Os níveis de 28 elementos foram determinados por espectrometria de massa de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). O estudo verificou que de modo geral os níveis metais nas amostras de águas subterrâneas foram maiores do que aqueles em garrafas e água potável. Apenas quatro elementos (Al, Cs, U e Zn) mostraram-se mais elevados nas amostras de água da torneira do que outros tipos de amostras. No entanto, seus valores estavam muito abaixo dos valores da orientação.

Os riscos à saúde associados a qualidade da água também foram investigados por Turdi e Yang (2016). No estudo foram coletadas amostras de água de torneira de 180 famílias em quatro áreas agrícolas e duas áreas pastorais no Condado de Bay, Xinjiang, China. Utilizando ICP-MS foram determinadas as concentrações dos elementos As, Cd, Cr, Ni, Pb, Zn e Se. Os autores concluem que os índices de risco em regiões onde a origem da água potável são poços subterrâneos são maiores que os de regiões onde a origem são águas superficiais, os riscos quando a origem das águas é do derretimento de geleiras é menor do que quando são de outras origens.

Outro estudo de água de poços artesianos utilizados pela população rural, na Província Ubon Ratchathani, Tailândia, foi conduzido por Wongsasuluk e colaboradores (2014). Este estudo teve como objetivo avaliar a saúde e risco relacionado à contaminação por metais pesados devido ao consumo de águas subterrâneas. Para isso, amostras de doze poços foram coletadas duas vezes por estação de chuva e seca e foram analisadas por ICP-MS. Foi verificado que a concentração de As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni e Zn estavam abaixo dos limites aceitáveis para consumo de águas subterrâneas, no entanto os níveis de Pb foram maiores em 33,3% dos poços estudados.

Dulama e colaboradores (2017) determinou o teor dos metais Cd, Cr, Pb, Cu, Ni e Fe, de modo a estabelecer o nível de poluição nas águas superficiais do rio Ialomita, afluente do rio Danúbio, na Romênia. No estudo, 66 amostras de água foram coletadas do rio Ialomita, em dois pontos representativos nas quatro estações durante os anos 2015 e 2016. As concentrações elementares, em amostras de água, foram obtidas ICP-MS. A investigação

confirmou que a alta concentração de Pb, Cu e Fe não são adequadas para a formação e desenvolvimento de organismos aquáticos e pode perturbar o ecossistema do rio Ialomita. Além disso, os resultados obtidos mostraram, muito claramente, que a carga de metais analisados, isto é, Pb, Fe, Cr, Cu e Ni foram maiores em amostras coletadas do rio Ialomita, a jusante da cidade de Targoviste.

Um total de 138 amostras de água potável foram coletadas ao longo da parte etiópia do Vale do Rift no trabalho de Reimann e colaboradores (2003). As amostras foram extraídas de poços profundos (mais de 60 m de profundidade), poços rasos (menos de 60 m de profundidade), fontes termais (36 °C), nascentes (32 °C) e rios. No total, 62 elementos foram analisados por ICP-MS. Das amostras analisadas, 86% de todos os poços produzem água que não consegue cumprir os padrões de qualidade estabelecidos para a água potável. Para o urânio (U), por exemplo, 47% de todos os poços produzem água com concentrações acima da concentração máxima aceitável pela OMS sugerida, de 2 μgL^{-1} . Para o metaloide As apenas 7% das amostras coletadas estão acima dos 10 μgL^{-1} sugerido para água potável.

Estudos de concentrações de Cr, Fe, Co, Cu, As, Cs e Ba entre outros metais por ICP-MS e Análise Instrumental de Ativação de Nêutrons em amostras de água e sedimentos coletadas no rio das Velhas, em Minas Gerais, indicaram um aumento da concentração de metais poluentes nas áreas de descarte industriais demonstrando que a poluição do rio está ligada a área de exploração mineral (VEADO *et al.*, 2000, 1997).

Cunha e colaboradores (2009) estudou os isótopos de Pb presentes em amostras de sedimentos provenientes da Baía de Sepetiba no Rio de Janeiro, uma lagoa amplamente estudada em relação à poluição por fundição de zinco, esgoto doméstico e atividades portuárias e teve como objetivo propor a fonte de metais na região. Foram coletadas 96 amostras que foram secas, lixiviadas e destas, 37 foram analisadas por ICP-MS. De posse das análises isotópicas (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb) foi feita a correlação do isótopo com a suas prováveis e diferentes fontes. A assinatura de Pb dos sedimentos coletados perto do rio Guandu ($^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$ valores de 1.188 a 1.191) é semelhante à assinatura da gasolina e da poluição industrial (valores de $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$ de 1.072 a 1.330), ou de um depósito de minério (usado na fundição) que a assinatura do isótopo Pb ainda não foi relatada. Os valores encontrados para amostras de água oceânica ($^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$ valores de 1.341 a 1.336) sugerem uma segunda fonte.

BARBOSA (2013), em sua dissertação, determinou as concentrações de As, Cd, Cr, Co, Hg, Mn, Pb e Sb em amostras de águas potável, de rio e de cisterna provenientes do município de Cachoeira-Bahia por ICP-MS e utilizou ferramentas de análise multivariada

(PCA e HCA) para verificar a similaridade das amostras coletadas. Nesse estudo todas concentrações encontradas nas amostras analisadas estavam abaixo do limite máximo estabelecido pela Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde.

Estudos de especiação utilizando ICP-MS também são descritos na literatura. Em seu trabalho, Marcinkowska, Komorowicz e Barańkiewicz (2016) propuseram um procedimento para determinação multielementar das espécies As(III), As(V), Cr(VI), Sb(III) e Sb(V) em amostras de água mineral comercializadas utilizando (HPLC/ICP-DRC-MS). As recuperações obtidas, na faixa de 91% e 110%, confirmaram inexistência de interferência nos sinais analíticos. A aplicabilidade do procedimento proposto foi testada em amostras de água potável.

Estudo recente de Mwesigye e colaboradores (2016) avaliou natureza e a extensão do risco para as populações locais de contaminação de metais decorrentes das atividades de mineração de Cu e Co em Kilembe, no oeste de Uganda. As atividades de mineração e processamento desenvolvidas na região de 1956 a 1982, deixou mais de 15 megatoneladas de rejeitos contendo pirita cupriferosa e cobaltiferosa despejados dentro do rio Valley. Foram determinadas as concentrações de 28 elementos, incluindo Zn, Cu, Co, Ni, As, Cd, Cr, As e Pb utilizando ICP-MS, nos rejeitos de minas, solos, alimentos cultivados localmente, poeira doméstica, água potável e biomarcadores humanos (unhas dos pés) usando amostras digeridas em meio ácido.

Os resultados desse estudo mostraram que os rejeitos, que continham maiores concentrações de Co, Cu, Ni e As em comparação com os valores mundiais de crosta da região, corromperam e contaminaram os solos locais. As concentrações de Co excederam os limites estabelecidos na legislação dos EUA em 25% do abastecimento de água doméstica e 40% das amostras de água do rio Nyamwamba. Para as amostras vegetais de *Amaranthus* 36% e 19% das amostras de apresentaram concentrações de Zn e Pb acima dos limites estabelecidos, respectivamente. Nas bananas, 20% das amostras continham concentrações de Pb que excediam o limite recomendado. Os índices de carga de poluição revelaram que 51% dos solos agrícolas amostrados foram contaminados com oligoelementos. Os autores comentam ainda que medidas como programas de conscientização, contenção da erosão e tratamento da água da mina antes do descarte evitaria os riscos de exposição da população local.

A Tabela 5 mostra de forma resumida as informações das referências bibliográficas citadas:

Tabela 5: Resumo da revisão bibliográfica da aplicação da técnica Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) para análise de metais em água.

Autores e ano	Tipo de amostra	Número de analitos	Resultados principais
BARBOSA (2013)	Água potável, rio e cisterna	7	Todas concentrações encontradas nas amostras analisadas estavam abaixo do limite máximo estabelecido pela Portaria nº2914 do Ministério da Saúde.
BRIMA e ALBISHRI (2017)	Água da torneira, poço e água engarrafada.	28	De modo geral os níveis metais nas amostras de águas subterrâneas foram maiores do que aqueles em garrafas e água potável. Apenas os elementos Al, Cs, U e Zn mostraram-se mais elevados nas amostras de água da torneira do que outros tipos de amostras.
CUNHA <i>et al.</i> (2009)	Sedimentos	3	O estudo de ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , em amostras de sedimentos, sugeriu diferentes fontes de Pb, como gasolina, poluição industrial, depósito de minério e outros.
DULAMA <i>et al.</i> (2017)	Águas superficiais do rio	6	Altas concentrações de Pb, Cu e Fe não são adequadas para a formação e desenvolvimento de organismos aquáticos e pode perturbar o ecossistema do rio. As concentrações de Pb, Fe, Cr, Cu e Ni foram maiores em amostras coletadas do rio Ialomita, a jusante da cidade de Targoviste.
FAIKU e HAZIRI (2016)	Águas superficiais do rio	67	Foram detectadas altas concentrações de Pb, Cd, As, Zn, Ni, Mn, Fe em alguns pontos que estão relacionadas com fluxo de poluentes, esgoto e resíduos. Be, Ru, Se, Pd, Ag, Te, S, Pt, Bi, Ti, Hf e Hg estão abaixo dos limites aceitáveis.
GASHI <i>et al.</i> (2016)	Água do lago	67	Constatou a presença de Pb, Cd e Zn em teores acima dos recomendados pela OMS e sugere que essas altas concentrações estão relacionadas a origem geológica, uma vez que o local é uma área de mineração Pb-Zn.
HAQUE <i>et al.</i> (2016)	Água potável e água engarrafada	16	Em geral, os resultados obtidos para água potável fornecida pelo tratamento da água local e a disponível em garrafas (de uma variedade de marcas) possui qualidade aceitável para consumo.

Autores e ano	Tipo de amostra	Número de analitos	Resultados principais
MARCINKOWSKA, KOMOROWICZ e BALRALKIEWICZ (2016)	Amostras de água mineral	5	As recuperações obtidas, na faixa de 91% e 110%, confirmaram inexistência de interferência nos sinais analíticos nos estudos de especiação das espécies As(III), As(V), Cr(VI), Sb(III) e Sb(V)
PHAN <i>et al.</i> (2013)	Água subterrânea.	16	As águas subterrâneas em duas províncias são enriquecidas em As, Ba, Fe e Mn. Demais metais estão abaixo dos limites permissíveis da água potável.
REIMANN <i>et al.</i> (2003)	Água de poços, fontes termais, nascentes e rios.	62	86% dos poços produzem água que não cumprem os padrões de qualidade estabelecidos para a água potável.
TURDI e YANG (2016)	Água de torneira	7	Os índices de risco em regiões onde a origem da água potável são poços subterrâneos são maiores que os de regiões onde a origem são águas superficiais.
VEADO <i>et al.</i> (2000 e 1997)	Água e sedimentos	60	Aumento da concentração de metais poluentes nas áreas de descarte industriais demonstrando que a poluição do rio está ligada a área de exploração mineral.
WONGSASULUK <i>et al.</i> (2014)	Água de poços artesianos	8	A concentração dos metais de estavam abaixo dos limites aceitáveis para consumo de águas subterrâneas, no entanto, os níveis de Pb foram maiores em 33,3% dos poços estudados.
WESIGYEE <i>et al.</i> (2016)	Rejeitos de minas, solos, alimentos, poeira doméstica, água potável e biomarcadores humanos (unhas dos pés)	28	Os resultados desse estudo mostraram que os rejeitos, que continham maiores concentrações de Co, Cu, Ni e As em comparação com os valores mundiais de crosta da região, corromperam e contaminaram os solos locais. Houve violações dos limites estabelecidos legislação dos EUA para Co em amostras de águas domésticas e do rio Nyamwamba. Para as amostras vegetais houve violações para Zn e Pb. Os índices de carga de poluição revelaram que 51% dos solos agrícolas amostrados foram contaminados com oligoelementos.

3.5 Validação de métodos analíticos

Para comprovar que os resultados obtidos por um método analítico são confiáveis e interpretáveis, é necessário que seja feito um processo denominado validação do método, antes da análise das amostras (RIBANI *et al.*, 2004).

Segundo o Vocabulário Internacional de Metrologia a validação pode ser definida como a “Verificação na qual os requisitos especificados são adequados para um uso pretendido.” (INMETRO, 2012, p30)

A validação deve ser feita na criação ou desenvolvimento de um novo método analítico, adaptação ou implementação de método já reconhecido ou normalizado (ABNT, 2005; BRITO *et al.*, 2003). Sendo assim, é necessário que haja um processo de avaliação que estime sua eficiência utilizando nos ensaios padrões e amostras similares às matrizes que serão analisadas rotineiramente no laboratório (BRASIL, 2011b; BRITO *et al.*, 2003).

Os parâmetros comumente avaliados são a linearidade, efeito de matriz, seletividade, faixa linear, faixa de trabalho, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), precisão e veracidade (INMETRO, 2016).

A linearidade está relacionada à capacidade do procedimento analítico demonstrar que a relação entre as respostas obtidas e a concentração do analito na amostra são diretamente proporcionais observando a faixa de aplicação escolhida (ALBANO E RAYA-RODRIGUEZ, 2009).

No entanto, o documento de caráter orientativo sobre validação do INMETRO (2016) chama a atenção para o fato de que linearidade não pode ser observada somente por meio de inspeção visual do gráfico obtido pela resposta obtida versus concentração do analito estudado. Deve-se verificar a ausência de outliers ou valores discrepantes para cada nível de concentração e a homocedasticidade dos dados. A partir da resposta afirmativa da homocedasticidade, ou seja, a homogeneidade de variância dos resíduos, deve-se calcular a equação da regressão linear utilizando-se para isso o método dos mínimos quadrados ordinários. Souza (2007) sugere o uso do testes de Ryan-Joiner para a normalidade dos resíduos de regressão, o Teste de Durbin e Watson para avaliar a independência dos resíduos e Teste de Levene com modificações de Brown e Forsythe, para a homocedasticidade dos resíduos.

A seletividade pode ser definida como: “capacidade do método em distinguir o analito de interesse na presença de componentes da matriz” (VIEIRA, 2012, p18).

A matriz da amostra pode conter, além do analito de interesse, outros componentes que podem interferir no aumento ou diminuição do sinal, comprometendo assim o resultado obtido. Diante disso, deve-se então estudar o efeito de matriz no estudo de seletividade (INMETRO, 2016). Um modo de se avaliar o efeito de matriz é com a construção de duas curvas de calibração, uma utilizando padrões externos e uma de adição de padrão, onde os padrões são adicionados na matriz da amostra. Compara-se, então, as inclinações e interceptos das curvas obtidas utilizando-se testes t e F (TEIXEIRA, 2014).

A veracidade é dada pela concordância entre a média de um valor suficientemente grande de determinações e o valor de referência aceito convencionalmente como verdadeiro (VIEIRA, 2012). A veracidade não pode ser expressa numericamente, pois não é uma grandeza (INMETRO, 2012). A determinação da veracidade pode ser expressa por intermédio de ensaios de utilizando-se MRC, Material de Referência Certificado (VIEIRA, 2012). Pode ser expressa em termos de recuperação ou erro relativo (INMETRO, 2016).

Já a precisão está relacionada com a dispersão de resultados e o grau de concordância entre as determinações repetidas de uma mesma amostra sob condições definidas e pode ser expressa por meios de repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade, através do desvio padrão (s) ou desvio padrão relativo (DPR) (INMETRO, 2012; VIEIRA, 2012).

Outras figuras de mérito investigadas na validação são os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ). De forma mais ampla o LD pode ser considerado como a menor concentração do analito de interesse que pode ser diferenciada do branco, ou como a concentração do analito que produz um sinal 3x maior que a razão sinal/ruído do equipamento. Enquanto o LQ seria a menor concentração do analito que pode ser identificado e quantificado com precisão e veracidade aceitáveis (BRASIL, 2011b; VIEIRA, 2012). A forma de se avaliar esses parâmetros depende do documento de referência utilizado na validação.

3.6 Análise estatística

Em alguns casos, onde se tem um grande número de resultados obtidos se faz necessário o uso de uma análise estatística multivariada uma vez que as variáveis podem interagir uma com as outras dificultando a análise direta. Neste caso pode-se utilizar ferramentas como PCA (análise de componentes principais) ou HCA (análise de agrupamento hierárquico) (ZIMMERMANN *et.al*, 2008; MINGOTI, 2007).

O principal objetivo de se usar a PCA é reduzir o conjunto de dados das variáveis originais, nesse caso, as concentrações dos metais/metaloídes e assim julgar a importância das variáveis nas novas componentes, ou seja, as variáveis que possuem maior peso (Loading) na combinação linear das primeiras componentes, que são as mais importantes estatisticamente (VALLE, 2005). As observações são então projetadas nesses novos eixos de coordenadas tornando assim mais informativo e de melhor visualização (BARBOSA, 2013).

Os autovalores da nova matriz medem a importância de cada uma das componentes principais individuais já os escores representam a posição que cada amostra ocupará nos novos eixos (BARBOSA, 2013).

A HCA tem por objetivo classificar as amostras, segundo as variáveis (metais) analisados, tipo de amostra ou pela localização da coleta, uma vez que interliga as amostras pelo seu grau de similaridade no gráfico gerado denominado dendograma. De forma simplificada pode-se dizer que amostras próximas ou pertencentes ao mesmo grupo possuem maior similaridade entre si e quanto menor a distância ao eixo x maior a similaridade entre elas (VALLE, 2005).

Dessa forma, a PCA permite a redução do número de variáveis diminuindo a dimensionalidade da matriz de dados sem que haja perda de informações importantes e na HCA pode-se avaliar as correlações existente entre as variáveis ou observações. (ZIMMERMANN *et.al*, 2008; MINGOTI, 2007)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Coleta das amostras

Para a coleta e armazenamento adequado das amostras de água foram utilizados frascos plásticos de polipropileno e tubos cônicos da marca Corning, previamente descontaminados em banho ácido por, no mínimo, 24 horas (ácido nítrico bidestilado na concentração de 10% v.v-1) e enxaguados com água ultrapura proveniente do sistema milli-Q-Millipore – Bedford, MA, EUA com resistividade 18,2 MΩ cm, conforme estabelecido pelo método 3030A do “*Standart Methods for the Examination of Water and Wasterwater*”.

As amostras coletadas foram preservadas em ácido nítrico, na proporção de 1,5mL HNO₃ para 1L de amostra, enquanto para análise de metais dissolvidos as amostras foram filtradas utilizando filtro de poro 0,45μm (marca Millipore - Millex HV) e acidificadas na mesma proporção.

As amostras de água de torneira e de rio foram coletadas no estado de Minas Gerais nas cidades de Governador Valadares e Barra Longa pela aluna orientada e pela orientadora Prof. Cláudia Carvalhinho Windmöller, com a colaboração do professor Angelo Denadai (UFJF) e no estado do Espírito Santo, as amostras foram coletadas nas cidades de Linhares e Colatina pela professora Mariana Frizera Borghi Mota do Instituto Federal do Espírito Santo. Foram coletadas 58 amostras de água de consumo em casas e estabelecimentos comerciais, 5 amostras de água mineral e 12 amostras do rio e todas as amostras foram refrigeradas até o momento da análise. A Figura 6 apresenta o mapa com as cidades as amostras foram coletas.

As amostras de água de torneira foram coletadas em residências, estabelecimentos comerciais e lugares públicos.No distrito de Gesteira, pertecente a cidade de Barra Longa, a população não tem acesso a água tratada, utilizando água de poços artesianos. Em Governador Valadares, muitos poços artesianos foram abertos para utilizar a água para consumo humano, uma vez que o abastecimento havia sido interrompido e havia muita desconfiança com relação à qualidade da água fornecida em frascos de plástico para a população. Esses poços foram perfurados de forma aleatória, sem estudos da possibilidade da influência da própria água do rio Doce, algumas vezes muito próximos ao rio. A pedido de moradores de Governador Valadares também foram coletadas amostras de água mineral consumidas na cidade, uma vez que os moradores se sentiam inseguros também quanto a qualidade dessas.Em Colatina e

Linhares também foram coletadas amostras de água de torneira de casas e do Institutos Federais do Espírito Santo e Itapina.

Figura 6: Mapa com a localização das quatro cidades coletadas: Barra Longa, Governador Valadares, Colatina e Linhares



Fonte: Samarco (2016), adaptada

As Tabela 6, 7 e 8 apresentam a descrição das amostras coletadas, localização das coletas e o número de identificação que será utilizado ao longo do trabalho. A identificação é composta por duas letras para identificação da cidade, um número sequencial e uma letra que representa o tipo de amostra como mostrado na Tabela 6:

Tabela 6: Legenda das siglas utilizadas na identificação das amostras de água coletadas nos estados de MG e ES

Sigla	Tipo de amostra	Sigla	Cidade
P	Poço	BL	Barra Longa
PF	Poço filtrada	GV	Governador Valadares
T	Tratada	COL	Colatina
TF	Tratada e filtrada	LIN	Linhares
L	Lagoa		
R	Rio		
M	Mineral		

Tabela 7: Amostras coletadas em Barra Longa, distrito de Gesteira, Colatina e Linhares, identificação, data da coleta e tipo de amostra.

Identificação das amostras	Local	Data da Coleta	Tipo de amostra
BL001-P	Residência 1 - Distrito de Gesteira	Agosto/2017	Água não tratada (poço)
BL002-P	Residência 2 - Distrito de Gesteira	Agosto/2017	Água não tratada (poço)
BL003-P	Residência 3 - Distrito de Gesteira	Agosto/2017	Água não tratada (poço)
BL004-P	Residência 4 - Distrito de Gesteira	Agosto/2017	Água não tratada (poço)
BL005-P	Residência 5 - Distrito de Gesteira	Agosto/2017	Água não tratada (poço)
BL006-PF	Residência 5 - Distrito de Gesteira	Agosto/2017	Água não tratada filtrada (poço)
BL007-P	Residência 6 - Estrada entre Gesteira e Barra Longa	Agosto/2017	Água não tratada (poço)
BL008-L	Lagoa da residência 7 - Interior de Barra Longa	Agosto/2017	Água não tratada (nascente, lagoa)
BL009-L	Residência 7 - Interior de Barra Longa	Agosto/2017	Água não tratada (nascente, lagoa)
BL010-N	Residência 8 - Estrada entre Interior e Centro	Agosto/2017	Água não tratada (nascente)
BL011-P	Residência 9 - Estrada entre Interior e Centro	Agosto/2017	Água não tratada (poço)
BL012-T	Ponto comercial 1 - Centro	Agosto/2017	Água tratada
BL013-T	Ponto comercial 2 - Centro	Agosto/2017	Água tratada
BL014-T	Ponto comercial 3 - Centro	Agosto/2017	Água tratada
BL039-R	Rio - Distrito de Gesteira	Agosto/2017	Água do Rio Gualaxo do Norte
COL 001-T	Residência 1 - Bairro Lacê	Maió/2017	Água tratada
COL 002-P	Residência 2 – Bairro Carlos Germano Naumann	Maió/2017	Água não tratada (poço)
COL 004-R	Rio Doce próximo ao IFES Itapina	Maió/2017	Água de rio
COL 005-T	Residência 3 - B. Vila Amélia	Novembro/2017	Água tratada
COL 006-T	Água de Torneira - IFES Itapina	Novembro/2017	Água tratada
COL 008-R	Rio Doce próximo ao IFES Itapina	Novembro/2017	Água de rio
LIN 001-T	Residência 1 - Centro de Linhares	Novembro/2016	Água tratada
LIN 002-T	Água de Torneira - IFES Linhares	Novembro/2016	Água tratada
LIN 003-T	Residência 1 - Centro de Linhares	Maió/2017	Água tratada
LIN 004-T	Água de Torneira - IFES Linhares	Maió/2017	Água tratada
LIN 006-R	Rio Doce próximo ao IFES Linhares	Maió/2017	Água do rio
LIN 007-T	Residência 2 - Centro de Linhares	Novembro/2017	Água tratada
LIN 008-T	Água de Torneira - IFES Linhares	Novembro/2017	Água tratada
LIN 010-R	Rio Doce próximo ao IFES Linhares	Novembro/2017	Água do rio

Tabela 8: Amostras coletadas em Governador Valadares, identificação, data da coleta e tipo de amostra.

Identificação das amostras	Local	Data da Coleta	Tipo de amostra
GV 001-T	Ponto Comercial 1 - torneira 1	Julho/2017	Água tratada
GV 002-T	Ponto Comercial 1 - torneira 2	Julho/2017	Água tratada
GV 004-R	Rio Doce Ponto 1	Julho/2017	Água do rio
GV 005-T	Residência 1 - mangueira	Julho/2017	Água tratada
GV 006-T	Residência 1 - torneira	Julho/2017	Água tratada
GV 007-TF	Residência 1 - torneira filtrada	Julho/2017	Água tratada filtrada
GV 008-P	Ponto Comercial 2 - banheiro	Julho/2017	Água não tratada (poço)
GV 009-TF	Ponto Comercial 2-torneira filtrada	Julho/2017	Água tratada e filtrada
GV 010-T	Residência 2 - torneira	Julho/2017	Água Tratada
GV 011-TF	Residência 2 - torneira filtrada	Julho/2017	Água tratada e filtrada
GV 012-T	Ponto Comercial 3 - banheiro	Julho/2017	Água tratada
GV 013-TF	Ponto Comercial 3 - bebedouro	Julho/2017	Água tratada e filtrada
GV 015-R	Rio Doce Ponto 2	Julho/2017	Água do rio
GV 017-R	Rio Doce Ponto 3	Julho/2017	Água do rio
GV 018-T	Banheiro Universidade	Julho/2017	Água Tratada
GV 019-M	Água mineral A	Julho/2017	Água mineral
GV 020-M	Água mineral B	Julho/2017	Água mineral
GV 021-M	Água mineral C	Julho/2017	Água mineral
GV 022-M	Água mineral D galão	Julho/2017	Água mineral
GV 023-T	Ponto Comercial 1 - torneira 1	Novembro/2017	Água tratada
GV 024-T	Ponto Comercial 1 - torneira 2	Novembro/2017	Água tratada
GV 026-R	Rio Doce Ponto 1	Novembro/2017	Água do rio
GV 027-T	Residência 1 - mangueira	Novembro/2017	Água tratada
GV 028-T	Residência 1 - torneira	Novembro/2017	Água tratada
GV 029-TF	Residência 1 - torneira filtrada	Novembro/2017	Água tratada e filtrada
GV 030-P	Ponto Comercial 2 banheiro (poço)	Novembro/2017	Água não tratada (poço)
GV 031-TF	Ponto Comercial 2 torneira filtrada	Novembro/2017	Água tratada e filtrada
GV 033-R	Rio Doce Ponto 2	Novembro/2017	Água do rio
GV 034-T	Residência 2 torneira	Novembro/2017	Água tratada
GV 035-TF	Residência 2 - torneira filtrada	Novembro/2017	Água tratada e filtrada
GV 036-T	Ponto Comercial 3 banheiro	Novembro/2017	Água Tratada
GV 037-TF	Ponto Comercial 3 bebedouro	Novembro/2017	Água Tratada e filtrada
GV 039-R	Rio Doce Ponto 3	Novembro/2017	Água do rio
GV 040-P	Banheiro Universidade	Novembro/2017	Água poço
GV 041-T	Banheiro Universidade	Novembro/2017	Água Tratada
GV 042-P	Residência 3 - torneira	Novembro/2017	Água não tratada (poço)
GV 043-M	Água mineral D galão	Novembro/2017	Água mineral
GV 044-T	Bebedouro Universidade	Novembro/2017	Água Tratada
GV 045-T	Torneira F10 Universidade	Novembro/2017	Água Tratada
GV 046-P	Residência 4 - torneira	Novembro/2017	Água não tratada (poço)
GV 047-T	Ponto Comercial 4	Novembro/2017	Água Tratada

4.2 Reagentes e materiais

As soluções foram preparadas utilizando água ultrapura e o ácido nítrico utilizado da marca Merck® o qual foi purificado através do destilador de ácidos (MLS Milestone). Todas as vidrarias e materiais utilizados para preparo das soluções foram previamente descontaminados, empregando-se a lavagem com detergente, enxágue com água de torneira, água destilada e água ultrapura. Em seguida, foram deixados em um banho contendo HNO₃ 10% (v⁻¹) por, no mínimo, 24 horas. Posteriormente, eles foram enxaguados com água ultrapura e os materiais foram secos à temperatura ambiente dentro da capela de fluxo laminar fechada, para proteger de poeiras.

Para preparo das soluções para validação e determinação de metais foram utilizados os seguintes reagentes:

- (1) *Solução Estoque multielementar: Elemental Scientific, ICP-MS Multielemental Verification Standard e Custom mix: M1 ICP-MS-100 10 µg L⁻¹ de Al, As, Ba, Be, Cd, Cs, Cr, Co, Cu, Ga, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Ni, K, Rb, Se Ag, Na, Sr, Tl, U, V e Zn em HNO₃ 2% v⁻¹, lote: 1421225.*
- (2) *Solução estoque de Antimônio: Fluka Analytical, Antimony Standard for AAS, Sb 1006 ± 4mg L⁻¹, lote: BCBG128V.*
- (3) *Solução estoque de Mercúrio: SCP Science, Hg 1000 µg mL⁻¹ em HNO₃ 10% v⁻¹, lote: S110203005*

Foram utilizados também os materiais de referência certificados (MRC):

- (4) *EnviroMAT EU-H-4CRM SCP Science, Standard for Waste Water, diluição 1:50, em HNO₃ 2% v⁻¹, lote: SC0256936.*
- (5) *NIST 1640A. SRM 1640A - Trace Elements in Natural Water, lote: S110203005.*

4.2.1 Preparo das Curvas Analíticas para Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, U, V

A partir da Solução estoque monoelementar de mercúrio (3), de 1000 mg L⁻¹ preparou-se a solução intermediária (3a) de 10mg L⁻¹ e, a partir dessa última, a solução intermediária (3b) com concentração de 100µg L⁻¹.

A partir da solução padrão estoque multielementar (1) e da solução padrão monoelementar de Sb (2), preparou-se uma solução padrão intermediária multielementar (6)

na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e a partir dessa pipetou-se os volumes correspondentes para o preparo dos pontos da curva analítica. Adicionaram-se os volumes correspondentes da solução intermediária de Hg (3a) descrita anteriormente, avolumou-se para $10,0 \text{ mL}$ e adicionou-se 1 mL da solução de HNO_3 , $10\% \text{ v v}^{-1}$. A curva analítica multielementar foi construída variando-se a concentração de 0 a $1,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para mercúrio e de 0 a $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para os demais elementos como mostrado na Tabela 9.

Tabela 9: Curva analítica multielementar preparada, concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) e volumes pipetados (μL)

Pontos da curva	Concentração do padrão da curva de calibração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Volume da Solução Padrão Intermediária multielementar (6) de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ pipetada (μL)	Volume da Solução Padrão Intermediária de Hg (3b) de $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ pipetada (μL)
Branco	$0^{\text{a}}/0^{\text{b}}$	0	0
P1	$1,0^{\text{a}} / 0,2^{\text{b}}$	10	20
P2	$2,5^{\text{a}} / 0,4^{\text{b}}$	25	40
P3	$5,0^{\text{a}} / 0,6^{\text{b}}$	50	60
P4	$10,0^{\text{a}} / 0,8^{\text{b}}$	100	80
P5	$20,0^{\text{a}} / 1,0^{\text{b}}$	200	100
P6	$30,0^{\text{a}} / -$	300	-
P7	$40,0^{\text{a}} / -$	400	-
P8	$50,0^{\text{a}} / -$	500	-

^aConcentração dos elementos (exceto Hg) nos padrões da curva analítica

^bConcentração de Hg nos padrões da curva analítica.

Algumas amostras apresentaram concentrações para os elementos Al, Fe, Mn, Ni, Cu, Ba e Pb acima do último ponto da curva citada acima ($50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). Dessa forma, preparou-se outra solução intermediária de 10 mg L^{-1} e a partir dessa uma nova curva analítica de concentração variando entre 0 a $1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ como descrito na Tabela 10. Utilizou-se o modo de diluição (HMI- High Matrix Introduction) do equipamento onde as amostras e a curva são diluídas em aerossol usando gás argônio limpo e seco, reduzindo o carregamento de aerossóis no plasma (AGILENT, 2010).

Tabela 10: Curva analítica multielementar preparada, concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) e volumes pipetados (μL)

Pontos da curva	Concentração do padrão da curva de calibração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Volume da Solução Padrão Intermediária multielementar de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ pipetada (μL)
Branco	0	0
P1	100	50
P2	250	250
P3	500	500
P4	750	750
P5	1000	1000

4.3 Equipamentos utilizados

- Destilador de ácidos, modelo MLS da marca Milestone;
- Espectrômetro de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado, da marca AGILENT, modelo 7700;
- Capela de fluxo laminar da Marca BIOBASE, Modelo BBS-V800
- Micropipetas de volume variável de 100 e 1000 μL .

Todos os equipamentos estão localizados no Laboratório 157 do Departamento de Química da UFMG.

4.4 Validação do método analítico

Para validação do procedimento de determinação de metais e metaloide em amostras de água por ICP-MS foram utilizados como referência o documento do INMETRO (2016), o trabalho de doutorado de SOUZA(2007) e guias de validação do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, (BRASIL, 2011b; c). As figuras de mérito investigadas foram linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e veracidade, além da avaliação de outliers.

Para tal estudo foram realizados ensaios com soluções padrão, materiais de referência certificados (MRC), soluções brancas e curvas analíticas na presença ou não da matriz da amostra. O trabalho estatístico foi feito através do programa Excel do pacote Office, 2010.

4.4.1 Linearidade

A linearidade foi avaliada de acordo com o documento de validação do INMETRO (2016) que sugere, no mínimo, cinco níveis de concentração, distribuídos de forma uniforme na faixa de trabalho, com pelo menos três replicatas independentes. As determinações foram feitas de forma aleatória pelo equipamento (BRASIL, 2011b).

Para avaliação da linearidade foram preparadas três curvas analíticas independentes. Primeiramente, preparou-se três soluções estoque intermediárias de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e a partir delas três curvas de calibração foram preparadas, com três replicatas por nível, todas acidificadas com $\text{HNO}_3 1\% \text{ v.v}^{-1}$ de maneira análoga a descrição do item 4.2.1.

De forma bastante simplificada a linearidade pode ser verificada pelo do coeficiente de correlação (r) associado à regressão linear obtida para a relação concentração versus sinal analítico, onde espera-se que o valor de r seja superior a 0,999 (TEIXEIRA, 2014). No entanto, nem sempre valores de r próximos a 1 garantem o ajuste linear. Para testar a linearidade de forma criteriosa seguiram-se os passos sugeridos pelos trabalhos de Souza (2007) e INMETRO (2016).

Traçou-se um gráfico preliminar de resposta versus concentração para inspeção visual de valores discrepantes. Para avaliação de retirada de valores suspeitos utilizou-se do método de resíduos padronizados de Jackknife. Após a retirada dos outliers aplicou-se o método de mínimos quadrados ordinários (MMOQ), obtendo-se então a equação de regressão, e foram testadas também a normalidade dos resíduos de regressão, a independência dos resíduos e a homocedasticidade, pelos Testes de Ryan-Joiner, Durbin e Watson e Teste de Levene com modificações feitas por Brown e Forsythe, respectivamente.

Para avaliação da significância da regressão considerou-se como hipótese nula, H_0 , que a regressão linear não é significativa contra a hipótese alternativa, H_a , de que a regressão linear é significativa. Desse modo quando o F_{estimado} for maior que o crítico, $F(\alpha; 1; n-2)$, a hipótese nula é rejeitada, ou seja, a regressão linear é significativa. Onde n é o número de pontos e u é o número de níveis de concentração da faixa estudada.

Para avaliação da linearidade, a hipótese nula H_0 , testada, foi de que o modelo linear simples é adequado contra a hipótese alternativa, H_1 de que o modelo linear não é correto. A hipótese nula é rejeitada se F_{estimado} foi maior que o valor crítico $F_{(\alpha; u-2; n-u)}$, onde n é o número de pontos e u é o número de níveis de concentração (SOUZA, 2007; TEIXEIRA, 2014).

4.4.2 Efeito de matriz

Objetivo de se estudar o efeito de matriz é investigar as possíveis influências causadas por componentes da matriz causando um aumento ou diminuição na resposta instrumental (TEIXEIRA, 2014; BRASIL, 2011b).

Para o estudo de efeito de matriz foram preparadas duas curvas analíticas adicionais em triplicatas independentes, com adição da matriz. Nesse caso, escolheu-se uma amostra que apresentava maior número de elementos detectáveis em uma leitura prévia no ICP-MS. Observou-se que na amostra escolhida estavam presentes elementos em três faixas de concentração. Por exemplo: Mn, Fe, Al, Ba por volta de $50 \mu\text{g L}^{-1}$; Cu $3,5 \mu\text{g L}^{-1}$ e os demais elementos abaixo de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Chamou-se então de “alta concentração” os elementos com concentração de aproximadamente $50 \mu\text{g L}^{-1}$ e os demais de “baixa concentração”.

A fim de se avaliar o efeito de matriz e de forma a abranger todos os elementos, foram preparadas duas curvas de adição de padrão: uma para elementos de “baixa concentração” e outra para elementos de “alta concentração”, de forma que a concentração total do analito, ou seja, a quantidade de analito da amostra somada a quantidade adicionada da solução padrão não ultrapassasse o último ponto da curva de calibração, $50 \mu\text{g L}^{-1}$, como demonstram as Tabela 11 e Tabela 12:

Tabela 11: Dados de preparo da curva analítica de adição padrão preparada em triplicata independente (elementos em baixa concentração)

Pontos da curva	Concentração do padrão da curva de calibração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Volume de amostra adicionada (mL)	Volume da Solução Padrão Intermediária multielementar de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ pipetada (uL)
P1	0	8	0
P2	5	8	50
P3	10	8	100
P4	20	8	200
P5	35	8	350

Tabela 12: Dados de preparo da curva analítica de adição padrão preparada em triplicata independente (elementos em alta concentração)

Pontos da curva	Concentração do padrão da curva de calibração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Volume de amostra adicionada (mL)	Volume da Solução Padrão Intermediária multielementar de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ pipetada (uL)
P1	0	2	0
P2	5	2	50
P3	10	2	100
P4	20	2	200
P5	35	2	350

Os dados obtidos para curva com adição da amostra também foram submetidos aos testes de linearidade descritos no item anterior. Após confirmadas as premissas dos resíduos e do modelo usados, as inclinações e interceptos das curvas com e sem adição de amostra foram comparados utilizando-se teste F e teste t para variâncias combinadas ou distintas.

4.4.3 Limites de Detecção e Limite de Quantificação

O documento orientativo do INMETRO (2016) apresenta diversas formas de se estimar os limites de detecção e quantificação.

Um deles sugere que a estimativa seja feita utilizando desvio padrão do branco, como mostra as equações:

O LD, então é calculado pela equação (1):

$$LD = X + t_{(n-1,1-\alpha)} s(1)$$

Onde:

X : média dos valores dos brancos da amostra;

t : abscissa da distribuição de Student, dependente do tamanho da amostra e do grau de confiança;

s : desvio padrão amostral dos brancos da amostra

O limite de quantificação (LQ) pode ser estimado pela equação (2)

$$LD = X + 10s \quad (2)$$

Onde: X : média dos valores dos brancos da amostra;

s : desvio padrão amostral dos brancos da amostra.

Para o cálculo dos limites de detecção e quantificação foram preparadas dez soluções branco, ou seja, utilizando água do tipo milli-Q e ácido nítrico.

4.4.4 Veracidade/Tendência/Recuperação

A Veracidade foi avaliada analisando-se dois Materiais de Referência Certificado (MRC). O material de referência NIST 1640A foi analisado diretamente no ICP-MS para elementos de baixa concentração e também foram preparadas três replicatas independentes diluídas dez vezes para os elementos em que a concentração do analito ultrapassava o maior ponto da curva de calibração.

O MRC EnviroMat foi diluído mil vezes em três replicatas independentes. A veracidade foi avaliada em termos da recuperação.

Também pode-se calcular a recuperação, também denominada recuperação analítica (INMETRO, 2016) ou fator de recuperação, f_{rec} (BRASIL, 2011b; c) através da equação (3):

$$f_{rec} = \frac{C_{med}}{C_{MRC}} \cdot 100 \quad (3)$$

Onde:

C_{med} : Concentração obtida;

C_{rec} : Concentração fornecida pelo certificado.

Nesse caso, espera-se que f_{rec} esteja o mais próximo de 100%. Há na literatura um intervalo de aceitação, como descrito na Tabela 13, em função da concentração estudada.

Tabela 13: Critérios de aceitação para o fator de recuperação f_{rec} em função da faixa estudada

Concentração (C)	Intervalos (%)
$c \leq 1$ mg/kg	50 a 120
1 mg/kg < c < 10 mg/kg	70 a 110
$c \geq 10$ mg/kg	80 a 110

Fonte: BRASIL (2011a), adaptado.

A fim de se avaliar a recuperação do analito na presença da matriz em uma faixa de concentração foram preparadas cinco soluções de $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ fortificadas com a amostra. Esse teste foi realizado apenas para os elementos de “baixa concentração”.

Através da análise de amostras fortificadas com quantidades conhecidas do analito (*spike*) é possível estimar a recuperação (%) na faixa estudada (INMETRO, 2016).

Neste caso, a recuperação pode ser calculada utilizando a equação (4)

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

Onde:

C_1 = concentração do analito na amostra fortificada;

C_2 = concentração do analito na amostra não fortificada;

C_3 = concentração do analito adicionado à amostra fortificada.

Como critério de aceitação pode-se utilizar a Tabela 13, retirada do documento do INMETRO (2016), que relaciona a porcentagem do analito com a recuperação aceitável.

4.4.5 Precisão

A precisão foi avaliada em termos da repetibilidade, isto é, medidas sucessivas de padrões, material de referência ou adição do analito ao branco de amostra, utilizando o mesmo método, analito, analista e equipamento. A dispersão apresentada entre as determinações expressa quantitativamente a repetibilidade (INMETRO, 2016).

A precisão pode ser expressa através da estimativa do desvio padrão relativo (DPR), também conhecido como coeficiente de variação (CV) usualmente expresso em (%) (INMETRO, 2016)

$$CV(\%) = DPR = \frac{DP}{CMD} \cdot 100 \quad (3)$$

Onde:

DP é o desvio padrão;

CMD é a concentração média determinada.

Na Tabela 14 tem-se os critérios de aceitação para se avaliar a precisão que foram utilizadas nesse trabalho, neste caso a faixa de trabalho foram de 1 a 100 ppb, ou seja, as recuperações devem estar de 40 a 120 % enquanto os DPRs devem estar entre 15 e 30%.

Tabela 14: Faixas de aceitação da recuperação(%) e desvio padrão relativo (%)em função da porcentagem do analito

Analito (%)	Razão do analito	Unidade	Recuperação (%)	DPR (%)
100	1	100%	98 – 102	1,3
10	10 ⁻¹	10%	98 – 102	1,9
1	10 ⁻²	1%	97 – 103	2,7
0,01	10 ⁻³	0,1%	95 – 105	3,7
0,001	10 ⁻⁴	100 ppm	90 – 107	5,3
0,0001	10 ⁻⁵	10 ppm	80 – 110	7,3
0,00001	10 ⁻⁶	1 ppm	80 – 110	11
0,000001	10 ⁻⁷	100 ppb	80 – 110	15
0,0000001	10 ⁻⁸	10 ppb	60 – 115	21
0,00000001	10 ⁻⁹	1 ppb	40 – 120	30

Fonte: (INMETRO,2016), adaptada.

Dessa forma, utilizaram-se as respostas obtidas para os materiais de Referência Certificados preparados anteriormente para se avaliar a precisão. Os resultados obtidos para os elementos estudados estão organizados na Tabela 21.

4.5 Determinação de metais totais e metais dissolvidos em amostras de água potável e água de rios por ICP-MS

As amostras de água límpidas (principalmente água potável) com turbidez menor que 1 NTU, sem odor e que apresente apenas uma fase podem ser analisadas diretamente no ICP-MS para metais totais sem digestão prévia (APHA AWWA WPCF, 2012).

O equipamento realiza três leituras da mesma amostra e fornece como resultado o valor médio da concentração com seu respectivo desvio percentual relativo (RSD, relative standard deviation).

Foi realizada uma leitura prévia a fim de se otimizar o equipamento e selecionar o melhor isótopo a ser analisado, nos modos No Gas (sem cela de reação) ou He (utilizando a cela de reação), minimizando-se assim as possíveis interferências.

A Tabela 15 mostra os parâmetros do equipamento, o modo de operação e isótopos selecionados:

Tabela 15: Parâmetros do equipamento, modos de leitura e isótopos selecionados.

Marca Agilent	Modelo 7700
Potência	1550 W
Vazão (Ar)	1,09 L min ⁻¹
Isótopos	
⁷ Li [No Gas]	⁷⁵ As [He]
⁹ Be [No Gas]	⁸² Se [He]
²⁷ Al [He]	¹⁰⁷ Ag [He]
⁵¹ V [No Gas]	¹¹¹ Cd [No Gas]
⁵² Cr [He]	¹²¹ Sb [No Gas]
⁵⁵ Mn [He]	¹³⁷ Ba [No Gas]
⁵⁶ Fe [He]	²⁰⁰ Hg [He]
⁵⁹ Co [He]	²⁰⁵ Tl [No Gas]
⁶⁰ Ni [He]	²⁰⁸ Pb [No Gas]
⁶³ Cu [He]	²³⁸ U [No Gas]

Assim sendo, obteve-se como resultado as concentrações de metais totais (Ag, Al, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Ni, Pb, Se, Tl, U, V, e metaloides As e Sb) e metais dissolvidos (Al, Fe e Cu) e o respectivos desvios relativos das leituras.

4.6 Análise estatística dos dados

A partir das concentrações obtidas para os metais e metaloides realizou-se a análise exploratória dos dados, construindo-se uma matriz única composta pelos analitos (colunas) e amostras (linhas). Como observado nas tabelas de resultados (Tabelas Tabela 22, Tabela 23, Tabela 24, Tabela 25, Tabela 26 e Tabela 27) nem todos os analitos estão na mesma ordem de grandeza e para certificar que todas as variâncias tenham a mesma importância fez-se o auto escalamento, ou seja, cada valor é subtraído da média e dividido pelo desvio padrão. Alguns programas fazem esse processo automaticamente como é o caso do programa utilizado.

Nesse trabalho o programa Minitab® 2018 foi utilizado na análise estatística dos dados.

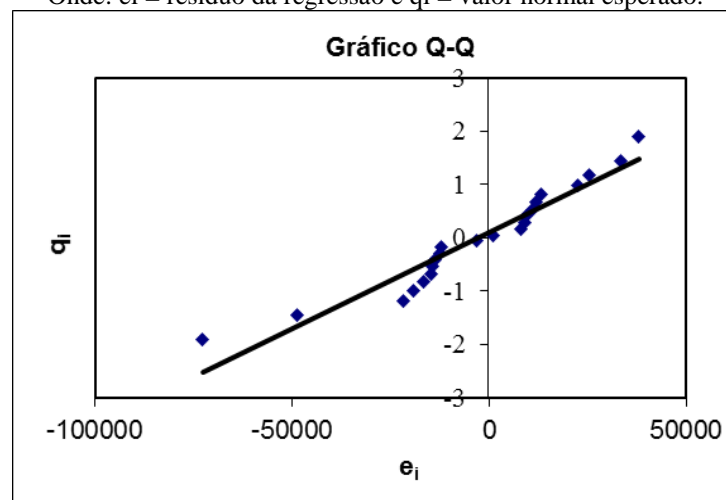
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados da Validação

Devido ao grande volume de valores calculados para a aplicação dos testes estatísticos referente à validação do procedimento, optou-se por apresentar os resultados e discussão completos apenas para o elemento níquel. Os demais analitos também passaram pelos mesmos testes de validação e os resultados estão apresentados no resumo da Tabela 21.

O primeiro teste realizado foi o teste de resíduos de Jacknife, onde os valores discrepantes ou suspeitos foram retirados um a um observando o valor máximo de exclusão de 22,2%. (Souza, 2007). A normalidade foi confirmada pelo do teste de Ryan-Joiner, o valor de R_{obtido} (0,9723) foi superior ao $R_{crítico}$ (0,9554) com $\alpha=0,05$. O gráfico de probabilidade normal da Figura 7 mostra os resíduos da regressão (e_i) em função do valor normal esperado (q_i).

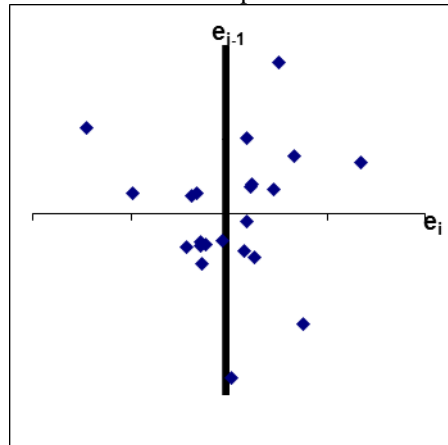
Figura 7: Gráficos de probabilidade normal para o analito Ni.
Onde: e_i = resíduo da regressão e q_i = valor normal esperado.



Utilizando o teste de Durbin-Watson confirmou-se a independência dos resíduos. O valor d calculado, $d=1,966$, encontra-se dentro do intervalo de não correlação $1,429 < d < 2,257$.

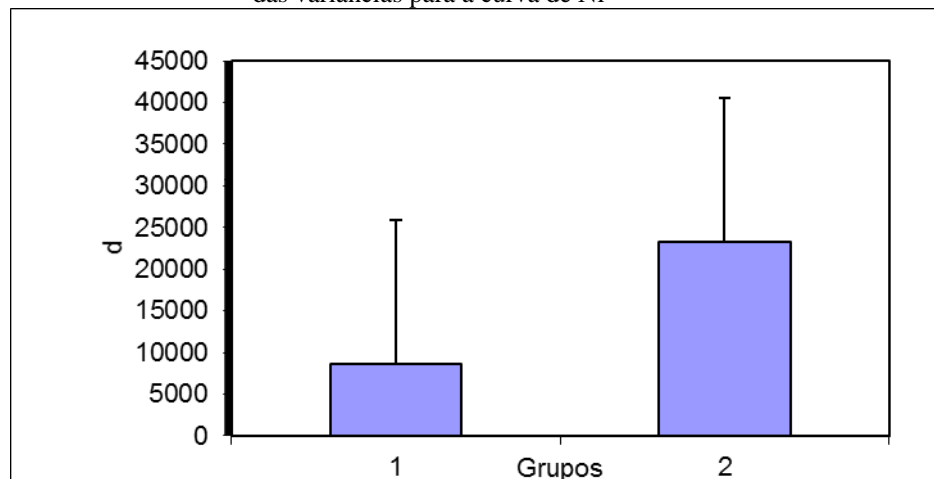
No gráfico da Figura 8 pode-se visualizar pontos bem distribuídos em todos os quadrantes demonstrando que não há tendências positivas ou negativas.

Figura 8: Gráficos de Durbin-Watson para a curva analítica de Ni.



Os resíduos da regressão foram divididos em dois grupos e avaliados pelo teste Levene modificado (Figura 9). No caso do níquel, o grupo 1 corresponde aos níveis 0; 1; 2,5; 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ e o grupo 2 a 10; 20; 30; 40 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. Neste teste, quando as variâncias dos resíduos da regressão de cada grupo não diferem entre si, há homocedasticidade. No caso do Níquel não houve diferença significativa nas variâncias dos grupos.

Figura 9: Gráfico de Levene modificado representando a homocedasticidade das variâncias para a curva de Ni



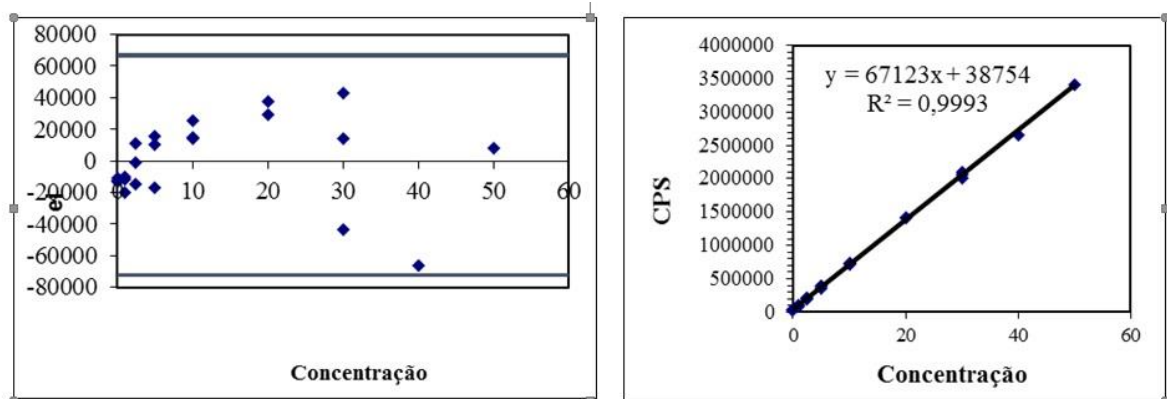
Calculou-se os valores de F_{estimado} a partir da ANOVA que confirmaram a significância da regressão e o desvio da linearidade e os resultados foram comparados com os valores de $F_{\text{Crítico}}$. Para o elemento níquel os dois testes confirmam a significância da regressão e o não desvio da linearidade, como mostrado Tabela 16.

Tabela 16: Testes de regressão e desvio da linearidade para os resultados obtidos para níquel

Regressão (Teste F – ANOVA)			
Cálculos	Hipótese	Resultado	Conclusão
F_{Estimado}	$2,95 \times 10^4$		
$F_{\text{Crítico}}$	4,351	$F_{\text{Estimado}} > F_{\text{Crítico}}$	Ho é rejeitada, logo a regressão linear é significativa
α	0,05		
Desvio da linearidade (Teste F – ANOVA)			
Cálculos	Hipótese	Resultado	Conclusão
F_{Estimado}	1,856		
$F_{\text{Crítico}}$	2,831	$F_{\text{Estimado}} < F_{\text{Crítico}}$	Ho não é rejeitada, logo, não há desvio de linearidade
α	0,05		

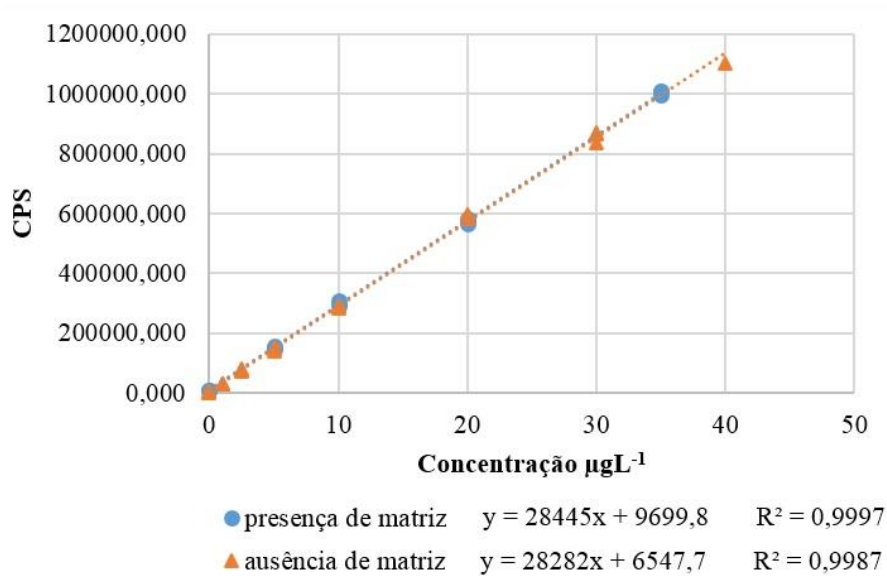
Após a exclusão dos valores discrepantes, verificação da homocedasticidade, normalidade, independência dos resíduos e também da verificação da adequação da regressão e da linearidade, tem-se a curva analítica final com sua equação e o gráfico dos resíduos obtidos com valores dispersos ao longo do eixo x. Observa-se que todos os resíduos estão dentro dos limites superior e inferior de variação aceitável como mostrada na Figura 10.

Figura 10: Gráficos de Resíduos versus Concentração e Regressão Linear de CPS versus Concentração para o analito Ni



Para avaliação de efeito de matriz, aplicaram-se os mesmos testes citados anteriormente para a curva preparada na presença de matriz para avaliar a independência, homocedasticidade e normalidade dos resíduos e após essa verificação comparou-se as inclinações e interceptos das duas curvas utilizando teste F e teste t. A Figura 11 mostra as duas curvas de calibração, na presença e na ausência de matriz, para o analito níquel e os respectivos R^2 .

Figura 11: Gráfico das curvas de calibração para Ni preparadas na presença e na ausência da matriz da amostra.



Primeiramente, aplicou-se o Teste F para verificar se as variâncias dos dados das duas curvas são estatisticamente iguais, em seguida aplicou-se o teste t adequado para o caso de homocedasticidade para a comparação das inclinações e interseções das duas curvas, com presença da matriz e sem matriz. O resumo dos cálculos está descrito abaixo:

Teste de F – Homocedasticidade

Hipóteses:

H_0 = Não há diferença estatística entre as variâncias;

H_a = Há diferença estatística entre as variâncias

Critério: Se o valor de $F_{calc} < F_{crit}$, pode-se inferir que não há diferença estatística entre as variâncias. $F_{calc} = 1,538$ $F_{crítico} = 2,429$

Conclusão: Há Homocedasticidade

Teste t: Comparação inclinações e interseções

Hipóteses:

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

Ha = Existe diferença estatística nas inclinações/interseções das curvas

$t_{critico} = 2,0281$

Critério: Se o valor de $t_{a,b} < t_{crit}$, pode-se inferir que não existe diferença estatística nas inclinações (a) ou interceptos (b) as curvas analíticas.

Valores de t calculados:

$t_b = 0,009414$

$t_a = 0,40501$

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

Desse modo não foi observado efeito de matriz pelo teste t, entre a curva preparada com adição e sem adição de amostra pois as inclinações e os interceptos das duas curvas não apresentam diferença estatística.

Para os cálculos de LD utilizou-se a equação (1) descrita anteriormente e os resultados encontram-se no resumo da Tabela 21.

Para os cálculos de LQ utilizando a equação (2), no entanto, as concentrações obtidas dos analitos apresentaram, muitas das vezes, valores extremamente baixos ou negativos e os desvios entre as replicatas foram muito baixos. Dessa forma, optou-se por utilizar o primeiro ponto da curva analítica como limite de quantificação, uma vez que este ponto apresentou precisão e veracidade adequadas. No documento de Validação do Inmetro há a seguinte recomendação: “A concentração do LQ é sempre igual ou maior ao primeiro ponto da curva analítica. Para a análise em nível de traços, é recomendado adotar o LQ como a concentração mais baixa da curva analítica” (INMETRO, 2016).

Assim estabeleceu-se que o LQ para todos os elementos estudados, é o primeiro ponto da curva, $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$. Para Mercúrio, que tem curva de analítica de concentração mais baixa, o LQ é $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$.

Para avaliação da veracidade verificou-se que os resultados obtidos para os dois materiais de referência certificados que apresentaram recuperações variando de 102 a 109% para o EnviroMAT e de 98 a 110% para o 1640^a, dentro dos critérios estabelecidos. As tabelas 17 e 18 mostram os resultados obtidos e os critérios de aceitação da descritos na literatura.

Tabela 17: Concentrações obtidas para o **MRC EnviroMAT** (mg L⁻¹), concentrações, intervalos de confiança e tolerância (mg L⁻¹) informados no certificado e Recuperação(%) calculadas para os analitos estudados.

Elemento	Concentração^a (certificado) (mg L⁻¹)	Intervalo de confiança	Intervalo de tolerância	Concentração obtida ± desvio (mg L⁻¹)	Recuperação^b (%)
Be	0,460	0,452-0,468	0,389-0,531	0,496±0,010	107,7
Al	0,415	0,411-0,426	0,357-0,479	0,427±0,020	102,9
V	0,818	0,807-0,825	0,745-0,888	0,866±0,009	105,9
Cr	0,395	0,390-0,401	0,347-0,444	0,433±0,002	109,5
Mn	0,452	0,447-0,457	0,409-0,495	0,484±0,006	107,1
Fe	0,577	0,570-0,583	0,521-0,633	0,616±0,010	106,7
Ni	0,739	0,732-0,746	0,678-0,800	0,789±0,011	106,8
Co	0,499	0,491-0,506	0,434-0,564	0,538±0,005	107,9
Cu	0,741	0,733-0,749	0,667-0,815	0,783±0,011	105,7
As	0,779	0,771-0,787	0,711-0,848	0,827±0,011	106,1
Se	0,135	0,133-0,137	0,117-0,153	0,138±0,005	102,0
Cd	0,265	0,262-0,268	0,237-0,292	0,279±0,003	105,2
Ba	1,07	1,06-1,08	0,952-1,190	1,13±0,03	105,4
Tl	0,394	0,384-0,405	0,314-0,475	0,418±0,002	106,2
Pb	0,612	0,603-0,621	0,529-0,625	0,637±0,001	104,0
U	0,099	0,0961-0,102	0,0813-0,117	0,101±0,001	101,6

^aResultados do certificado para diluição 1:50

^bCritério de aceitabilidade para Recuperação na faixa de 1ppb=40-120%

Tabela 18: Concentrações obtidas e certificadas para o **MRC NIST 1640A** (mg L^{-1}) e Recuperações (%) calculadas para os analitos estudados

Elementos	Concentração \pm desvio (certificado) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração \pm desvio (obtido) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação ^a (%)
Be	3,085 \pm 0,027	3,038 \pm 0,160	98,5
Al	52,6 \pm 1,8	58,1 \pm 5,9	110,5
V	14,94 \pm 0,21	16,02 \pm 0,99	107,2
Cr	40,22 \pm 0,28	42,06 \pm 0,62	104,6
Mn	40,77 \pm 0,22	41,96 \pm 0,87	102,9
Fe	36,5 \pm 1,7	38,3 \pm 6,4	104,9
Ni	25,12 \pm 0,12	25,80 \pm 0,10	102,7
Co	20,08 \pm 0,24	20,49 \pm 1,36	102,0
Cu	85,07 \pm 0,48	87,91 \pm 2,84	103,3
As	8,01 \pm 0,067	8,45 \pm 0,58	105,5
Se	19,97 \pm 0,16	21,16 \pm 2,33	106,0
Ag	8,017 \pm 0,042	8,576 \pm 0,113	107,0
Cd	3,961 \pm 0,072	4,153 \pm 0,111	104,8
Ba	150,6 \pm 0,74	153,5 \pm 0,16	101,9
Tl	1,606 \pm 0,015	1,694 \pm 0,082	105,5
Pb	12,005 \pm 0,04	12,454 \pm 0,148	103,7
U	25,12 \pm 0,26	25,46 \pm 0,65	101,3

^aCritério de aceitabilidade para Recuperação na faixa de 1ppb=40-120%

Utilizando a equação (3) para calcular o fator de recuperação observa-se que os valores obtidos se apresentaram dentro do critério de aceitação, com variação de 102,8 a 109,3 % como mostrado na Tabela 19.

Tabela 19: Recuperação (%) obtida nas amostras fortificadas com o analito

Amostra Fortificada	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Fator de recuperação *(%)
Analito adicionado	5,000	-
Amostra fortificada 1	5,148	102,9
Amostra fortificada 2	5,467	109,4
Amostra fortificada 3	5,142	102,8
Amostra fortificada 4	5,698	113,9
Amostra fortificada 5	5,262	105,2
Média	5,343	106,84
Desvio Padrão	0,213	4,264

*Critério de aceitação 70 a 110 %

A partir das análises dos MRCs, a precisão foi avaliada em termos de repetitividade. Como mostrado na Tabela 20, os valores de desvio padrão relativo (CV ou DPR - %) são inferiores a 21 e a 30%, para faixas de concentração de 1 ppb e 10 ppb, respectivamente, indicando boa precisão do método.

Tabela 20: Coeficiente de variação, CV(%), para os dois MRC estudados

Analitos	CV* (%)	
	EnviroMAT	1640A
Be	8,66	5,27
Al	4,15	10,21
V	1,02	6,16
Cr	0,51	4,86
Mn	1,40	2,06
Fe	1,57	2,55
Ni	1,39	0,41
Co	1,97	6,72
Cu	1,13	2,22
As	1,31	6,85
Se	3,40	3,85
Ag	-	1,36
Cd	1,22	2,74
Ba	2,31	0,35
Tl	0,59	4,84
Pb	0,68	1,13
U	0,85	2,56

Critério de aceitação: 21% faixa de 1 ppb e 30% faixa de 10 ppb

Observa-se que todos os valores de CV(%) ficaram abaixo de 21% sendo que houve variação de 0,51 a 8,66 % para o EnviroMAT e 0,35 a 10,21 % para o 1640A demonstrando boa precisão, em termos de repetitividade.

Conclui-se então que, de acordo com os parâmetros avaliados na validação, o método para determinação de metais em amostras de água está adequado ao uso pretendido.

A Tabela 21 apresenta um resumo dos resultados obtidos para a validação de todos os elementos avaliados.

Tabela 21: Resumo geral dos resultados das figuras de mérito para todos os elementos investigadas na validação do método de quantificação de metais e metaloides em amostras de água por ICP-MS

Elemento	Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R^2	Efeito de Matriz ($\alpha=0,05$)		Recuperação (MRC)		Recuperação na faixa estudada	LD	LQ	Precisão	
			Inclinação	Intercepto	1640A	EnviroMat				1640A	EnviroMat
Li	0-50	0,9986	Não há	Não há	-	-	88-104	0,03	0,5	-	-
Be	0-30	0,9990	Não há	Não há	107,7	98,5	90-101	0,11	0,5	8,66	5,27
Al	0-30	0,9991	Não há	*	102,9	110,5	-	0,11	0,5	4,15	10,21
V	0-20	0,9987	Não há	Não há	105,9	107,2	96-100	0,01	0,5	1,02	6,16
Cr	0-20)	0,9996	Não há	Não há	109,5	104,6	92-104	0,02	0,5	0,51	4,86
Mn	0-50	0,9986	Não há	*	107,1	102,9	83-144	0,22	0,5	1,40	2,06
Fe	0-40	0,9962	Não há	Não há	106,7	104,9	-	0,07	0,5	1,57	2,55
Ni	0-50	0,9961	Não há	Não há	106,8	102,7	102-108	0,16	0,5	1,39	0,41
Co	0-40	0,9984	Não há	Não há	107,9	102,0	101-113	0,12	0,5	1,97	6,72
Cu	0-50	0,9986	Não há	Não há	105,7	103,3	120-128	0,13	0,5	1,13	2,22
As	0-30	0,9992	Não há	Não há	106,1	105,5	101-109	0,02	0,5	1,31	6,85
Se	0-50	0,9986	Não há	Não há	-	106,0	97-110	0,13	0,5	3,40	3,85
Ag	0-50	0,9984	Não há	Não há	102,0	-	93-100	0,02	0,5	-	1,36
Cd	0-30	0,9999	Não há	Não há	105,2	104,8	94-101	0,06	0,5	1,22	2,74
Sb	0-30	0,9986	Não há	Não há	-	-	93-100	0,06	0,5	-	-
Ba	0-50	0,9990	Não há	*	105,4	101,9	-	0,13	0,5	2,31	0,35
Tl	0-20	0,9984	Não há	Não há	106,2	105,5	95-102	0,08	0,5	0,59	4,84
Pb	0-30	0,9957	Não há	Não há	104,0	103,7	99-109	0,01	0,5	0,68	1,13
U	0-20	0,9995	Não há	Não há	101,6	101,3	98-104	0,25	0,5	0,85	2,56

*Uma vez que os elementos Al, Fe, Mn e Ba eram presentes na amostra utilizada no preparo dos padrões da curva não se aplica a verificação da igualdade dos interceptos das curvas pois eles serão diferentes. Sendo assim o efeito de matriz foi verificado apenas para as inclinações das duas curvas.

5.2 Resultados da Determinação de metais e metaloide por ICP-MS

Foram determinadas as concentrações de vinte metais: Ag, Al, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Ni, Pb, Se, Tl, U e V e dos metaloides As e Sb, nas 70 amostras de água coletadas nas cidades de Barra Longa, Governador Valadares, Colatina e Linhares. As concentrações encontradas e os valores máximos permitidos encontram-se nas Tabela 22, Tabela 23, Tabela 25, Tabela 26 e Tabela 27. As concentrações obtidas para águas de rios e lagoas (metais dissolvidos) coletadas foram comparadas com a Resolução nº357/2005 do CONAMA (classe 2) e as demais, tratadas e de poço, foram comparadas com a Portaria nº2914/2011 do Ministério da Saúde.

5.2.1 Resultados de Barra Longa

A Tabela 22 mostra os resultados das concentrações obtidas para as amostras de água de rio e de consumo coletadas em Barra Longa (área urbana e rural e no distrito de Gesteira).

Tabela 22: Concentrações obtidas para amostras de Barra Longa e Valores Máximos Permitidos pela Portaria nº2914 do Ministério da Saúde(VMP*) e pela resolução nº357 do CONAMA(VMP**)

Identificação da amostra	Metais totais ($\mu\text{g L}^{-1}$)									
	Lítio	Berílio	Alumínio	Vanádio	Cromo	Manganês	Ferro	Cobalto	Níquel	Cobre
VMP*	-	-	200	-	50	100	300	-	70	2000
BL001-P	1,46±0,13	<0,5	<0,5	1,90±0,09	1,01±0,03	<0,5	13,43±0,80	<0,5	<0,5	0,53±0,03
BL002-P	1,81±0,14	<0,5	29,4±0,24	2,7±0,1	1,35±0,06	57,84±2,18	513±8	0,554±0,017	<0,5	6,78±0,28
BL003-P	0,64±0,02	<0,5	3,62±0,61	6,77±0,05	1,39±0,17	2,53±0,36	35,91±4,58	<0,5	<0,5	1,62±0,22
BL004-P	<0,5	<0,5	<0,5	1,31±0,03	3,22±0,06	1,03±0,02	6,74±0,05	<0,5	0,93±0,02	7,06±0,06
BL005-P	<0,5	<0,5	<0,5	1,51±0,06	1,10±0,06	0,60±0,06	1,56±0,22	<0,5	5,59±0,53	35,55±2,74
BL006-PF	<0,5	<0,5	29,01±0,51	1,31±0,03	0,60±0,01	7,21±0,03	0,80±0,16	0,615±0,005	224±3	8,20±0,03
BL007-P	<0,5	<0,5	1,67±0,34	<0,5	<0,5	<0,5	27,14±2,32	<0,5	<0,5	0,48±0,05
BL009-L	<0,5	<0,5	6,20±0,59	<0,5	<0,5	76,91±8,40	818±27	<0,5	<0,5	<0,5
BL010-L	<0,5	<0,5	6,62±1,17	<0,5	<0,5	31,56±5,67	760±16	<0,5	<0,5	0,62±0,14
BL011-P	<0,5	<0,5	2,67±0,43	<0,5	<0,5	9,90±1,21	338±4	<0,5	<0,5	3,19±0,39
BL012-T	<0,5	<0,5	13,05±2,36	<0,5	<0,5	<0,5	8,24±0,97	<0,5	<0,5	1,53±0,21
BL013-T	<0,5	<0,5	21,88±3,95	<0,5	<0,5	0,51±0,09	36,51±6,77	<0,5	<0,5	2,00±0,37
BL014-T	<0,5	<0,5	13,86±0,71	<0,5	<0,5	<0,5	14,54±0,76	<0,5	<0,5	6,56±0,24
	Arsênio	Selênio	Cádmio	Prata	Antimônio	Bário	Mercurio	Tálio	Chumbo	Urânio
VMP*	10	10	5	-	5	700	1	-	10	30
BL001-P	<0,5	0,73±0,51	<0,5	<0,5	<0,5	38,0±5,4	<0,2	<0,5	<0,5	3,63±0,46
BL002-P	<0,5	0,72±0,58	<0,5	<0,5	<0,5	46,1±2,1	<0,2	<0,5	5,46±0,19	4,91±0,14
BL003-P	<0,5	1,17±0,41	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
BL004-P	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	33,9±0,6	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
BL005-P	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	21,2±0,8	<0,2	<0,5	0,70±0,02	<0,5
BL006-PF	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	42,0±1,7	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
BL007-P	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	32,2±2,0	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
BL009-L	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	13,9±0,3	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
BL010-L	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	11,1±0,3	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
BL011-P	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	27,4±0,6	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
BL012-T	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	10,3±1,6	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
BL013-T	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	11,8±0,5	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
BL014-T	<0,5	1,48±0,34	<0,5	<0,5	<0,5	9,8±0,9	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
	Metais Dissolvidos ($\mu\text{g L}^{-1}$)									
Identificação da amostra	Alumínio			Ferro			Cobre			
VMP**	100			300			9			
BL008-L	18.15±2.87			302.13±0.03			2.87±6.53			
BL039-R	65.95±2.78			287.11±0.04			2.78±1.56			

Na região de Barra Longa, tem-se amostras de quatro tipos:

(1) no Povoado de Gesteira, a água utilizada pela população, sem qualquer tipo de tratamento, é obtida em poços artesianos (amostras BL001-P a BL007-P e BL011-P);

(2) no centro da cidade de Barra Longa, a água recebida nas casas é submetida ao tratamento da Companhia de Saneamento de Minas Gerais, COPASA. (amostras BL012-T a BL014-T);

(3) A amostra BL039-R foi coletada no rio Gualaxo do Norte, próximo ao Distrito de Gesteira;

(4) As amostras BL008-L, BL009-L e BL010-L são provenientes de lagoas formadas a partir de nascentes na região rural de Barra Longa. Dessas, as amostras BL008-L e BL009-L foram coletadas na mesma residência, a amostra BL008-L foi coletada diretamente da lagoa, filtrada e acidificada, para análise de metais dissolvidos e a BL009-L foi coletada na torneira da casa que utiliza a água da lagoa bombeada e foi acidificada para análise de metais totais.

Na portaria nº 2914 do Ministério da Saúde não há valor máximo permitido (VMP) para Li, Be, V, Co, Ag e Tl. Em Barra Longa, para Li, dez amostras estão abaixo do limite de quantificação (LQ) do método de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ e três amostras apresentaram concentrações que variam entre $0,64 \pm 0,02$ a $1,8 \pm 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$. Para V, 7 amostras apresentaram resultados abaixo do limite de quantificação, $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$, e 6 amostras apresentaram resultados que variam de $1,31 \pm 0,03$ a $6,8 \pm 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$. Para Be, Ag e Tl todas as amostras apresentaram concentrações abaixo do limite de quantificação do método, $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$. Já para Co, apenas duas amostras apresentaram valores acima do limite de quantificação, com concentrações de $0,55 \pm 0,02$ e $0,615 \pm 0,005 \mu\text{g L}^{-1}$.

Para o Fe, quatro amostras, BL002-P, BL009-L, BL010-L e BL011-P apresentaram valores muito superiores ao valor máximo permitido, de $300 \mu\text{g L}^{-1}$. Estas amostras foram coletadas em casas, no Povoado de Gesteira e interior de Barra Longa, que utilizam poços artesianos e a água não é submetida a nenhum tratamento. A amostra coletada no rio, BL008-R, apresentou valor muito próximo ao valor máximo permitido ($302,13 \pm 0,03 \mu\text{g L}^{-1}$). A amostra coletada na lagoa, BL039-L, apresentou concentração de $287,11 \pm 0,04 \mu\text{g L}^{-1}$, também próxima ao valor máximo permitido.

O relatório disponibilizado pelo IGAM, de julho de 2017, mostra o resultado do monitoramento realizado em 07 de novembro de 2015, logo após o rompimento da barragem, até o mês de março de 2017.

No caso do Fe dissolvido observa-se um aumento significativo da concentração no ponto RD071, coletado no Rio Carmo, em Barra Longa, no período de 20 de novembro a 20 de dezembro de 2015 com pico de concentração ($2055 \mu\text{g L}^{-1}$) detectado no dia 03 de dezembro de 2015. Nesse período houve violações dos valores máximos permitidos em todos os dias. Após um breve período de normalização (janeiro a março de 2016) houve violações nos meses de abril, junho, julho e agosto. Nos meses seguintes, as concentrações se mantiveram abaixo do valor máximo permitido retornando a violações nos meses de janeiro a março de 2017, ou seja, no período chuvoso.

No caso do Ni, que possui valor máximo permitido de $70 \mu\text{g L}^{-1}$, apenas uma amostra (BL006-PF) apresentou valor de aproximadamente três vezes acima desse valor, com concentração de $224,4 \pm 2,7 \mu\text{g L}^{-1}$. Observa-se ainda que as amostras BL006-PF e BL005-P ($5,6 \pm 0,5 \mu\text{g L}^{-1}$) foram coletadas na mesma residência, porém apresentaram concentrações bastantes diferentes. A amostra BL006-PF foi filtrada através de filtro acoplado a torneira doméstica e que pode ter contaminado a água uma vez que o modelo de filtro possivelmente possui componentes feitos de níquel. Segundo WHO (2005) a principal fonte de níquel na água potável é a lixiviação dos metais dos tubos e acessórios em contato com água potável. O metal é utilizado principalmente na fabricação de aço inoxidável e ligas (CETESB, 2017) e é bastante resistente à corrosão (AZEVEDO E CHASIN, 2003). Estudo de Fontenay, Werner e Erning (2009) observou-se que alguns componentes e válvulas internas da torneira são fonte de liberação de níquel e chumbo nas águas potáveis, principalmente nos primeiros meses de uso ou quando ficam muito tempo sem utilização.

Ainda segundo o relatório do IGAM, citado acima, o níquel não apresentou concentrações acima do especificado pela resolução nº357 do CONAMA, de $25 \mu\text{g L}^{-1}$, durante o monitoramento realizado de 07 de novembro de 2015 a 15 de março de 2017 no ponto RD071 e tem a concentração de $11,1 \mu\text{g L}^{-1}$ como valor máximo histórico registrado no período (IGAM, 2017), o que fortalece o argumento de que a lama não é fonte desse metal.

Para Al total (VMP= $200 \mu\text{g L}^{-1}$) e dissolvido (VMP= $100 \mu\text{g L}^{-1}$) todas as amostras apresentaram concentrações abaixo dos valores máximos permitidos. Para Al dissolvido o relatório do IGAM mostra tendência a normalização após passagem da pluma e com violações nos meses chuvosos.

Embora as amostras de Barra Longa tenham apresentado Mn total (VMP= $100 \mu\text{g L}^{-1}$) abaixo dos valores máximos tem-se violações em praticamente todo o período de novembro de 2015 a março de 2017, segundo o relatório de monitoramento do IGAM. Observa-se

violações mais severas durante a passagem da pluma (pico de $40,7 \text{ mg L}^{-1}$ no dia 19 de janeiro de 2016) e valores continuamente altos durante o período avaliado. Apenas no mês de agosto de 2016 as concentrações estiveram abaixo do limite. Com os resultados obtidos pode-se verificar que não houve contaminação dos poços artesianos por manganês e o tratamento realizado está sendo eficaz na retirada desse metal.

As concentrações de As (VMP= $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), Cd (VMP= $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), Hg (VMP= $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) e Cr (VMP= $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), apresentaram valores abaixo do valor máximo permitido na Portaria do Ministério da Saúde e também não apresentaram violações no monitoramento realizado pelo IGAM no período já citado.

Para Cu total (VMP= $2000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) e dissolvido (VMP= $9,0 \mu\text{g L}^{-1}$), Se (VMP= $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), Ba (VMP= $70 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), Sb (VMP= $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) e Pb (VMP= $10 \mu\text{g L}^{-1}$) todas as amostras se apresentaram abaixo dos valores máximos permitidos pela legislação. Segundo relatório do IGAM, o Cu dissolvido apresentou uma única violação em abril de 2016 com concentração de $28,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e Pb não apresentou violações após março de 2016. Os analitos Se, Ba e Sb não constam no relatório.

5.2.2 Resultados de Governador Valadares

As Tabela 23, Tabela 24 e Tabela 25 mostram os resultados das concentrações obtidas para as amostras de água tratada filtrada ou não, poços, rio e água mineral das duas coletas realizadas em Governador Valadares.

Tabela 23: Concentrações obtidas para amostras Governador Valadares e Valores Máximos Permitidos pela Portaria nº2914 do Ministério da Saúde (VMP*) e pela Resolução nº357 do CONAMA (VMP**)

Identificação da amostra	Metais totais ($\mu\text{g L}^{-1}$)									
	Lítio	Berílio	Alumínio	Vanádio	Cromo	Manganês	Ferro	Cobalto	Níquel	Cobre
VMP*	-	-	200	-	50	100	300	-	70	2000
GV 001-T	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	28,0±0,9	<0,5	<0,5	<0,5	7,3±0,2
GV 002-T	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	27,4±0,7	<0,5	<0,5	<0,5	7,2±0,2
GV 005-T	<0,5	<0,5	10,5±0,2	<0,5	<0,5	10,4±0,3	8,0±0,4	<0,5	<0,5	<0,5
GV 006-T	<0,5	<0,5	13,8±1,4	<0,5	<0,5	11,6±0,4	8,3±0,6	<0,5	<0,5	6,9±0,3
GV 007-TF	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,6±0,1	3,5±0,1	<0,5	13,50±0,40	15,7±0,6
GV 008-P	7,6±0,1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	64,7±1,7	156,2±4,0	<0,5	<0,5	8,1±0,2
GV 009-TF	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	5,7±0,2	1,0±0,1	<0,5	1,63±0,05	17,0±0,4
GV 010-T	<0,5	<0,5	4,1±0,6	<0,5	<0,5	1,05±0,04	2,0±0,1	<0,5	<0,5	1,2±0,2
GV 011-TF	<0,5	<0,5	8,2±0,5	<0,5	<0,5	2,2±0,1	5,3±0,3	<0,5	13,19±0,34	5,5±0,2
GV 012-T	<0,5	<0,5	12,4±0,9	<0,5	<0,5	4,0±0,1	22,1±0,9	<0,5	<0,5	3,1±0,1
GV 013-TF	<0,5	<0,5	9,2±0,8	<0,5	<0,5	2,7±0,1	24,2±1,3	<0,5	0,49±0,05	4,9±0,1
GV 018-T	<0,5	<0,5	2,3±0,5	<0,5	<0,5	0,9±0,1	1,1±0,1	<0,5	<0,5	2,6±0,1
GV 019-M	6,68±0,02	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1,2±0,1	3,8±0,2	<0,5	<0,5	<0,5
GV 020-M	8,13±0,05	<0,5	<0,5	5,19±0,01	1,19±0,03	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
GV 021-M	0,53±0,01	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
GV 022-M	1,65±0,03	<0,5	18,5±0,8	<0,5	<0,5	25,8±0,6	<0,5	0,52±0,01	1,01±0,03	<0,5
GV 023-T	<0,5	<0,5	<0,5	1,06±0,06	<0,5	46,1±4,4	13,2±1,4	<0,5	<0,5	3,0±0,3
GV 024-T	<0,5	<0,5	<0,5	1,02±0,06	<0,5	35,4±4,3	10,4±1,3	<0,5	<0,5	3,1±0,4
GV 027-T	<0,5	<0,5	20,6±1,3	<0,5	<0,5	28,0±1,2	5,4±0,3	<0,5	<0,5	0,7±0,1
GV 028-T	<0,5	<0,5	7,2±3,0	<0,5	<0,5	9,4±3,5	3,4±1,0	<0,5	6,63±1,46	11,0±3,4
GV 029-TF	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,3±1,6	0,8±0,5	<0,5	1,24±1,86	2,4±1,7
GV 030-P	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	5,8±0,1	3,5±0,1	<0,5	<0,5	<0,5
GV 031-TF	<0,5	<0,5	8,2±1,2	<0,5	<0,5	2,0±0,2	3,2±0,6	<0,5	15,58±1,56	5,6±0,5
GV 034-T	<0,5	<0,5	8,8±3,2	<0,5	<0,5	3,6±0,8	3,1±1,5	<0,5	<0,5	1,6±0,4
GV 035-TF	<0,5	<0,5	8,0±1,7	<0,5	<0,5	1,6±0,2	2,5±0,3	<0,5	25,1±2,73	16,7±1,7
GV 036-T	<0,5	<0,5	8,3±2,4	<0,5	<0,5	6,9±1,3	12,7±2,5	<0,5	<0,5	1,6±0,3
GV 037-TF	<0,5	<0,5	13,7±1,7	<0,5	<0,5	7,3±0,6	14,9±1,5	<0,5	265±4	6,0±0,5
GV 040-T	<0,5	<0,5	8,5±1,1	<0,5	<0,5	1,2±0,1	1,2±0,2	<0,5	<0,5	0,9±0,1
GV 041-T	<0,5	<0,5	16,3±1,8	<0,5	<0,5	7,1±0,5	4,3±0,5	<0,5	<0,5	1,4±0,1
GV 042-P	<0,5	<0,5	13,8±1,3	<0,5	<0,5	6,4±0,5	11,2±1,0	<0,5	<0,5	2,61±0,24
GV 043-M	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,2±0,2	<0,5	<0,5	<0,5	0,02±0,01
GV 044-T	<0,5	<0,5	10,6±2,7	<0,5	<0,5	1,6±0,3	1,9±0,5	<0,5	<0,5	7,4±1,3
GV 045-T	<0,5	<0,5	10,7±1,1	<0,5	<0,5	1,1±0,1	3,1±0,6	<0,5	<0,5	14,6±4,6
GV 046-P	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	3046±5	6833±16	<0,5	<0,5	<0,5
GV 047-T	4,3±0,1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	7,0±0,3	71,7±4,5	<0,5	<0,5	1,4±0,1

Tabela 24: Concentrações obtidas para amostras de Governador Valadares e Valores Máximos Permitidos pela Portaria nº2914 do Ministério da Saúde (VMP*) e pela resolução nº357 do CONAMA (VMP**)

Identificação da amostra	Metais Totais ($\mu\text{g L}^{-1}$)									
	Arsênio	Selênio	Cádmio	Prata	Antimônio	Bário	Mercúrio	Tálio	Chumbo	Urânio
VMP*	10	10	5	-	5	700	1	-	10	30
GV 001-T	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	231,2±1,3	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
GV 002-T	<0,5	1,4±0,3	<0,5	<0,5	<0,5	226,4±1,2	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
GV 005-T	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	21,9±0,1	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
GV 006-T	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	22,1±0,1	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
GV 007-TF	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	21,8±0,2	<0,2	<0,5	0,90±0,01	<0,5
GV 008-P	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	20,3±0,3	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
GV 009-TF	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,83±0,01	48,0±0,4	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
GV 010-T	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	22,3±0,2	<0,2	<0,5	1,29±0,11	<0,5
GV 011-TF	<0,5	<0,5	<0,5	9,0±0,3	<0,5	21,8±0,1	<0,2	<0,5	1,47±0,01	<0,5
GV 012-T	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	22,1±0,2	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
GV 013-TF	<0,5	<0,5	<0,5	1,3±0,1	<0,5	21,8±0,1	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
GV 018-T	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	22,6±0,3	<0,2	<0,5	107,0±1,5	<0,5
GV 019-M	<0,5	1,3±0,5	<0,5	<0,5	<0,5	18,6±0,2	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
GV 020-M	<0,5	1,0±0,4	<0,5	<0,5	<0,5	48,4±0,4	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
GV 021-M	<0,5	0,4±0,2	<0,5	<0,5	<0,5	40,6±0,7	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
GV 022-M	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	56,6±0,3	<0,2	<0,5	0,73±0,01	<0,5
GV 023-T	<0,5	0,9±0,4	<0,5	<0,5	<0,5	255,9±2,1	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
GV 024-T	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	247,0±2,6	<0,2	<0,5	0,49±0,48	<0,5
GV 027-T	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	28,6±4,9	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
GV 028-T	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	7,7±4,8	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
GV 029-TF	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	10,8±1,2	<0,2	<0,5	1,40±0,20	<0,5
GV 030-P	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	18,2±0,2	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
GV 031-TF	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	23,4±3,8	<0,2	<0,5	0,75±0,14	<0,5
GV 034-T	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	28,7±0,4	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
GV 035-TF	<0,5	<0,5	<0,5	5,3±0,2	<0,5	24,2±1,1	<0,2	<0,5	2,08±0,07	<0,5
GV 036-T	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	27,5±0,2	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
GV 037-TF	<0,5	<0,5	<0,5	3,8±0,1	<0,5	25,3±0,4	<0,2	<0,5	1,58±0,03	<0,5
GV 040-T	<0,5	<0,5	<0,5	1,3±0,2	<0,5	25,3±0,7	<0,2	<0,5	10,3±0,3	<0,5
GV 041-T	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	28,9±0,6	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
GV 042-P	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	27,1±0,4	0,25±0,02	<0,5	13,07±0,25	<0,5
GV 043-M	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	86,1±1,0	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
GV 044-T	<0,5	<0,5	<0,5	17,9±1,4	<0,5	22,3±0,4	<0,2	<0,5	0,68±0,01	<0,5
GV 045-T	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	28,0±9,1	<0,2	<0,5	0,93±0,30	<0,5
GV 046-P	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	567,8±6,2	<0,2	<0,5	0,77±0,02	<0,5
GV 047-T	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	115,3±5,9	0,45±0,01	<0,5	<0,5	66,90±2,02

Tabela 25: Concentrações obtidas para águas de rio em Governador Valadares e Valores Máximos Permitidos pela resolução nº357 do CONAMA (VMP**)

Identificação da amostra	Metais dissolvidos ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	Alumínio 100	Ferro 300	Cobre 9
VMP**			
GV004-R	113,5±2,7	6,2±0,2	<0,5
GV015-R	5,2±0,5	114,6±1,8	<0,5
GV017-R	32,7±2,4	165,3±5,9	<0,5
GV026-R	57,0±5,5	51,3±5,0	<0,5
GV033-R	41,9±2,3	41,3±2,8	<0,5
GV039-R	45,2±5,4	44,6±5,4	<0,5

Em Governador Valadares foram realizadas duas coletas, uma no período de seca (amostras GV001-T a GV022-M) e a segunda coleta foi realizada após as primeiras chuvas (amostras GV023-T a GV047-T). Além das amostras de água de consumo e do rio, também foram coletadas amostras de água mineral de diferentes marcas consumidas pela população, identificadas por GV019-M a GV022-M e GV043-M.

Na Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde não há valores máximos permitidos (VMP) para Li, Berílio, V, Co, Ag e Tl. Para Li, trinta amostras estão abaixo do limite de quantificação (LQ) do método de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ e seis amostras apresentaram concentrações que variam entre $0,53\pm 0,01$ a $8,13\pm 0,05 \mu\text{g L}^{-1}$. Para V três amostras apresentaram resultados acima do limite de quantificação, $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ variando de $1,02\pm 0,06$ a $5,19\pm 0,01 \mu\text{g L}^{-1}$. Para Be, Cd, e Tl, todas as amostras apresentaram concentrações abaixo do limite de quantificação do método, $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$. Para Co apenas uma amostra apresentou concentração acima do LQ ($0,516\pm 0,007 \mu\text{g L}^{-1}$) e para Ag cinco amostras apresentaram concentrações acima do LQ variando de $1,3\pm 0,1$ a $17,9\pm 1,4 \mu\text{g L}^{-1}$, no entanto todas as amostras apresentaram concentrações abaixo do Valor máximo permitido pela legislação.

No caso do Cr, apenas uma amostra apresentou valor acima do LQ ($0,5 \mu\text{g L}^{-1}$), $1,19\pm 0,03 \mu\text{g L}^{-1}$, no entanto, o valor está abaixo do valor máximo permitido na Portaria, $50 \mu\text{g L}^{-1}$.

Para Mn apenas duas amostras apresentaram concentrações abaixo do LQ, as demais variaram de $0,6\pm 0,1$ a $64,7\pm 1,7 \mu\text{g L}^{-1}$, e uma amostra, GV046-P, apresentou concentração de aproximadamente trinta vezes o VMP, $3046\pm 5 \mu\text{g L}^{-1}$.

A amostra GV046-P também apresentou valores muito altos para o Fe com resultado de concentração de $6833\pm 16 \mu\text{g L}^{-1}$, cerca de 22 vezes o valor máximo permitido. Para as

demais amostras de água de consumo e para as amostras de rio os valores de concentração para Fe total e dissolvido ficaram abaixo dos valores preconizados pela legislação.

De acordo com o último relatório do IGAM (2017) as concentrações de Mn e Fe se apresentaram acima do limite do CONAMA nos dois pontos de coleta em Governador Valadares durante a passagem da lama até o final de março e abril, respectivamente. Após esse período houve uma diminuição da concentração durante o período de seca e as violações retornaram durante o período chuvoso devido a provável ressuspensão do metal no rio.

Estudo realizado por Torres e colaboradores (2017) em julho de 2016 apontou problemas nas águas de poços artesianos na cidade de Governador Valadares. Foram quantificados os metais Mn, Fe, As, Cd, Sn, Pb, Cr, Zn, Ni e Cu na fração dissolvida das amostras de água provenientes de 14 poços artesianos de diferentes partes da cidade. O estudo mostrou que 10 poços apresentaram concentrações de Fe acima do valor máximo permitido pela resolução do CONAMA, sendo que 4 desses poços também apresentaram violações para o Mn. O ponto mais crítico ocorreu no distrito de Báguari, com concentrações de Fe e Mn de $6826 \mu\text{g L}^{-1}$ e $351 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Os autores não afirmam que a contaminação dos poços é proveniente da lama uma vez que não há estudos anteriores na região, no entanto, enfatiza que a escavação de poços se deu por conta do rompimento que inutilizou a água do rio.

Apenas uma amostra, GV037-T, apresentou concentração de níquel acima do valor máximo permitido, $265,1 \pm 4,1 \mu\text{g L}^{-1}$. A amostra GV036-T foi coletada no mesmo local, porém diretamente da torneira e apresentou resultado abaixo do limite de quantificação para Ni. De forma análoga ao que aconteceu na amostra de Barra Longa o que corrobora a hipótese de o níquel ser proveniente do filtro utilizado.

No caso do alumínio total nas amostras de consumo, todas as concentrações estiveram abaixo dos valores máximos permitidos pela legislação. Em agosto de 2016, o Ministério Público de Minas Gerais divulgou, por meio de coletiva de imprensa, o resultado de análises realizadas por um laboratório contratado onde se concluiu que a água de abastecimento de Governador Valadares não atendia os padrões de potabilidade pois apresentava concentrações de Al superiores aos limites estabelecidos tanto na saída das Estações de Tratamento de Água (ETAs) quanto em vários pontos da rede de distribuição da cidade (MPMG, 2016a). No entanto, laudos de dois outros laboratórios indicaram que os teores de Al estavam abaixo dos valores máximos permitidos (VALE, 2016). O primeiro laudo citado traz imagens das coletas feitas em diversos pontos de Governador Valadares e chama atenção para o recipiente

metálico, aparentemente feito de alumínio, utilizado na coleta das mesmas o que poderia ter contaminado as amostras coletadas. No laudo não fica claro se o recipiente foi usado apenas para os demais testes. De qualquer forma as concentrações elevadas de Al na água tratada poderia não estar exclusivamente ligadas a lama de rejeitos ou a qualidade da água bruta, uma vez que as estações de tratamento utilizam o sulfato de alumínio na etapa de floculação (BEZERRA, 2016) e foi constatado o seu uso pelo laudo do Ministério Público de Minas Gerais em Governador Valadares (MPMG, 2016b).

Nas amostras de rio, a amostra GV004-R apresentou concentração acima do limite estabelecido pelo CONAMA para Al dissolvido, $113,5 \pm 2,7 \mu\text{g L}^{-1}$, na estação da seca (primeira coleta), na segunda coleta do mesmo ponto (primeiras chuvas), GV015-R, a valor de alumínio estava abaixo do limite ($57,0 \pm 5,5 \mu\text{g L}^{-1}$).

No último relatório fornecido pelo IGAM (2017) é possível observar a flutuação das concentrações de alumínio dissolvido durante as coletas, principalmente no período de janeiro a março de 2017. Por exemplo, no dia 14/03/17, os dois pontos coletados em Governador Valadares, RD044 e RD045, apresentaram valores de Al dissolvido acima do VMP com concentrações de $117 \mu\text{g L}^{-1}$ e $159 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. No entanto o analito não foi detectado no dia seguinte nos dois pontos de coleta.

A amostra GV018-T apresentou concentração de Pb 10 vezes acima do valor máximo permitido pela Portaria e as amostras GV040-T e GV042-P apresentaram resultados iguais ou levemente superior, $10,3 \pm 0,3$ e $13,1 \pm 0,3 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. As demais amostras apresentaram resultados de Pb abaixo do limite especificado pela portaria. Segundo o relatório do IGAM (2017) o chumbo de forma geral não apresentou violações após a passagem da pluma até março de 2017. Houve apenas uma violação registrada no dia 14 de dezembro de 2016, porém os valores encontrados (RD044 $28,7 \mu\text{g L}^{-1}$ e RD045 $14,5 \mu\text{g L}^{-1}$) estão abaixo dos valores máximos da série histórica. Sugerindo que a contaminação dessas amostras não está relacionada a lama.

As amostras GV018-T e GV040-T são referentes a primeira e segunda coleta do mesmo ponto. Nesse local havia um poço antigo e foi construído um reservatório onde a água tratada pela SAAE (Serviço Autônomo de Água e Esgoto) fica armazenada antes de ser bombeada para as caixas d'água. Observa-se que houve uma diminuição considerável na concentração de Pb após as primeiras chuvas (2ª coleta) no entanto, a concentração encontrada ainda é preocupante pois o chumbo é considerado prejudicial e nocivo para o consumo

humano e animal, principalmente devido à sua tendência de acumulação na cadeia alimentar (FAIKU e HAZIRI, 2016).

Wongsasuluk e colaboradores (2014) estudaram a concentração de metais pesados em águas subterrâneas em 12 poços, em uma região agrícola da Tailândia, e detectou que, embora a média global dos analitos Cd, Cr, Cu, Hg, Ni e Zn estivessem abaixo dos limites aceitáveis para água de consumo, as concentrações de Pb foram maiores em 4 pontos de coleta apresentando concentração média global de $16,66 \pm 18,52 \mu\text{g L}^{-1}$. No estudo conduzido por Brima e AlBishri (2017) as amostras de água subterrânea de forma geral apresentaram valores de concentração mais altos que as águas potáveis e engarrafadas para B, Ba, Li, Cr, Mn, Ni, Cu, As, Se, Rb, Sr, Cd e Pb.

Neste caso, se faz necessária a remoção dos elementos traços antes do consumo das águas subterrâneas. A remoção pode ser feita através de tratamentos físico e químicos, como precipitação química, coagulação e floculação, como nanofiltração ou osmose reversa. (FAIKU E HAZIRI, 2016)

As concentrações de Cu total e dissolvido estiveram abaixo dos limites da legislação para as amostras de consumo e para águas de rio. Os resultados estão de acordo com os resultados descritos no relatório do (IGAM, 2017)

As amostras apresentaram concentração de Ba entre $7,7 \pm 4,8$ a $567,9 \pm 6,1 \mu\text{g L}^{-1}$, no entanto todas concentrações apresentadas estão abaixo do valor máximo permitido.

Para Hg, apenas duas amostras apresentaram concentrações acima do LQ, $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$, com concentrações de $0,25 \pm 0,02$ e $0,45 \pm 0,01 \mu\text{g L}^{-1}$, no entanto, estão abaixo do valor máximo permitido pela Portaria.

Todas as amostras apresentaram concentrações abaixo do LQ do método, $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$, para Ar e Cd. Para Antimônio apenas uma amostra apresentou concentração acima do LQ, com concentração de $0,83 \pm 0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ estando todos abaixo dos valores máximos permitidos.

Urânio também apresentou uma amostra acima do LQ, e neste caso, acima também do valor máximo permitido pela legislação, com concentração de aproximadamente 2,2 vezes o limite, $66,9 \pm 2,02 \mu\text{g L}^{-1}$. Estudo de Bezerra (2016) encontrou concentrações de U acima dos valores máximos permitidos na legislação em algumas amostras de água tratada em Governador Valadares e sugere que um dos fatores se deve a Minas Gerais ser um dos principais estados fonte de minérios contendo U. O metal pode ter se tornado mais disponível na água depois da passagem da lama, não sendo removido no tratamento.

As amostras apresentaram concentração de Se abaixo do valor máximo permitido para todas as amostras, as que puderam ser quantificadas apresentaram concentrações de $0,9 \pm 0,4$ a $1,3 \pm 0,5 \mu\text{g L}^{-1}$.

5.2.3 Resultados de Colatina

Diferente das cidades de Minas Gerais não há um monitoramento sistemático da bacia na porção do Espírito Santo e poucos dados a respeito da qualidade das águas são descritos na literatura o que dificulta a compreensão e avaliação do impacto do rompimento da barragem nas águas consumidas pela população do estado. A Tabela 26 mostra as concentrações de metais totais e dissolvidos nas cidades de Colatina.

Tabela 26: Concentrações obtidas para amostras de Colatina e Valores Máximos Permitidos pela Portaria nº2914 do Ministério da Saúde (VMP*) e pela resolução nº357 do CONAMA (VMP**)

Identificação da amostra	Metais totais ($\mu\text{g L}^{-1}$)									
	Lítio	Berílio	Alumínio	Vanádio	Cromo	Manganês	Ferro	Cobalt	Níquel	Cobre
VMP*	-	-	200	-	50	100	300	-	70	2000
COL 001-T	<0,5	<0,5	5,7±1,9	<0,5	<0,5	10,1±0,3	7,9±0,2	<0,5	<0,5	<0,5
COL 002-P	<0,5	<0,5	399,7±11,3	<0,5	<0,5	37,4±0,6	5,2±0,1	<0,5	13,6±0,4	793,3±18,9
COL 005-T	<0,5	<0,5	195,2±5,6	<0,5	0,9±0,2	19,0±3,4	3,7±0,9	<0,5	271,8±2,8	563,6±5,3
COL 006-T	<0,5	<0,5	9,43±4,04	<0,5	<0,5	5,4±1,6	112,7±2,9	<0,5	4,7±1,5	12,5±3,5
Identificação das amostras	Arsênio	Selênio	Cádmio	Prata	Antimônio	Bário	Mercurio	Tálio	Chumbo	Urânio
	VMP*	10	10	5	-	5	700	1	-	10
COL 001-T	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	40,9±0,5	<0,2	<0,5	2,7 ±0,1	<0,5
COL 002-P	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	84,4±0,7	<0,2	<0,5	19,0±0,3	<0,5
COL 005-T	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	74,1±2,9	<0,2	<0,5	15,0±0,1	<0,5
COL 006-T	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	57,3±0,8	<0,2	<0,5	1,6±0,1	<0,5
Identificação das amostras	Metais dissolvidos($\mu\text{g L}^{-1}$)									
	Alumínio	Ferro	Cobre							
VMP**	100	300	9							
COL004-R	579,5±8,4	472,7±12,5	0,69±0,03							
COL008-R	8,4±1,2	17,7±1,8	0,42±0,05							

A Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde não especifica os valores máximos permitidos para Lítio, Berílio, Vanádio, Cobalto e Prata. Para a cidade de Colatina, no Espírito Santo, os resultados de concentração obtidos para esses metais foram abaixo do Limite de Quantificação de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$.

Para Mn as amostras apresentaram concentrações que variam de $5,4 \pm 1,6 \mu\text{g L}^{-1}$ a $37,4 \pm 0,6 \mu\text{g L}^{-1}$ estando dentro dos limites estabelecidos pela Portaria de potabilidade. Segundo os relatórios disponibilizados pela CPRM não houve violações para manganês nas quatro campanhas realizadas de dezembro de 2015 a maio de 2016, no entanto, esses resultados são referentes as amostras sem abertura, ou seja, somente filtradas e acidificadas, referindo-se então ao metal dissolvido. Por outro lado, o relatório disponibilizado pela Fundação SOS Mata Atlântica (2017) apresenta violações nas concentrações de Mn nas três coletas realizadas no rio Doce na cidade de Colatina nos anos de 2015, 2016 e 2017.

Para Cr apenas uma amostra apresentou concentração acima do LQ, $0,9 \pm 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ porém esse valor encontra-se abaixo do valor máximo permitido.

Para Ni, a amostra COL005-T apresentou concentração 3,8 vezes o valor máximo permitido pela Portaria, $271,8 \pm 2,8 \mu\text{g L}^{-1}$ as demais amostras encontram-se dentro dos limites da portaria. Mais uma vez, uma água de torneira evidencia a presença de níquel, como foi discutido nos itens anteriores existe forte sugestão desse metal ser proveniente do material das tubulações ou torneiras.

Para Cu todas amostras apresentaram concentrações abaixo do valor máximo permitido, com uma amostra abaixo do LQ e as demais com concentrações variando de $12,5 \pm 3,5$ a $793,3 \pm 18,9 \mu\text{g L}^{-1}$. Para as amostras de rio, todas apresentaram concentração abaixo do limite de quantificação para cobre dissolvido.

Bário apresentou concentrações que variam de $40,9 \pm 0,5$ a $84,4 \pm 0,7 \mu\text{g L}^{-1}$, no entanto, todas amostras possuem concentração abaixo do valor máximo permitido.

Duas amostras COL002-P e COL005-T apresentaram valores acima do valor máximo permitido para Pb, com concentrações de, aproximadamente, 2 e 1,5 vezes o valor máximo permitido, respectivamente. Não é possível inferir a fonte do metal nesses casos uma vez que são amostras de água de poço e de torneira. Uma hipótese é de que em geral mineralizações contendo Pb na bacia não são raras, portanto o metal pode ser encontrado em águas subterrâneas que normalmente ficam em contato um tempo maior com os minerais das rochas-mãe por onde passam, mas os sedimentos e rejeitos de mineradoras também são fonte

do metal. Em casos pontuais existe a possibilidade de o tratamento da água não estar removendo o metal de forma eficiente. Uma influência da concentração da água de rio nas concentrações encontradas em água de poço também precisa ser considerada, porém não há dados geológicos dos lençóis de água subterrânea das áreas coletadas.

Na primeira coleta (período de seca) a amostra de poço, COL002-P, apresentou violação na concentração de Al de aproximadamente 2 vezes o valor máximo permitido, assim como a amostra do rio COL004-R, com cerca de 5,7 vezes o valor máximo permitido. Na segunda coleta (após as primeiras chuvas) a amostra do rio COL008-R apresentou concentração abaixo do limite assim como as águas tratadas. Ressalta-se que a amostra COL005-T apresentou concentração de Al próxima o valor máximo permitido, considerando-se a desvio, $195,2 \pm 5,6 \mu\text{g L}^{-1}$.

Para o Fe, a amostra COL004-R também apresentou concentração acima do limite do CONAMA, 1,57 vezes o valor preconizado. Entretanto, as amostras de água de consumo apresentaram concentrações abaixo do valor máximo permitido pela Portaria, variando $0,659 \pm 0,047$ a $36,726 \pm 1,028 \mu\text{g L}^{-1}$. O que mostra boa eficiência no tratamento para remoção desse metal.

5.2.4 Resultados de Linhares

Linhares apresentou poucas violações dos valores máximos permitidos pela legislação. Foram detectadas violações para os elementos Al e Mn e os demais metais estão abaixo dos limites máximos estabelecidos para água potável e água de rio, como apresentado na Tabela 27:

Tabela 27: Concentrações obtidas para amostras de águas de Linhares e Valores Máximos Permitidos pela Portaria nº2914 do Ministério da Saúde (VMP*) e pela resolução nº357 do CONAMA (VMP**)

Identificação da amostra	Metais totais ($\mu\text{g L}^{-1}$)									
	Lítio	Berílio	Alumínio	Vanádio	Cromo	Manganês	Ferro	Cobalto	Níquel	Cobre
VMP*	-	-	200	-	50	100	300	-	70	2000
LIN 001-T	0,57±0,02	<0,5	391,1±9,2	<0,5	<0,5	324,5±1,1	26,5±1,7	<0,5	1,73±0,05	24,0±0,7
LIN 002-T	<0,5	<0,5	66,3±2,9	<0,5	<0,5	31,1±1,1	36,7±1,0	<0,5	<0,5	2,3±0,1
LIN 003-T	<0,5	<0,5	13,0±0,8	<0,5	<0,5	1,7±0,1	6,3±0,2	<0,5	<0,5	2,5±0,1
LIN 004-T	0,90±0,05	<0,5	594,0±14,2	<0,5	<0,5	426±13	5,9±0,2	<0,5	1,90±0,09	13,1±0,3
LIN 007-T	<0,5	<0,5	84,7±2,2	<0,5	<0,5	1,1±0,1	0,7±0,1	<0,5	<0,5	<0,5
LIN 008-T	<0,5	<0,5	0,7±0,6	<0,5	<0,5	19,0±2,5	1,0±0,3	<0,5	<0,5	3,0±0,4
Identificação da amostra	Metais dissolvidos ($\mu\text{g L}^{-1}$)									
	Arsênio	Selênio	Cádmio	Prata	Antimônio	Bário	Mercurio	Tálio	Chumbo	Urânio
VMP*	10	10	5	-	5	700	1	-	10	30
LIN 001-T	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	40,6±0,2	0,42±0,01	<0,5	3,79±0,02	<0,5
LIN 002-T	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	73,2±3,6	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
LIN 003-T	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	41,7±0,2	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
LIN 004-T	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	5,72±0,01	0,35±0,01	<0,5	0,67±0,01	<0,5
LIN 007-T	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	24,1±0,3	<0,2	<0,5	0,57±0,01	<0,5
LIN 008-T	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	6,8±0,2	0,66±0,01	<0,5	<0,5	<0,5
Identificação da amostra	Alumínio			Ferro			Cobre			
	VMP*	Alumínio	Ferro	VMP*	Alumínio	Ferro	VMP*	Alumínio	Ferro	
LIN006-R		100	300		128,6±4,3	185,7±6,1		9	<0,5	
LIN010-R		23,8±4,8	29,1±6,8						<0,5	

Em Linhares, as concentrações obtidas demonstraram que V, Be, Tl, Co e Ag apresentaram valores abaixo do LQ $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$. Para Lítio, apenas duas amostras apresentaram concentrações acima do LQ, com concentrações e $0,57 \pm 0,02$ e $0,90 \pm 0,05 \mu\text{g L}^{-1}$.

Os analitos Cr, Se, Cd, Sb, U e As apresentaram concentrações abaixo do limite de quantificação do método, $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$.

Para Ni, todas amostras apresentaram concentrações abaixo do valor máximo permitido, com duas amostras com concentrações de $1,71 \pm 0,05$ e $1,90 \pm 0,09 \mu\text{g L}^{-1}$ as demais apresentaram concentrações abaixo do limite de quantificação.

O Ba apresentou concentrações abaixo do valor máximo permitido para todas as amostras, com concentração máxima de $73,2 \pm 3,6 \mu\text{g L}^{-1}$. Hg e Pb também apresentaram concentrações abaixo dos valores máximos permitidos, variando de concentrações abaixo do limite de quantificação a $0,66 \pm 0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ para mercúrio e de $<0,5$ a $3,79 \pm 0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ para chumbo.

Para Fe, as amostras de água de consumo e de rio apresentaram concentrações abaixo dos valores da legislação, com valor máximo de concentração para a fração dissolvida de $185,7 \pm 6,07 \mu\text{g L}^{-1}$. De maneira similar também não foram detectadas concentrações de Cu acima dos limites da legislação, com valor máximo observado de $24,0 \pm 0,7 \mu\text{g L}^{-1}$.

A amostra LIN001-T (1ª coleta) apresentou concentração de Al de $391,1 \pm 0,02 \mu\text{g L}^{-1}$, valor acima do valor máximo permitido pela Portaria nº2914 do Ministério da Saúde ($300 \mu\text{g L}^{-1}$). Na segunda coleta também foram detectadas concentrações de Al acima dos valores da Portaria nº2914 e da Resolução do nº357 do CONAMA. A amostra de água de consumo, LIN004-T, e a amostra de rio, LIN006-R, apresentaram violações para Al com concentrações de $594,0 \pm 14,2 \mu\text{g L}^{-1}$ e $128,6 \pm 4,3 \mu\text{g L}^{-1}$ para Al total e dissolvido, respectivamente. Na terceira coleta (após as primeiras chuvas de 2017) as amostras de água de consumo e de rio apresentaram concentrações Al abaixo dos limites da legislação.

Manganês também manifestou concentrações acima do valor máximo permitido pela Portaria nº2914 do Ministério da Saúde para as amostras LIN001-T e LIN004-T, com 3,2 e 4,2 vezes o valor máximo permitido pela portaria, respectivamente. Porém, após as primeiras chuvas de 2017 (3ª coleta), houve diminuição nas concentrações de manganês nas amostras de água de consumo. No relatório disponibilizado pela Fundação SOS Mata Atlântica houve violações nas

concentrações de Mn nas duas coletas realizadas (2016 e 2017) nas amostras no Rio Doce, em Linhares o que sugere que o tratamento não foi adequado nesses períodos.

5.3 Análise de PCA e HCA

Para análise estatística de PCA e HCA primeiramente construiu-se uma tabela geral com os resultados de concentrações de metais totais e dissolvidos, sem os desvios, para as coletas de água rio e lagoas e as de consumo (exceto as amostras de água mineral). Utilizando o programa estatístico Minitab 2018, gerou-se os gráficos de Scree plot, Loading e Escores, além dos dendograma de observações e variáveis. Porém, não foram verificados agrupamentos significativos por localidade ou tipo de amostra mesmo após a retirada dos 16 pontos considerados outliers, que estão mostrados na Figura 12. Os gráficos das Figura 12, Figura 13 e Figura 14 são referentes a todas as amostras analisadas.

Figura 12: Gráfico para inspeção de outliers para todas as amostras de água coletadas na bacia do Rio Doce

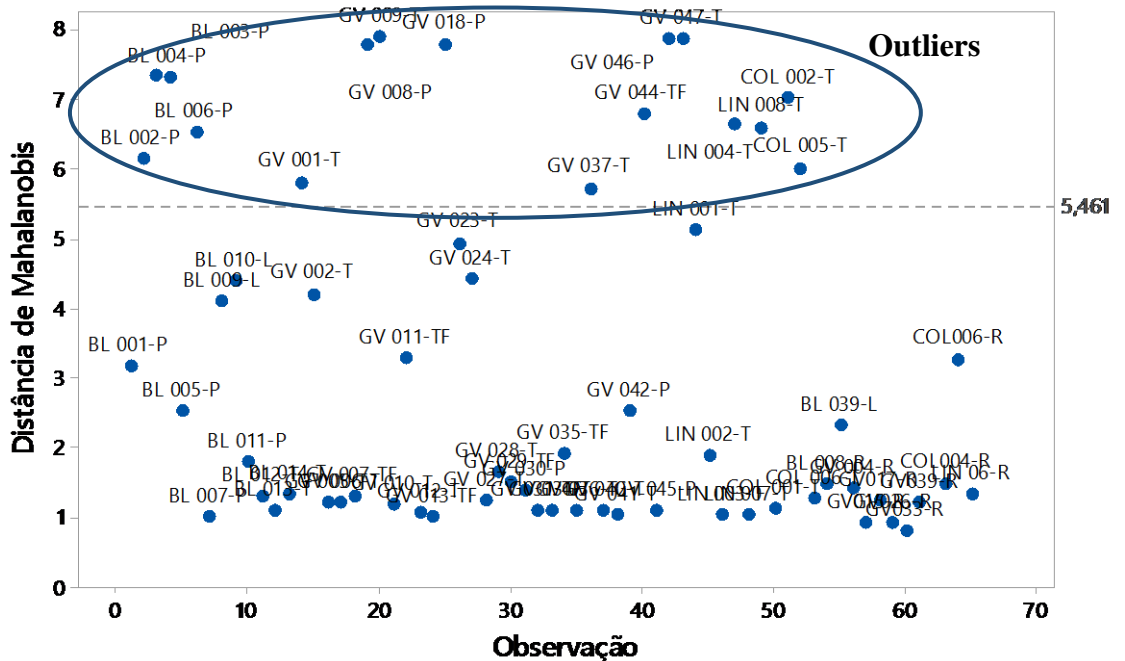


Figura 13: Gráfico de Escores PC1 versus PC2 para todas as amostras

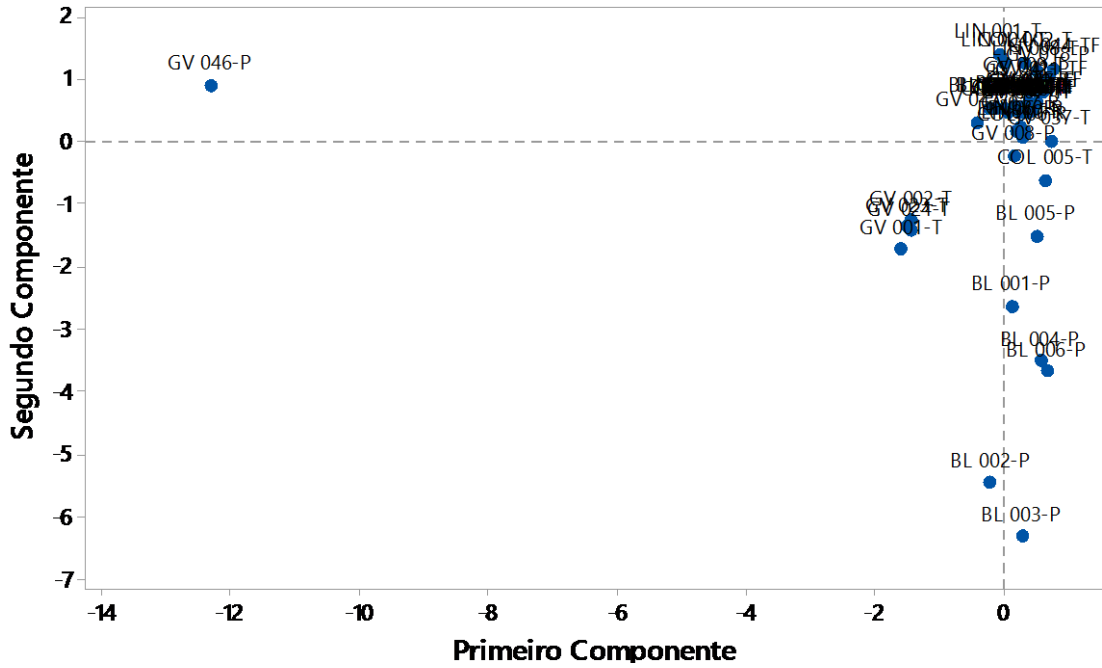
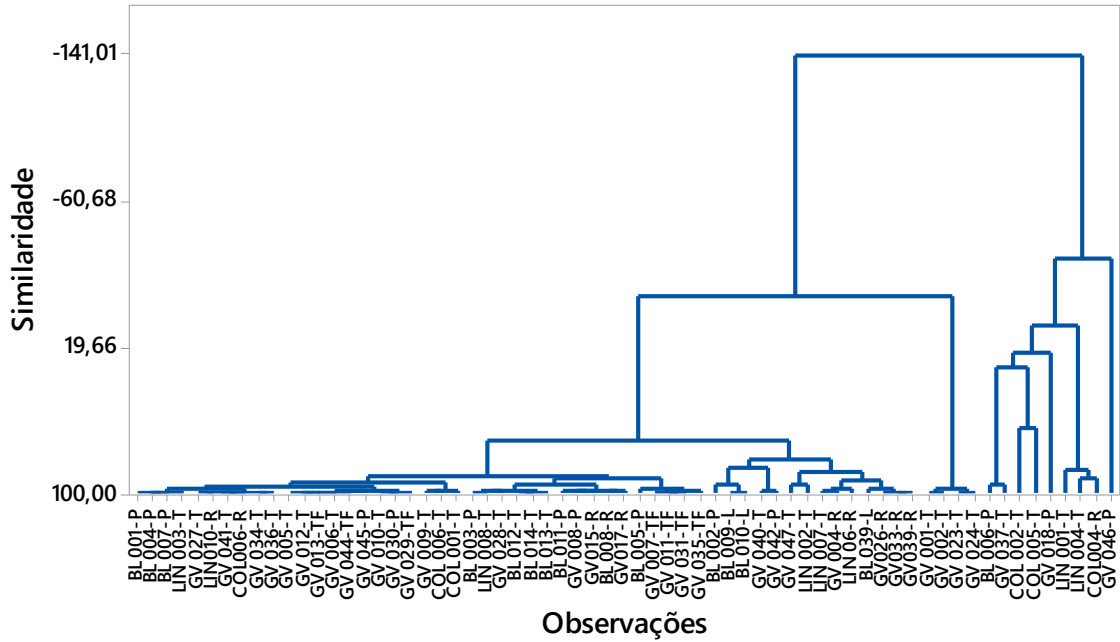


Figura 14: Dendrograma de observações para todas as amostras (Ligação de Ward, Distância Euclidiana)



Após a retirada dos outliers destacados na Figura 12, foram gerados, novamente, os gráficos para análise de PCA e HCA mostrados nas Figura 17 e 18. Novamente não foi possível visualizar o agrupamento das amostras por localidade ou tipo de amostra. No gráfico da Figura 15 observa-se a presença de 8 pontos ainda considerados outliers. No entanto, 22,8% dos dados já haviam sido excluídos, optou-se, então, por analisar a estatística por região de coleta. A literatura recomenda a exclusão de no máximo 22,2 % dos dados originais. (Souza, 2007).

Figura 15: Gráfico para inspeção de outliers depois da retirada de 16 pontos.

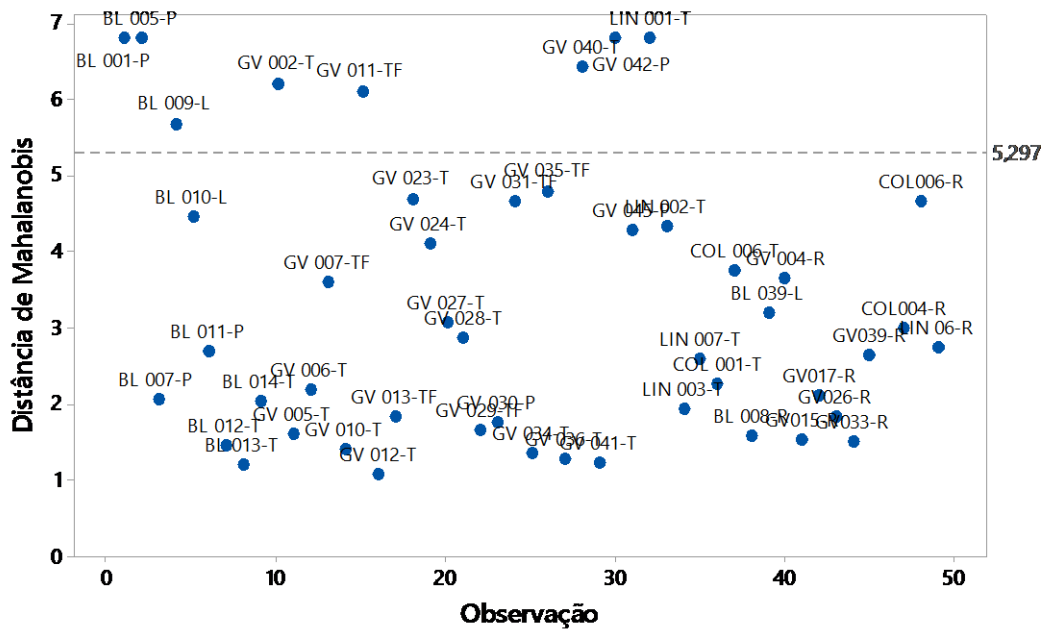


Figura 16: Gráfico de Escores PC1 versus PC2 após a retirada de 16 pontos

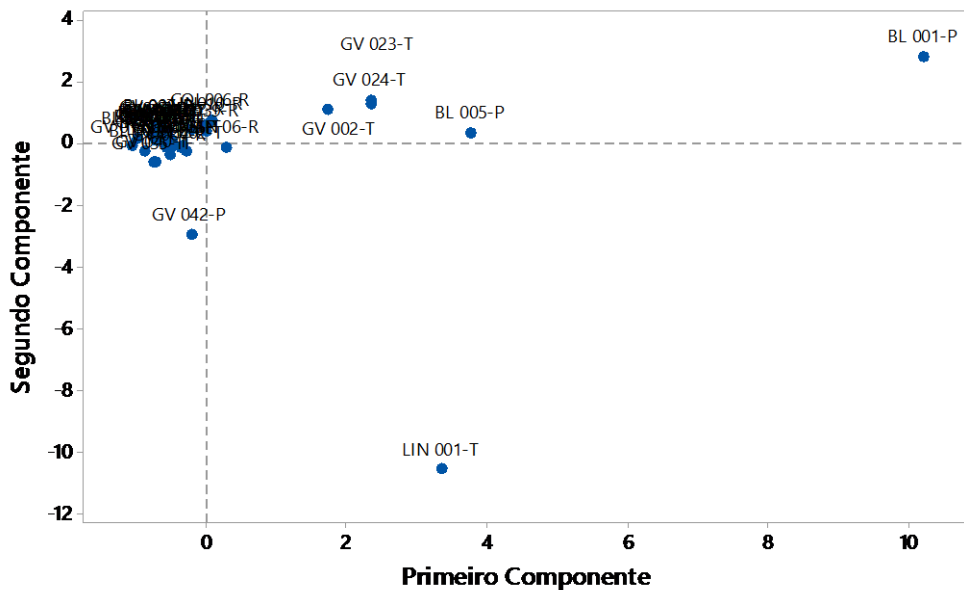


Figura 17: Dendograma de observações após a retirada de 16 pontos.
(Ligação de Ward, Distância Euclidiana)

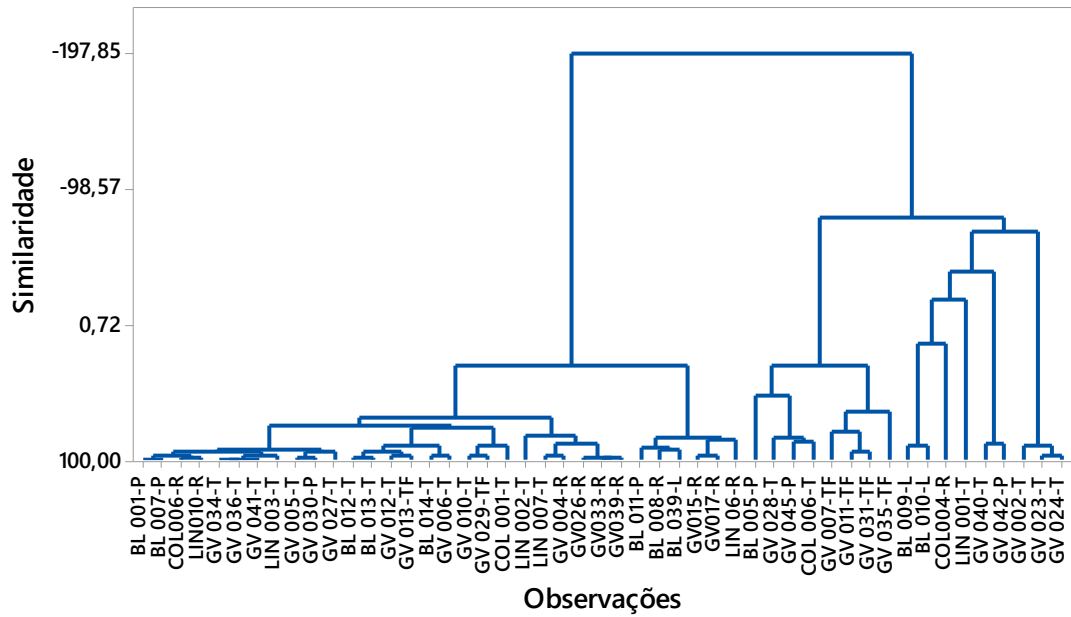
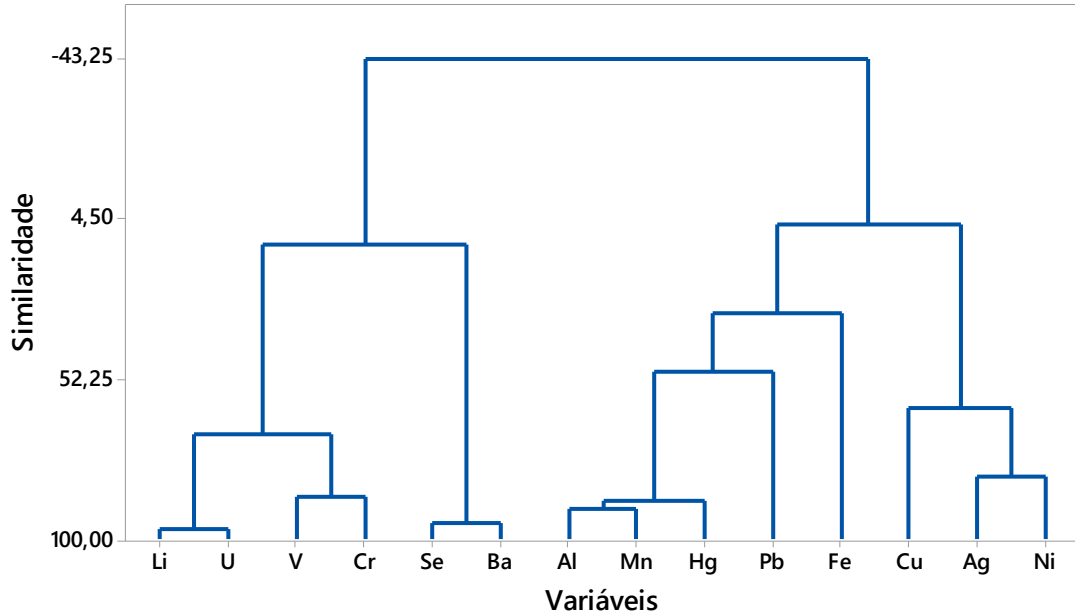


Figura 18- Dendograma de Variáveis após retirada de 16 pontos
(Ligação de Ward, Distância do Coeficiente de Correlação)



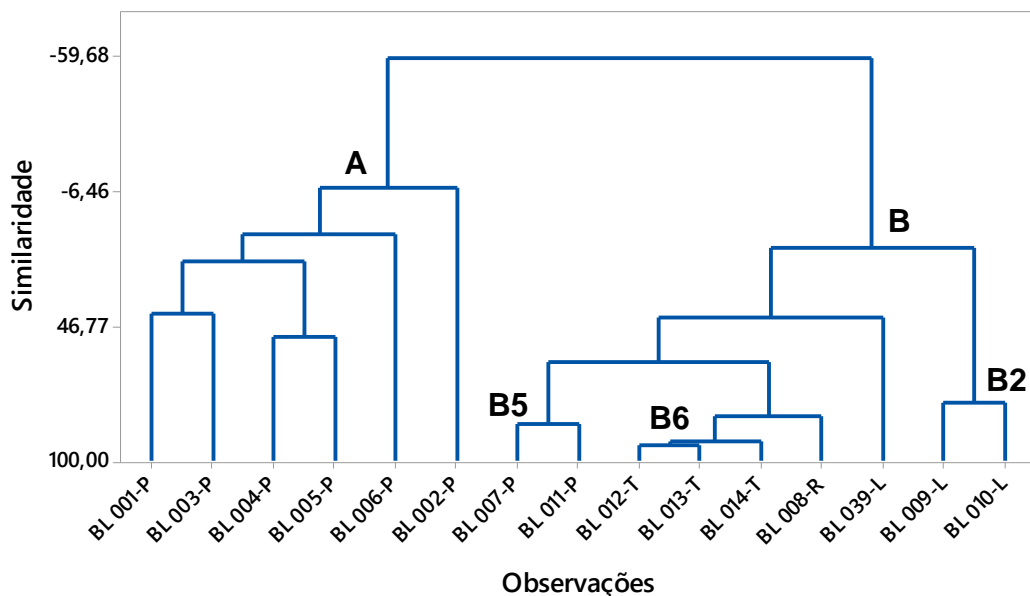
5.3.1 Barra Longa

No dendograma de amostras pode-se visualizar a semelhança entre as amostras observando-se seus agrupamentos. Na Figura 19 tem-se dendograma das amostras coletadas em Gesteira/Barra Longa onde é possível identificar a presença de dois grandes grupos, A e B.

As amostras de água coletadas no distrito de Gesteira, provenientes de poços artesianos, foram agrupadas e separadas (grupo A) das demais devido as concentrações de Cr (0,598 a 3,224 $\mu\text{g L}^{-1}$) não verificada nas demais amostras. As amostras BL007-P e BL011-P (grupo B5) foram coletadas em casas na estrada entre Gesteira e o centro de Barra Longa e apesar de também serem de poços artesianos se uniram ao grupo B, devido à ausência de Cr.

Observa-se que as amostras de água tratada coletadas no centro de Barra Longa BL012-T, BL013-T e BL014-T foram agrupadas (grupo B6) e apresentam grande similaridade entre si e estando bastante próximas da amostra do rio BL008-R. Tais amostras apresentam as menores concentrações de Fe que as demais amostras (não tratadas) do grupo B. Sugerindo que o tratamento da água prestada tem sido eficiente na remoção desse metal. As amostras BL009-L e BL010-L provenientes de nascentes se uniram em um grupo (B2) devido as maiores concentrações de Fe.

Figura 19: Dendograma de observações para os resultados de Barra Longa. (Ligação de Ward, Distância Euclidiana)



No dendograma das variáveis (analitos), mostrado na Figura 20, é possível ver a correlação de duas ou mais variáveis. De forma a complementar o estudo foi feito também o teste de coeficiente de correlação linear de Pearson, que relaciona as variáveis duas a duas e obteve-se como resposta a Tabela 28.

Figura 20: Dendograma de Variáveis para os resultados de Barra Longa (Ligação de Ward, Distância do Coeficiente de Correlação)

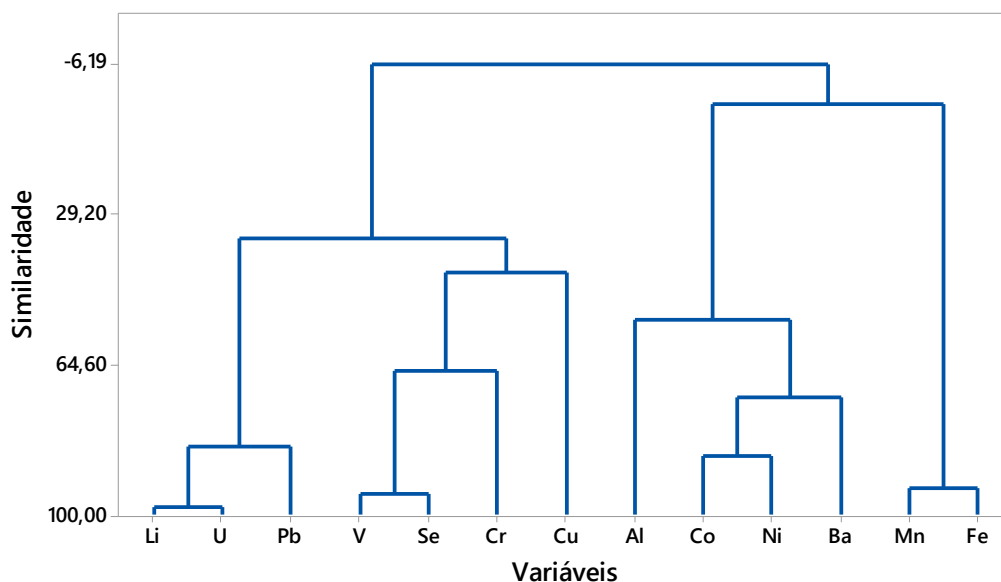


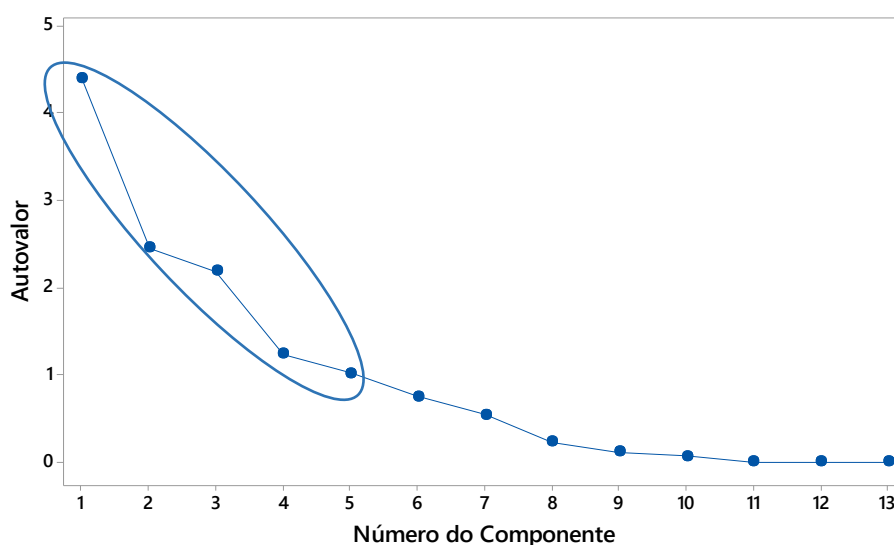
Tabela 28: Matriz de Correlação de Pearson para as concentrações obtidas em Barra Longa

	Li	Al	V	Cr	Co	Cu	Se	Mn	Fe	Ni	Ba	Pb	U
Li	1,000												
Al	0,002	1,000											
V	0,535	-0,171	1,000										
Cr	0,339	-0,269	0,544	1,000									
Co	0,413	0,349	0,210	0,166	1,000								
Cu	-0,071	-0,198	0,120	0,313	0,117	1,000							
Se	0,793	-0,126	0,896	0,379	0,180	-0,123	1,000						
Mn	0,272	0,009	-0,042	-0,094	0,300	-0,159	0,071	1,000					
Fe	0,069	0,096	-0,213	-0,280	0,052	-0,280	-0,082	0,867	1,000				
Ni	-0,127	0,229	0,044	0,013	0,720	0,125	-0,133	-0,079	-0,208	1,000			
Ba	0,460	0,166	-0,026	0,373	0,632	0,134	0,052	0,067	-0,080	0,394	1,000		
Pb	0,716	0,213	0,265	0,253	0,626	0,178	0,386	0,496	0,272	-0,080	0,471	1,000	
U	0,959	0,064	0,294	0,273	0,468	-0,036	0,587	0,332	0,132	-0,107	0,587	0,777	1,000

No caso de Barra Longa observa-se correlações fortes entre Li e U (0,959); Se e V (0,896); Co e Ni (0,720), Mn e Fe (0,867) confirmadas pelo coeficiente de correlação de Pearson, mostrado na Tabela 28. A correlação de Fe e Mn era esperada devido conhecida atividade de mineração das jazidas de ferro-manganês em Minas Gerais e, portanto, a composição do solo na região. Além de encontrar concentrações de Ferro e Manganês solúvel acima do limite estabelecido pelo CONAMA na maioria das amostras, Costa (2001), em sua dissertação, também verificou correlação positiva entre os dois metais em amostras de água coletadas no rio Gualaxo, de sua cabeceira até sua foz no rio do Carmo, na cidade de Barra Longa.

A PCA reduz os dados originais através das combinações lineares das variáveis originais e possibilita a visualização de qual variável tem maior importância estatística nas componentes. Para que as informações estatísticas sejam importantes é necessário que o autovalor da PC seja maior que 1. De acordo com a Figura 21 e a Tabela 29 tem-se que a variância acumulada até a quinta componente é de 87% mostrando grande dispersão da informação estatística, onde PC1=33,8%, PC2=18,9%, PC3=16,9%, PC4=9,5% e PC5=7,8%.

Figura 21: Gráfico Scree Plot (Perfil de autovalores) para os resultados de Barra Longa



A Tabela 29 mostra o peso de cada metal (variável) nas cinco componentes principais. É possível verificar que praticamente todas as variáveis são importantes para o cálculo das PCs. Os principais pesos da PC1 foram Li, Pb e U. Na PC2 foram Mn e Fe. Nessas duas PCs estão acumuladas mais da metade das variâncias, 52,7%.

Tabela 29: Peso das variáveis originais na construção das cinco primeiras PC das amostras coletadas na região de Barra Longa.

Variável	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
Li	0,440	-0,034	0,158	-0,113	0,192
Al	0,039	0,279	-0,258	-0,466	0,184
V	0,275	-0,371	0,155	-0,188	-0,434
Cr	0,228	-0,359	-0,040	0,302	-0,064
Co	0,317	0,164	-0,417	-0,065	-0,258
Cu	0,035	-0,229	-0,226	0,613	-0,050
Se	0,339	-0,253	0,278	-0,309	-0,180
Mn	0,177	0,458	0,213	0,251	-0,357
Fe	0,052	0,509	0,273	0,168	-0,271
Ni	0,049	0,022	-0,560	-0,160	-0,452
Ba	0,287	0,064	-0,375	0,142	0,316
Pb	0,399	0,180	0,005	0,177	0,129
U	0,427	0,074	0,080	-0,005	0,337
Autovalor	4,397	2,460	2,192	1,239	1,017
Variância	33,8	18,9	16,9	9,5	7,8
Variância Acumulada	33,8	52,7	69,6	79,1	87,0

No gráfico de escores (Figura 22) de PC1 versus PC2 é possível visualizar a similaridade entre as amostras e no gráfico de loading (Figura 23) as variáveis responsáveis pela separação das mesmas. Neste caso, observa-se um grupo de amostras mais próximas, e, portanto, mais similares, assinaladas como grupo B também obtido no gráfico de HCA citado anteriormente. A amostra BL002-P encontra-se mais afastada das demais porque foi a única amostra que apresentou leitura para o analito chumbo.

Figura 22: Gráficos de Escores, PC1 versus PC2, para as amostras de Barra Longa

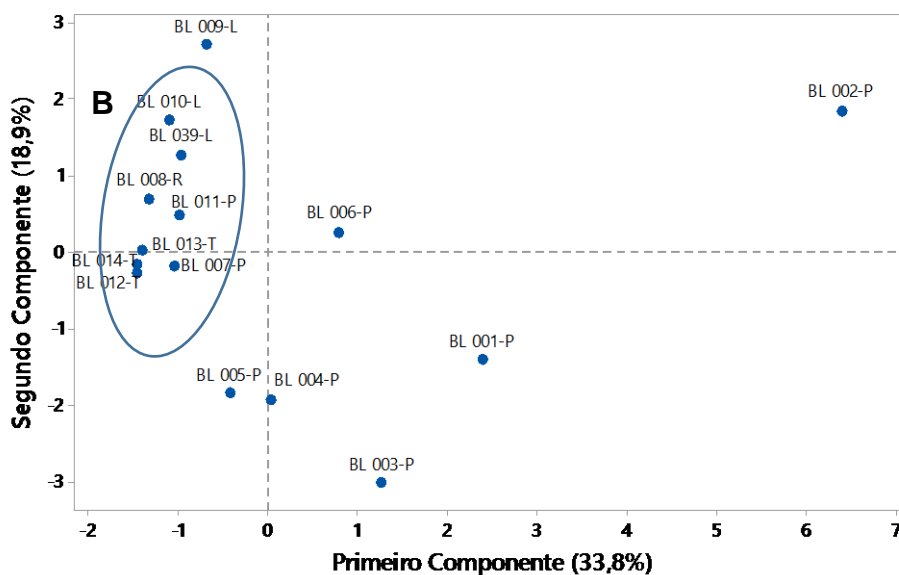
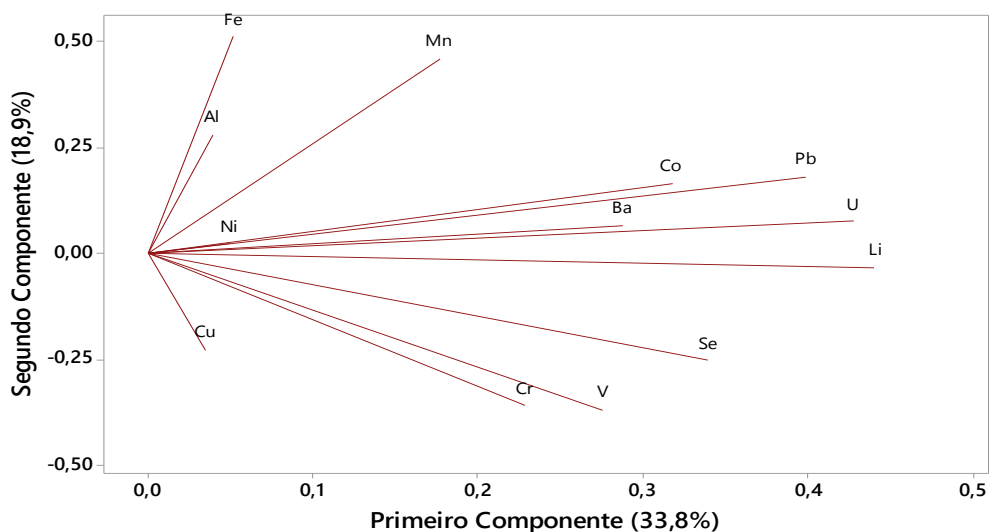


Figura 23: Gráficos de Loading e de Loading, PC1 versus PC2, para as amostras de Barra Longa



Os metais Pb e U apresentaram uma forte e positiva correlação na matriz de Pearson (0,777) e também se encontram no mesmo agrupamento no dendograma de variáveis (Figura 20), porém, apenas uma amostra de Barra Longa, BL002-P, apresentou concentrações acima dos LQ para estes dois elementos. A fim de se verificar se esta amostra está influenciando nos resultados das demais, optou-se por retirar a amostra BL002-P e gerar novamente os gráficos de PCA e HCA para as amostras de Barra Longa.

Observa-se agora a formação de três grupos principais nas Figura 24 e 25: o Grupo C separado principalmente devido as concentrações de Fe e Mn; o Grupo D composto por duas amostras separadas das demais devido às concentrações de Pb, Ba e Cu e o Grupo E, também com duas amostras, separadas devido às concentrações de Se, Li, U, V e Se. A amostra BL006-P ficou isolada devido as concentrações mais altas de Ni e Co em relação as demais amostras.

Figura 24: Gráficos de Escores, PC1 versus PC2, para as amostras de Barra Longa após a retirada da amostra BL0002-P

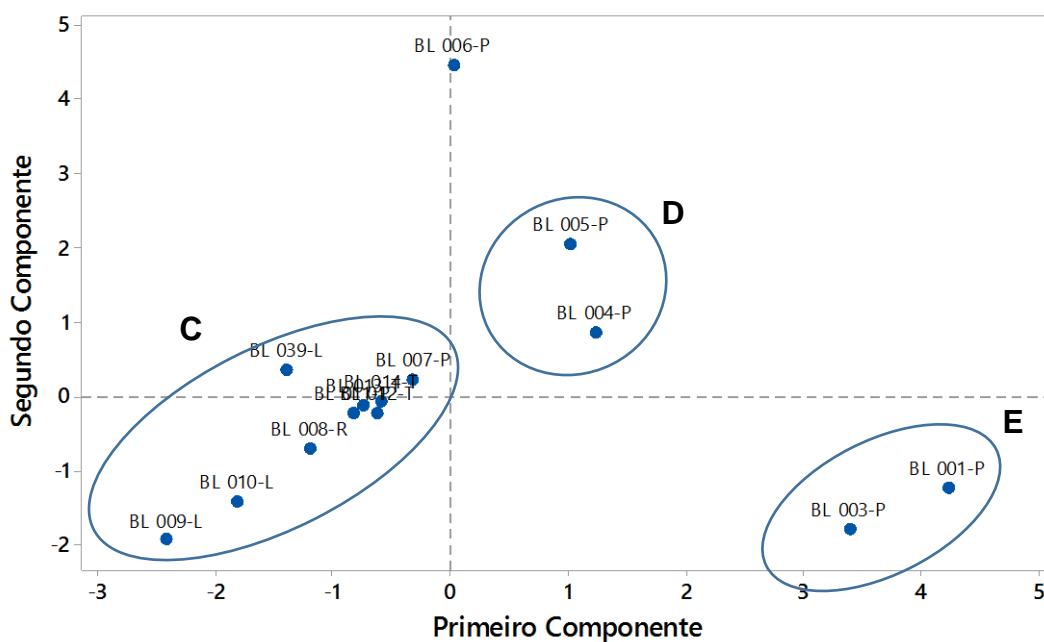
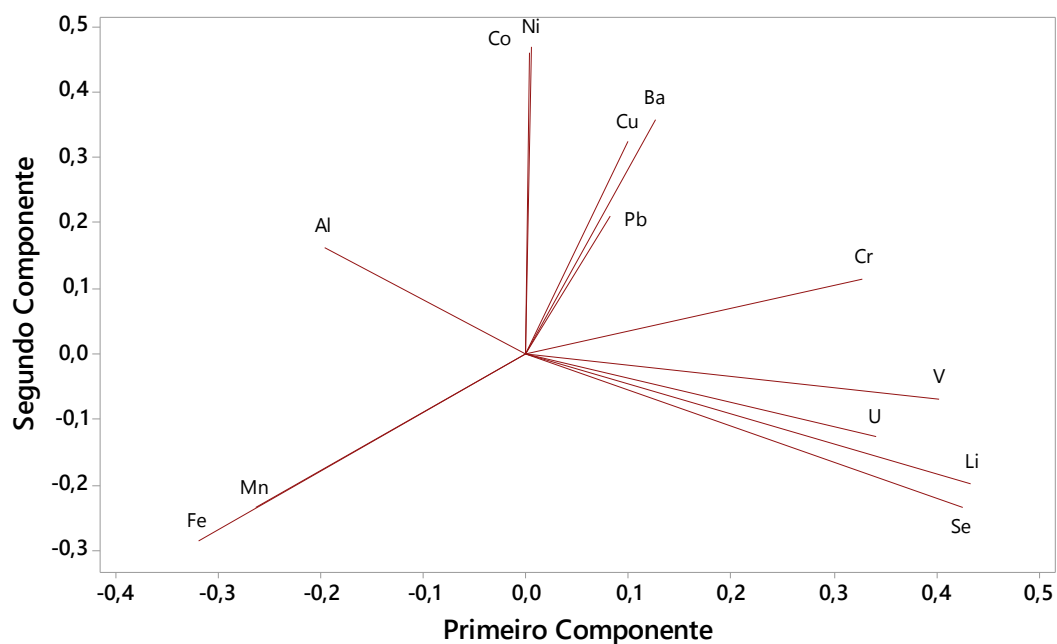
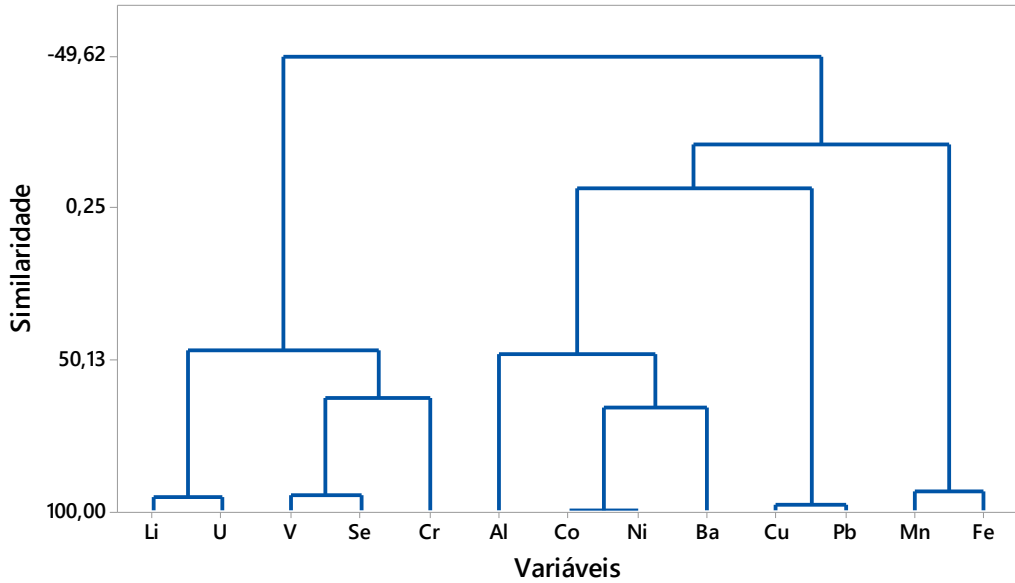


Figura 25: Gráficos de Loading, PC1 versus PC2, para as amostras de Barra Longa após a retirada da amostra BL0002-P



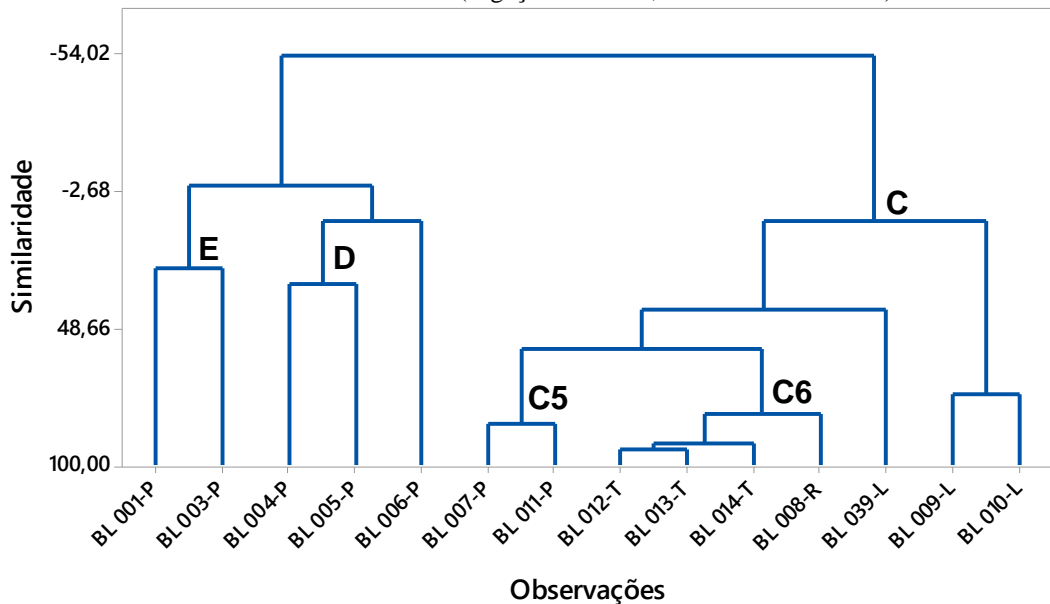
No dendograma de variáveis (Figura 26) observa-se altas similaridades entre Li e U, V e Se, Co e Ni, Fe e Mn, que já tinham sido demonstradas anteriormente e há também o aparecimento de uma nova e forte correlação entre Cu e Pb.

Figura 26: Dendograma de Variáveis para os resultados de Barra Longa após a retirada da amostra BL002-P (Ligação de Ward, Distância do Coeficiente de Correlação)



No novo dendrograma de observações (Figura 27) para as amostras de Barra Longa observa-se que as amostras estão separadas por tipo sendo que o primeiro Grupo (D, E e Amostra BL006-P) formado somente pelas amostras coletas no distrito de Gesteira (poços artesianos), as amostras BL007-P e BL011-P (Subgrupo C5) também de poços artesianos coletas na estrada ficaram separadas das demais, as amostras de água de torneira e do rio se uniram no grupo C, as amostras de água tratada e a de rio encontram-se no mesmo grupo (Subgrupo C6), apresentando uma similaridade maior.

Figura 27: Dendrograma de Observações para os resultados de Barra Longa após a retirada da amostra BL002-P (Ligação de Ward, Distância Euclidiana)



5.3.2 Governador Valadares

Para o tratamento estatístico das amostras de Governador Valadares optou-se por não incluir as amostras de água mineral uma vez que as mesmas não são provenientes de fontes da região. A seguir estão os resultados do tratamento estatístico das amostras de água tratadas e de poços artesianos das duas coletas realizadas em Governador Valadares, totalizando 35 amostras.

Utilizando o gráfico Scree Plot (Figura 28) e a tabela de autovalores (Tabela 30) das componentes pode-se visualizar uma grande dispersão da informação estatística, tem-se 76,3% de variância acumulada nas 6 primeiras componentes, com PC1= 20,5%, PC2=16,2%, PC3=12%, PC4=11,8%, PC5=8,2% e PC6=7,6%. Observa-se que as variáveis de maior peso na PC1 são Mn, Fe e Ba.

Figura 28: Gráfico Scree Plot (Perfil de autovalores) para as amostras de Governador Valadares

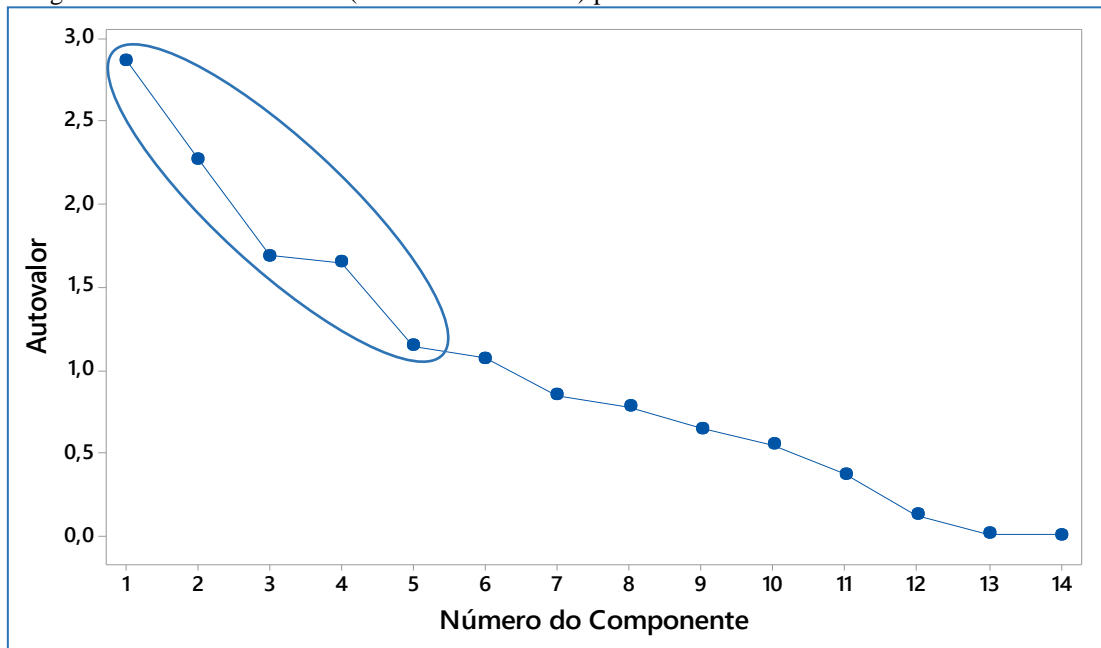


Tabela 30: Peso das variáveis originais na construção das seis primeiras PC das amostras coletadas em Governador Valadares

Variável	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6
Li	0,013	-0,451	-0,116	0,013	0,003	-0,073
Al	0,122	0,098	0,497	-0,144	0,068	-0,393
V	-0,130	0,097	0,153	0,545	-0,106	-0,075
Cu	0,130	0,092	-0,648	0,016	0,046	-0,076
Se	-0,177	0,098	-0,119	0,617	-0,140	0,074
Ag	0,107	0,089	-0,215	-0,203	-0,569	0,054
Sb	0,053	0,055	-0,449	-0,021	0,505	-0,247
Hg	-0,004	-0,604	0,006	0,038	-0,049	-0,009
Mn	-0,542	0,020	-0,032	-0,302	0,021	-0,029
Fe	-0,538	0,013	-0,024	-0,314	0,024	-0,034
Ni	0,075	0,067	-0,145	-0,165	-0,581	-0,058
Ba	-0,561	0,001	-0,088	0,173	-0,072	-0,007
Pb	0,041	-0,006	0,054	-0,090	0,175	0,867
U	-0,017	-0,616	-0,022	0,053	-0,076	-0,042
Autovalor	2,866	2,268	1,686	1,648	1,145	1,070
Proporção	20,5	16,2	12,0	11,8	8,2	7,6
Acumulado	20,5	36,7	48,7	60,5	68,7	76,3

No gráfico de escores, mostrado na Figura 29, pode-se ver que a amostra GV046-P se distancia das demais amostras devido as altas concentrações de Mn e Fe (3046 e $6833 \mu\text{g L}^{-1}$), como já mencionado anteriormente. Esta amostra apresentou maiores teores desses elementos dentre todas as amostras analisadas nesse estudo. A amostra GV047-T se separou das demais devido à alta concentração de U ($66,9 \mu\text{g L}^{-1}$) não observada nas outras amostras. Observa-se a formação de um grupo B, contendo as amostras GV001-T, GV002-T, GV023-T e GV024-T, que correspondem a primeira e segunda coleta de duas torneiras de um mesmo ponto de coleta, indicando que as concentrações de Ba presentes em concentrações mais altas nessas amostras permaneceram constantes entre as coletas. Ou seja, embora a estação de tratamento tenha recebido amostras diferentes no período de seca e de chuva, não houve diferença significativa nas concentrações nos diferentes períodos.

Há também o agrupamento da amostra GV008-P e GV042-P (grupo C) e apesar de ambas serem provenientes de poços artesianos elas apresentam valores de concentrações de Hg e Li diferentes das demais amostras de poço. As demais amostras de água tratada, água de rio e poços

artesianos apresentaram grande similaridade e estão aglomeradas em um único grupo a direita do eixo vertical (Grupo A), separadas das demais devido, principalmente, às concentrações de Al, Cu e Ag, como mostrado nas Figura 29 e 30:

Figura 29: Gráfico de Escores PC1 versus PC2 para os resultados de Governador Valadares

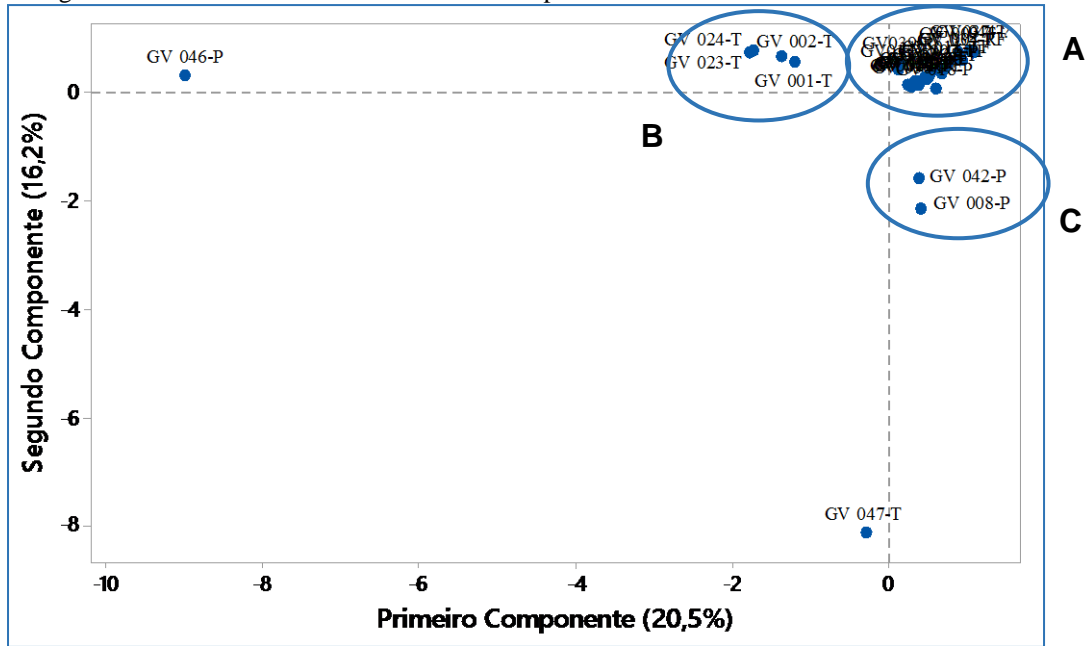
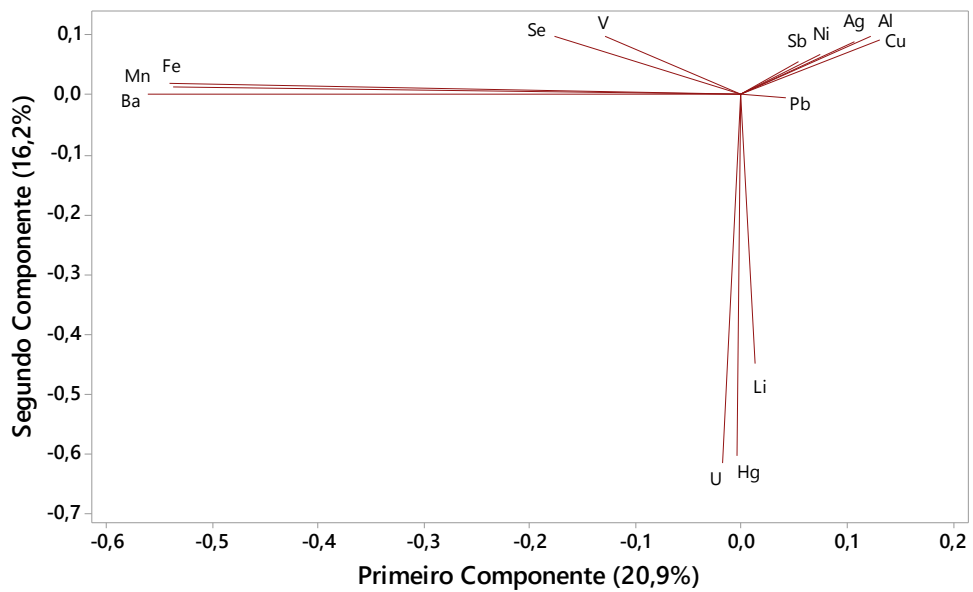
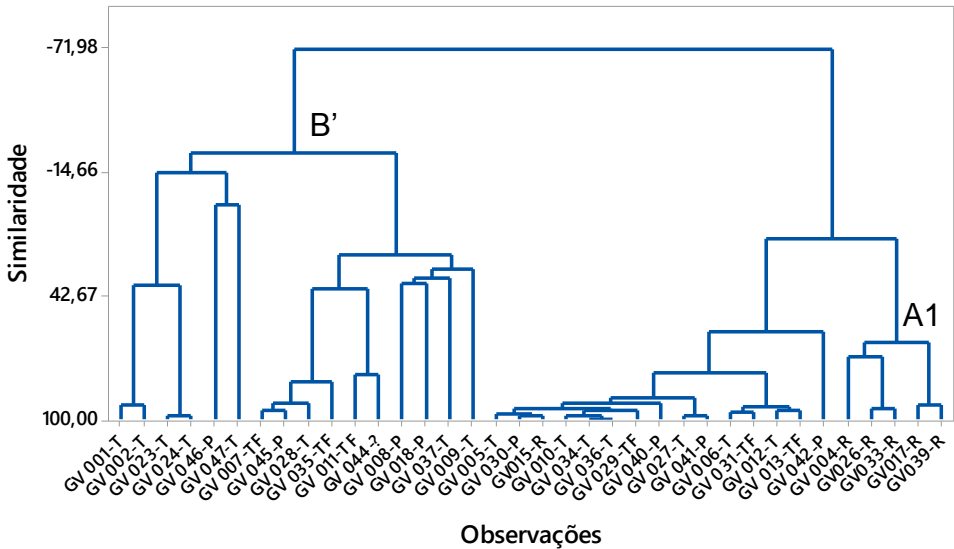


Figura 30: Gráfico de Loading PC1 versus PC2 para os resultados de Governador Valadares



No dendograma de observações (Figura 31) é possível observar a presença de dois grandes grupos A e B', sendo que no grupo A encontram-se as amostras com maior similaridade mostradas no gráfico de escores (Figura 29) e as demais amostras, reunidas no grupo B'. Observa-se também a presença de um subgrupo (A1), formado apenas por amostras provenientes do rio, demonstrando a grande similaridade entre elas. No entanto, a amostra GV015-R possui menor concentração de Al que as demais amostras de água de rio ficando então distante desse grupo.

Figura 31: Dendograma de observações para os resultados de Governador Valadares. (Ligação de Ward, Distância Euclidiana)

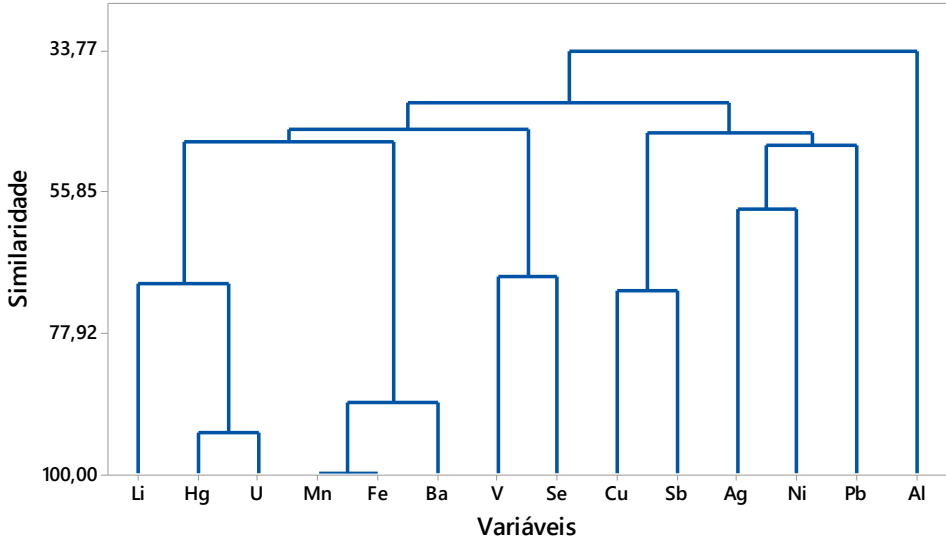


No dendograma de variáveis (Figura 32) e na matriz de correlação de Pearson (Tabela 31) pode-se observar novamente a forte correlação de Fe e Mn (0,999), também observada nas amostras de Barra Longa. Em Governador Valadares também apresentaram correlações positivas e significativas entre Cr e V (0,954) e Hg e U (0,869).

Tabela 31: Matriz de correlação de Pearson para as amostras coletadas em Governador Valadares

	Li	Al	V	Cr	Co	Cu	Se	Ag	Sb	Hg	Mn	Fe	Ni	Ba	Pb	U
Li	1,000															
Al	-0,190	1,000														
V	0,530	-0,087	1,000													
Cr	0,580	-0,095	0,954	1,000												
Co	0,070	0,046	-0,039	-0,025	1,000											
Cu	-0,110	-0,257	-0,157	-0,125	-0,125	1,000										
Se	0,303	-0,241	0,369	0,285	-0,063	0,005	1,000									
Ag	-0,104	-0,038	-0,074	-0,048	-0,048	0,236	-0,120	1,000								
Sb	-0,055	-0,095	-0,039	-0,025	-0,025	0,424	-0,063	-0,048	1,000							
Hg	0,220	-0,081	-0,054	-0,035	-0,035	-0,094	-0,088	-0,066	-0,035	1,000						
Mn	-0,047	-0,100	-0,038	-0,028	-0,020	-0,124	-0,052	-0,052	-0,026	-0,036	1,000					
Fe	-0,044	-0,090	-0,040	-0,028	-0,028	-0,131	-0,070	-0,052	-0,028	-0,029	0,999	1,000				
Ni	-0,070	-0,003	-0,051	-0,032	-0,028	0,141	-0,082	0,175	-0,026	-0,045	-0,034	-0,034	1,000			
Ba	-0,065	-0,222	0,077	-0,024	-0,011	-0,081	0,429	-0,120	-0,024	0,043	0,785	0,772	-0,078	1,000		
Pb	-0,072	-0,083	-0,052	-0,033	-0,026	-0,046	-0,084	-0,014	-0,033	0,015	-0,029	-0,029	-0,025	-0,076	1,000	
U	0,281	-0,097	-0,040	-0,025	-0,025	-0,081	-0,064	-0,048	-0,025	0,869	-0,026	-0,018	-0,033	0,078	-0,016	1,000

Figura 32: Dendograma de Variáveis para os resultados de Governador Valadares (Ligação de Ward, Distância do Coeficiente de Correlação)



A fim de se avaliar melhor o grupo de amostras aglomerado (grupo A) no gráfico de escores retirou-se os valores anômalos, ou seja, os valores que se mostraram pouco semelhantes do grupo, utilizando-se o gráfico de inspeção, semelhante ao da Figura 12. Neste caso foram retiradas 8 amostras (GV008-P, GV009-TF, GV018-T, GV037-TF, GV040-T, GV042-P, GV046-

P, GV047-T), exatamente 22,2% dos dados, valor recomendado na literatura para retirada de outliers (SOUZA, 2007).

No novo gráfico de escores (Figura 32) pode-se ver a formação do grupo C composto pelas amostras GV001-T, GV002-T, GV023-T e GV024-T já citadas anteriormente, separadas principalmente pelas concentrações de bário, selênio e vanádio. Há também o grupo D composto pelas seis amostras do rio Doce analisadas em Governador Valadares, separadas das demais devido as concentrações de ferro e alumínio e as demais amostras de água de torneira filtradas ou não juntamente com as amostras de poço que não apresentaram violações (grupo E e amostra GV035-TF). No gráfico de Loading, mostrado na Figura 34, é possível visualizar os elementos responsáveis por essas separações.

Figura 33: Gráfico de Escores após retirada de outliers para as amostras de Governador Valadares

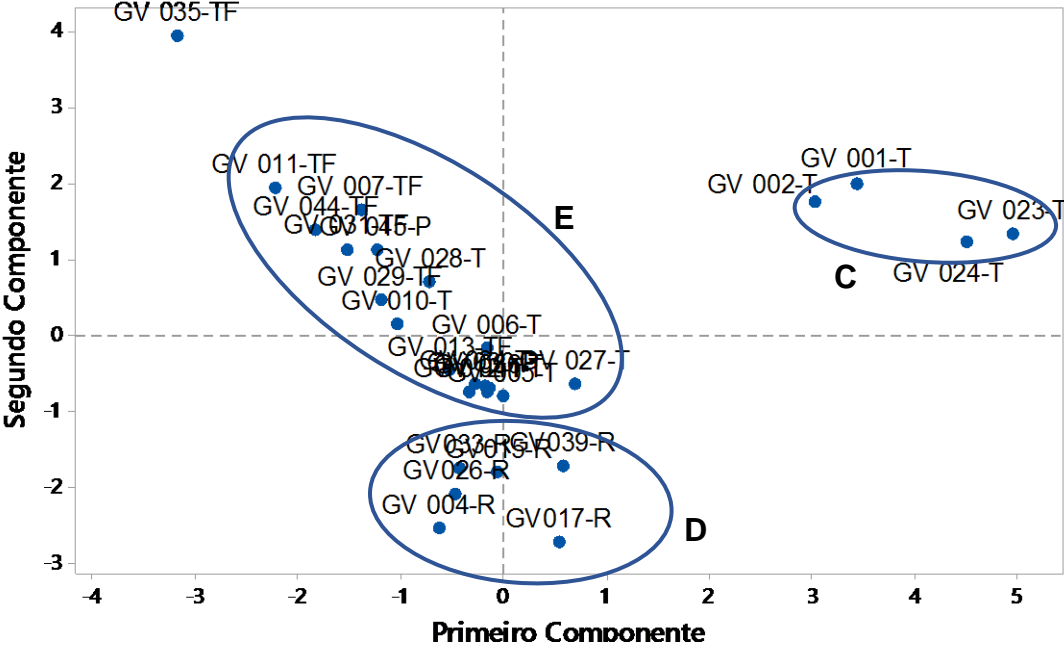
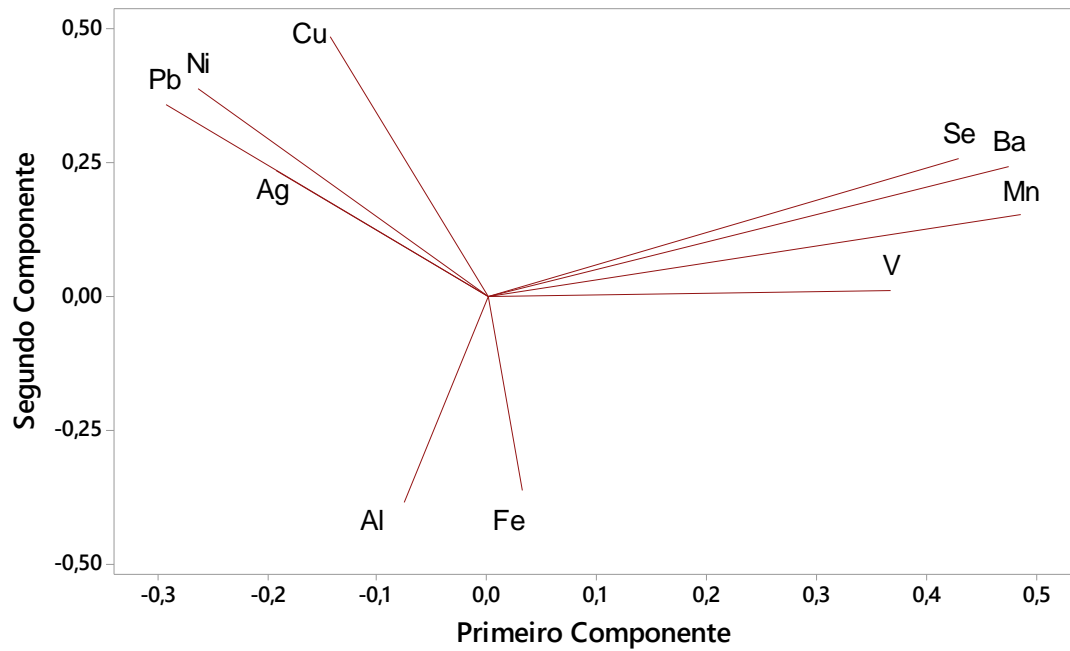


Figura 34: Gráfico de Loading após a retirada de outliers para as amostras de Governador Valadares



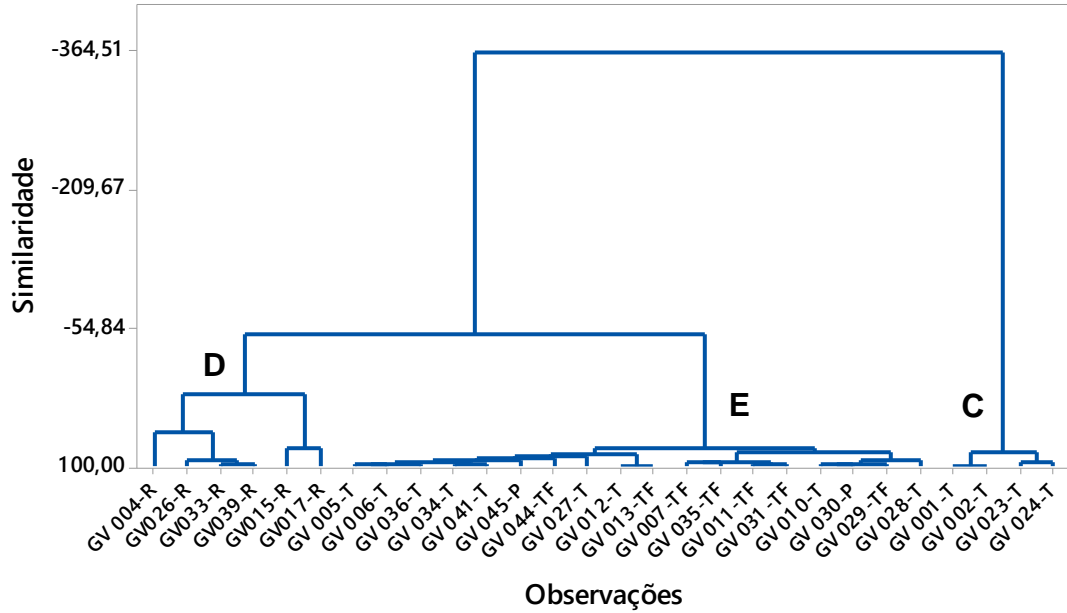
Após a retirada dos outliers as variáveis que mais contribuíram para a construção da primeira componente foram V, Se, Mn e Ba, como mostrado na Tabela 32:

Tabela 32: Peso das variáveis originais na construção das cinco primeiras PC das amostras coletadas em Governador Valadares após retirada de outliers

Variável	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
Al	-0,076	-0,386	-0,093	-0,223	0,861
V	0,367	0,011	-0,576	0,075	0,108
Cu	-0,143	0,487	0,049	0,271	0,160
Se	0,429	0,257	0,111	-0,077	0,104
Ag	-0,194	0,235	-0,378	-0,771	-0,162
Mn	0,485	0,152	-0,037	-0,032	0,031
Fe	0,031	-0,363	-0,600	0,335	-0,259
Ni	-0,264	0,388	-0,245	0,386	0,316
Ba	0,475	0,244	-0,041	-0,071	0,125
Pb	-0,293	0,358	-0,279	-0,065	0,035
Autovalor	3,523	2,548	1,008	0,836	0,722
Proporção	0,352	0,255	0,101	0,084	0,072
Acumulado	0,352	0,607	0,708	0,792	0,864

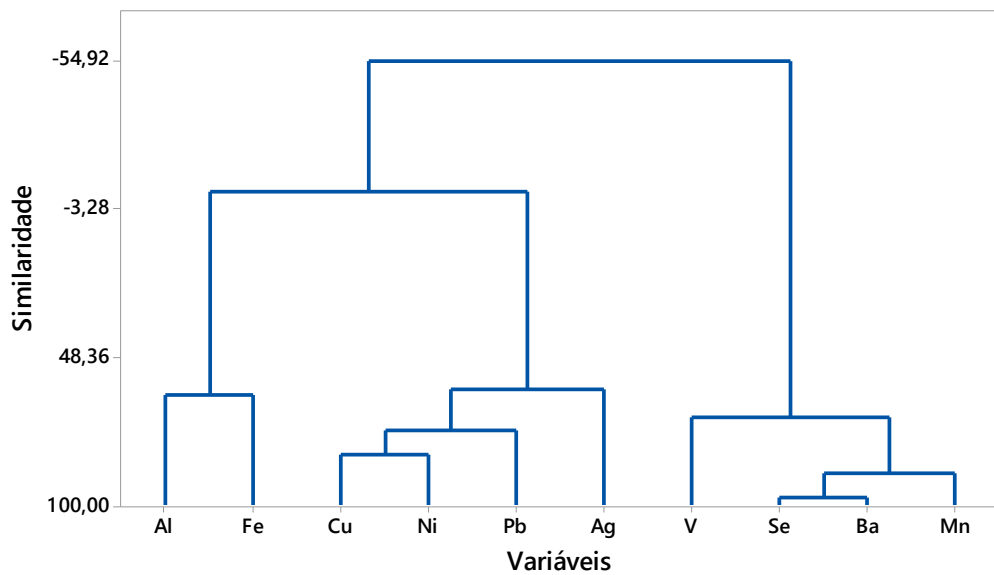
Para os dendrograma de observações (Figura 35) tem-se os mesmos agrupamentos vistos no gráfico de escores (Grupos C, D e E) e a grande similaridade das demais amostras, presentes no grupo E, que estão bastante próximas do eixo x, ou seja próximo a 100% de similaridade.

Figura 35: Dendrograma de observações para os resultados de Governador Valadares após retirada de outliers. (Ligação de Ward, Distância Euclidiana)



No dendrograma de variáveis, mostrado na Figura 36, observa-se uma forte correlação somente para Se e Ba, após a retirada dos outliers.

Figura 36: Dendrograma de Variáveis para os resultados de Governador Valadares após retirada de outliers. (Ligação de Ward, Distância do Coeficiente de Correlação)



5.3.3 Colatina e Linhares

Observando-se o gráfico Scree Plot (Figura 37) e a Tabela 33 de autovalores das componentes pode-se visualizar uma menor dispersão da informação estatística, com 78,6% de variância acumulada nas três primeiras componentes, com PC1= 36,1%, PC2=30,9%, PC3=11,7%. Observa-se que as variáveis de maior peso na PC1 são Cu e Pb e na PC2 é o Li, Al e Mn.

Figura 37: Gráfico Scree Plot (Perfil de autovalores) para os resultados do Espírito Santo

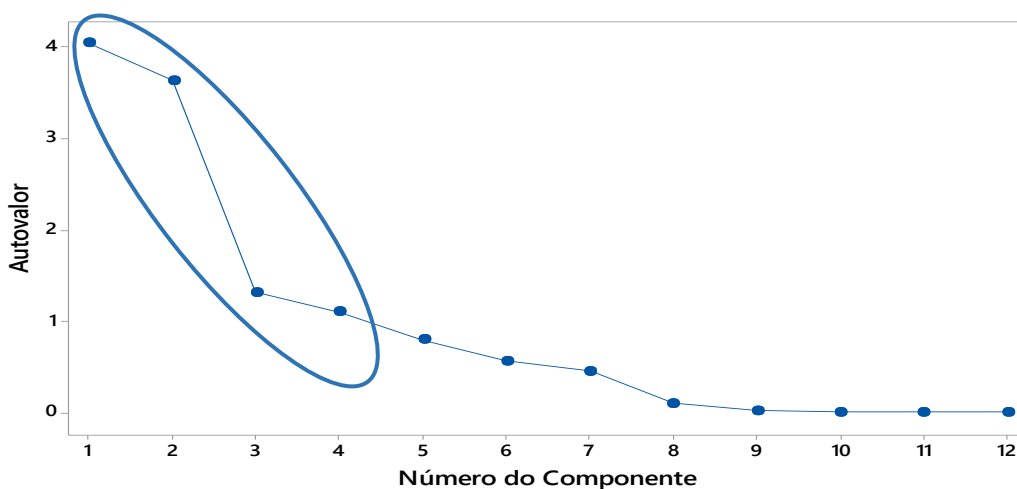


Tabela 33: Peso das variáveis originais na construção das três primeiras PCs das amostras coletadas no Espírito Santo após retirada de outliers

Variável	CP1	CP2	CP3
Li	-0,201	-0,466	0,206
Al	0,029	-0,481	0,374
V	-0,118	0,286	0,478
Cr	0,387	-0,086	-0,100
Cu	0,436	-0,147	0,131
Hg	-0,222	-0,319	-0,282
Mn	-0,177	-0,482	0,199
Fe	-0,090	0,246	0,620
Ni	0,399	-0,094	-0,085
Ba	0,405	0,080	0,193
Pb	0,439	-0,176	0,118
Autovalor	3,97	3,39	1,29
Proporção (%)	36,1	30,9	11,7
Acumulado (%)	36,1	66,9	78,6

Figura 38: Gráfico de Loading PC1 versus PC2 para as amostras do Espírito Santo

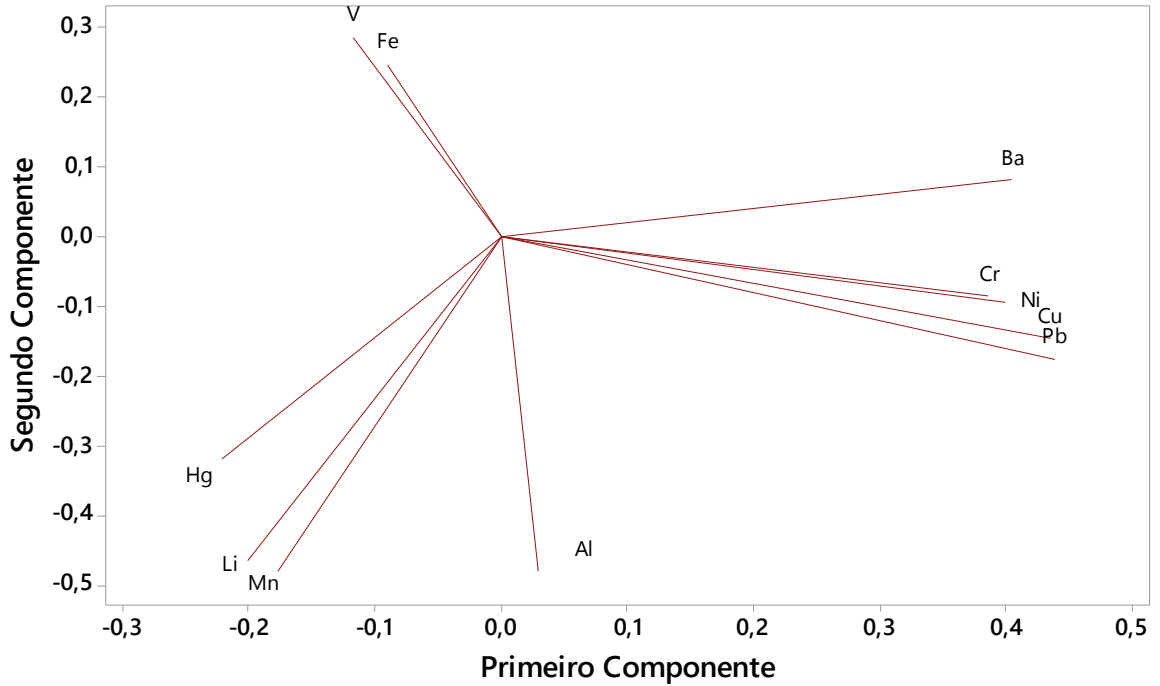
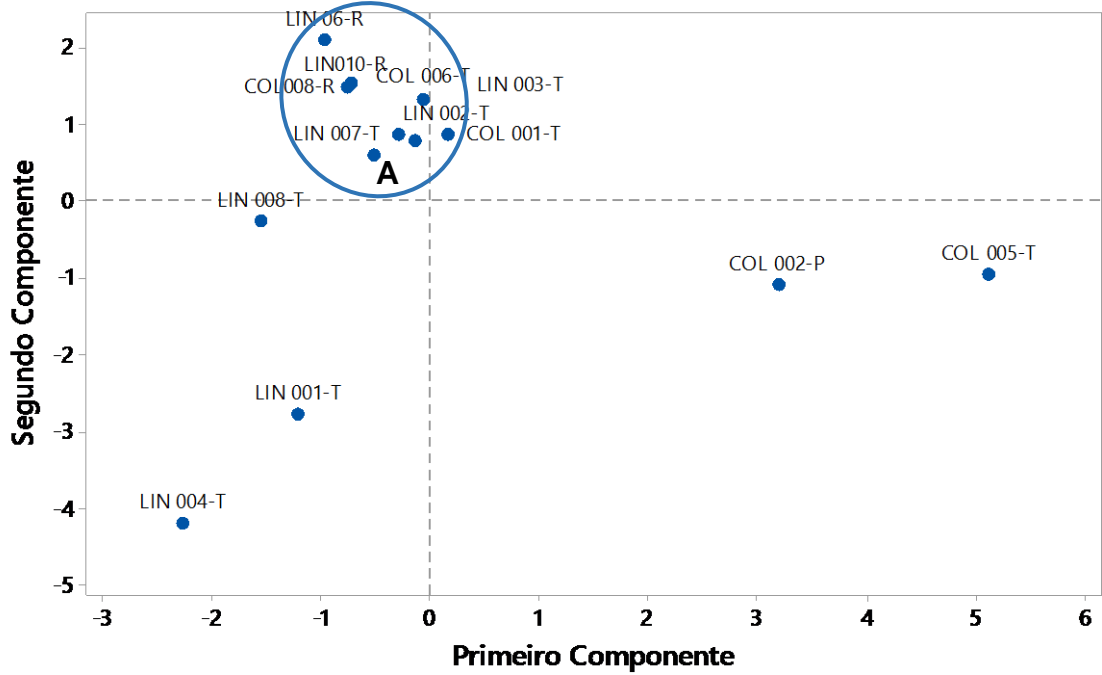


Figura 39: Gráfico de Escores PC1 versus PC2 para amostras do Espírito Santo

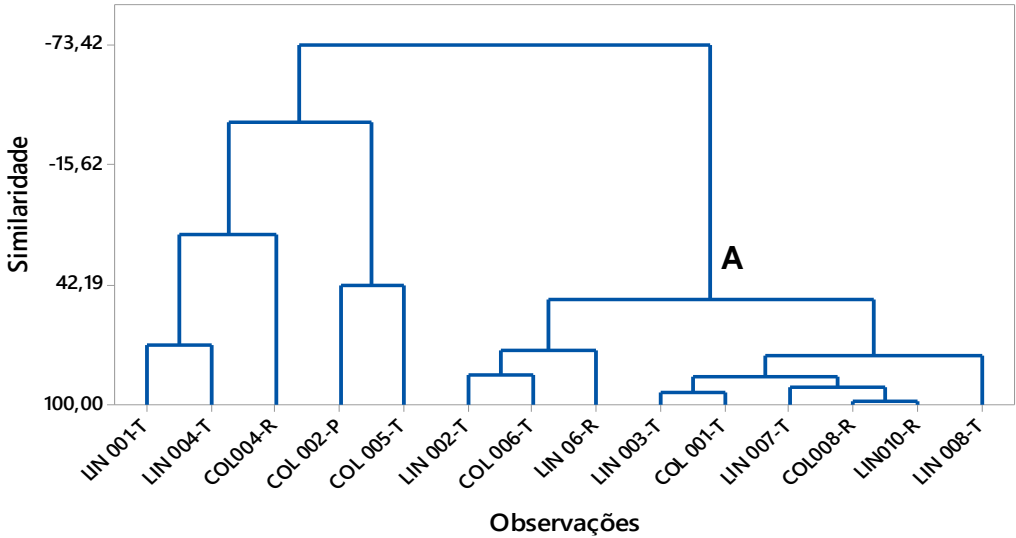


O gráfico de escores (Figura 39) traz a informação de um grupo (A). As amostra COL002-T e COL005-P, que se encontram afastadas das demais no quadrante inferior direito, separaram-se das demais devido às altas concentrações de Cu, Ba, Ni, Cr e Pb em relação as

demais amostras. As amostras LIN001-T e LIN004-T separam-se devido as concentrações de Hg Li e Mn. A amostra LIN008-T se diferencia do grupo A devido à baixa concentração de Al.

Verifica-se que as amostras do grupo A possuem grande similaridade devido as menores concentrações de Mn em relação as demais amostras.

Figura 40: Dendograma de observações para os resultados de do Espírito Santo. (Ligação de Ward, Distância Euclidiana)



No dendograma de observações (Figura 40) não foi possível verificar um agrupamento por tipo de amostras ou localidade de coleta. No entanto no dendograma de variáveis (Figura 41) observa-se fortes correlações entre Li e Mn, Cr e Ni e Cu e Pb. Tais correlações foram confirmadas pelo coeficiente correlação de Pearson [Li e Mn (0,995), Cr e Ni (0,999)e Cu e Pb (0,999)] como mostrado na Tabela 34:

Figura 41: Dendograma de Variáveis para os resultados do Espírito Santo (Ligação de Ward, Distância do Coeficiente de Correlação)

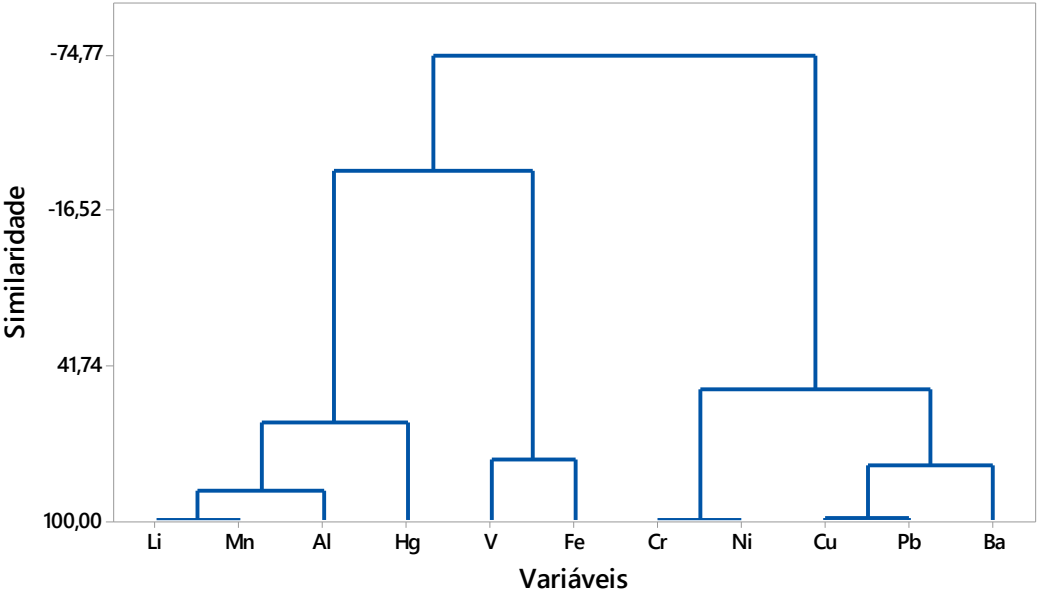


Tabela 34: Matriz de correlação de Pearson para os resultados do Espírito Santo

	Li	Al	V	Cr	Cu	Hg	Mn	Fe	Ni	Ba
Li	1,000									
Al	0,786	1,000								
V	-0,173	-0,220	1,000							
Cr	-0,091	0,114	-0,173	1,000						
Cu	-0,121	0,310	-0,260	0,527	1,000					
Hg	0,408	0,190	-0,244	-0,128	-0,181	1,000				
Mn	0,995	0,610	-0,223	-0,072	-0,038	0,423	1,000			
Fe	-0,161	0,470	0,534	-0,172	-0,212	-0,251	-0,174	1,000		
Ni	-0,091	0,062	-0,187	0,999	0,572	-0,135	-0,058	-0,154	1,000	
Ba	-0,451	-0,071	-0,214	0,392	0,685	-0,622	-0,367	-0,102	0,427	1,000
Pb	-0,127	0,277	-0,303	0,567	0,991	-0,208	-0,044	-0,234	0,610	0,697

Discussão geral

Em todos os tipos de amostras analisadas (exceto água mineral) foram observadas violações de Fe, esse metal apresenta flutuações nas concentrações nos períodos chuvosos e de seca, nas cidades de Minas Gerais, segundo a série histórica do IGAM e necessitam de uma análise mais sistemática, uma vez que pode ser também proveniente da lama da mineradora ou se tornou mais disponíveis após a passagem da mesma.

Foi observada uma forte correlação Fe e Mn nas duas cidades de Minas Gerais, porém essa correlação não foi detectada nas cidades do Espírito Santo, sugerindo que possivelmente nas cidades do Espírito Santo haja outras fontes desses metais além da lama da barragem do Fundão.

Das amostras de poço estudadas 46,2% apresentaram algum tipo de violação dos valores máximos permitidos pela Portaria nº2914 do Ministério da Saúde. Dentre os metais encontrado em altas concentrações nessas amostras tem-se Al, Fe, Ni, Mn e Pb. A preocupação da população com a qualidade da água após rompimento da barragem incentivou a perfuração de poços artesianos e a utilização da água de poços já existentes, no entanto o consumo dessa água pode não ser segura devido à possível presença de metais em altas concentrações. Não é possível inferir se a concentração mais alta dos metais nesses casos seria devido a uma influência da água do rio ou simplesmente o contato com rochas-mãe com mineralizações contendo esses metais. Para tal, um estudo sistemático de dados hidrogeológicos dos lençóis de água subterrânea das áreas coletadas se faz necessário.

No caso das amostras de água brutas provenientes de rio 36,4% apresentaram pelo menos uma violação dos valores máximos permitidos para metais dissolvidos (águas classe 2) segundo a Resolução nº357 do CONAMA. Observou-se também variações nas concentrações nos períodos de chuva e de estiagem para alguns elementos, assim como é mostrado nos relatórios de monitoramento do IGAM. As amostras de água de nascente e lagoa coletadas em Barra Longa, apresentaram 66,6% de violações para Fe, no entanto, apenas 3 amostras foram coletadas.

As amostras de água tratada apresentaram 18,4% de violações dos valores máximos permitidos pela Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde, sendo três delas com concentrações bastante elevadas para Ni, uma com violação para U e três apresentaram violações para Pb. Não foi possível afirmar se esses metais têm ligação direta com a lama de rejeitos ou se a água pode

ter sido contaminada nas tubulações ou no armazenamento, uma vez que outras amostras coletadas nos mesmos locais não apresentaram violações.

A Tabela 35 apresenta um resumo dos resultados encontrados, a porcentagem de violações e os analitos:

Tabela 35: Resumos dos resultados encontrados: Tipo de amostras, porcentagem de violações e analitos violados.

Tipo	Total de amostras	Amostras com violações (%)	Analitos
Água Mineral	5	0	-
Água tratada	38	18,4	Al, Mn, Ni, Pb e U
Água de poços artesianos	13	46,2	Al, Fe, Ni, Mn e Pb
Água de rio	11	36,4	Al, Fe
Água de nascente / lagoas	3	66,7	Fe

Alguns trabalhos de pesquisa sobre a qualidade dos sedimentos, solos e biota do rio Doce após o rompimento da barragem já se encontram publicados (SEGURA *et al.*, 2016; MIRANDA *et al.*, 2016; MARTHA-ALMEIDA *et al.*, 2016; GUERRA *et al.*, 2017; RODHES *et al.*, 2018) porém, dados de quantificação de metais em águas há apenas um (SEGURA *et al.*, 2016). Para que os valores de concentração em águas sejam comparáveis com valores da legislação, é necessária que a o procedimento de tratamento das amostras utilizado antes da técnica de detecção seja o preconizado pela legislação específica que se deseja comparar.

Águas do rio devem ser comparadas com a norma do CONAMA 357, águas tratadas com a Portaria 2914 do Ministério da Saúde e águas subterrâneas a norma do CONAMA 396. Segura e colaboradores (2016) avaliaram águas tratadas e superficiais de Bento Rodrigues logo após o acidente. Os autores descrevem que acidificaram e filtraram as amostras e levaram diretamente para análise no ICP-MS. O procedimento disponível na legislação preconiza apenas uma acidificação da amostra em campo e digestão antes da determinação dos elementos. Certamente águas filtradas e não submetidas a uma etapa de decomposição apresentarão valores menores do que amostras não filtradas e digeridas em meio ácido, o que explica os autores haverem encontrado valores em geral baixos de metais.

É necessário que se faça uma avaliação crítica da metodologia de coleta e tratamento da amostra antes da análise para que a avaliação de impacto ambiental e humano seja a mais

adequada possível. É muito importante ressaltar que trabalhos anteriores ao rompimento da barragem de Fundão já mostravam problemas graves de contaminação, principalmente de sedimentos, por contaminantes inorgânicos considerados altamente tóxicos, como Hg, As e Cr (SANTOLIN *et al.*, 2015, RHODES *et al.*, 2018), entre outros, com especificidades relativas a localizações geográficas.

6 CONCLUSÃO

A Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) mostrou-se adequada para a determinação de metais em águas potáveis e brutas (rios, poços, lagoas). A validação do procedimento analítico apresentou baixos limites de detecção e quantificação, boa exatidão e precisão, com percentuais de recuperação e coeficientes de variação dentro dos valores esperados.

As ferramentas estatísticas de PCA e HCA foram importantes para visualização da similaridade das diferentes amostras estudadas e na correlação dos analitos estudados.

Na explicação dos modelos estatísticos, observou-se que Li, Fe, Mn, Pb e U se mostraram mais importantes para as amostras de Barra Longa e Governador Valadares, enquanto que no Espírito Santo, observou-se Al, Mn, Li, Fe e Cu como variáveis mais importantes.

A comparação dos resultados do trabalho com os relatórios do IGAM sugere a ligação entre as violações com a lama de rejeitos, para os elementos Fe, Mn e Al.

Os resultados e interpretações aqui mostrados apontam para a necessidade de uma continuidade da avaliação da qualidade das águas dessas cidades pois, embora não tenham acontecido muitas violações dos valores guia das legislações, estes podem eventualmente acontecer e um entendimento maior de fontes/mobilidade/tratamento/impacto ambiental ainda se faz muito importante. A padronização da forma de coleta e tratamento das amostras de água é muito importante para que a interpretação de dados seja correta, os procedimentos a serem seguidos devem ser os preconizados pela legislação à qual os resultados serão comparados.

É muito importante ressaltar que trabalhos anteriores ao rompimento da barragem de Fundão já mostravam problemas graves de contaminação, principalmente de sedimentos, por contaminantes inorgânicos considerados altamente tóxicos, como Hg, As e Cr, entre outros, com especificidades relativas a localizações geográficas. O rompimento da barragem gerou consequências pessoais, econômicas, sociais e ambientais de dimensões inestimáveis e imprevisíveis, mas há que se considerar que a forma de uso da água em toda a bacia vem sendo feita sem organização mínima desde muito tempo e pelo menos o saneamento básico das cidades deveria ser equacionado visando um mínimo de sustentabilidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. **ISO/IEC 17025: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração.** Rio de Janeiro. ABNT, 2005. Disponível em: <<http://www.smarnet.com.br/qualidade/metrologia/17025.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2018

AGILENT. **Agilent 7700 ICP-MS.** Agilent Technologies, 2010. Disponível em: <<https://www.agilent.com/cs/library/brochures/5990-4025PTBR.pdf>>. Acesso em: 27 dez. 2017

_____. **Princípios da Espectroscopia atômica: Hardware.** Agilent Technologies, 2016. Disponível em: <https://www.agilent.com/cs/library/slidepresentation/Public/5991-6593_Agilent_Atomic_Spectroscopy_Hardware_PTBR.pdf>. Acesso em: 28 dez. 2017

ALBANO, F. DE M.; RAYA-RODRIGUEZ, MA. T. **Validação e Garantia da Qualidade de Ensaios Laboratoriais - Guia Prático.** 1. ed. Porto Alegre: Rede Metrológica - RS, 2009.

ANA. Agência Nacional das Águas. **Relatório Técnico: Análise preliminar sobre a qualidade da água e reflexos sobre os usos da água,** 2016. Disponível em: http://portall.snirh.gov.br/arquivos/Doce/ANA/relatorios/20160128_Relatorio_Tecnico_Analise_Preliminar_sobre_Qualidade_da_Agua_e_Reflexos_sobre_os_Usos.pdf>. Acesso em: 22 dez. 2017

APHA AWWA WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. In: **Standart Methods for the Examination of Water and Wastwater.** 22 ed ed. Washington: [s.n.]. p. 314-322.

AZEVEDO, F. A. DE; CHASIN, A. A. DA MA. **METAIS - GERENCIAMENTO DA TOXIDADE.** 1ªedição. São Paulo: Editora Atheneu Ltda, 2003.

BARBOSA, U. A. **Análise Exploratória De Dados Originados Da Determinação De Metais E Metaloides Por ICP-MS Em Amostras De Águas Coletadas No Município De Cachoeira-Bahia.** 2013. 65 p. Dissertação - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

BEZERRA, E. S. **Determinação de metais na água disponibilizada para consumo humano no município de Governador Valadares-MG.** 2016. 50f. Monografia. Faculdade de Ceilândia – Universidade de Brasília, Brasília, 2016. Disponível em: http://bdm.unb.br/bitstream/10483/17040/1/2016_EduardoDosSantosBezerra_tcc.pdf>. Acesso em: 18 jan. 2018.

BRASIL. **Lei nº 12.334/2010. Estabelece a Política Nacional de Segurança de Barragens destinadas à acumulação de água para quaisquer usos, à disposição final ou temporária de rejeitos e à acumulação de resíduos industriais, cria o Sistema Nacional de Informações,** 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112334.htm>. Acesso em: 1 out. 2017

_____. **Portaria Nº 2.914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.**

____. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Guia de Validação e Controle de Qualidade Analítica - Fármacos em produtos para alimentação Animal e Medicamentos Veterinários** Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2011b. Disponível em: <<https://bibliotecaquimicaufmg2010.files.wordpress.com/2012/02/guia-de-validac3a7c3a3o-e-controle-de-qualidade-analc3adtica.pdf>>. Acesso em: 8 jan. 2018

____. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Manual de Garantia da Qualidade - Resíduos e Contaminantes em Alimentos**, 2011c. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/laboratorios/arquivos-publicacoes-laboratorio/manual-de-garantia-analitica-ilovepdf-compressed-ilovepdf-compressed.pdf/@@download/file/Manual-de-Garantia-Analitica-ilovepdf-compressed-ilovepdf-compressed.pdf>>. Acesso em: 8 jan. 2018

____. Ministério do Meio Ambiente. ANA: Agência Nacional de Águas. **Encarte Especial sobre a Bacia do Rio Doce Rompimento da Barragem em Mariana/MG**. 2016. Disponível em: <http://www.cbhdoce.org.br/wp-content/uploads/2016/03/EncarteRioDoce_21_03_2016_1.pdf>. Acesso em: 11 nov. 2017

____. Ministério do Meio Ambiente. **Entenda a importância das regiões hidrográficas do Brasil**. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/meio-ambiente/2017/03/entenda-a-importancia-das-regioes-hidrograficas-do-brasil>>. Acesso em: 11 jan. 2018a.

____. **Lei das Águas completa 20 anos como instrumento de proteção ambiental — Governo do Brasil**. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/meio-ambiente/2017/03/lei-das-aguas-completa-20-anos-como-instrumento-de-protECAo-ambiental>>. Acesso em: 11 jan. 2018b.

BRASIL, L. M.; PIRES, V. **O que a lama nos deixou: reflexões sobre a tragédia de Mariana, a mídia e a mineração no Brasil**. *Chroniques des Amériques*, v. 17, n. 3, p. 10, 2017.

BRIMA, E. I.; ALBISHRI, H. M. **Major and trace elements in water from different sources in Jeddah City, KSA**. *Arabian Journal of Geosciences*, v. 10, n. 19, p. 436, 2017.

BRITO, N. M.; JUNIOR, O. D. P. A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação De Métodos Analíticos: Estratégia E Discussão. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129–146, 2003.

CASTRO, L. V. P. DE. **Avaliação do Comportamento do Nível d'água em Barragem de Contenção de Rejeito Alteada a Montante**. 2008, p. 103. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CBH-DOCE. **CBH-Doce » A Bacia**. Disponível em: <<http://www.cbhdoce.org.br/institucional/a-bacia>>. Acesso em: 11 jan. 2018.

CETESB. **Níquel e seus compostos**. São Paulo, 2017. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Niquel.pdf>>. Acesso em: 18 jan. 2018

CNRH. CONSELHO NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS. **Resolução nº 143, de 10 de Julho de 2012**. Ministério do Meio Ambiente. 2012. Disponível em: <https://sistemas.dnrm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7231>.

Acesso em: 23 dez. 2017

CONAMA. **Resolução CONAMA Nº 357/2005** Conselho Nacional do Meio Ambiente- Ministério do Meio Ambiente, 2005.

COPAM. **Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 1, de 05 de Maio de 2008**. Belo Horizonte. Conselho Estadual de Política Ambiental, 2008. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/EFABF603/DeliberaNormativaConjuntaCOPA-M-CERHno01-2008.pdf>>. Acesso em: 11 jan. 2018

COSTA, A. T. **Geoquímica das águas e dos sedimentos da bacia do Rio Gualaxo do Norte, Leste-Sudeste do quadrilátero ferrífero (MG): Estudo de uma área afetada por atividades de extração mineral**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais. Universidade Federal de Ouro Preto, 2001

CPRM. **Monitoramento Especial da Bacia do Rio: Relatório 2**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/media/hidrologia/eventos_criticos/riodoce_relatorio2.pdf>. Acesso em: 26 dez. 2017.

CUNHA, B. C. A.; ROCHA, D.; GERALDES, M. C.; PEREIRA, S. D.; ALMEIDA, A. C. **Pb isotopic signatures in sediments of a sub-tropical coastal lagoon: Anthropogenic sources for metal contamination in the Sepetiba Bay (SE – Brazil)**. Journal of Coastal Research SI, v. 56, n. 56, p. 797–801, 2009.

CUNHA, D. G. F.; CALIJURI, M. DO C.; LAMPARELLI, M. C.; JR., N. M. **Resolução CONAMA 357/2005: análise espacial e temporal de não conformidades em rios e reservatórios do estado de São Paulo de acordo com seus enquadramentos (2005–2009)**. Eng. Sanit. Ambient., v. 18, n. 2, p. 159–168, 2013.

D'AGOSTINO, L. F. **Praias de barragens de rejeitos de mineração: características e análise de sedimentação**. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. p. 374, 2008.

DIAS, L. F. **Determinação De Metais Traço Em Sedimento Por Espectrometria De Massa Com Plasma Indutivamente Acoplado**. 2004. 92 p. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

DORNAS, L. L. **Análise do comportamento Geotécnico da Barragem de Forquilha III para a geometria atual e para Ateamentos Futuros pelo Método de Montante**. 2008. 143 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

DULAMA, I.-D.; RADULESCU, C.; CHELARESCU, E. D.; STIHI, C.; BUCURICA, I. A.; TEODORESCU, S.; STIRBESCU, R. M.; GURGU, I. V.; LET, D. D.; STIRBESCU, N. M. **Determination of Heavy Metal Contents ins Surface Water by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectroscopy: A Case Study Of Ialomita River, Romania**. Romanian Journal of Physics, v. 62, n. 807, 2017.

EM. **Lama atinge reserva de desova de tartarugas-gigantes - Gerais - Estado de Minas**. Disponível em:<https://www.em.com.br/app/noticia/gerais/2015/11/26/interna_gerais,711686/mancha-em>

outro-santuuario.shtml>. Acesso em: 22 out. 2017a.

____. **Barra Longa é atingida pela lama de rompimento de barragens - Gerais - Estado de Minas.** Disponível em: <https://www.em.com.br/app/noticia/gerais/2015/11/06/interna_gerais,705121/barra-longa-e-atingida-pela-lama-de-rompimento-de-barragens.shtml>. Acesso em: 6 jan. 2018b.

____. **Após tragédia de Mariana, alteamento a montante de barragens não será aprovado - Gerais - Estado de Minas.** Disponível em: <https://www.em.com.br/app/noticia/gerais/2016/07/27/interna_gerais,788059/apos-tragedia-de-mariana-alteamento-a-montante-de-barragens-nao-sera.shtml>. Acesso em: 2 ago. 2017.

ESTADÃO. **Lama da Samarco faz Valadares trocar água do rio por poços - Brasil - Estadão.** Disponível em: <<http://brasil.estadao.com.br/noticias/geral,lama-da-samarco-faz-valadares-trocar-agua-do-rio-por-pocos,10000086079>>. Acesso em: 23 dez. 2017.

FAIKU, F.; HAZIRI, A. **Assessment of the water quality of Lumbardhi river , Prizren (Kosovo).** *Bulgarian Chemical Communications*, v. 48, n. 4, p. 646–658, 2016.

FAPESP. **Desastre de Mariana pode ter afetado animais marinhos pouco conhecidos.** Disponível em: <http://agencia.fapesp.br/desastre_de_mariana_pode_ter_afetado_animais_marinhos_pouco_conhecidos/23128/>. Acesso em: 1 nov. 2017.

FEAM. **Inventário de Barragem do Estado de Minas Gerais.** 2015. 134p. Disponível em: <http://www.feam.br/images/stories/2016/RESIDUOS_MINERAÇÃO/Inventário_de_Barragens_2015_Final_V01.pdf>. Acesso em: 21 dez. 2017.

FELIPPE, M. F.; COSTA, A.; FRANCO, R.; MATOS, R. **A tragédia do Rio Doce: a lama, o povo e a água - Relatório da expedição ao Rio Doce.** n. January, p. 27, 2016.

FERNANDES, G. W. et al. **Deep into the mud: ecological and socio-economic impacts of the dam breach in Mariana, Brazil.** *Brazilian Journal of Nature Conservation, Natureza e Conservação* 14, 35-45, 2016.

FIOROTT, T. H.; ZANETI, I. C. B. B. **Tragédia do Povo Krenak pela Morte do Rio Doce / Uatu, no Desastre da Samarco /Vale/ BHP, Brasil.** *Fronteiras: Journal of Social, Technological and Environmental Science*, v. 6, n. 2, p. 127, 2017.

FONTENAY, F.; WERNER, W.; ERNING, W. N ° 8351 **Nickel and Lead Release To Drinking Water – Danish and European Results.** *Eurocoor*, v. 8352, p. 1–15, 2009.

G1. **Projeto Tamar retira ninhos de tartaruga do Rio Doce, no ES - notícias em Espírito Santo.** Disponível em: <<http://g1.globo.com/espírito-santo/noticia/2015/11/projeto-tamar-retira-ninhos-de-tartaruga-do-rio-doce-no-es.html>>. Acesso em: 10 nov. 2017a.

____. **G1 - Valadares descarta 240 mil litros de água da Vale com teor de querosene - notícias em Vales de Minas Gerais.** Disponível em: <<http://g1.globo.com/mg/vales-mg/noticia/2015/11/valadares-descarta-240-mil-litros-de-agua-da-vale-com-teor-de>>

querosene.html>. Acesso em: 10 set. 2017b.

____. **Após a lama, tribo Krenak deixou de fazer rituais e festas no Rio Doce - notícias em Desastre ambiental no Rio Doce.** Disponível em: <<http://g1.globo.com/espírito-santo/desastre-ambiental-no-rio-doce/noticia/2016/10/apos-lama-tribo-krenak-deixou-de-fazer-rituais-e-festas-no-rio-doce.html>>. Acesso em: 23 dez. 2017.

GASHI, F.; FRAN, S.; BILINSKI, H.; HAZIRI, A. **Assessing the trace element content in water samples from Badovci Lake (Kosovo) using inductively coupled plasma-mass spectrometry analysis.** Arab J Geosci (2016), v. 9, n. 454, p. 1–11, 2016.

GAZETA. **Vale entrega água com querosene em Governador Valadares, diz prefeitura - Cidades - Gazeta Online.** Disponível em: <<https://www.gazetaonline.com.br/noticias/cidades/2015/11/vale-entrega-agua-com-querosene-em-governador-valadares-diz-prefeitura-1013914625.html>>. Acesso em: 23 set. 2017.

GGN. **Samarco continua depositando lama no rio de Barra Longa | GGN.** Disponível em: <<https://jornalggm.com.br/noticia/samarco-continua-depositando-lama-no-rio-de-barra-longa>>. Acesso em: 6 jan. 2018.

GOMES, L. E. D.; CORREA, L. B.; SA, F.; NETO, R. R.; BERNARDINO, A. F. **The impacts of the Samarco mine tailing spill on the Rio Doce estuary, Eastern Brazil.** Marine Pollution Bulletin, v. 120, p. 28-36, 2017.

GUERRA, M. B. B.; TEANEY, B. T.; MOUNT, B. J.; ASUNSKIS, D. J.; JORDAN, B. T.; BARKER, R. J.; SANTOS, E. E.; SCHAEFER, C. E. G. R. **Post-catastrophe Analysis of the Fundao Tailings Dam Failure in the Doce River System, Southeast Brazil: Potentially Toxic Elements in Affected Soils.** Water Air and Soil Pollution, v. 228, n. 7, Número do artigo: 252, 2017.

HAQUE, M. M.; ATTAS, H. A. AL; HASSAN, M. A. **Health risk assessment of trace elements in drinking water from Najran City, southwestern Saudi Arabia.** Arabian Journal of Geosciences, v. 9, n. 6, p. 464, 2016.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental.** 6ª edição ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

IBAMA. **Laudo Técnico Preliminar: Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais, 2015.** Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/phocadownload/noticias_ambientais/laudo_tecnico_preliminar.pdf>

IBGE. **IBGE.** Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/mg/governador-valadares/panorama>>. Acesso em: 23 dez. 2017.

IGAM. **RELATÓRIO TÉCNICO: Acompanhamento da Qualidade das Águas do Rio Doce Após o Rompimento da Barragem da Samarco no distrito de Bento Rodrigues – Mariana/MG.** Instituto Mineiro de Gestão das Águas, 2015. Disponível em: <http://www.igam.mg.gov.br/images/stories/2015_ARQUIVOS/QUALIDADE_RIO_DOCE/Rel>

atorio_Qualidade_17novCompleto.pdf>. Acesso em: 26 dez. 2017

____. **Parecer técnico nº26/2016 Equiparação do Instituto BioAtlântica - IBIO as funções de Agência de Bacia das Bacias Hidrográfica Afluentes do Rio Doce.** Governo do Estado de Minas Gerais, , 2016. Disponível em: <http://www.igam.mg.gov.br/images/Item_5.1-PARECER_TECNICO_0026_2016_Equiparação_IBIO.pdf>. Acesso em: 11 jan. 2018

____. **RELATÓRIO TÉCNICO Acompanhamento da Qualidade das Águas do Rio Doce Após o Rompimento da Barragem da Samarco no distrito de Bento Rodrigues – Mariana/MG.**[2017].Disponível em: <http://www.igam.mg.gov.br/images/stories/2017/INFORMATIVO_RD/Relatorio_AvaliacaoQualidadeEmergencial_junho2017.pdf>. Acesso em: 11 jan. 2018.

INMETRO. **Vocabulário Internacional de Metrologia - Conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012).** 1ª ed. Duque de Caxias, RJ: INMETRO, 2012.

____. **DOQ-CGCRE-008: Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos - Documento de caráter orientativo**Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, , 2016. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_05.pdf>. Acesso em: 8 jan. 2018

KARANDASHEV, V. K.; LEIKIN, A. Y.; KHVOSTIKOV, V. A.; KUTSEVA, N. K.; PIROGOVA, S. V. **Water analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry.** Inorganic Materials, v. 52, n. 14, p. 1391–1404, 2016.

LOPES, L. M. N. **O rompimento da barragem de Mariana e seus impactos socioambientais.** Sinapse Múltipla, v. 5, n. 1, p. 1–14, 2016.

LOZANO, F. A. E. **Seleção de locais para barragens de rejeitos usando o método de análise hierárquica.** p. 115, 2006.

MACHADO, W. G. D. F. **Monitoramento de barragens de contenção de rejeitos da mineração.** p. 155, 2007.

MARCINKOWSKA, M.; KOMOROWICZ, I.; BARAŁKIEWICZ, D. **New procedure for multielemental speciation analysis of five toxic species: As(III), As(V), Cr(VI), Sb(III) and Sb(V) in drinking water samples by advanced hyphenated technique HPLC/ICP-DRC-MS.** Analytica Chimica Acta, v. 920, p. 102–111, 2016.

MARTA-ALMEIDA, M.; MENDES, R.; AMORIM, F. N.; CIRANO, M.; DIAS, J.M. **Fundao Dam collapse: Oceanic dispersion of River Doce after the greatest Brazilian environmental accident.** Marine Pollution Bulletin v. 112, p. 359-364, 2016.

MILANI, R. F. **Elementos Inorgânicos em Chás: Espécies de Arsênio, Teor total e Avaliação da Extração de Elementos Traço no Preparo da Bebida.** 2015. 134p. Dissertação Mestrado. UNICAMP, Campinas, 2015.

MINAS, M. **Mineradora Samarco Consegue Primeiras Licenças Ambientais.** Disponível em: <<https://maisminas.org/licencas-ambientais-samarco/>>. Acesso em: 6 jan. 2018.

MINGOTI, S. A. **Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: uma abordagem aplicada**. 1. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2007.

MIRANDA, L. S.; MARQUES, A. C.; MIRANDA, L. S.; MARQUES, A. C. **Hidden impacts of the Samarco mining waste dam collapse to Brazilian marine fauna - an example from the staurozoans (Cnidaria)**. *Biota Neotropica*, v. 16, n. 2, pg 1-4. jun. 2016.

MMA. **Nota Técnica nº006/2016 conjunta- Centro TAMAR/APA COSTA DAS ALGAS/REBIO DOS COMBoisS/RVS DE SANTA CRUZ**. Vitória: [s.n.]. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/phocadownload/barragemdefundao/notastecnicas/2016-03-nota_tecnica_006_2016_conjunta_contaminacao_metais_e_area_proibicao_da_pesca.pdf>. Acesso em: 25 dez. 2017.

MPES. **Ação Civil Pública c/c tutela provisória de urgência para cumprimento de obrigação de fazer com pedido liminar inaudita altera parte**. Colatina. Ministério Público do Espírito Santo, 2016. Disponível em: <<https://www.mpes.mp.br/Arquivos/Anexos/a3891954-ba2b-4a68-828d-c02938974aff.pdf>>. Acesso em: 26 dez. 2017

MPF. **RECOMENDAÇÃO Nº 60/ 2016-MPF-GAB/FT**. Ministério Público Federal, 2016a. Disponível em: <<http://www.mpf.mp.br/mg/sala-de-imprensa/docs/recomendacao-dnmp-barragens-a-jusante>>. Acesso em: 23 dez. 2017

____. **Inquérito Policial n.º 1843/2015 SRPF/MG**. [2016, 242p.]. Disponível em: <<http://www.mpf.mp.br/mg/sala-de-imprensa/docs/denuncia-samarco>>.

MPMG. **MPMG divulga novas informações sobre a qualidade da água em Governador Valadares**. Disponível em: <<https://www.mpmg.mp.br/areas-de-atuacao/defesa-do-cidadao/consumidor/noticias/mpmg-divulga-novas-informacoes-sobre-a-qualidade-da-agua-em-governador-valadares.htm>>. Acesso em: 18 jan. 2018a.

____. **Parecer técnico SGDP: 2721131**. Procuradoria Geral de Justiça. Belo Horizonte: 2016, 11p. Disponível em: <https://www.mpmg.mp.br/lumis/portal/file/fileDownload.jsp?filejd=8A91CFA9566E5122015670414FB2623B>

MTPS. **Relatório de análise de acidente. Rompimento da barragem de rejeitos Fundão em Mariana - MG**. 2016, 138p.

MWESIGYE, A. R.; YOUNG, S. D.; BAILEY, E. H.; TUMWEBAZE, S. B. **Population exposure to trace elements in the Kilembe copper mine area, Western Uganda: A pilot study**. *Science of the Total Environment*, v. 573, p. 366–375, 2016.

NEVES, D. R. DAS. **Avaliação de interface de reação e colisão para eliminar interferências poliatômicas na análise de etanol combustível por ICP-MS**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2010.

O TEMPO, J. **Um adeus ao Rio Doce**. Disponível em: <http://www.otempo.com.br/polopoly_fs/1.1180473.1449081357!/caminho.html>. Acesso em: 23 dez. 2017.

ONU. **Brazilian mine disaster: “This is not the time for defensive posturing” – UN rights experts.** Disponível em: <<http://www.ohchr.org/EN/NewsEvents/Pages/DisplayNews.aspx?NewsID=16803&LangID=E>>. Acesso em: 26 dez. 2017.

ORGANON. **Impactos socioambientais no Espírito Santo da ruptura da barragem de rejeitos da Samarco - Relatório preliminar. Novembro / dezembro.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.ufes.br/sites/default/files/anexo/relatorio_de_impactos_organon.asd_.pdf>. Acesso em: 26 dez. 2017.

PHAN, K.; PHAN, S.; HUOY, L.; SUY, B.; WONG, M. H.; HASHIM, J. H.; MOHAMED YASIN, M. S.; ALJUNID, S. M.; STHIANNOPKAO, S.; KIM, K. W. **Assessing mixed trace elements in groundwater and their health risk of residents living in the Mekong River basin of Cambodia.** Environmental Pollution, v. 182, p. 111–119, 2013.

R7. **Lama de barragem deixa 800 mil sem água em Minas e no ES - Notícias - R7 Minas Gerais.** Disponível em: <<https://noticias.r7.com/minas-gerais/lama-de-barragem-deixa-800-mil-sem-agua-em-minas-e-no-es-11112015>>. Acesso em: 23 out. 2017.

REIMANN, C.; BJORVATN, K.; FRENGSTAD, B.; MELAKU, Z.; TEKLE-HAIMANOT, R.; SIEWERS, U. **Drinking water quality in the Ethiopian section of the East African Rift Valley I—data and health aspects.** The Science of the Total Environment, v. 311, p.65–80, 2003.

RHODES, V. D.; DE LENA, J. C.; SANTOLIN, C. V. A.; PINTO, T. D.; MENDES, L. A.; WINDMÖLLER, C. C.. **Speciation and quantification of Hg in sediments contaminated by artisanal gold mining in the Gualaxo do Norte River, Minas Gerais, SE, Brazil.** Environmental Monitoring and Assessment, v. 190, Número do artigo: 49, 2018.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. **Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos.** Química Nova, v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004.

SAMARCO. **Relatório da Administração e Demonstrações Financeiras.** p. 93, 2014. Disponível em <http://www.samarco.com/wp-content/uploads/2016/08/2014-Relatorio-da-Administra-o-e-Demonstra-es-Financeiras.pdf> Acesso em: 26 de dezembro de 2017.

_____. **Plano Emergencial de Barragens - Samarco.** Disponível em: <<http://www.samarco.com/noticia/comunicado-2-2/>>. Acesso em: 26 dez. 2017.

_____. **Composição de rejeitos não possui contaminantes - Samarco.** Disponível em: <<http://www.samarco.com/noticia/composicao-de-rejeitos-nao-possui-contaminantes/>>. Acesso em: 26 dez. 2017.

_____. **Atendimento às comunidades - Samarco.** Disponível em: <<http://www.samarco.com/noticia/comunicado-6/>>. Acesso em: 6 jan. 2018.

_____. **Relatório Bienal 2015-2016.** p. 99, 2017.

SANTOLIN, C. V. A. **Quantificação e Avaliação Ambiental da Contaminação por Metais e Arsênio em sedimentos da Bacia do Rio Doce-MG**. 2015. 162p. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

SEDRO. **Relatório :Avaliação dos efeitos e desdobramentos do rompimento da Barragem de Fundão em Mariana - MG**. Belo Horizonte: [s.n.].

SEGURA, F. R.; NUNES, E. A.; PANIZ, F. P.; PAULELLI, A. C. C.; RODRIGUES, G. B.; BRAGA, G. Ú. L.; REIS PEDREIRA FILHO, W. DOS; BARBOSA, F.; CERCHIARO, G.; SILVA, F. F.; BATISTA, B. L. **Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil)**. *Environmental Pollution*, v. 218, p. 813–825, 1 nov. 2016.

SOS MATA ATLÂNTICA. **Observando os Rios 2017: O retrato da qualidade da água na bacia do rio Doce após dois anos do rompimento da barragem de Fundão**. [2016.]. Disponível em: <https://www.sosma.org.br/wp-content/uploads/2016/06/SOSMA_Observando-os-Rios-2017_RIO-DOCE_online.pdf>. Acesso em: 22 jan. 2018.

SOUZA, S. V. C de. **Procedimento para validação intralaboratorial de métodos de ensaio: delineamento e aplicabilidade em análises de alimentos**. 2007. 297f. Tese de Doutorado. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

TEIXEIRA, L. S. **Desenvolvimento e validação de métodos analíticos para determinação de micronutrientes e contaminantes em fertilizantes orgânicos**. 2014, 155 p. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

TEMPO, O. **Minas já sofreu com outros rompimentos de barragens | JORNAL O TEMPO**. Disponível em: <<http://www.otempo.com.br/cidades/minas-já-sofreu-com-outros-rompimentos-de-barragens-1.1159501>>. Acesso em: 6 jan. 2018.

_____. **Poeira da lama de Mariana causa problemas respiratórios e diarreia**. Disponível em: <<http://www.otempo.com.br/cidades/poeira-da-lama-de-mariana-causa-problemas-respiratorios-e-diarreia-1.1287369>>. Acesso em: 24 dez. 2017.

THOMAS, R. **A Beginner's Guide to ICP-MS Spectroscopy**, , 2002. Disponível em: <http://matematicas.udea.edu.co/~carlopez/beginer_guide_icpms.pdf>. Acesso em: 27 dez. 2017

TORRES, J. P. M.; SOUZA, J.; PADILHA, J.; OLIVEIRA, G.; PAIVA, T. **RELATÓRIO FINAL: “Contaminação por metais pesados na água utilizada por agricultores familiares na Região do Rio Doce”**. Rio de Janeiro: [s.n.]. Disponível em: <http://www.greenpeace.org.br/hubfs/Campanhas/Agua_Para_Quem/documentos/greenpeace_estudo_agua_riodoce.pdf>. Acesso em: 17 jan. 2018.

TURDI, M.; YANG, L. **Trace elements contamination and human health risk assessment in drinking water from the agricultural and pastoral areas of Bay County, Xinjiang, China**. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 13, n. 938, p. 10, 2016.

USP. Agência USP de notícias. Simulador ajuda na prevenção de acidentes em barragens de

rejeitos. Disponível em <http://www.usp.br/agen/?p=6081> Acesso em: 22 de março de 2018.

VALE. **Monitoramento da água é intensificado em Governador Valadares**. Disponível em: <<http://www.vale.com/samarco/PT/Paginas/monitoramento-agua-intensificado-governador-valadares.aspx>>. Acesso em: 18 jan. 2018.

VALLE, C. M. DO. **Especiação, Quantificação, Distribuição e Comportamento Redox do Mercúrio em Alguns Solos da Região de Manaus**. 2005. 135p. Tese de Doutorado. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

VEADO, M. A. R. V; PINTE, G.; OLIVEIRA, A. H.; REVEL, G. **Application of instrumental neutron activation analysis and inductively coupled plasma-mass spectrometry to studying the river pollution in the State of Minas Gerais**. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v. 217, n. 1, p. 101–106, 1997.

VEADO; OLIVEIRA, A. H. DE; CESAR, J.; VEADO, C.; REVEL, G.; PINTE, G. **Analysis and distribution of metals in the Paraopeba and the Das Velhas Rivers, Brazil**. Water SA, v. 26, n. 2, p. 249–254, 2000.

VIEIRA, H. P. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de arsênio, cádmio, mercúrio e chumbo em mel**. 2012. 123p. Tese de Doutorado (Ciências), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

VORMITTAG, E. DA M. P. A. DE A.; OLIVEIRA, M. A. DE; RODRIGUES, C. G.; GLERIANO, J. S. **Avaliação dos Riscos em Saúde da População de Barra Longa/ MG afetada pelo desastre**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.saudeesustentabilidade.org.br/wp-content/uploads/2017/04/RELATÓRIO_GREENPEACE_18.04.17_FINAL.pdf>. Acesso em: 23 dez. 2017.

WHO. **Nickel in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality**. 2005. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/gdwqrevision/nickel2005.pdf>. Acesso em: 22 jan. 2018.

WOLF, R. E. **What is ICP-MS?... and more importantly, what can it do?** USGS/CR/CICT, , 2005. Disponível em: <https://crustal.usgs.gov/laboratories/icpms/What_is_ICPMS.pdf>. Acesso em: 28 dez. 2017

WONGSASULUK, P.; CHOTPANTARAT, S.; SIRIWONG, W.; ROBSON, M. **Heavy metal contamination and human health risk assessment in drinking water from shallow groundwater wells in an agricultural area in Ubon Ratchathani province, Thailand**. Environmental Geochemistry and Health, v. 36, n. 1, p. 169–182, 16 fev. 2014.

ZIMMERMANN, C. M.; GUIMARÃES, O. M.; PERALTA-ZAMORA, P. G. **Avaliação da qualidade do corpo hídrico do rio Tibagi na região de Ponta Grossa utilizando análise de componentes principais (PCA)**. Química Nova, v. 31, n. 7, p. 1727–1732, 2008.