



Universidade Federal de Pelotas

Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos

Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

**Otimização das condições instrumentais e avaliação de interferências não
espectrais para a determinação da concentração de metais em águas
superficiais por MIP OES**

Yasmin Ribeiro Bloedorn

Pelotas, julho de 2025

Yasmin Ribeiro Bloedorn

Otimização das condições instrumentais e avaliação de interferências não espectrais para a determinação da concentração de metais em águas superficiais por MIP OES

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

Orientador: Wiliam Boschetti

Coorientadora: Adriane Medeiros Nunes

Pelotas, julho de 2025

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação da Publicação

B651o Bloedorn, Yasmin Ribeiro

Otimização das condições instrumentais e avaliação de interferências não espectrais para a determinação da concentração de metais em águas superficiais por MIP OES [recurso eletrônico] / Yasmin Ribeiro Bloedorn ; Wiliam Boschetti, orientador ; Adriane Medeiros Nunes, coorientadora. — Pelotas, 2025.
174 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, 2025.

1. Canal São Gonçalo. 2. Metais. 3. Parâmetros instrumentais. 4. MIP OES. 5. Interferências não espectrais. I. Boschetti, Wiliam, orient. II. Nunes, Adriane Medeiros, coorient. III. Título.

CDD 628.168

Yasmin Ribeiro Bloedorn

Otimização das condições instrumentais e avaliação de interferências não espectrais para a determinação da concentração de metais em águas superficiais por MIP OES

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

Data da Defesa: 03/07/2025

Banca Examinadora:

.....

Prof. Dr. Wiliam Boschetti (Orientador – UFPel)

Doutor em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

.....

Prof^a. Dr^a. Adenilde Souza dos Passos (IFSul)

Doutora em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

.....

Prof. Dr. Anderson Schwingel Ribeiro (UFPel)

Doutor em Química pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a minha família, principalmente aos meus pais Luciane e Ricardo, às minhas irmãs Ketlyn Kaylla por todo o suporte durante toda minha vida acadêmica. Por cada palavra de incentivo e apoio, por não nunca me deixarem desistir. Em especial, à minha mãe, meu exemplo de força, coragem e amor, tua presença e incentivo em todos os momentos foram essenciais para que eu chegasse até aqui. Obrigada por tudo!

Um agradecimento especial a minha amiga Kaiane, por uma amizade construída por muitos anos, com quem tive o prazer de compartilhar tantos momentos desde o início da graduação. Apesar dos caminhos distintos que a vida nos levou, nossa amizade permaneceu intacta. Sou imensamente grata por todas as conversas, risadas e conselhos. Muito obrigada!

Gostaria de agradecer uma pessoa especial pra mim, meu namorado Victor Vinícius por estar ao meu lado em todos os momentos desse caminho, por todo amor, incentivo, ajuda e paciência. Por estar presente na minha vida e que juntos possamos idealizar e compartilhar as conquistas de cada um. Sua companhia foi essencial para mim. Muito obrigada!

Gostaria de expressar meus agradecimentos aos colegas que se tornaram amigos que levarei pra vida toda. Daisa, Charlie, Jéssica e João, obrigada por fazerem parte de todo esse percurso. Por todos os conhecimentos compartilhados, por toda ajuda durante esses anos, pela amizade, risadas e por tornarem os dias no laboratório mais leves, não é à toa que falam que temos uma linda amizade kkk. Brincadeiras a parte, de verdade gente, muito obrigada por tudo!

E aos colegas do grupo de pesquisa LabMeQui por todos esses anos por toda ajuda, aprendizado e momentos de descontração que fizeram nossa rotina mais tranquila.

Ao meu orientador Prof. Dr. Wiliam Boschetti pela oportunidade de realização deste trabalho, por toda a confiança e responsabilidade depositada em mim. Obrigado por todos os conhecimentos transmitidos durante este período tão importante na minha vida. A minha co-orientadora Prof^a. Dr^a. Adriane Medeiros Nunes por todos os ensinamentos, pelo carinho, amizade, pelas conversas, conselhos e toda a ajuda nesse tempo de convívio. Muito obrigada!

Aos membros da banca Profa. Dr^a. Adenilde Souza dos Passos e Prof. Dr. Anderson Schwingel Ribeiro por aceitarem o convite e por todas as contribuições para o aprimoramento do trabalho. E aos membros suplentes Prof. Dr. Leandro dos Santos e Prof. Dr. Diogo La Rosa Novo pela disponibilidade de contribuição para o trabalho. Muito obrigada!

A Universidade Federal de Pelotas e ao Programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade de realizar minha graduação e a pós graduação, pelos excelentes professores e ensinamentos durante a minha formação. A Capes e ao CNPq pelo apoio financeiro para execução deste trabalho.

O meu sincero agradecimento a todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse concluído. A todos que me incentivaram e apoiaram durante a minha formação acadêmica!! Muito obrigada!

Resumo

BLOEDORN, Yasmin Ribeiro. **Otimização das condições instrumentais e avaliação de interferências não espectrais para a determinação da concentração de metais em águas superficiais por MIP OES**. 2025. 174 folhas. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2025.

A água é um recurso essencial para os seres humanos e a vida aquática, possuindo importância econômica e social. A disseminação antropogênica de metais com potencial tóxico nos recursos hídricos é de grande preocupação ecológica e de saúde pública em escala global. A contaminação do ecossistema aquático por metais residuais é uma preocupação crítica devido ao seu potencial de toxicidade e acumulação, representando uma ameaça à biodiversidade e para a saúde humana. O Canal São Gonçalo, localizado na Bacia Hidrográfica da Lagoa Mirim, o qual conecta a Laguna dos Patos à Lagoa Mirim, trata-se de um importante recurso hídrico para a região sul do Brasil, com relevante valor econômico e ambiental. Diante deste contexto, o objetivo do trabalho foi realizar a otimização dos parâmetros instrumentais do equipamento de Espectrometria de Emissão óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MIP OES) e avaliar possíveis interferências de elementos facilmente ionizáveis para a determinação de Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Si e Zn em amostras de águas superficiais do município de Pelotas/RS. Assim, foram realizadas quatro coletas em águas superficiais em cinco pontos distintos, durante o período de maio/2023 a março/2024. Para a determinação multielementar em amostras de águas naturais se fez necessário um estudo de otimização dos parâmetros instrumentais do MIP OES, a fim de encontrar a melhor condição de análise para cada elemento. A seleção dos parâmetros instrumentais possibilitou, para alguns elementos, um aumento nas intensidades dos sinais em alguns casos, maiores que 50% em comparação às condições recomendadas pelo fabricante. A exatidão dos resultados foi avaliada através da adição de analito, obtendo uma faixa de recuperação variando de 82 a 116%, possuindo com desvios-padrão relativos (RSD) inferiores a 8,1%, apresentando uma boa precisão. Dentre os possíveis interferentes avaliados, o K obteve interferências mais significativas em relação às causadas pelo Ca e Na, o que é esperado devido a sua menor energia de ionização, resultando em uma maior densidade eletrônica no plasma. Porém, neste caso, com uma diluição foi possível converter estes efeitos. Em relação às concentrações obtidas, durante o período de coleta, verificou-se variação nas concentrações dos elementos, sendo que, em épocas mais chuvosas, houve aumento de Al, Fe e Mn devido ao maior escoamento superficial. Elementos como Al, Cu, Fe e Mn apresentaram concentrações elevadas para a maioria das amostras, excedendo o limite máximo permitido pela resolução 357/2005 do CONAMA. Já elementos como Ba e Li, foram encontrados acima dos limites de quantificação, porém não ultrapassaram os limites máximos estabelecidos pela legislação. Os impactos decorrentes das ações antrópicas no Canal São Gonçalo reforçam a importância do monitoramento contínuo e da implementação de políticas públicas voltadas à preservação dos recursos hídricos.

Palavras-Chave: Água; Canal São Gonçalo; metais; parâmetros instrumentais; MIP OES; interferências não-espectrais.

Abstract

BLOEDORN, Yasmin Ribeiro. **Optimization of instrumental conditions and evaluation of non-spectral interferences for the determination of metal concentrations in surface waters by MIP OES.** 2025. 174 f. Dissertation (Master in Chemistry) - Graduate Program in Chemistry, Center for Chemical, Pharmaceutical and Food Sciences, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2025.

Water is an essential resource for both human life and aquatic ecosystems, with significant economic and social importance. The anthropogenic dissemination of potentially toxic metals in water resources is a major ecological and public health concern on a global scale. The contamination of aquatic ecosystems by residual metals is critical due to their toxicity and accumulation potential, representing a threat to biodiversity and human health. The São Gonçalo Channel, located in the Lagoa Mirim Hydrographic Basin and connecting the Patos Lagoon to Lagoa Mirim, is an important water body in southern Brazil, with notable environmental and economic value. In this context, the aim of this study was to optimize the instrumental parameters of Microwave-Induced Plasma Optical Emission Spectrometry (MIP OES) and to evaluate potential interferences from easily ionizable elements in the determination of Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Si, and Zn in surface water samples from the municipality of Pelotas, RS. Four sampling campaigns were carried out at five distinct points between May 2023 and March 2024. To enable multielement determination in natural water samples, optimization of MIP OES instrumental parameters was necessary to identify the best analytical conditions for each element. The selection of optimized parameters resulted in increased signal intensities for some elements—over 50% in certain cases—compared to the conditions recommended by the manufacturer. The accuracy of the results was assessed by analyte spiking, with recovery rates ranging from 82% to 116%, and relative standard deviations (RSD) below 8.1%, indicating good precision. Among the evaluated interferents, potassium showed more significant ionization interferences than calcium and sodium, as expected due to its lower ionization energy, which results in higher electron density in the plasma. However, these effects were mitigated through sample dilution. Regarding the concentrations obtained, variations were observed throughout the sampling period. During wetter months, increased levels of Al, Fe, and Mn were detected, attributed to enhanced surface runoff transporting sediments and particles into the water bodies. Elements such as Al, Cu, Fe, and Mn showed elevated concentrations in most samples, exceeding the maximum limits established by CONAMA Resolution 357/2005 for Class 2 freshwater. Elements such as Ba and Li were detected above the quantification limits, though they remained within the regulatory thresholds. The impacts of anthropogenic activities on the São Gonçalo Channel highlight the importance of continuous monitoring and the need for public policies aimed at the preservation of water resources.

Keywords: Water; São Gonçalo Channel; metals; instrumental parameters; MIP OES; non-spectral interferences.

Lista de Figuras

Figura 1 - Principais Regiões Hidrográficas do estado do Rio Grande do Sul.....	22
Figura 2 - Classes de enquadramento das águas.....	28
Figura 3 - Classes de enquadramento e respectivos usos e qualidade de água.....	29
Figura 4 - Gráficos referente a expansão territorial da bacia hidrográfica Mirim-São Gonçalo.....	31
Figura 5 - Localização geográfica da Bacia Hidrográfica da Lagoa Mirim - São Gonçalo.....	32
Figura 6 - Localização do Canal São Gonçalo e seus afluentes.....	34
Figura 7 - Barragem Eclusa do Canal São Gonçalo.....	35
Figura 8 - Subdivisão dos métodos instrumentais de análise.....	36
Figura 9 - Ilustração dos sistemas de geração de plasmas com micro-ondas. (a) CMP e (b) MPT.....	46
Figura 10 - Ilustração das estruturas de ressonância para a geração de plasmas de micro-ondas. (a) <i>Surfraton</i> ; (b) cavidade <i>Beenaker</i> ; (c) tocha de plasma micro-ondas (d) cavidade Okamoto.....	47
Figura 11 - (a) Guia de ondas retangulares com iris capacitiva e (b) guia de ondas contendo janela metálica (íris ressonante).....	48
Figura 12 - (a) Ilustração do fenômeno de formação do campo elétrico composto. (b) Ilustração da visão axial do N ₂ -MIP em formato elíptico após a substituição da íris.....	49
Figura 13 - Representação esquemática da cavidade Hammer e da íris ressonante utilizada no instrumento comercial da Agilent Technologies. Setas contínuas representam o campo magnético e setas perpendiculares representam o campo elétrico.....	49
Figura 14 - Transição de um elétron entre camadas eletrônicas. (a) elétron absorvendo energia durante sua excitação (b) elétron retornando para seu estado fundamental emitindo radiação eletromagnética.....	51
Figura 15 - Sistema de introdução da amostra para o modo convencional.....	52
Figura 16 - Diagrama esquemático de um espectrômetro de emissão óptica com plasma de micro-ondas.....	53
Figura 17 - Aplicações MIP OES em diversas áreas para análise elementar.....	53
Figura 18 - Configuração de observação do plasma. (a) visão radial e (b) visão axial.....	59
Figura 19 - Faixa de variação da posição de visualização axial do MIP OES.....	60

Figura 20 - Ilustração do sistema de nebulização do MIP OES (a) Mecanismo de formação do aerossol. O fluxo de gás do nebulizador (preto) é introduzido axialmente no fluxo de amostra que está entrando (azul); (b) Modelo comercial do nebulizador <i>OneNeb® séries 2</i> e (c) Câmara de nebulização ciclônica utilizadas no MIP OES. Em A é o aerossol primário gerado a partir do nebulizador e B aerossol após a saída da câmara de nebulização.....	61
Figura 21 - Localização dos pontos de coleta das amostras de águas superficiais da cidade de Pelotas/RS.....	67
Figura 22 - Ilustração do espectrômetro MIP OES e seus principais componentes.	69
Figura 23 - Ilustração do gráfico de resposta de varredura das otimizações da posição de visualização e do fluxo de nebulização.....	71
Figura 24 - Gráficos de resposta dos parâmetros posição de visualização <i>versus</i> SRBR e fluxo de nebulização <i>versus</i> SRBR para o Al nas três amostras analisadas.....	77
Figura 25 - Gráficos de respostas dos parâmetros posição de visualização <i>versus</i> SRBR e fluxo de nebulização <i>versus</i> SRBR para o Ba nas três amostras analisadas.....	79
Figura 26 - Gráficos de respostas dos parâmetros posição de visualização <i>versus</i> SRBR e fluxo de nebulização <i>versus</i> SRBR para o Ca nas três amostras analisadas.....	81
Figura 27 - Gráficos de respostas dos parâmetros posição de visualização <i>versus</i> SRBR e fluxo de nebulização <i>versus</i> SRBR para o Cu nas três amostras analisadas.....	83
Figura 28 - Gráficos de respostas dos parâmetros posição de visualização <i>versus</i> SRBR e fluxo de nebulização <i>versus</i> SRBR para o Fe nas três amostras analisadas.....	85
Figura 29 - Gráficos de respostas dos parâmetros posição de visualização <i>versus</i> SRBR e fluxo de nebulização <i>versus</i> SRBR para o Li nas três amostras analisadas.....	87
Figura 30 - Gráficos de respostas dos parâmetros posição de visualização <i>versus</i> SRBR e fluxo de nebulização <i>versus</i> SRBR para o Mg nas três amostras analisadas.....	90
Figura 31 - Gráficos de respostas dos parâmetros posição de visualização <i>versus</i> SRBR e fluxo de nebulização <i>versus</i> SRBR para o Mn nas três amostras analisadas.....	92
Figura 32 - Gráficos de respostas dos parâmetros posição de visualização <i>versus</i> SRBR e fluxo de nebulização <i>versus</i> SRBR para o K nas três amostras analisadas.....	94
Figura 33 - Gráficos de respostas dos parâmetros posição de visualização <i>versus</i>	

SRBR e fluxo de nebulização *versus* SRBR para o Si nas três amostras analisadas..... 96

Figura 34 - Gráficos de respostas dos parâmetros posição de visualização *versus* SRBR e fluxo de nebulização *versus* SRBR para o Na nas três amostras analisadas..... 98

Figura 35 - Gráficos de respostas dos parâmetros posição de visualização *versus* SRBR e fluxo de nebulização *versus* SRBR para o Zn nas três amostras analisadas..... 100

Figura 36 - Efeito da concentração de Na como interferente na determinação multielementar por MIP OES (n=5). A linha preta contínua representa a resposta resultante da solução referência ($100 \text{ mg L}^{-1} = 100\%$) e a linha preta pontilhada representa o desvio padrão (4%)..... 113

Figura 37 - Efeito da concentração de Ca como interferente na determinação multielementar por MIP OES (n=5). A linha preta contínua representa a resposta resultante da solução referência ($100 \text{ mg L}^{-1} = 100\%$) e a linha preta pontilhada representa o desvio padrão (4%)..... 116

Figura 38 - Efeito da concentração de K como interferente na determinação multielementar por MIP OES (n=5). A linha preta contínua representa a resposta resultante da solução referência ($100 \text{ mg L}^{-1} = 100\%$) e a linha preta pontilhada representa o desvio padrão (4%)..... 119

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Regiões Hidrográficas brasileiras e sua expansão territorial de acordo com a ANA.....	21
Tabela 2 - Valores máximos permitidos de metais em águas doces superficiais segundo a resolução 357/2005 do CONAMA.....	30
Tabela 3 - Propriedades físicas e químicas empregadas em métodos instrumentais.....	37
Tabela 4 - Técnicas analíticas para determinação de metais em águas naturais.....	39
Tabela 5 - Estudos utilizando MIP OES com otimizações dos parâmetros instrumentais para diferentes matrizes.....	56
Tabela 6 - Descrição e geolocalização dos pontos de coleta das amostras de água.....	67
Tabela 7 - Faixa de condições operacionais utilizadas pelo MIP OES.....	70
Tabela 8 - Faixa de variação dos parâmetros instrumentais.....	71
Tabela 9 - Comparação dos parâmetros instrumentais como posição de visualização (<i>steps</i>) e fluxo de nebulização ($L\ min^{-1}$) utilizando as condições recomendadas e otimizadas e avaliando uma solução padrão de $1\ mg\ L^{-1}$, uma amostra de água de torneira e uma amostra de efluente por MIP OES.....	103
Tabela 10 - Comparação entre intensidades dos sinais dos elementos nas condições recomendadas pelo fabricante e nas condições otimizadas.....	106
Tabela 11 - Condições instrumentais determinadas para as análises de águas naturais por MIP OES.....	107
Tabela 12 - Parâmetros de mérito obtidos por MIP OES para as determinações das concentrações dos elementos investigados.....	108
Tabela 13 - Resultados dos testes de adição de analito na amostra de água de efluente em três níveis para Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Si e Zn por MIP OES ($n = 3$).....	109
Tabela 14 - Concentração de metais em amostras do Canal São Gonçalo no ponto 01 (Ponte Férrea). Valores expressos em $\mu g\ L^{-1}$	121
Tabela 15 - Concentração de metais em amostra de água do Canal do Pepino no ponto 02 (Afluente do Canal São Gonçalo). Valores expressos em $\mu g\ L^{-1}$	122
Tabela 16 - Concentração de metais em amostra de água do Arroio Pelotas (Afluente do Canal São Gonçalo). Valores expressos em $\mu g\ L^{-1}$	123
Tabela 17 - Concentração de metais em amostra de água do Arroio Moreira (Afluente do Canal São Gonçalo). Valores expressos em $\mu g\ L^{-1}$	124
Tabela 18 - Concentração de metais em amostra de água da Praia do Laranjal. Valores expressos em $\mu g\ L^{-1}$	125

Lista de Abreviaturas e Siglas

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica, do inglês <i>Atomic Absorption Spectrometry</i>
AES	Espectrometria de Emissão Atômica, do inglês <i>Atomic Emission Spectrometry</i>
ANA	Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico
B	<i>Background</i>
BEC	Concentração Equivalente de Fundo
BHMSG	Bacia Hidrográfica Mirim-São Gonçalo
CCD	Dispositivo de Carga Acoplada, do inglês <i>Coupled Charge Device</i>
CG	Cromatografia Gasosa, do inglês <i>Gas Chromatography</i>
CMP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Capacitivamente acoplado, do inglês <i>Capacitively Microwave Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
CNRH	Conselho Nacional de Recursos Hídricos
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EDL	Lâmpadas de Descarga sem Eletrodos, do inglês <i>Electrodeless Discharge Lamp</i>
EIEs	Elementos facilmente ionizáveis, do inglês <i>Easily Ionizable Elements</i>
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
F AES	Espectrometria de Emissão Atômica em Chama, do Inglês <i>Flame Atomic Emission Spectrometry</i>
GF AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite, do inglês <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>
HCL	Lâmpadas de cátodo oco, do inglês <i>Hollow-Cathode Lamp</i>

HR-CS AAS	Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua, do inglês <i>High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP MS	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
ICPs	Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IQA	Índice de Qualidade da Água
K	Fator de Abrangência
LD	Limite de Detecção, do inglês <i>Limit of Detection</i>
LQ	Limite de Quantificação, do inglês <i>Limit of Quantification</i>
MIP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro- ondas, do inglês <i>Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
MPT	Tocha de Plasma de Micro-ondas, do inglês <i>Microwave Plasma Torch</i>
PNRH	Política Nacional de Recursos Hídricos
PP	Polipropileno
RSD	Desvio-padrão relativo, do inglês <i>Relative standard deviation</i>
S	Sinal analítico
SANEP	Serviço Autônomo de Saneamento de Pelotas
SRBR	Razão entre o sinal de emissão e o sinal de fundo
TDS	Sólidos Totais Dissolvidos

UV

Faixa do Ultravioleta

WQC

Critérios de Qualidade da Água, do inglês *Water Quality Criteria*

Sumário

1. Introdução.....	18
1. Revisão Bibliográfica.....	20
2.1. Bacias Hidrográficas.....	20
2.2. Contaminação dos ambientes aquáticos por metais potencialmente tóxicos.....	24
2.3. Legislação.....	27
2.4. Área de Estudo – Canal São Gonçalo.....	30
2.5. Técnicas analíticas para a determinação de metais em águas naturais.....	36
2.6. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas.....	42
2.6.1. Aspectos históricos.....	42
2.6.2. Plasmas sustentados por micro-ondas.....	44
2.6.3. Cavidade Hammer.....	48
2.6.4. Princípio de funcionamento da técnica MIP OES.....	50
2.6.5. Parâmetros instrumentais de análise.....	54
2.6.5.1. Posição de visualização.....	58
2.6.5.2. Fluxo de nebulização.....	60
2.7. MIP OES e sua susceptibilidade a interferências não espectrais.....	62
2. Objetivos.....	66
3.1. Objetivo Geral.....	66
3.2. Objetivos Específicos.....	66
3. Materiais e Métodos.....	67
4.1. Coletas das amostras.....	67
4.2. Reagentes e Materiais.....	68
4.3. Instrumentação.....	68
4.4. Otimização das Condições Instrumentais.....	70
4.5. Parâmetros de Mérito.....	72
4.6. Ensaaios de Recuperação.....	73
4.7. Avaliação de interferências não espectrais na determinação multielementar por MIP OES.....	73
4. Resultados e Discussão.....	74
5.1. Estudos preliminares.....	74
5.2. Otimização das Condições Instrumentais.....	75
5.2.1. Posição de visualização e fluxo de nebulização.....	75
5.2.1.1. Alumínio.....	76
5.2.1.2. Bário.....	78
5.2.1.3. Cálcio.....	80
5.2.1.4. Cobre.....	82
5.2.1.5. Ferro.....	84
5.2.1.6. Lítio.....	86
5.2.1.7. Magnésio.....	89
5.2.1.8. Manganês.....	91

5.2.1.9. Potássio.....	93
5.2.1.10. Silício.....	95
5.2.1.11. Sódio.....	97
5.2.1.12. Zinco.....	99
5.2.2. Rotação da bomba e tempo de integração.....	103
5.3. Parâmetros de Mérito.....	108
5.4. Avaliação da Exatidão.....	109
5.5. Avaliação das interferências não-espectrais.....	111
5.5.1. Avaliação do estudo de interferências provocadas pelo Na.....	112
5.5.2. Avaliação do estudo de interferências provocadas pelo Ca.....	114
5.5.3. Avaliação do estudo de interferências provocadas pelo K.....	117
5.6. Determinação da concentração multielementar.....	120
5. Conclusão.....	135
6. Referências.....	138
7. Anexos.....	151

1. Introdução

A água é um recurso essencial para os seres humanos e a vida aquática, possuindo também importância econômica e social devido à recreação e ao turismo. A disseminação antropogênica de metais potencialmente tóxicos nos recursos hídricos superficiais é de grande preocupação ecológica e de saúde pública em diversas escalas, tanto em escala regional como global. Nas últimas décadas, a rápida urbanização e industrialização têm causado diversas consequências e discussões em todo o mundo quanto à qualidade da água, especialmente em corpos de água doce, pois embora a água doce representa 3% dos recursos hídricos do planeta, somente 0,01% estão disponíveis para o consumo humano em forma de águas superficiais e subterrâneas (Haq; Muhammad, 2023; Kumar et al., 2023; Vasichita; Ganguly, 2020; Nasir, 2023).

A água contém muitos minerais presentes em sua composição como Ca, Mg, K, Na, Co, Mn, Cu, e Se, que são minerais essenciais para os seres humanos, ou seja, em razão do corpo não produzi-los é necessário a ingestão dos mesmos por meio de alimentos e, principalmente de água. A disponibilidade de alguns desses minerais em alimentos é menor que a da água mineral, especialmente devido ao fato de que nos alimentos os minerais estão ligados à moléculas complexas que podem limitar sua capacidade de absorção. Já na água estão presentes como íons livres, tornando assim um recurso de primordial importância no funcionamento da vida humana. A qualidade da água natural depende da estrutura geológica da terra e das atividades antrópicas circundantes, como construção civil, despejo de resíduos, agricultura e outras atividades associadas, pois estas comprometem o uso potencial da água. Especificamente na literatura, destaca-se a combustão de carvão como uma das principais atividades antrópicas que contribuem como fonte de uma série de metais com potencial tóxico em águas superficiais. Em resposta a estes desafios, têm-se implementado regulamentos e controles rigorosos para monitorar a qualidade das águas superficiais devido à deterioração ambiental (Quattrini et al., 2016; Vasichita; Ganguly, 2020; Kumar et al., 2019).

A contaminação do ecossistema aquático por metais residuais é uma preocupação crítica devido ao seu potencial de toxicidade e acumulação em ambientes aquáticos, representando uma ameaça global à biodiversidade e para a

saúde humana. Nos ecossistemas de água doce, a contaminação por metais pode resultar de precipitação atmosférica direta, intemperismo geológico ou através da descarga de resíduos agrícolas, municipais, domésticos ou industriais. Os metais com potencial tóxico são particularmente perigosos devido à sua natureza não degradável, persistente e tóxica no ambiente aquático. O que pode afetar os organismos vivos incluindo os seres humanos diretamente pela ingestão de água, através da contaminação do solo, ou indiretamente pelo consumo de alimentos contaminados (Kumar et al., 2019; Dadebo; Gelaw, 2024; Muhammad; Usman, 2022).

Com isso, são necessárias técnicas analíticas instrumentais capazes de quantificar elementos em concentrações elevadas e a nível traço. A análise de água pode ocorrer por meio de diversas técnicas instrumentais, como a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Dentre essas técnicas, destacam-se as técnicas baseadas em plasmas (ICPs), as quais permitem análises multielementares. No entanto, ICPs apresentam algumas desvantagens como o alto custo de aquisição e manutenção do equipamento, já que utiliza de gases nobres monoatômicos com elevado custo e em média consome 1,0 m³ de argônio a cada hora de operação. Em contrapartida, a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) é considerada uma técnica menos explorada, mas tem se mostrado uma alternativa promissora para a determinação elementar em diversas matrizes. Apresenta boa detectabilidade e sensibilidade para diferentes analitos, viabilizando a determinação de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em águas superficiais. A técnica de MIP OES, é uma técnica multielementar e utiliza para a manutenção de seu plasma gás nitrogênio, o qual pode ser retirado do ar atmosférico através de um gerador de nitrogênio acoplado ao instrumento (Parmar; Srivastava; Baruah, 2023; Williams et al., 2019; Bonemann et al., 2021; Muller et al., 2020a; Louzada et al., 2022).

Em águas naturais, a matriz pode ser considerada complexa, podendo trazer dificuldades na análise para as técnicas de emissão óptica. Os teores de elementos facilmente ionizáveis e sólidos totais dissolvidos podem causar graves efeitos de matriz no momento da determinação elementar, prejudicando a confiabilidade da análise. Desta forma, a otimização dos parâmetros instrumentais é fundamental para encontrar uma condição ideal. Assim, para cada elemento são selecionadas as configurações instrumentais ótimas para que os seus respectivos sinais analíticos resultem na maior intensidade de emissão, com a maior simetria possível e livres de interferência. Como alguns analitos podem estar presentes nas amostras em baixas concentrações, é fundamental que a quantificação aconteça nas condições otimizadas e de maior sensibilidade (Fontoura; Barros; Nóbrega, 2023; Agilent Technologies, 2021). Diante disso, destaca-se a importância da determinação e controle sob condições instrumentais otimizadas e livres de interferências.

1. Revisão Bibliográfica

2.1. Bacias Hidrográficas

Uma bacia hidrográfica é uma área de captação natural de água das chuvas que escoam superficialmente para um corpo de água ou seu contribuinte. Seus limites são definidos pelo relevo, considerando como divisores de águas as áreas mais elevadas. O corpo de água principal é o responsável pela nomenclatura da bacia, recebendo contribuição de seus afluentes. Cada afluente pode apresentar vários contribuintes menores, alimentados direta ou indiretamente por nascentes. Assim, para cada bacia, existem várias sub-bacias ou áreas de drenagem de cada contribuinte. Estas são as unidades fundamentais para a conservação e o manejo, uma vez que a característica ambiental de uma bacia reflete o somatório, ou as relações de causa e efeito da dinâmica natural e da ação humana ocorridas no conjunto das sub-bacias que a compõem (SEMA, 2024).

A Divisão Hidrográfica Nacional, instituída pelo Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), estabelece doze Regiões Hidrográficas brasileiras. Essas regiões são classificadas como um espaço territorial brasileiro, compreendido por uma bacia, um grupo de bacias ou sub-bacias hidrográficas contíguas, com características naturais, sociais e econômicas similares. Na Tabela 1 são

apresentadas as Regiões Hidrográficas brasileiras e suas principais características. Esse critério de divisão das regiões visa orientar o planejamento e o gerenciamento dos recursos hídricos em todo o país (ANA, 2024).

Tabela 1 - Regiões Hidrográficas brasileiras e sua expansão territorial de acordo com a ANA.

Região Hidrográfica	Ocupação Territorial	Estados
Amazônica	45%	Acre, Amazonas, Rondônia, Roraima, Amapá, Pará e Mato Grosso
Atlântico Leste	3,9%	Bahia, Minas Gerais, Sergipe e Espírito Santo
Atlântico Sudeste	2,5%	Minas Gerais, Espírito Santo, Rio de Janeiro, São Paulo e Paraná.
Atlântico Nordeste Ocidental	3%	Maranhão e Pará
Atlântico Nordeste Oriental	3,4%	Piauí, Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba, Pernambuco e Alagoas
Tocantins-Araguaia	10,8%	Goiás, Tocantins, Pará, Maranhão, Mato Grosso e Distrito Federal
Parnaíba	3,9%	Ceará, Piauí e Maranhão
São Francisco	7,5%	Bahia, Minas Gerais, Pernambuco, Alagoas, Sergipe, Goiás e Distrito Federal
Atlântico Sul	2,2%	São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul
Paraguai	4,3%	Mato Grosso e Mato Grosso do Sul
Paraná	10%	São Paulo, Paraná, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Goiás, Santa Catarina e Distrito Federal
Uruguai	3%	Rio Grande do Sul e Santa Catarina

gerenciamento de águas pluviais. A Região Hidrográfica do Uruguai apresenta grande importância para o país, principalmente em função das atividades agroindustriais, pecuárias e agrícolas desenvolvidas na região, além de seu potencial hidrelétrico. Em seguida, a Região do Guaíba apresenta áreas de grande concentração industrial e urbana, sendo a mais densamente povoada do Estado. Também abriga o maior número de atividades diversificadas, incluindo as atividades agrícolas e pecuárias e agroindustriais, industriais, comerciais e de serviços. A Região Litorânea apresenta usos do solo predominantemente vinculados às atividades agropecuárias, agroindustriais e industriais. Dessa forma, estas duas regiões coincidem com a bacia nacional do Atlântico Sudeste, que possui grande importância para o país por abrigar um expressivo contingente populacional, pelo desenvolvimento econômico e por sua importância turística (SEMA, 2024; ATLAS, 2022; ANA, 2024).

O Decreto Estadual nº 53.885/2018 instituiu a subdivisão das Regiões Hidrográficas do Estado do Rio Grande do Sul em 25 bacias hidrográficas. Essas bacias servem como unidade básica para gestão de recursos hídricos e ambiental, uma vez que os elementos físicos naturais estão interligados pelo ciclo da água. Dessa forma, o artigo 171 da Constituição Estadual estabeleceu um modelo sistêmico para a gestão das águas no Rio Grande do Sul e a Lei Estadual 10.350/1994 regulamentou esse artigo, estabelecendo que para cada uma das 25 bacias do estado há necessidade de formação de um comitê de gerenciamento, o Comitê de Bacia. De acordo com a referida lei, foi determinada a existência de três Regiões Hidrográficas nas quais as bacias hidrográficas são agrupadas para fins de gerenciamento (SEMA, 2024).

No Rio Grande do Sul, a gestão dos recursos hídricos alcançou importantes avanços com a instalação dos Comitês de Gerenciamento de Bacias Hidrográficas. Os Comitês de Bacia são colegiados instituídos oficialmente pelo Governo do Estado, formados majoritariamente por representantes da sociedade e de usuários das águas. A função dos comitês é discutir e deliberar sobre os assuntos de interesse comum aos diversos usuários da água de uma bacia hidrográfica, visando à harmonização dos usos e à mediação de conflitos. O primeiro Comitê criado no

Estado foi o Comitê do Sinos em 1988 e o último o do Mampituba em 2012 (ATLAS, 2022).

2.2. Contaminação dos ambientes aquáticos por metais potencialmente tóxicos

A contaminação dos corpos hídricos é um dos problemas mais críticos enfrentados pela sociedade, resultante de fatores antropogênicos e naturais que introduzem contaminantes no meio ambiente. O crescente desequilíbrio no desenvolvimento humano, a industrialização e o crescimento populacional têm exercido pressões alarmantes sobre a quantidade e o acesso destes contaminantes aos recursos hídricos. Nesse contexto, um ponto crítico ao longo da história foi a revolução industrial, que resultou no surgimento de indústrias como a mineração, a fabricação de fertilizantes e as indústrias metalúrgicas, promovendo avanços na produção de alimentos, transporte e campos de geração de energia. Uma das consequências dessa revolução é a contaminação dos corpos d'água naturais pela presença de metais com potencial toxicológico, o que representa uma ameaça global à biodiversidade e aos seres humanos. A propagação dessas contaminações está, também, diretamente relacionada com às atividades antropogênicas em terras agrícolas circundantes aos recursos hídricos, visto que o uso de defensivos agrícolas aumentou significativamente nas últimas décadas (Parmar; Srivastava; Baruah, 2023; Afriye; Sackey; Ofori, 2022; Adesiyan et al., 2018).

Os metais estão entre os contaminantes ambientais mais perigosos, devido à sua natureza não degradável, seu potencial de toxicidade e sua acumulação em ambientes aquáticos. Podem ser considerados onipresentes, já que estão amplamente distribuídos e, frequentemente, com concentração elevada no ambiente. Nos ecossistemas de água doce, a contaminação por metais pode ocorrer pela precipitação atmosférica direta, intemperismo geológico ou através da descarga de resíduos agrícolas, municipais, domésticos ou produtos residuais industriais. Desta forma, sob certas condições ambientais, os metais podem se acumular a níveis tóxicos, causando impactos ecológicos significativos e problemas para a saúde humana (Adams et al., 2020; Muhammad; Usman, 2022; Kumar et al., 2019).

Embora alguns metais, como Zn, Cu, Mn e Fe, sejam considerados essenciais por desempenharem papéis fundamentais no funcionamento dos organismos aquáticos, atuando em processos metabólicos, enzimáticos e estruturais, muitos deles apresentam um grau de toxicidade se estiverem acima dos limites recomendados, ou seja, mesmo que em baixas concentrações, por exemplo, $\mu\text{g L}^{-1}$, estes são os metais com potencial tóxico. Esta classe de metais é perigosa mesmo em níveis de concentração menores, sendo elementos naturais encontrados na crosta terrestre e considerados poluentes ambientais, pois não podem ser decompostos ou destruídos, e, com exposição excessiva podem causar efeitos prejudiciais ao meio em que se encontram. Devido à sua toxicidade e persistência no ambiente, metais como Pb, Cd, Hg, As, Cr e Ni são particularmente preocupantes por conta dos impactos ecológicos e da saúde tanto dos humanos quanto no ambiente aquático, pela bioacumulação quando estão presentes do ambiente (Dadebo; Gelaw, 2024; Parmar; Srivastava; Baruah, 2023; Abubakar et al., 2024).

Os contaminantes presentes nas águas naturais têm potencial para causar danos aos organismos, como mau funcionamento de órgãos, tecidos e metabolismo celular. Tais eventos interferem na expectativa de vida, no crescimento, na fisiologia e na reprodução de diferentes espécies. Nos animais, a toxicidade das águas naturais contaminadas, pode causar distúrbios neurológicos e desencadear/potencializar o desenvolvimento de neoplasias. Os metais potencialmente tóxicos são resistentes à degradação bacteriológica e, portanto, levam à bioacumulação em cadeias alimentares aquáticas, o que cria distúrbios e degradação do equilíbrio ecológico, levando a limitações na biodiversidade. Quando esses metais permanecem em contato com ecossistemas de águas doces, eles são facilmente adsorvidos nos sedimentos, consequentemente, os organismos que vivem nesses sedimentos absorvem estes metais em diferentes níveis de toxicidade, sofrendo contaminação (Mendes et al., 2020; Vasistha; Ganguly, 2020; Kumar et al., 2019).

O aumento do uso de águas contaminadas com alto teor de metais com potencial tóxico por períodos prolongados pode afetar diretamente a agricultura, não apenas por causar danos permanentes ao solo e às plantas, mas também por afetar as atividades microbiológicas do solo. Metais como Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn

contribuem no desenvolvimento e sustento das plantas, mas sua quantidade excessiva afeta a toxicidade no interior da planta, outros metais como As, Cd, Hg, Pb ou Se nem sequer possuem uma contribuição para o crescimento e manutenção das plantas (Vasistha; Ganguly, 2020).

Metais como Cd, Cr, Co e Pb são perigosos mesmo em concentrações mínimas. A ingestão de Cd, por exemplo, causa hepatotoxicidade e nefrotoxicidade, que são doenças relacionadas a lesões no fígado causadas por meio de algum agente químico ou toxina capaz de provocar efeitos prejudiciais a função renal, o que pode levar a anormalidades em exames hepáticos, até insuficiência hepática fulminante com necrose hepática aguda e necessidade de transplante hepático. Enquanto a ingestão de Co pode causar alterações na artéria tireoidiana e policitemia, que consiste no aumento de todas as células sanguíneas, especialmente dos glóbulos vermelhos. A exposição a altos níveis de Mn e Cu na água potável pode desencadear a doença de Alzheimer, e a presença de Fe pode causar problemas no sangue, cardiovasculares, no fígado, rins e sistema nervoso central. A ingestão de Pb apresenta riscos de perda de memória, mudanças comportamentais e anemia, onde crianças possuem maior sensibilidade com a ingestão deste contaminante (Muhammad; Usman, 2022; Adesiyan et al., 2018; Kumar et al., 2023).

Esses elementos com potencial tóxico, por exemplo Cd, Cr, Pb e Hg e substâncias químicas tóxicas como os agrotóxicos e produtos industriais, afetam justamente os organismos vivos, incluindo os seres humanos, diretamente pela ingestão de água contaminada e indiretamente através do consumo de alimentos contaminados, podendo se bioacumular por períodos prolongados e causar problemas de saúde, dependendo da taxa de exposição a esses contaminantes. Por exemplo, os peixes são uma fonte de contaminação dos seres humanos através da alimentação, por estarem no topo da cadeia alimentar aquática e por possuírem poder de acumulação de metais (Dadebo; Gelaw, 2024; Vasistha; Ganguly, 2020).

A combinação de onipresença e elevado risco aumentou a prioridade dos metais para o desenvolvimento de orientações regulamentares, tais como critérios de qualidade da água recomendados (WQC) ou outras diretrizes ambientais que se destinam a apoiar a proteção da vida aquática (Adams et al., 2020).

2.3. Legislação

A água é um recurso essencial e um requisito básico para a sustentabilidade de todos os seres vivos, sendo uma prioridade para as ações de vigilância em saúde ambiental no Brasil. Vários fatores como o crescimento populacional, urbanização, crescimento econômico e as mudanças nos padrões climáticos, têm contribuído para o aumento da escassez de água em todo o mundo e, como consequência, a gestão de recursos hídricos tornou-se um problema global (Vasichita; Ganguly., 2020; Kumar et al., 2019).

Além disso, a poluição por atividades humanas e seus resíduos pode tornar a água potável cada vez mais escassa, ameaçando sua quantidade e qualidade, tendo como consequência, o abastecimento público e a produção alimentar associada. Visto isso, o monitoramento da qualidade das águas superficiais é de extrema importância para entender a situação dos recursos hídricos, identificar suas mudanças e detectar tendências das bacias hidrográficas (Hopland; Kvamsdal., 2023).

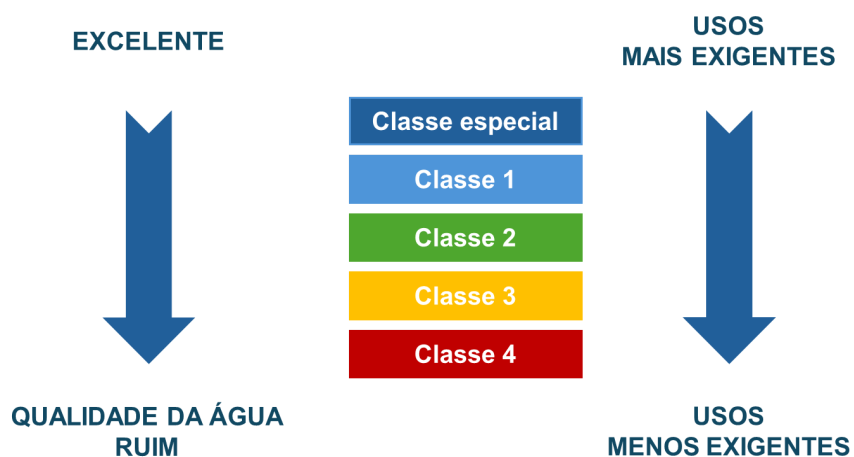
O monitoramento da qualidade das águas funciona como um sensor que possibilita o acompanhamento do processo de utilização dos corpos hídricos e a identificação dos seus efeitos, subsidiando as ações de controle ambiental. Trata-se de um dos principais instrumentos para a formulação de políticas de planejamento e gestão dos recursos hídricos. Dentre os métodos para a avaliação da qualidade das águas, destaca-se o Índice de Qualidade da Água (IQA), desenvolvido originalmente pela Fundação Nacional de Saneamento dos Estados Unidos, sendo o principal indicador utilizado no país. O IQA é calculado com base nos seguintes parâmetros: temperatura da água, pH, oxigênio dissolvido, resíduo total, demanda bioquímica de oxigênio, coliformes termotolerantes, nitrogênio total, fósforo total e turbidez. A avaliação dos resultados deve considerar o uso destinado à água. Por exemplo, um valor baixo de IQA indica uma má qualidade desta água para abastecimento, mas esta mesma água pode ser usada com um direcionamento de menor qualidade, como em navegação ou geração de energia (ANA, 2019; Vasistha; Ganguly, 2020; Corrêa, 2017).

Para garantir a qualidade das águas, desde sua forma bruta até que se torne potável e própria para o consumo, é essencial garantir um conjunto de requisitos.

Com esse objetivo, foi criada a Lei Federal nº 9.433/1997, conhecida como Lei das Águas, que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH). Seus principais objetivos eram assegurar melhoria nas disponibilidades hídricas, superficiais e subterrâneas, em qualidade e quantidade, reduzir os conflitos reais e potenciais de uso da água, mitigar eventos hidrológicos críticos e a percepção da conservação da água como valor socioambiental relevante (ANA, 2019).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente, por meio da Resolução CONAMA nº357/2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de águas superficiais e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. Para a água doce em rios e lagos são definidas cinco classes de qualidade da água (classe especial, 1, 2, 3 e 4). Quanto maior o número da classe correspondente, menos exigente se torna o nível de qualidade da água necessário aos usos da água, diminuindo-se a restrição às atividades que possam impactar a qualidade dessas águas. Assim, a classe 4 (para águas doces) e a classe 3 (para águas salinas e salobras) correspondem ao nível mais inferior de qualidade de água para as classes de enquadramento, conforme a Figura 2 (BRASIL, 2005).

Figura 2 - Classes de enquadramento das águas.



Fonte: Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico, 2019.

A separação das classes de enquadramento das águas doces pode ser observada na Figura 3.

Figura 3 - Classes de enquadramento e respectivos usos e qualidade de água.

USOS DAS ÁGUAS DOÇES		CLASSES DE ENQUADRAMENTO				
		ESPECIAL	1	2	3	4
Preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas		Mandatária Unidades de Conservação de Proteção Integral				
Proteção das comunidades aquáticas			Mandatária para Terras indígenas			
Recreação de contato primário						
Aquicultura						
Abastecimento para consumo humano		Após desinfecção	Após tratamento simplificado	Após tratamento convencional	Após tratamento convencional ou avançado	
Recreação de contato secundário						
Pesca						
Irrigação			Hortalças consumidas cruas e frutas ingeridas com película	Hortalças, frutíferas, parques, jardins, campo de esportes	Culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras	
Dessedentação de animais						
Navegação						
Harmonia paisagista						

Fonte: Adaptado da Agência Nacional das Águas (ANA), 2019.

Além destes parâmetros de enquadramento, a resolução também estabelece limites individuais para mais de 90 parâmetros e condições que devem ser alcançadas em cada uma dessas classes quando a estas ocorrem lançamentos de efluentes. Dentro desses parâmetros, os metais possuem relevância já que são considerados contaminantes oriundos de fontes como mineração, agricultura, pecuária, etc. Na Tabela 2 estão dispostos os valores máximos permitidos para os metais em águas doces superficiais estabelecidos pela resolução 357/2005 do CONAMA (Vasistha; Ganguly, 2020; Souza, 2015).

Tabela 2 - Valores máximos permitidos de metais em águas doces superficiais segundo a resolução 357/2005 do CONAMA.

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

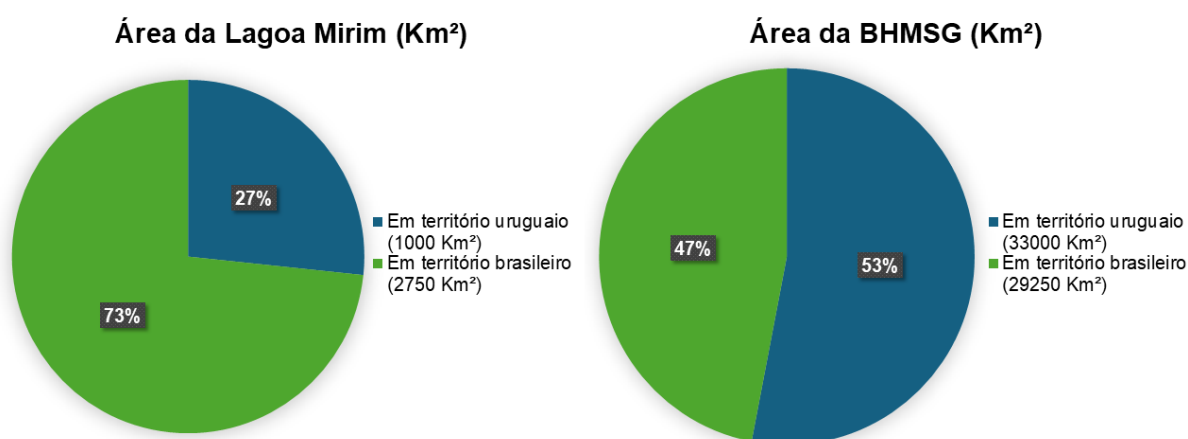
*Limite máximo de As para águas doces – classe I onde haja pesca ou cultivo de organismos para fins de consumo intensivo: 0,14 µg L⁻¹.

2.4. Área de Estudo – Canal São Gonçalo

Desde a década de 1970, o avanço do debate internacional sobre os usos da água ensejou a construção de uma nova concepção de gerenciamento dos recursos hídricos, mediante a elaboração do conceito de bacia hidrográfica como uma unidade territorial com características próprias e indissociáveis. Uma das bacias hidrográficas do Rio Grande do Sul é a Bacia Hidrográfica Mirim-São Gonçalo (BHMSG) é um espaço binacional localizado no extremo-sul do Brasil e a leste do Uruguai, na região hidrográfica do Atlântico Sul. Ela está situada entre os paralelos 31°30' e 34°30'S e os meridianos 52° e 56°W, a BHMSG corresponde a uma

superfície de aproximadamente 62.250 km² de área, dos quais 29.250 km² (47%) estão em território brasileiro e 33.000 km² (53%) em território uruguaio. Seu principal manancial hídrico, a Lagoa Mirim está localizada sobre a planície costeira, possuindo uma largura média de 20 km, e 3.750 Km² de área superficial, sendo 2.750 Km² em território brasileiro e 1.000 Km² em território uruguaio, conforme ilustrado na Figura 4 (Fernandes; Collares; Corteletti., 2021; ALM, 2022; Souza, 2015).

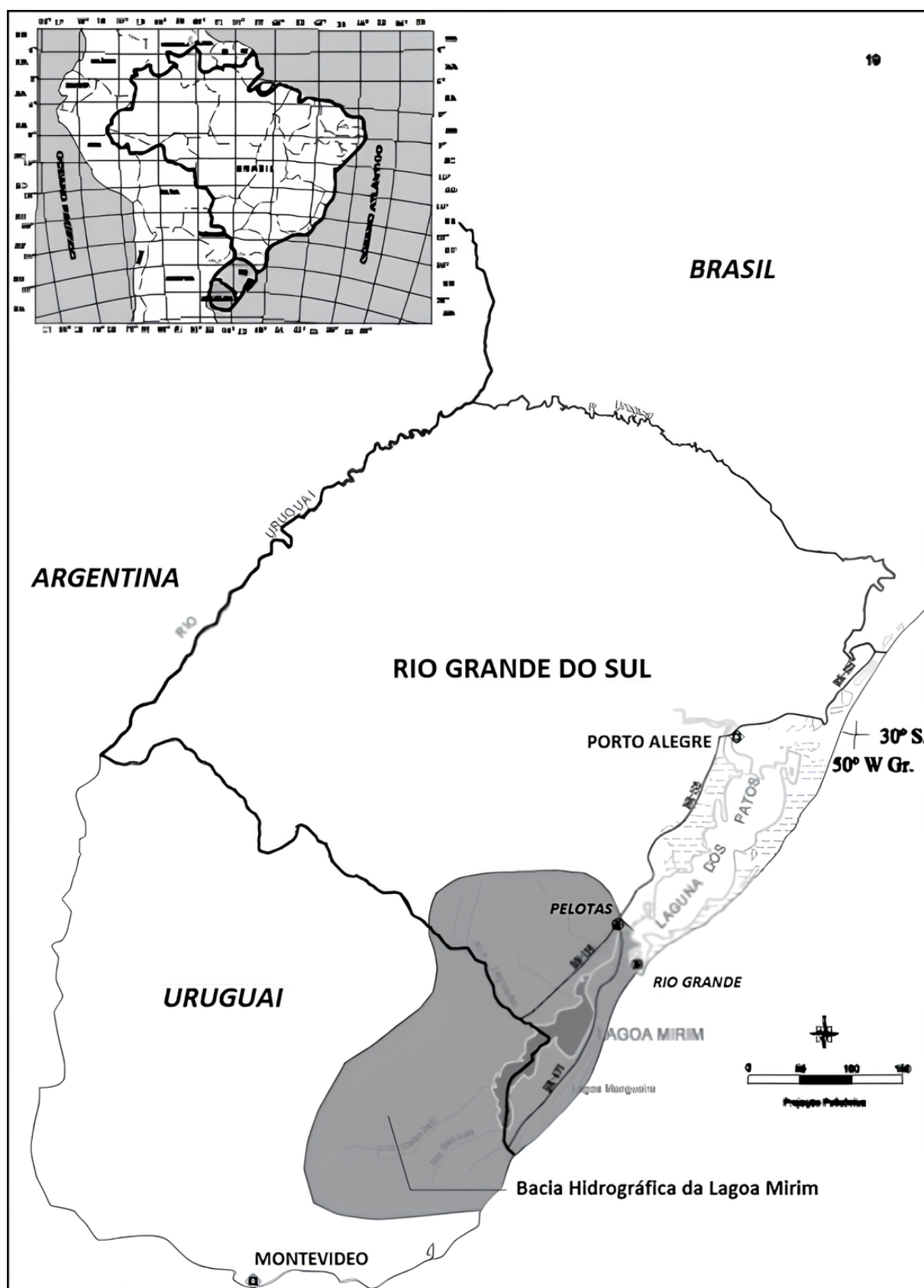
Figura 4 - Gráficos referente a expansão territorial da bacia hidrográfica Mirim-São Gonçalo.



Fonte: Adaptado de ALM, 2022.

A bacia está dividida em oito bacias hidrográficas menores. No lado brasileiro estão localizadas as seguintes bacias hidrográficas: bacia do São Gonçalo, bacia do Arroio Grande e bacia do Litoral, onde estão localizados o Banhado do Taim e a Lagoa Mangueira, entre outras bacias menores. No lado uruguaio estão localizadas a bacia do Tacuary, a bacia do Cebollati, a bacia do Sarandi e a bacia do São Miguel. Na divisa entre o Brasil e o Uruguai, está situada a bacia do Rio Jaguarão com 8.188km². A Figura 5 mostra a localização geográfica da Bacia Hidrográfica da Lagoa Mirim-São Gonçalo (ALM, 2022; Souza, 2015).

Figura 5 - Localização geográfica da Bacia Hidrográfica da Lagoa Mirim - São Gonçalo.



Fonte: Corrêa, 2017.

O Canal São Gonçalo, está inserido na bacia hidrográfica da Lagoa Mirim e localizado no Sul do Rio Grande do Sul, com coordenadas geográficas de 31°50' 6" e 31° 16' 55" de latitude sul e 51° 57' 33" e 52° 40' 24" de longitude oeste. É considerado uma via fluvial brasileira que estabelece uma conexão entre a Lagoa Mirim e a Laguna dos Patos, o maior complexo lagunar da América do Sul. Trata-se de um canal natural, com extensão de 76 km, 240 m de largura e área de drenagem de 9.147 km² e profundidade de até 10m, que delimita-se com os municípios de Pelotas, Rio Grande, Capão do Leão e Arroio Grande. Dentre esses, Pelotas, é o único município localizado às margens do canal, o que o torna a principal influência urbana para o Canal São Gonçalo. Em 2022, o IBGE constatou que Pelotas é o quarto município mais populoso do estado, com 325.685 habitantes e densidade demográfica 202,44 habitantes por quilômetro quadrado, o que na comparação com outros municípios, se encontra na posição 4 e 33 respectivamente de 497, contando com 93% de sua população concentrada em zona urbana e 7% em zona rural (IBGE, 2022; Figueiredo; Alves; Milani, 2023).

O canal conta com a participação de diversos afluentes, como elucida a Figura 6, sendo o principal o Rio Piratini, possuindo 132 km de extensão, e nascente em Pinheiro Machado, desaguando pelo lado esquerdo do canal. Entre os demais afluentes estão o Arroio Pelotas, considerado um manancial importante na Bacia Mirim-São Gonçalo, pois abrange vários municípios e é usado para recreação, irrigação e abastecimento público, mas sofre degradação ambiental devido a despejos e atividades humanas. O Canal Santa Bárbara, situado na zona urbana de Pelotas, sofre influência por despejos industriais e domésticos. Também possui o Canal do Pepino, igualmente situado no município de Pelotas, é um dos principais canais de drenagem pluvial de 5,35 km, onde é prejudicado pelo acúmulo de resíduos. O Arroio Moreira, com 38 km, é importante para o abastecimento de água de Pelotas e para a Lagoa Formosa, utilizada para a orizicultura. Esses afluentes enfrentam desafios ambientais significativos devido às atividades humanas da região (Figueiredo; Alves; Milani, 2023, Fernandes; Collares; Corteletti., 2021).

Como forma de impedir a intrusão de água salgada e viabilizar o desenvolvimento agrícola no entorno da Lagoa Mirim e do Canal São Gonçalo, na década de 70, foi construída uma estrutura de barramento no Canal São Gonçalo. A Barragem Eclusa do Canal São Gonçalo, é uma estrutura hidráulica que atua no impedimento da entrada das águas salinas oriundas do Oceano Atlântico, possibilitando o controle da qualidade de água doce destinada a irrigação, consumo humano e pecuária. A barragem foi construída transversalmente ao canal, possuindo 245 metros de comprimento. Sua parte central dispõe de 217 metros de extensão e 18 comportas de 11,80 e 3,20 metros de altura. O coroamento da parte fixa fica na cota de 2 metros com os topos fechados. Abaixo, na Figura 7, há uma representação da eclusa do canal (ALM, 2022).

Figura 7- Barragem Eclusa do Canal São Gonçalo.



Fonte: ALM, 2022.

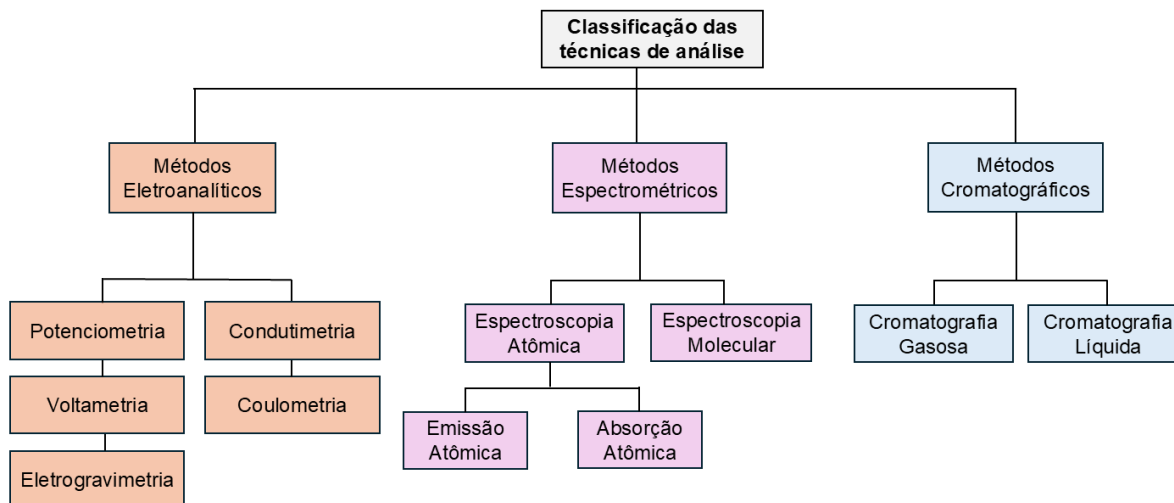
O Canal São Gonçalo possui um grande papel econômico na região, de funções que vão desde o lazer até mesmo o abastecimento e pesca, porém, apesar de seus múltiplos usos, o mesmo também vem sofrendo com atividades antrópicas às suas margens, que contribuem para a degradação da qualidade de água desse manancial. Alguns de seus afluentes como o Arroio Pelotas, Canal Santa Bárbara e Canal do Pepino recebem despejos de efluentes domésticos e industriais. Uma das

atividades industriais que ocorrem às margens do canal é o cultivo do arroz, considerado um fator influente para a contaminação de suas águas, assim como a disposição desses resíduos sólidos, além da contaminação pode contribuir para inundações nas áreas urbanas das cidades próximas (Figueiredo; Alves; Milani, 2023; Corrêa, 2017; IBGE, 2022).

2.5. Técnicas analíticas para a determinação de metais em águas naturais

Nos últimos anos, as técnicas analíticas instrumentais ganharam grande relevância devido aos avanços tecnológicos. Isso inclui a criação de sistemas analíticos mais compactos e robustos, além do aprimoramento de *softwares* para operação e processamento de dados, que agilizam tanto a análise quanto a interpretação dos resultados. A química analítica pode ser dividida em métodos clássicos de análise e métodos instrumentais. Os métodos de análises instrumentais estão subdivididos conforme a Figura 8 (Holler et al., 2009).

Figura 8 - Subdivisão dos métodos instrumentais de análise.



Fonte: Adaptado de Holler et al., 2009.

Diversas características químicas e físicas são necessárias para que ocorra a análise instrumental. A maior parte destas características necessitam de uma fonte de energia para estimular uma resposta mensurável do analito, a qual pode ser uma energia térmica, elétrica, eletromagnética, mecânica ou nuclear conforme apresentado na Tabela 3 (Holler et al., 2009).

Tabela 3 - Propriedades físicas e químicas empregadas em métodos instrumentais.

Propriedades	Métodos Instrumentais
Emissão de radiação	Espectroscopia de emissão (raios X, UV, visível), fluorescência, fosforescência e luminescência
Absorção de radiação	Espectrofotometria e fotometria (raios X, UV, visível e IR), ressonância nuclear magnética
Espalhamento de radiação	Turbidimetria, nefelometria e espectroscopia Raman
Refração de radiação	Refratometria e interferometria
Difração de radiação	Métodos de difração de raio X e de elétrons
Rotação de radiação	Polarimetria, dispersão óptica rotatória
Potencial elétrico	Potenciometria e cronopotenciometria
Carga elétrica	Coulometria
Corrente elétrica	Amperometria e polarografia
Resistência elétrica	Condutometria
Massa	Gravimetria
Razão massa/carga	Espectrometria de massas
Velocidade de reação	Métodos cinéticos
Características térmicas	Gravimetria e titulometria térmica, calorimetria diferencial de varredura, análise térmica diferencial, métodos condutométricos térmicos
Radioatividade	Métodos de ativação e diluição isotópica

Fonte: Holler et al., 2009.

A importância da avaliação e o monitoramento do conteúdo de metais em amostras ambientais tem sido uma preocupação de longo prazo da sociedade. Em geral, os metais entram no ambiente aquático através da degradação da matriz geológica ou do efeito antrópico dos efluentes, como eliminação dos resíduos das plantas, esgotos domésticos e aplicações de mineração. Isso cria uma necessidade urgente de avaliar o nível de contaminação dos corpos hídricos através da consideração do impacto destes efluentes na qualidade da água dos rios. Considerando estes impactos deteriorantes, diversos métodos instrumentais têm sido aplicados para a determinação de metais em águas naturais, com destaque para as técnicas espectrométricas (Geng et al., 2024; Ramadan et al., 2021; Dadebo; Gelaw, 2024; Cruz et al., 2022).

A determinação de metais em água requer maior atenção devido a amostra apresentar desafios na análise, principalmente pelas interferências provocadas pela matriz, baixas concentrações dos analitos e sólidos dissolvidos presentes nas amostras. Assim, diferentes técnicas espectroanalíticas têm sido exploradas para a determinação de metais a nível traço em águas naturais. A Tabela 4, apresenta diversos trabalhos utilizando de técnicas espectrométricas para a determinação de metais em amostras de águas naturais.

Tabela 4 - Técnicas analíticas para determinação de metais em águas naturais.

Amostra	Técnica de Detecção	Elementos	Região	Referência
Golfo de Mannar	ICP-MS	Pb, As, Zn, Mn, Fe, Cu, Cd Ni, Hg, Cr	Sudeste de Tamil Nadu, na Índia	Paterson et al., 2020
Dreno Qalubiya	F AAS	Fe, Mn, Cu, Cd, Pb, Zn, Ni, Co, Cr	Delta Oriental, Egito	Ramadan et al., 2021
Rio Drankran	F AAS	Cu, Mn, Ni, Fe, Zn e K	Município de Bekwai em Gana	Afriyie et al., 2022
Lago Iripixi	ICP OES	Cd, Cr, As, Ni, Pb e Zn	Oriximiná, Pará, Brasil	Cruz et al., 2022
Distrito de Telo	F AAS	Ca, Mg, Co, Cd, Pb e Cr	Zona de Kaffa, sudoeste da Etiópia	Dadebo et al., 2024
Lago de Pusat Marin e Lago Taman Tasik	MIP OES	Al, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb e Zn	Parque e Universidade Pertahanan Nacional Malaysia, Malásia	Firdaus; Jamari., 2024

A espectrometria atômica engloba diversas técnicas baseadas em diferentes princípios, capazes de fornecer informações importantes sobre a composição química das amostras. Por isso, é fundamental que a técnica escolhida seja compatível com as complexidades da matriz da amostra e do analito. Cada técnica possui um conjunto específico de características como sensibilidade, detectabilidade, precisão, faixa de concentração do analito, que podem representar limitações, assim como o estado físico da amostra, entre outros (Skoog et al. 2002; Bonemann, 2019; Krug, 2010; Krug & Rocha, 2016; Agilent Technologies, 2016).

Dentre as técnicas para análise de águas naturais destacam-se a espectrometria de absorção e emissão atômica, sendo técnicas baseadas na interação entre radiação eletromagnética e matéria. Para que ocorra a quantificação é necessário que o analito esteja na forma de átomos ou íons gasosos, no qual os átomos individuais ou os íons elementares se encontram separados. Desta forma, a primeira etapa da técnica é a atomização, um processo na qual ocorre a volatilização dos analitos presentes na amostra, ou seja, ocorre a conversão de seus átomos ou íons para a fase gasosa. A etapa de atomização é considerada a etapa crítica da espectrometria atômica, pois a eficiência e a reprodutibilidade desta etapa podem influenciar diretamente na sensibilidade, precisão e exatidão do método de análise (Skoog et al. 2002, Sanz-Medel et al., 2009).

Neste âmbito, as técnicas instrumentais de espectrometria de absorção atômica (AAS) baseiam-se na absorção de radiação eletromagnética proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos no estado gasoso que se encontram em seu estado fundamental. Essa radiação é emitida por uma fonte externa, geralmente uma lâmpada de cátodo oco (HCL), uma lâmpada de descarga sem eletrodos (EDL) ou, em sistemas mais modernos, uma fonte de emissão contínua. A radiação é direcionada para o atomizador, onde a amostra será convertida em átomos livres que absorvem radiações específicas, correspondentes às transições eletrônicas características de cada elemento. Em condições ideais, a quantidade de radiação absorvida é proporcional à concentração do elemento na amostra. A atomização pode ser realizada em diferentes sistemas, como chama, forno de grafite, geração de hidretos ou geração de vapor a frio, conforme as exigências do analito e da matriz (Skoog et al., 2002; Holler et al., 2009).

Dentre as técnicas mais comumente empregadas e citadas na literatura, destacam-se Espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) e a Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS), ambas as técnicas são monoelementares, necessitando de uma lâmpada específica para cada elemento. A F AAS é uma técnica considerada simples, porém possui menor sensibilidade e maior consumo de amostra em comparação a GF AAS.

Em contrapartida, a Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) é uma técnica que permite o uso de uma única fonte de radiação para todos os elementos, determinações sequenciais e simultâneas permitindo a seleção de uma faixa estreita de comprimento de ondas (190 a 850 nm), obtendo assim, melhor desempenho analítico na determinação de elementos traço em amostras complexas, porém seu valor comercial é mais elevado quando comparada às demais técnicas de AAS (Skoog et al., 2002; Borges et al., 2005; Welz et al., 2014).

A espectrometria de emissão atômica (AES) baseia-se nas propriedades dos átomos ou íons (no estado gasoso) de emitir (quando excitados) radiações com comprimentos de onda característicos nas regiões do ultravioleta e do visível do espectro eletromagnético (180 – 800 nm). A excitação dos átomos ocorre por fontes de energia térmica, química ou elétrica, podendo destacar plasma, chama, descarga a baixa pressão ou laser de potência. A fonte de energia emitirá radiação fazendo com que o elétron passe para seu nível de maior energia, o elétron eventualmente retornará ao seu estado estável e emitirá luz em seu comprimento de onda específico. Assim, a quantidade de radiação emitida será relacionada com a concentração do elemento de interesse. Técnicas de emissão bastante citadas na literatura destaca-se a Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e Espectrometria de Emissão Óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) (Skoog, 2002; Holler et al., 2009; Müller et al., 2020a; Cruz et al., 2022; Heredia et al., 2023).

As técnicas que utilizam o plasma como fonte de atomização/excitação tornaram-se amplamente utilizadas para determinações de metais em uma grande variedade de amostras. As técnicas de ICP se destacam por apresentarem análises com baixos limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ), podendo alcançar a ordem de ppt, além de possuir características multielementares, com alta reprodutibilidade e sensibilidade. Porém, estes equipamentos apresentam alto valor econômico, devido a vazão elevada de argônio para manter o plasma. Sendo assim, O MIP OES é considerado uma alternativa interessante a estes equipamentos, já que seu plasma é mantido com nitrogênio atmosférico a partir de um gerador e compressor, assim reduzindo significativamente o custo das análises (Skoog et al., 2002; Müller et al., 2020a; Bonemann et al., 2021; Fontoura et al., 2022).

2.6. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas

2.6.1. Aspectos históricos

As primeiras observações espectroscópicas documentadas remetem aos experimentos de Isaac Newton no ano de 1666, com a descoberta do espectro solar. Observou-se a dissociação da luz solar em diversas cores devido a dispersão de um feixe contínuo de radiação da região visível ao passar por um prisma. No início do século seguinte, Wollaston e Fraunhofer inauguraram os estudos astrofísicos associando a composição química de corpos celestes com seus respectivos espectros de emissão. Descobrimos raias visíveis no espectro solar, cerca de 700 linhas escuras que poderiam ser a absorção da atmosfera solar, foram mapeadas com seus respectivos comprimentos de onda (Müller et al., 2020a; Welz et al., 2014; Sanz-Mendel et al., 2009).

Avançando os estudos, Bunsen e Kirchhoff viabilizaram a determinação de baixas concentrações de elementos com a construção do primeiro modelo rudimentar de um espectroscópio com chama, constituído por três telescópios, prisma e uma fonte de luz (Bico de Bunsen) se tornando mais eficiente que os filtros de vidros usados na época. Desta forma, a teoria de Kirchhoff sobre a interação da radiação com átomos é de que qualquer material poderá emitir radiação em um determinado comprimento de onda, onde também irá absorver esta radiação no mesmo comprimento de onda. O espectro de absorção (ou de emissão) atômica de

um determinado elemento é uma característica inequívoca do mesmo, servindo para identificar o elemento (Jankowski & Reszke, 2013; Amorin et al., 2008).

Somente no século XX, a faixa do ultravioleta (UV) do espectro foi descoberta, e uma intensa pesquisa e desenvolvimento de monocromadores e policromadores para espectroscopia atômica começou a fim de explorar essa faixa espectral. E, por volta 1952, os primeiros espectrômetros atômicos comerciais tornaram-se disponíveis usando arcos e faíscas como fontes de emissão e placas fotográficas para a detecção e determinação quantitativa de elementos metálicos na faixa visível e UV. Os primeiros espectrômetros de emissão atômica com possibilidade de quantificação de alguns metais foram construídos na década de 1920, contudo não houve grande difusão da espectrometria de emissão atômica nos 40 anos seguintes, e com o surgimento de espectrômetros de absorção atômica desenvolvido por Alan Walsh (1955), aumentou ainda mais este declínio. Em meados da década de 60, surgiu o plasma com acoplamento indutivo (ICP) como fonte de excitação, o que possibilitou a difusão da espectrometria de emissão óptica (Jankowski & Reszke, 2013; Amorin et al., 2008, Moore, 1989).

Nesses equipamentos, um plasma é utilizado como fonte de energia, assim tornando-se capaz de estimular a dissociação, atomização, excitação e ionização de uma vasta gama de elementos da tabela periódica. Utilizando um plasma gerado por argônio, que pode alcançar 10000 K, permitindo a excitação atômica e a redução de interferentes. No entanto, o ICP possui algumas grandes desvantagens como o alto custo de aquisição e manutenção do equipamento, principalmente devido ao custo elevado do argônio, e, em instrumentos com configuração para determinações simultâneas, a necessidade do uso de “condições compromisso”, ou seja, a não utilização de condições otimizadas para cada elemento e sim um único conjunto de parâmetros instrumentais para todos analitos (Jankowski & Reszke, 2013).

Desta forma, a partir da década de 1950, a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) foi desenvolvida em paralelo com as técnicas de fotômetro de chama (1937), espectrômetro de absorção atômica (1962), ICP OES (1970) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado - ICP-MS (1983), porém com dificuldade para se estabelecer no meio científico. Este declínio pode ser atribuído ao fato de que os

primeiros plasmas de nitrogênio eram produzidos com baixas pressões, possuíam certa instabilidade, tinham uma tolerância baixa a matrizes e demonstravam haver sérias interferências espectrais. Como era requerido um volume muito pequeno de amostra para evitar a extinção do plasma, as primeiras aplicações do MIP ocorreram em associação com outras técnicas, como a cromatografia a gás (CG). Recentemente, na década de 2000, houve um progresso em relação a aceitação deste instrumento como uma técnica de espectrometria atômica, mas ainda com pouco interesse dos analistas e fabricantes visto os resultados observados nos estágios iniciais do desenvolvimento da técnica (Müller et al., 2020a; Jankowski & Reszke, 2013; Williams et al., 2019).

2.6.2. Plasmas sustentados por micro-ondas

Os plasmas evoluíram historicamente, desempenhando um importante papel como fontes de atomização/ionização para a espectrometria atômica. Plasmas gerados eletricamente produzem atomizadores semelhantes a chamas, com temperaturas significativamente mais altas e ambientes químicos menos reativos em comparação a essas chamas. Plasma, por definição, é um gás parcialmente ionizado, o qual é produzido a partir de uma descarga elétrica na região de entrada de gás, provocando sua ionização (Sanz-Mendel et al., 2009; Hammer, 2008; Jankowski & Reszke, 2013).

Atualmente, a fonte de radiação mais utilizada é o plasma indutivamente acoplado (ICP), que opera através de um gerador de radiofrequência operando a 27 ou 40 MHz. Apesar disso, há muitos anos, observa-se um contínuo interesse em fontes de plasma suportada por energia de micro-ondas, operando a uma frequência de 2,45 GHz (Sanz-Mendel et al., 2009; Hammer, 2008; Jankowski & Reszke, 2013).

Devido a forma de propagação da radiação micro-ondas para geração de plasmas, os primeiros protótipos estudados sobre esta fonte de radiação foram realizados por Cobine e Wilbur em 1951. Estes sistemas utilizam uma cavidade e um eletrodo, baseados no princípio da sua capacitância. Quando ocorre a aplicação de uma radiação micro-ondas no eletrodo, uma descarga elétrica era aplicada na ponta do mesmo e, com a presença de um gás inerte, ocorria a formação do plasma de micro-ondas acoplado capacitivamente (CMP) na ponta do eletrodo. E, o primeiro

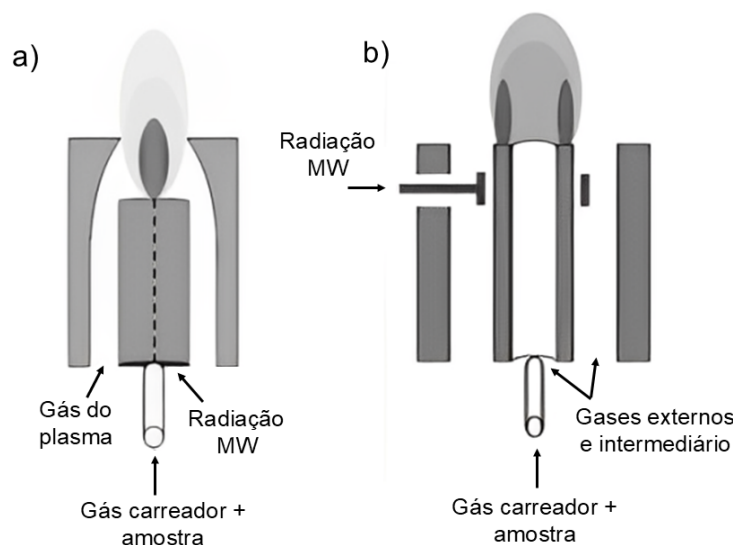
uso da descarga de micro-ondas de 2,45 GHz foi relatado somente em 1965 (Williams et al., 2019; Hammer, 2008; Müller et al., 2020a; Jankowski & Reszke, 2013).

Apesar disso, alguns equipamentos comerciais de CMP-OES foram fabricados nas décadas de 1960 e 1970, porém não possuíram grande aceitação por conta de problemas relacionados à efeitos de memória e de matriz. Ao decorrer dos anos, diversos pesquisadores dedicaram-se para o desenvolvimento e aprimoramento da técnica, como, por exemplo, a introdução da cavidade *Beenakker* com plasma operado em hélio e argônio à pressão atmosférica (Beenakker, 1976) e a tocha de plasma de micro-ondas (MPT) que permitiu a introdução de determinadas amostras aquosas no equipamento (Jin et al., 1991; Jankowski & Reszke, 2013; Balaram, 2020; Müller et al., 2020a).

A MPT consiste em três tubos concêntricos, onde o gás de geração do plasma é introduzido entre os tubos externo e intermediário, os quais são feitos de algum metal condutivo como latão ou cobre. O aerossol da amostra é introduzido com o auxílio de um gás carreador no tubo interno também fabricado de materiais condutores ou isolantes como vidro e quartzo. Apesar de não possuir um eletrodo, o avanço da técnica se dá pelo contato imediato dos metais com o plasma. Esse sistema, possui vantagens como tolerância a altos volumes de amostra e possibilidade de determinação de halogênio por possuir He na composição do plasma. O plasma no formato de chama gerado nesta tocha era mais robusto que os MIPs desenvolvidos anteriormente, suportando $0,5 \text{ L min}^{-1}$ de gás à baixa potência (até 40 W para Ar-MIP e até 150 W para He-MIP) (Jin et al., 1991; Jankowski & Reszke, 2013; Yang et al., 2000).

Um equipamento comercial MPT-OES foi lançado no ano de 1999, mas não obteve sucesso no meio científico, devido seu plasma possuir baixa potência e apresentar pronunciável efeito de matriz. Na Figura 9 está ilustrada as duas evoluções da técnica para geração de plasma com micro-ondas.

Figura 9 - Ilustração dos sistemas de geração de plasmas com micro-ondas. (a) CMP e (b) MPT.



Fonte: Bitencort, 2021.

Um grande avanço na técnica de MIP ocorreu quando Beenakker (1976) desenvolveu uma cavidade ressonante cilíndrica, o qual possibilitou a obtenção de um plasma sob pressão atmosférica. Este sistema, permitiu maior transferência de energia para o plasma, resultando em uma maior estabilidade. Apesar do seu amplo uso, ainda havia limitações como a baixa tolerância à altas quantidades de amostras introduzidas no plasma, principalmente pela potência ser normalmente entre 200 - 300 W, assim apresentando séria interferência espectral, além da difícil interação entre o plasma e a amostra líquida decorrente do seu formato não toroidal, o que dificultava a introdução da amostra diretamente no seu núcleo (Gonçalves et al., 2016, Jankowski & Reszke, 2013; Balaram, 2020; Müller et al., 2020a).

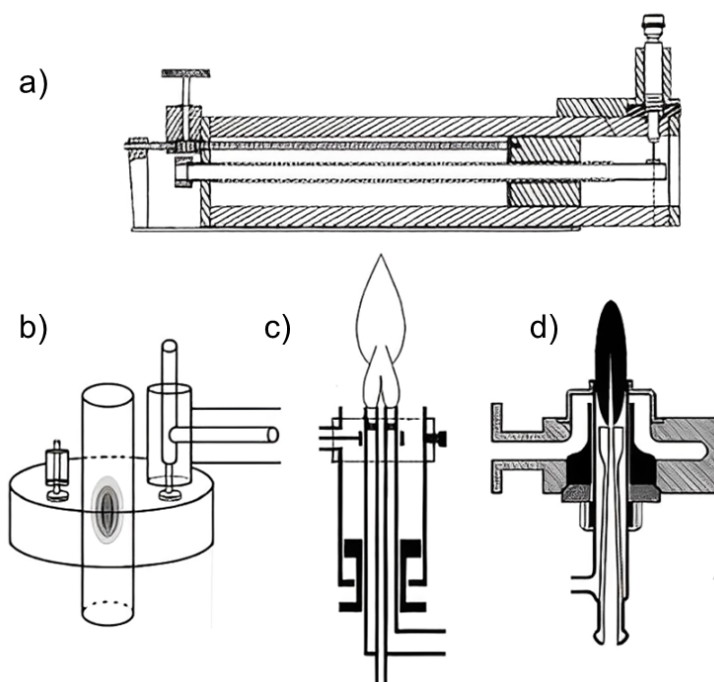
Simultaneamente, ao desenvolvimento da cavidade de Beenakker, outro sistema sob pressão atmosférica também foi aprimorado, conhecido como “*Surfraton*”. Sistema esse baseado na geração do plasma a partir de uma transferência de energia de ondas superficiais da radiação micro-ondas em cavidades não-ressonantes (Müller et al., 2020a; Balaram, 2020).

Essas limitações foram superadas com o desenvolvimento da cavidade Okamoto, no início da década de 1990. Inaugurando a fase dos MIPs sustentados

com N_2 em alta potência, próximos a 1 kW. Esta cavidade circundante a tocha concentra a energia das micro-ondas em sua borda, o que propicia um plasma mais robusto e mais tolerante a aerossóis aquosos ou orgânicos. A cavidade Okamoto permite a formação de um campo elétrico não-uniforme direcionando a cavidade com aberturas na extremidade próximas ao plasma. No momento que atinge as aberturas, o campo elétrico se limita ao perímetro da tocha, região que atinge maior intensidade e então decai para o centro do plasma, iniciando a formação do plasma toroidal (Jankowski & Reszke, 2013; Balaram, 2020; Müller et al., 2020a; Hammer, 2008).

Originalmente, esta cavidade foi projetada para operar com N_2 , mas possui capacidade de sustentar de forma bem-sucedida plasmas gerados a partir de outros gases. Essas características, fizeram com que este sistema fosse capaz de suportar maior quantidade de amostra introduzida, bem como maior energia disponível para os processos de atomização e excitação e até ionização, o que possibilitou o acoplamento à espectrometria de massas (Arai et al., 2013; Gonçalves et al., 2016; Müller et al., 2020a). Na Figura 10 estão apresentadas ilustrações das estruturas para geração de plasmas de micro-ondas.

Figura 10 - Ilustração das estruturas de ressonância para a geração de plasmas de micro-ondas. (a) Surfraton; (b) cavidade Beenaker; (c) tocha de plasma micro-ondas (d) cavidade Okamoto.

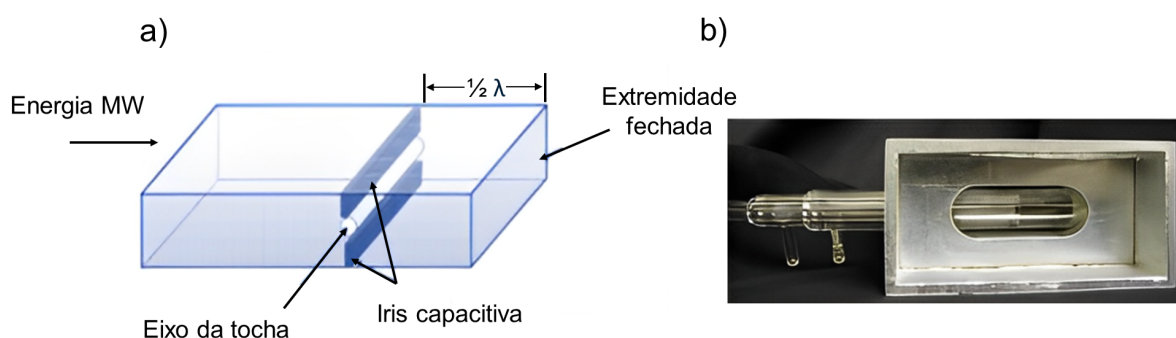


2.6.3. Cavity Hammer

Para atender essas necessidades ainda existentes nos sistemas anteriores do MIP OES, Hammer (2008) desenvolveu um novo design de cavidade na qual o plasma de micro-ondas de alta potência e pressão atmosférica é gerado a partir de nitrogênio, como um gás de suporte e um campo magnético de 2,45 GHz, o nomeando de cavidade Hammer. O seu princípio era baseado na inserção de obstáculos condutores como capacitores ou indutores dentro da estrutura de guia de onda estreita, e assim, ocorreu a alteração do padrão do campo magnético (Hammer, 2008; Müller et al., 2020a; Williams et al., 2019).

A inserção de uma tocha entre os defletores na cavidade formou uma estrutura de reatância capacitiva, chamada “íris”, conforme ilustrado na Figura 11. O seu propósito era a amplificação dos campos elétrico e magnético, sendo possível o aumento da temperatura do MIP, o que pode reduzir os efeitos de matriz e melhorar a sensibilidade da técnica. Assim, o design desenvolvido por Hammer tornou possível a sustentação de um plasma de nitrogênio estável e com uma alta potência, chegando a 1 kW, com 8 cm de diâmetro externo e 0,1 cm de espessura (Hammer, 2008; Müller et al., 2020a; Williams et al., 2019; Jankowski & Reszke, 2013).

Figura 11 - (a) Guia de ondas retangulares com íris capacitiva e (b) guia de ondas contendo janela metálica (íris ressonante).

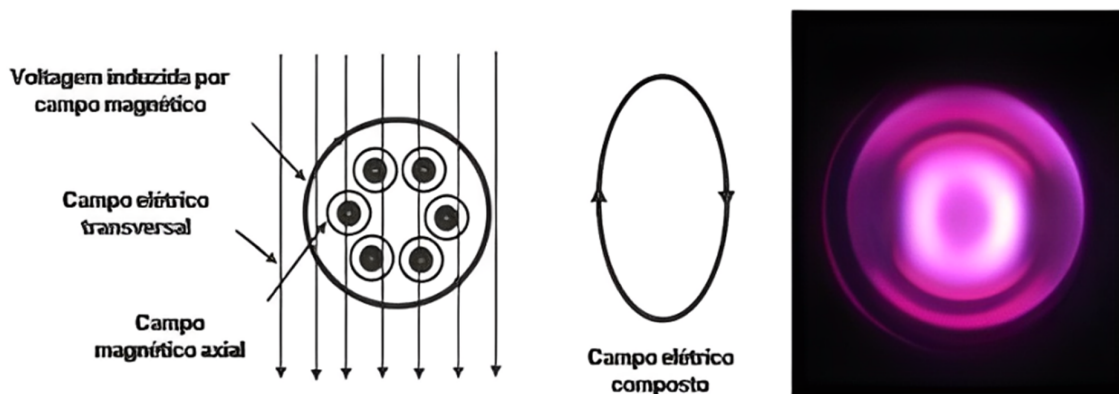


Fonte: Muller et al., 2020.

Os testes iniciais demonstraram para alguns elementos sensibilidade ruim e baixa intensidade nas linhas atômicas e ainda menores nas linhas iônicas, mostrando um acoplamento ainda inadequado para a relação entre plasma e amostra. Quando houve a substituição pela íris ressonantes, ocorreu a distorção do formato do plasma, obtendo um formato elíptico, o que aproximou a parte externa do

plasma ao canal central, como apresentado na Figura 12. O plasma gerado a partir dessa substituição, apresentou boa estabilidade para matrizes orgânicas e aquosas, até mesmo em potências em torno de 300 W (Müller et al., 2020a; Hammer, 2008).

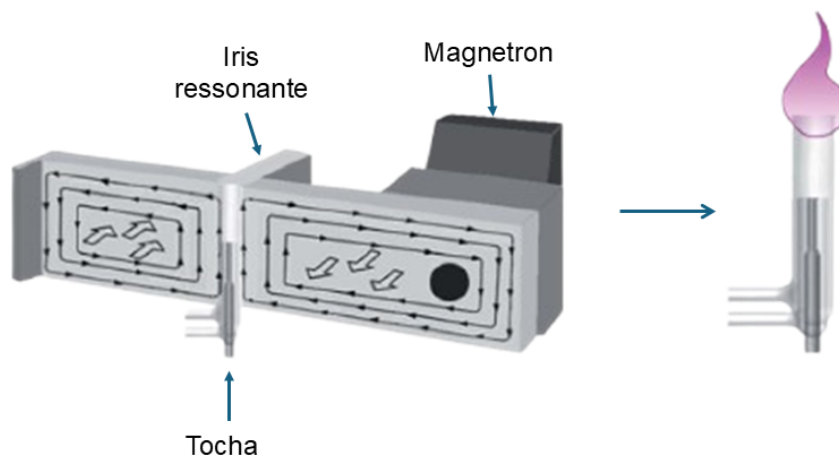
Figura 12 - (a) Ilustração do fenômeno de formação do campo elétrico composto. (b) Ilustração da visão axial do N₂-MIP em formato elíptico após a substituição da íris.



Fonte: Muller, 2019.

A estrutura da íris ressonante aumenta a intensidade do campo magnético, o que contribui para temperaturas mais altas do plasma. A Figura 13 mostra uma representação esquemática do sistema comercial do MIP OES.

Figura 13 - Representação esquemática da cavidade Hammer e da íris ressonante utilizada no instrumento comercial da Agilent Technologies. Setas contínuas representam o campo magnético e setas perpendiculares representam o campo elétrico.



Fonte: Adaptado de Fontoura et al., 2022.

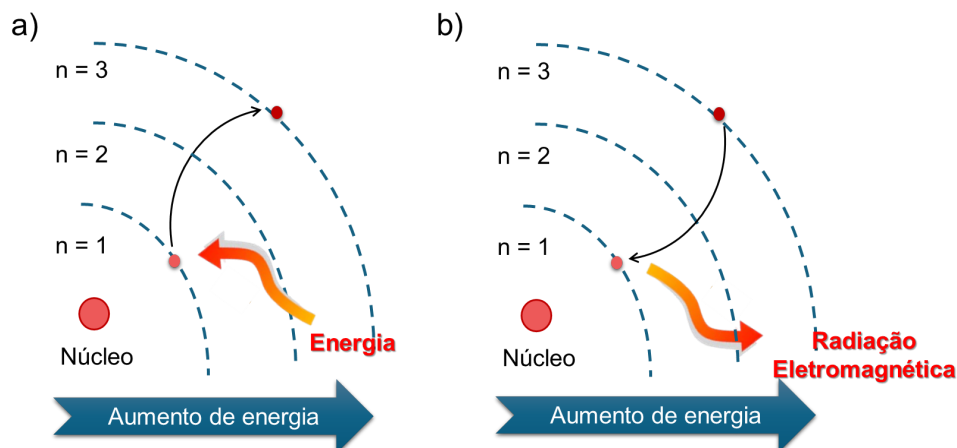
Assim, o plasma é gerado através de uma descarga elétrica, a qual provoca a ionização do argônio em decorrência do aumento da energia do sistema, os

elétrons produzidos são acelerados pelo campo magnético causando diversas colisões, havendo a formação de mais íons e elétrons, ocorrendo o efeito cascata e assim, a formação do plasma. Posteriormente, o argônio é substituído pelo nitrogênio que permanece durante todas as análises para manutenção deste plasma. O argônio é utilizado somente para a ignição do plasma, já que é necessário um gás de maior energia no momento da sua formação. Porém, utilizando nitrogênio a temperatura do plasma é cerca de 5000 K, o que é relativamente baixa quando comparada a temperatura de 10000 K alcançada pelo argônio como em técnicas de ICP OES, o que causa menor sensibilidade para alguns elementos e efeitos de matriz mais pronunciados. As fontes de excitação de micro-ondas evoluíram até atingir o estágio atual do MIP OES, sendo uma técnica empregada rotineiramente. (Müller et al., 2020a; Gonçalves et al., 2016; Jankowski & Reszke, 2013; Skoog, 2002; Holler et al., 2009).

2.6.4. Princípio de funcionamento da técnica MIP OES

A técnica MIP OES vem ganhando visibilidade e se consolidando como alternativa frente a outras técnicas de espectrometria, como por exemplo, o ICP OES, principalmente devido ao seu baixo custo nas análises. É uma técnica de emissão que tem como princípio o fornecimento de radiação eletromagnética através do plasma a um elétron de um determinado átomo, promovendo a excitação. Este elétron que se encontra em seu estado fundamental (de menor energia) absorverá a radiação e passará para seu estado excitado (de maior energia), no qual permanece por poucos instantes, visto que é um estado de instabilidade. Após este breve intervalo de tempo, o íon voltará ao seu estado fundamental, liberando a energia em forma de fótons de diferentes comprimentos de onda que podem pertencer às regiões do visível ou ultravioleta. As radiações emitidas por cada elemento permitem identificá-los, enquanto as diferenças nas suas intensidades são proporcionais à concentração dos mesmos nas amostras. Este fenômeno está ilustrado na Figura 14 (Moore, 1989; Müller et al., 2020a).

Figura 14 - Transição de um elétron entre camadas eletrônicas. (a) elétron absorvendo energia durante sua excitação (b) elétron retornando para seu estado fundamental emitindo radiação eletromagnética.

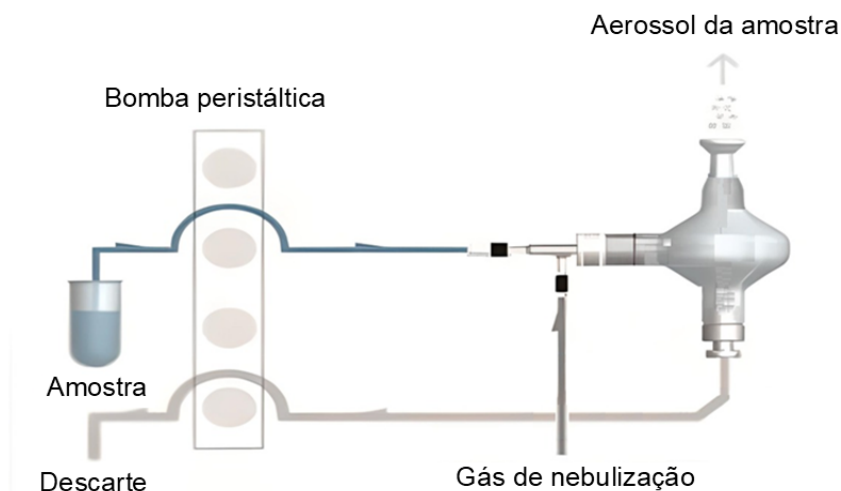


Fonte: Autora 2025.

A instrumentação básica do equipamento MIP OES é constituída por um sistema de introdução de amostra, um gerador de micro-ondas, um sistema de alimentação de gás para o plasma, um sistema óptico e um computador para aquisição de dados (Sanz-Mendel et al., 2009; Müller et al., 2020a).

A introdução da amostra no equipamento se dá através de uma bomba peristáltica, a qual transporta a amostra em solução até o nebulizador pneumático, para que assim ocorra a conversão do líquido em aerossol. Esta amostra é aspirada através de um capilar para um fluxo de gás com alta pressão, ao se mover em alta velocidade, fragmenta o líquido em pequenas gotas de diferentes tamanhos, o qual são direcionados para a câmara de nebulização, onde ocorre a separação das gotículas menores para serem conduzidas até o atomizador (plasma), e as gotículas maiores são descartadas. Esse processo pode ser observado na Figura 15 (Jankowski & Reszke, 2013; Agilent technologies, 2016).

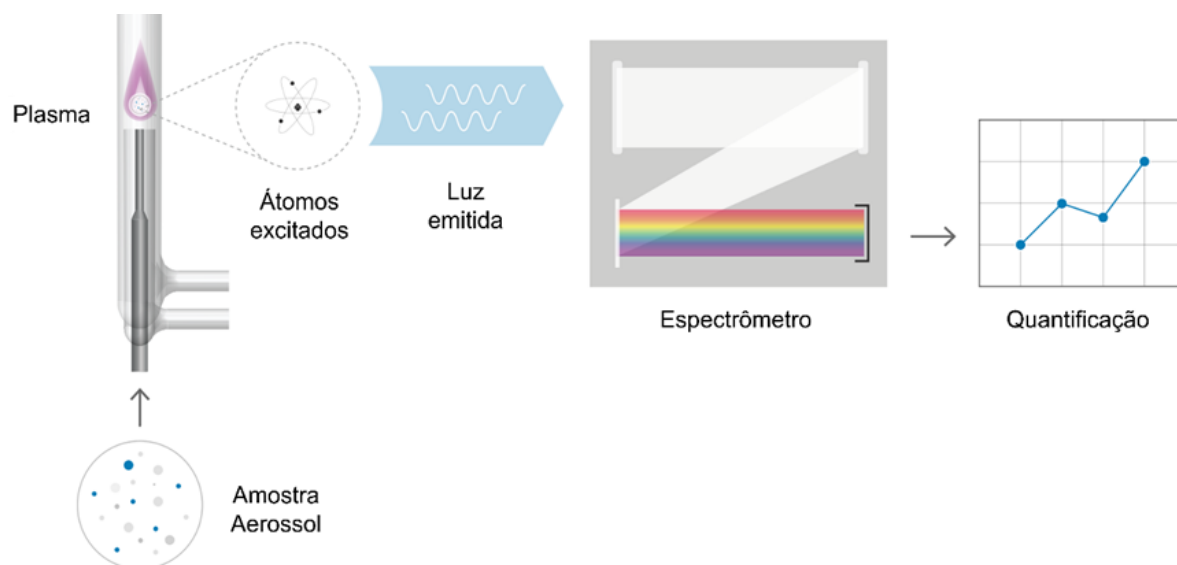
Figura 15 - Sistema de introdução da amostra para o modo convencional.



Fonte: Agilent Technologies, 2016.

Ao atingir o plasma, o aerossol sofre fenômenos como dessolvatação, vaporização, atomização e ionização para a sua transformação em átomos, íons e moléculas em fase gasosa. A luz emitida característica de cada elemento oriunda da excitação dos átomos no plasma é captada através dos componentes ópticos do sistema. No monocromador, essa luz é dispersa e direcionada a um detector com dispositivo de carga acoplada (CCD) de baixo ruído e amplo alcance, assegurando precisão e limites de detecção adequados, o qual realiza a conversão da intensidade da luz em um sinal elétrico que é amplificado e apresentado por um mostrador digital, assim realizando a quantificação dos analitos em uma amostra. Ilustrado na Figura 16 (Jankowski & Reszke, 2013; Müller et al., 2020a; Agilent Technologies, 2016).

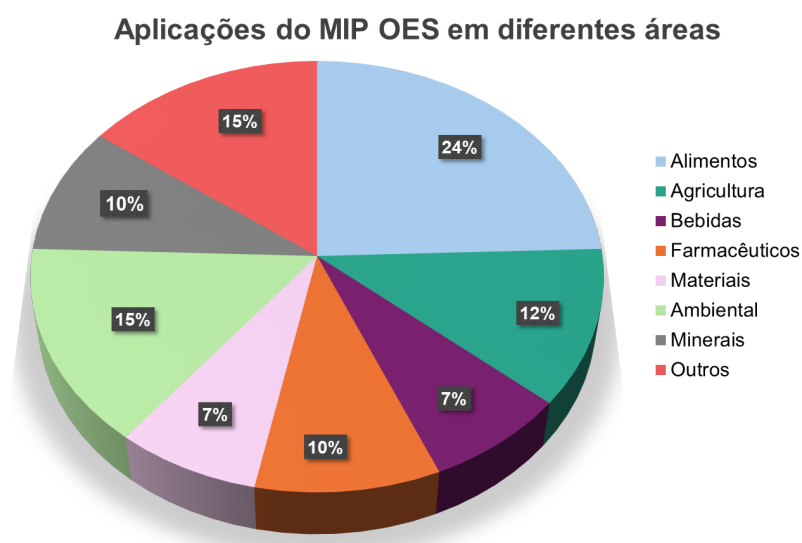
Figura 16 - Diagrama esquemático de um espectrômetro de emissão óptica com plasma de micro-ondas.



Fonte: Agilent Technologies, 2016.

O uso da técnica vem se diversificando devido a sua vasta aplicabilidade para determinação elementar em diferentes tipos de amostras, apresentando uma grande versatilidade. Conforme apresentado na pesquisa de Muller e colaboradores em 2020, as publicações utilizando a técnica abrangem diversas áreas, com maior destaque na área de alimentos, seguida da área ambiental, conforme apresentado na Figura 17.

Figura 17 - Aplicações MIP OES em diversas áreas para análise elementar.



Fonte: Muller et al., 2020.

O crescimento do uso desta técnica em diferentes matrizes é evidente, sendo aplicado a matrizes como em tomates e derivados (Bonemann et al., 2021), pêssegos (Louzada et al., 2022), embutidos (Luckow et al., 2025), fertilizantes (Müller et al., 2020b), suplementos dietéticos (Mello et al., 2023) e urina (Fontoura et al., 2023).

Pode-se afirmar que em termos de sensibilidade, o N₂-MIP OES é considerada superior ao F AAS, sendo também uma alternativa viável em relação ao ICP OES, embora seus limites de detecção ainda sejam superiores. Porém cada vez mais há uma melhora nesses valores devido à melhor utilização de energia e eficiência do acoplamento, além da possível otimização dos parâmetros instrumentais a fim de melhorar a resposta analítica (Müller et al., 2020a).

2.6.5. Parâmetros instrumentais de análise

O instrumento MIP OES possibilita a otimização de alguns parâmetros instrumentais, o que promove a melhora na resposta dos analitos. Parâmetros como potência, frequência e direção de observação do plasma permanecem pré-estabelecidas pelo fabricante do equipamento. Por outro lado, parâmetros como posição de visualização do plasma e fluxo do gás de nebulização, que são considerados parâmetros primordiais e afetam diretamente a região analítica do plasma, podem ser otimizados automaticamente pelo *software* do equipamento *MP Expert*. Já o tempo de integração do sinal analítico, assim como a rotação da bomba peristáltica também podem ser otimizados com o intuito de obtenção de uma resposta analítica que possua maiores sinais de emissão do elemento e maior simetria. Desta forma, cada analito em estudo poderá exigir uma condição operacional diferente para que haja uma melhora para cada resposta analítica (Gonçalves et al., 2016; Müller, 2019).

Um componente fundamental a enfatizar é que o equipamento MIP OES possui um monocromador do tipo Czerny-Turner e uma grade de difração holográfica, este aspecto proporciona uma separação sequencial das linhas espectrais, sendo separadas no monocromador e detectadas de forma individual. O que diferem dos monocromadores tipo Echelle, que são componentes do ICP OES, sendo um sistema baseado em um monocromador que detecta simultaneamente as

linhas espectrais. Portanto, o tempo das análises do MIP OES é dependente do número de analitos. Vale destacar, também, a necessidade do uso de uma condição compromisso, para todos analitos selecionados, para as variáveis rotação da bomba e tempo de integração. Existem ainda as variáveis que possibilitam otimização, como o fluxo de nebulização e a posição de visualização, permitindo assim a obtenção de uma condição otimizada, aprimorando o tempo das análises (Williams et al., 2019).

A avaliação dos resultados das otimizações dos parâmetros instrumentais do MIP OES ocorre por meio de critérios como a intensidade de emissão do analito e da razão sinal ruído (SRBR) que está diretamente relacionada à sensibilidade de medição. A SRBR é um parâmetro de desempenho que indica a qualidade de uma medida analítica e o *background* produzido pelo plasma. Enquanto o sinal de fundo representa a resposta do sistema proveniente de interferências não relacionadas ao analito, o ruído corresponde a flutuações aleatórias na linha de base, que limitam a precisão e a detectabilidade (Jankowski & Reszke, 2013).

Esta análise é de extrema importância na determinação de elementos presentes em baixas concentrações, onde, dependendo da região de leitura, o *background* poderá suprir o sinal analítico do elemento, reduzindo a SRBR. Desta forma, quanto maior for a razão entre o sinal analítico e o ruído do equipamento, demonstra que o analito está com uma concentração superior ao *background*, facilitando a determinação do sinal pois não há contribuição do *background* para a leitura. A minimização do sinal de fundo por meio da otimização dos parâmetros instrumentais é uma excelente alternativa para que haja uma melhora nos espectros e nas intensidades dos elementos a serem determinados (Jankowski & Reszke, 2013; Amais et al., 2017).

A Tabela 5, apresenta estudos que já realizaram otimização de parâmetros instrumentais do MIP OES em diferentes matrizes, a fim de obter uma melhora na resposta analítica

Tabela 5 - Estudos utilizando MIP OES com otimizações dos parâmetros instrumentais para diferentes matrizes.

Amostra	Modelo do Equipamento	Elementos	Parâmetro Otimizado	Referência
Fertilizantes	MP AES 4210	Ag, Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Ni, Na, Pb, Sr, Ti, V e Zn	Rotação da bomba e Tempo de leitura	Muller et al., 2020b
Urina	MP AES 4200	Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mg, Pb e Sb	Fluxo de nebulização e Posição de visualização	Fontoura et al., 2023
Suplementos Dietéticos	MP AES 4210	Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, V e Zn	Fluxo de nebulização e Posição de visualização	Mello et al., 2023
Vinho	MP AES 4100	Mn	Rotação da bomba e Tempo de leitura	Jung et al., 2019
Efluentes	MP AES 4100	Cd, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn	Fluxo de nebulização, Posição de visualização e Tempo de leitura	Sewawa et al., 2023
Amostras Aquosas	MP AES 4200	Ca, Cr, Fe, K, Mn, Na, Pb e Zn	Fluxo de nebulização e Posição de visualização	Martinez et al., 2023
Crustáceos	MP AES 4100	Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn e Zn	Fluxo de nebulização e Posição de visualização	Lemos et al., 2021
Lodos de esgoto, tijolos queimados e sedimentos	MP AES 4200	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn	Fluxo de nebulização, Posição de visualização e Tempo de leitura	Baraud et al., 2020
Farinha de sorgo	MP AES 4100	Cu, K, Mg, Mn, P e Zn	Posição de Visualização	Curti et al., 2021

Continuação da Tabela 5.

Amostra	Modelo do Equipamento	Elementos	Parâmetro Otimizado	Referência
CRM de solo e CRM de água	MP AES 4210	Pb	Fluxo de nebulização, Posição de visualização, Tempo de leitura e Rotação da bomba	Mollo et al., 2022

Vale destacar que nos estudos relatados na Tabela 5, os autores sempre destacam que tanto o fluxo de nebulização como a posição de visualização foram otimizados através de uma otimização automática via *software* do equipamento. Em outras palavras, a seleção das condições instrumentais foi baseada na interpretação de resultados de SRBR *versus* fluxo de nebulização e SRBR *versus* posição de visualização.

2.6.5.1. Posição de visualização

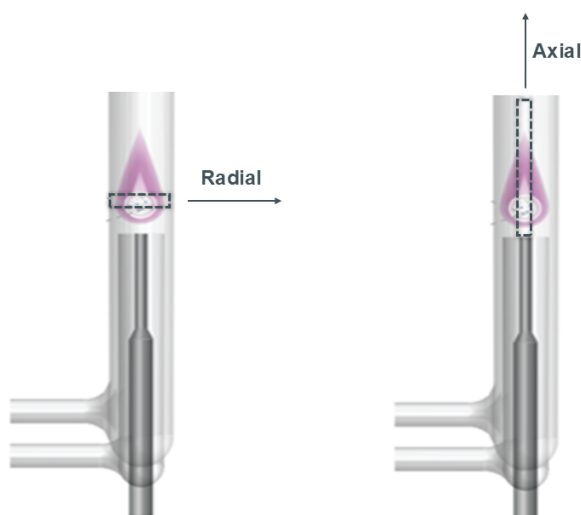
Em fontes de plasma gerados por micro-ondas, um dos principais desafios é a sustentação do plasma, pois parâmetros como densidade eletrônica, temperatura do plasma e modo de visualização do plasma (axial ou radial) são extremamente relevantes de acordo com a aplicação desejada (Furquim, 2018; Jankowski & Reszke, 2013; Williams et al., 2019).

Para os primeiros sistemas MIP OES o plasma radial era preferido devido aos plasmas de baixa pressão. Este plasma visualizado radialmente significa a observação de uma seção transversal estreita de luz, vista lateralmente, ou seja, perpendicular ao plasma. Com uma menor quantidade de luz para processar, esta configuração reduz ou elimina certas emissões de fundo e interferências de matriz, portanto sofre menos ruído, e geralmente oferece maior precisão analítica. Porém, em comparação com a visão axial possui uma menor sensibilidade para elementos traço e sua dificuldade de manter alta e estável a permeabilidade a luz através das paredes da tocha (Perkin-Elmer, 2003; Jankowski & Reszke, 2013; Brenner e Zander, 2000).

A visão axial ocorre a partir da extremidade ao longo de todo o comprimento do plasma. Esta observação é realizada por meio de uma interface óptica próxima ao plasma, esse design permite que grande quantidade de luz ultrapasse para o sistema óptico, assim obtendo um volume grande de informações disponíveis para o processamento. Para muitas análises é um benefício crucial, devido à maior sensibilidade a elementos traço, alcançando limites de detecção de cinco a dez vezes melhores, já que na região de observação a razão entre o sinal analítico (S) e o fundo (B = *background*) é maior (S/B). Nessa geometria, o sistema óptico do instrumento focaliza apenas o eixo central interno do plasma e não a região externa,

que apresenta elevados fundos espectrais. Esta visão está ligada a grandes dificuldades, como em pressões reduzidas e auto absorção pode limitar a faixa linear. Na Figura 18, estão apresentadas as duas configurações de observação do plasma (Montaser & Golightly, 1992; Perkin-Elmer, 2003; Jankowski & Reszke, 2013; Brenner e Zander, 2000).

Figura 18 - Configuração de observação do plasma. (a) visão radial e (b) visão axial.

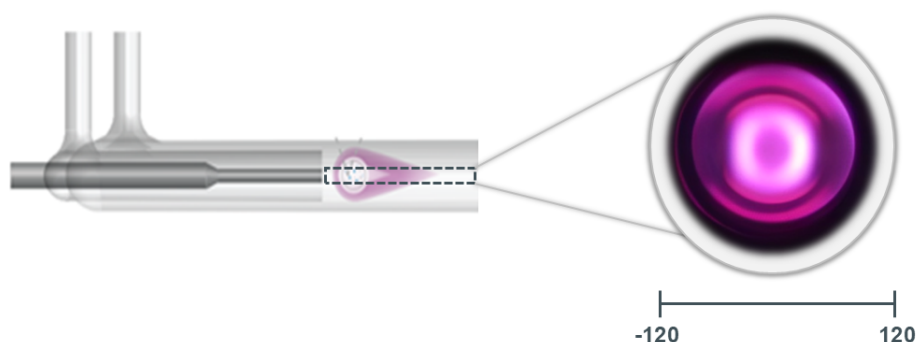


Fonte: Adaptado de Agilent Technologies, 2016.

A otimização das condições instrumentais e dos parâmetros analíticos é considerada uma etapa crucial na realização das análises por MIP OES, resultando em melhorias na sensibilidade e na precisão dos resultados. Inicialmente, um dos parâmetros otimizados é a posição de visualização do plasma, que é caracterizada pela seleção da área adequada do plasma na qual a radiação é direcionada para o sistema óptico do espectrômetro. Há uma relação direta entre a sensibilidade dos analitos com a temperatura do plasma, ou seja, com o processo de emissão de radiação dos átomos no estado fundamental ou íons presentes na solução. Sabe-se que em regiões mais centrais do plasma, a temperatura tende a ser mais elevada do que nas suas fronteiras. A relação entre temperatura do plasma e analito reside no potencial de ionização de cada elemento; logo a avaliação da posição de visualização é de suma importância e uma variável que pode ser otimizada para cada analito. O controle da posição de visualização é realizado por um motor de

passos, geralmente variando entre -120 e +120 passos da posição central, conforme Figura 19.

Figura 19 - Faixa de variação da posição de visualização axial do MIP OES.



Fonte: Adaptado de Agilent Technologies, 2016.

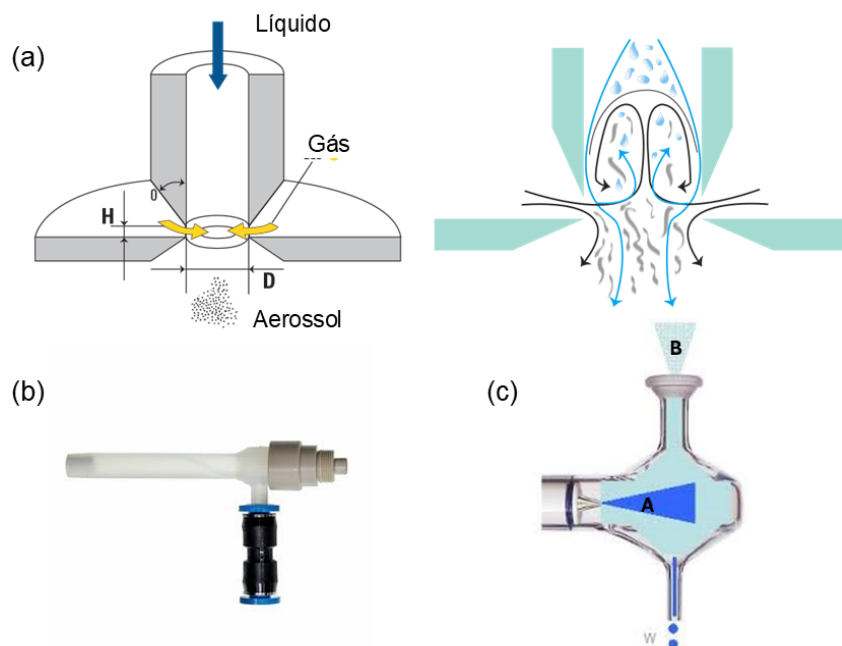
2.6.5.2. Fluxo de nebulização

A introdução da amostra no equipamento é uma etapa que está diretamente relacionada com o desempenho da análise. No caso do MIP OES, a amostra é introduzida na forma líquida, o sistema de nebulização consiste em um nebulizador que transforma a amostra em um aerossol, e a câmara de nebulização onde ocorre a separação das gotículas menores, as quais são direcionadas para o plasma com o auxílio do gás nitrogênio. O MIP OES, é composto por um nebulizador *OneNeb® series 2*, esses nebulizadores utilizam a nebulização *Flow Blurring* que oferece melhor sensibilidade e precisão, além de maior tolerância a TDS em relação aos nebulizadores convencionais concêntricos de vidro, aumentando assim a robustez da técnica (Vieira, 2016; Agilent Technologies, 2016).

Os nebulizadores comuns possuem o efeito venturi para a produção do aerossol, o fluxo de gás do nebulizador é forçado pela ponta até ultrapassar o capilar que é estreito e está propenso a bloqueios, principalmente com amostras que possuem particulados ou altos níveis de TDS. Desta forma, a nebulização *Flow Blurring* introduz o gás no nebulizador axialmente com uma fenda adequada com a ponta do capilar e o orifício do nebulizador. Assim, o fluxo do gás de nebulização promove uma mistura turbulenta, formando microgotículas finas e homogêneas, não

ocorrendo a queda de pressão do sistema e com um fluxo constante, o que faz com que o bloqueio favorável nos nebulizadores convencionais, sejam praticamente eliminados. Esta técnica é adequada para diversos líquidos além de oferecer uma ampla gama de vazões de solução, melhorando sua eficiência. O equipamento também é formado por uma câmara de nebulização ciclônica, que apresenta diversas vantagens, atua melhorando a sensibilidade, o que é ideal para plasmas axiais, devido a sua ação ciclônica, sua limpeza ocorre com rapidez o que melhora a repetibilidade das análises. A Figura 20 apresenta os sistemas de nebulização do MIP OES (Agilent Technologies, 2016).

Figura 20 - Ilustração do sistema de nebulização do MIP OES (a) Mecanismo de formação do aerossol. O fluxo de gás do nebulizador (preto) é introduzido axialmente no fluxo de amostra que está entrando (azul); (b) Modelo comercial do nebulizador *OneNeb*® séries 2 e (c) Câmara de nebulização ciclônica utilizadas no MIP OES. Em A é o aerossol primário gerado a partir do nebulizador e B aerossol após a saída da câmara de nebulização.



Fonte: Agilent Technologies, 2016.

Desta forma, o fluxo do gás de nebulização é outro parâmetro importante para ser otimizado, sendo controlado através de um volume preciso no intervalo de 0,3 – 1 L min⁻¹. Este parâmetro é responsável pelo controle da quantidade de amostra introduzida no plasma e, portanto, o tempo de residência do analito na zona do plasma, que é outro parâmetro possível de otimização. Quanto maior for o tempo de

residência, maior será o tempo que o analito terá para que ocorra os processos de atomização, excitação e ionização. Em contrapartida, pode ocorrer uma troca entre maximizar o tempo de residência do analito e a quantidade de amostra que será carregada para o plasma. Para analitos que possuam um alto potencial de ionização, um longo tempo de residência pode ser desejado, assim uma menor vazão do gás de nebulização pode ser usada para obter uma maior sensibilidade. Já elementos que são facilmente ionizáveis, como Na e K, uma vazão mais alta pode ser utilizada com um menor tempo de residência deste analito, já que elementos com essa característica possuem forte linhas atômicas. Neste âmbito, a rotação da bomba peristáltica está diretamente ligada aos parâmetros anteriores e a vazão da amostra, que será direcionada para o nebulizador e dando seguimento ao mecanismo (Jankowski & Reszke, 2013).

2.7. MIP OES e sua susceptibilidade a interferências não espectrais

Inicialmente, a técnica de MIP OES teve uma lenta evolução e não obteve sucesso comercial, devido a alguns parâmetros como baixas pressões nos plasmas de nitrogênio, instabilidades, baixa tolerância a matrizes, bem como a suscetibilidade a interferências espectrais. No entanto, em 2011 foi lançado um sistema bem-sucedido pela empresa Agilent Technologies, que despertou interesse nos pesquisadores, com a primeira publicação utilizando a técnica em 2012. Desta forma, o sistema comercial é baseado em uma cavidade Hammer contendo uma íris ressonante, onde o MIP é sustentado por N_2 como gás de plasma (N_2 -MIP) que é retirado do ar atmosférico através de um compressor, a uma potência de 1,0 kW. O N_2 -MIP é visualizado axialmente e os analitos são medidos sequencialmente. Nos últimos anos, o interesse por esta técnica e a ampla aplicabilidade tem sido explorada em diversas matrizes (Müller et al., 2020a; Fontoura et al., 2023; Balaram, 2020; Williams et al., 2019).

A água possui uma matriz que apresenta características que impõem desafios analíticos, isso torna a análise não trivial. Os altos teores de EIEs e TDS podem causar graves efeitos de matriz na determinação elementar, prejudicando a confiabilidade da análise de água. Os efeitos de matriz podem estar relacionados à formação de aerossóis, transporte, processo de atomização e etapas de ionização e excitação na espectrometria de emissão óptica, o que torna necessária estratégias

de correção. Dentre eles, os mais pronunciados são as interferências decorrentes dos efeitos de matriz. Devido à potência fixa de 1,0 kW, a temperatura do plasma é em torno de 5000K, fazendo com que sua densidade eletrônica seja menor comparado a um sistema Ar-ICP, o que, conseqüentemente, o torna um sistema mais suscetível a interferências. Dentre os efeitos de matriz, os efeitos causados por EIEs tendem a ser mais intensos no MIP do que em comparação ao ICP, tornando-se amplamente conhecidos. Esses EIEs mais usuais são encontrados em amostras ambientais (Muller et al., 2020; Fontoura et al., 2023).

Zhang e Wagatsuma (2002) avaliaram as interferências causadas pela presença de Ca e Na em diversos elementos através de um espectrômetro N₂-MIP OES, gerado em uma cavidade Okamoto. Os autores concluíram que a elevada concentração desses elementos faz com que ocorra uma diminuição na temperatura de excitação do plasma e, assim, um aumento na densidade eletrônica. Esse aumento da população de elétrons faz com que ocorra um deslocamento do equilíbrio de ionização, que se direciona no sentido de formação de átomos neutros. Conseqüentemente, a intensidade de linhas atômicas de baixa energia (< 4,3 eV) aumenta devido a influência desses EIEs. Por outro lado, as linhas iônicas sofrem supressão do sinal. Os analitos mais afetados foram Li (I) 670,784 nm e Cr (I) 425,433 nm. Já a intensidade de todas as linhas iônicas estudadas, inclusive as com maior energia, diminuíram. As linhas estudadas foram elas Cd (II) 288,802 nm, Zn (II) 213,857 nm, Ca (II) 396,366 nm, Sr (II) 407,771 nm e Mg (II) 280,271 nm.

Em outro estudo, Serrano et al., (2019) demonstraram que o instrumento MIP OES baseado na cavidade Hammer também se torna suscetível a interferências não espectrais, causadas por EIEs. O estudo traz interferências causadas por Ca, C e S em elementos como As, Co, Cu, Mg, Mn, Mo, Se, Sc, Sr e Zn e assim os resultados obtidos foram comparados com ICP OES, que possui menor suscetibilidade a interferências.

As interferências com Ca foram avaliadas a partir de uma solução de Ca(NO₃)₂ (0,5% m/m). Desta forma, foi constatado que a presença de Ca na matriz exerce uma influência significativa no sinal de emissão, podendo ser observado tanto em linhas iônicas quanto em linhas atômicas, dependendo da energia de ionização e do comprimento de onda utilizado. Assim, os autores relatam que elementos com energia de excitação menor que 3,26 eV sofrem uma intensificação no sinal, enquanto que elementos com energia de ionização maior sofrem uma

supressão no sinal. Essa supressão do sinal de N_2^+ obtido pelo MIP OES simboliza um efeito prejudicial nas condições de excitação do plasma. O sinal OH mais alto observado na presença de Ca suporta essa conclusão, já que quanto menor a capacidade de atomização do plasma maior será o sinal OH obtido. Assim, esse comportamento foi atribuído às mudanças nas características físicas do plasma, como a temperatura e o equilíbrio iônico (Serrano et al., 2019).

Para as interferências causadas pelo C, foram testados a partir de uma solução de glicerol (5% m/m). Os autores revelaram a ausência do efeito de matriz através da solução de glicerol por MIP OES. Este fato pode ser explicado considerando que as distribuições de tamanhos de gotas do aerossol e das taxas de transporte do analito ao plasma possuem semelhança em ambas as matrizes, além de que não houve diferença na temperatura do plasma. Com isso pode-se deduzir que o MIP OES é uma técnica mais robusta para análise de matrizes contendo maiores concentrações de C em comparação com o ICP OES. Enquanto que para o ICP OES, elementos com o As e Se houve a intensificação do sinal. Segundo os autores, essa diferença é retratada pela menor temperatura do plasma do MIP OES afetando o grau de ionização do C e, conseqüentemente, provocando menor transferência de carga (Serrano et al., 2019).

Para testar as interferências com S, foram utilizadas soluções de H_2SO_4 (5% m/m) para a avaliação. Os resultados revelaram a ausência de efeitos de matriz com a presença de H_2SO_4 para as duas técnicas de análise utilizadas, com exceção do As e Se que tiveram suas intensidades intensificadas pelo ICP OES, que foi atribuído ao processo de transferência de carga. Este mesmo processo não foi atribuído ao MIP OES, podendo se considerar que possui maior robustez quando submetidos a maiores concentrações de S. Os autores explicam que a ausência de efeitos de matriz relacionadas a este elemento se dá também pelo fato de que as duas matrizes dão origem a temperatura do plasma e perfis de sinal N_2 e OH semelhantes, e pela distribuição do tamanho das gotas do aerossol e transporte do analito para o plasma (Serrano et al., 2019).

Baranyai et al., (2020) avaliou interferências causadas pela intensificação do sinal de Na através do MIP OES em amostras de soro sanguíneo, sendo determinados por meio de suas linhas atômicas de Ca, Cu, Fe, K, Mg e Zn. Os autores afirmam que a concentração de Na já presente no soro sanguíneo afeta os valores de intensidades dos elementos medidos. O estudo mostra uma diferença

significativa para os elementos. Por exemplo, o Mg possui uma alteração de 7,8% na intensidade do sinal analítico. Esse efeito foi reduzido em uma diferença inferior a 10% entre os resultados obtidos das amostras que continham e a amostra controle (sem a presença do Na), quando as amostras foram decompostas em meio ácido e diluídas 10 vezes Baranyai et al. (2020).

No MIP OES, a origem dos efeitos de matriz decorrentes dos EIEs é bastante complexo devido a ocorrência simultânea de diversos fenômenos, como mudanças no transporte do analito, estrutura do plasma, eficiência na injeção do analito, temperatura do plasma e equilíbrio de ionização. Desta forma, cabe salientar, a carência de estudos fundamentais sobre as interferências não espectrais no MIP OES, derivadas de outras matrizes que geralmente são encontradas em análises de amostras reais (Serrano et al., 2019).

2. Objetivos

3.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi a otimização dos parâmetros instrumentais do equipamento de Espectrometria de Emissão óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MIP OES) e avaliar possíveis interferências não espectrais causadas por elementos facilmente ionizáveis para a determinação de Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Si e Zn em amostras de águas superficiais do município de Pelotas/RS.

3.2. Objetivos Específicos

- Otimizar os parâmetros instrumentais do equipamento para a determinação das melhores condições de quantificação para os elementos investigados;
- Estabelecer estudos de linearidade e da faixa de trabalho para cada analito;
- Realizar a avaliação dos parâmetros de mérito para a determinação multielementar por MIP OES;
- Verificar a exatidão dos resultados obtidos por meio de ensaios de recuperação de analitos;
- Investigar interferências não espectrais por MIP OES;
- Aplicar as condições instrumentais otimizadas para a determinação da concentração total de Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Si e Zn nas amostras de águas superficiais da região de Pelotas/RS;
- Relacionar valores encontrados nas amostras com os valores permitidos pela legislação.

3. Materiais e Métodos

4.1. Coletas das amostras

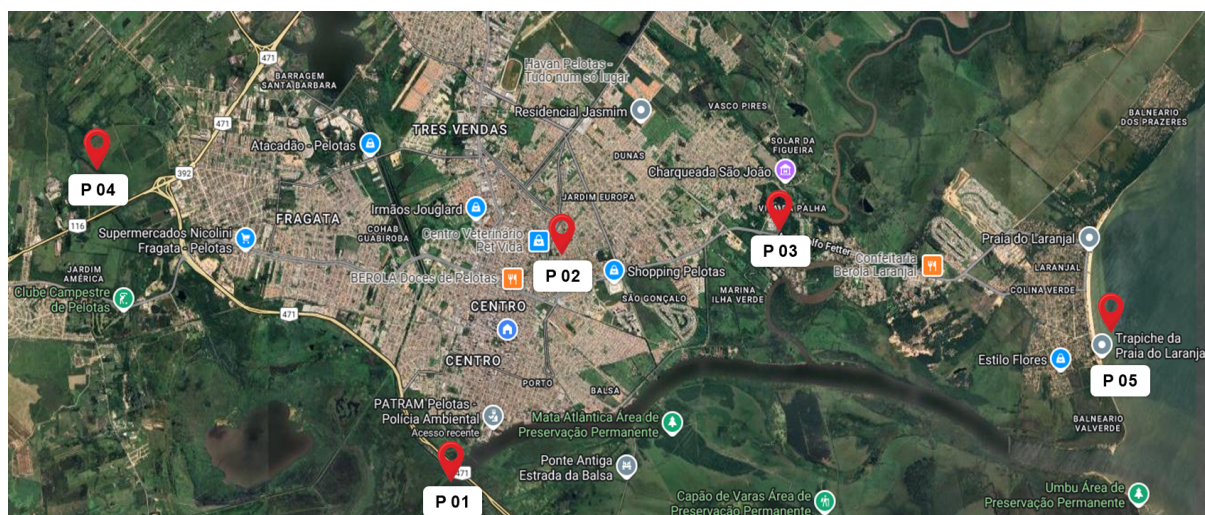
Foram realizadas quatro coletas de águas superficiais do Canal São Gonçalo e seus afluentes, durante o período de maio de 2023 a março de 2024, totalizando 20 amostras. A Tabela 6, apresenta os pontos de coleta das amostras de águas superficiais utilizadas para as análises.

Tabela 6 - Descrição e geolocalização dos pontos de coleta das amostras de água.

	Descrição dos pontos	Latitude Sul	Longitude Oeste
P 01	Ponte Férrea do Canal São Gonçalo	31° 47' 25" S	52° 20' 52" O
P 02	Canal do Pepino	31° 45' 52" S	52° 19' 48" O
P 03	Arroio Pelotas	31° 23' 36" S	52° 12' 24" O
P 04	Arroio Moreira	31° 71' 39" S	52° 47' 68" O
P 05	Praia do Laranjal	31° 77' 16" S	52° 22' 40" O

De modo a tornar estes pontos de coleta mais visíveis, na Figura 21 está apresentado no mapa da cidade de Pelotas/RS, e em destaque os cinco pontos de coleta das amostras de águas superficiais.

Figura 21 - Localização dos pontos de coleta das amostras de águas superficiais da cidade de Pelotas/RS.



As amostras foram coletadas diretamente em frascos de polipropileno (PP) previamente descontaminados. Foram adicionados em média 200 μL de HNO_3 (65% v/v) em cada amostra a fim de ocorrer a diminuição do pH do meio, preservando

assim os metais presentes na água e prevenindo sua adsorção pelo frasco. O pH recomendado para a preservação é inferior a 2, conforme descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, na Seção 3010 B . Para o armazenamento, as amostras foram filtradas com filtros quantitativos com diâmetro de 125 mm e 8 µm de porosidade, sendo então mantidas refrigeradas até o momento das análises (APHA; AWWA; WEF, 2017).

4.2. Reagentes e Materiais

Todos os reagentes utilizados neste estudo são de grau analítico e todas as soluções preparadas utilizaram água ultrapura obtida a partir da água destilada submetida ao sistema de purificação Direct-Q 3 da Millipore (Millipore Corporation, Billerica, EUA), com resistividade de 18,3 MΩ cm.

As soluções multielementares foram preparadas a partir da solução estoque nº6 para ICP (Sigma-Aldrich, Alemanha) contendo 100 mg L⁻¹ de cada um dos analitos. O HNO₃ (65% v/v) (Synth Brasil) utilizado na etapa de preservação das amostras foi bidestilado abaixo do ponto de ebulição em um destilador de quartzo, modelo MA-075 (Marconi, Brasil). Previamente ao armazenamento destas amostras, as mesmas foram filtradas em papel filtro quantitativo JP42 (faixa azul), com diâmetro de 125mm e poros de 8 µm (JProlab, Brasil), o pH foi controlado com o pHmetro modelo HI1131 (Hanna Instruments, Itália).

Os padrões monoelementares utilizados para os ensaios de recuperação dos analitos e para testes de interferentes das linhas espectrais foram obtidos a partir de diluições da solução estoque AAS contendo 1000 mg L⁻¹ de cada analito (Dinâmica, Brasil).

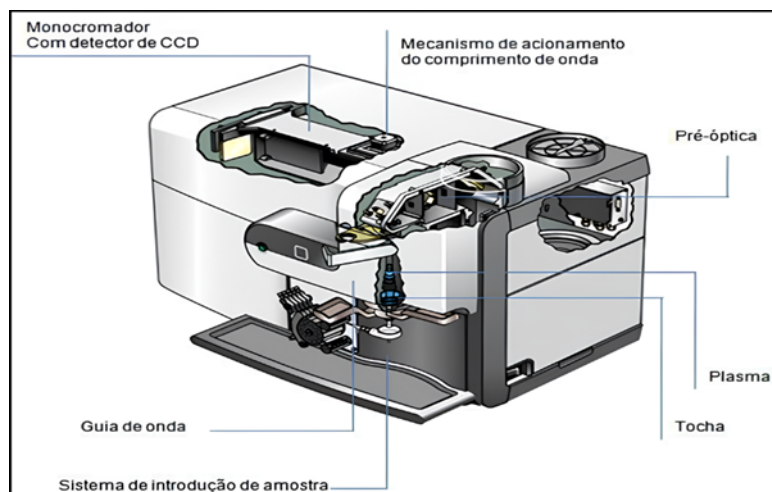
Todos os materiais e vidrarias utilizados em todas as análises foram lavados com água e detergente e, em seguida, ficaram por 48 horas imersos em HNO₃ 10% (v/v). Posteriormente, foram lavados com água deionizada e secos a temperatura ambiente.

4.3. Instrumentação

Para a otimização das condições instrumentais e determinação da concentração total de Al (396,152 nm), Ba (455,403 nm), Ca (396,847 nm), Cu (324,754 nm), Fe (371,993 nm), K (766,491 nm), Li (670,784 nm), Mg (285,213 nm), Mn (403,076 nm), Na (588,995 nm), Si (251,611 nm) e Zn (213,857 nm), utilizou-se

um espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES), modelo MP-AES 4200 (Agilent Technologies, EUA). Este equipamento conta com um nebulizador *OneNeb® series 2* e uma câmara de nebulização ciclônica conforme ilustrado na Figura 22. Além disso, esse sistema é conectado a um gerador de nitrogênio modelo 4107 (Agilent Technologies, EUA), que é responsável por extrair o nitrogênio do ar atmosférico para a manutenção do plasma e é alimentado por um compressor de ar atmosférico isento de óleo. O nitrogênio gerado possui pureza de 99,5% e é fornecido a uma vazão de 20 L min^{-1} para o gás do plasma e $1,5 \text{ L min}^{-1}$ para o gás auxiliar (nebulização). A ignição do plasma, é realizada por um pequeno fluxo de argônio (Ar) proveniente de um cilindro de armazenamento interno instalado no equipamento (Agilent, Technologies, EUA).

Figura 22 - Ilustração do espectrômetro MIP OES e seus principais componentes.



Fonte: Agilent Technologies, 2016.

O equipamento MP-AES opera em modo sequencial, com um monocromador Czerny-Turner, grade de difração contendo $2400 \text{ ranhuras por mm}^{-1}$, apresentando uma resolução e faixa espectral de $0,050 \text{ nm}$ e uma distância focal de 600 mm . Inclui um detector CCD com dimensões de $523 \times 128 \text{ pixels}$ e resfriamento de 0°C através do efeito Peltier. Previamente as determinações por MIP OES, a posição de visualização do plasma e o fluxo de nebulização para cada elemento foram otimizados automaticamente pelo *software* do equipamento, onde foram utilizadas três amostras: uma solução padrão multielementar contendo os analitos e água ultrapura, água de torneira e posteriormente água do Canal do Pepino por apresentar um número mais elevado de sinais de emissão dos elementos, quando

comparada às demais amostras coletadas. As demais condições de operação do espectrômetro estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Faixa de condições operacionais utilizadas pelo MIP OES.

Parâmetro	Condição
Potência do plasma	1 kW
Frequência do plasma	2,45 GHz
Vista de observação do plasma	Axial
Vazão de gás do plasma	20 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	1,5 L min ⁻¹
Vazão de gás do nebulizador	0,3 – 1,0 L min ⁻¹
Posição de Visualização do plasma	-120 – 120
Tempo de aspiração da amostra	15 s
Tempo de estabilização	15 s
Tempo de integração do sinal	3 – 30 s
Correção do <i>Background</i>	Automático

Seguindo estas diretrizes, esses critérios foram ajustados para a máxima razão sinal/ruído. A correção automática é correspondente aos sinais de fundos por meio da subtração entre os espectros das amostras e do branco.

4.4. Otimização das Condições Instrumentais

Desta forma, para uma adequada determinação direta de metais em amostras de águas naturais é necessário o estudo de otimização dos parâmetros instrumentais do MIP OES, encontrando a melhor condição de análise para cada elemento a ser determinado, visto que águas naturais apresentam uma elevada concentração de matéria orgânica. Assim, o equipamento possibilita a otimização de alguns parâmetros como posição de visualização (*steps*), fluxo de nebulização (L min⁻¹), rotação da bomba (rpm) e tempo de leitura (s).

Primeiramente, foi realizada a otimização com uma solução padrão, onde continha apenas água ultrapura e o padrão multielementar em uma concentração de 1 mg L⁻¹, o que corresponde ao ponto central da curva de calibração. Em seguida foi feita uma otimização com água da torneira e por fim, a água de efluente, a fim de observar o comportamento de cada variável em função da composição das

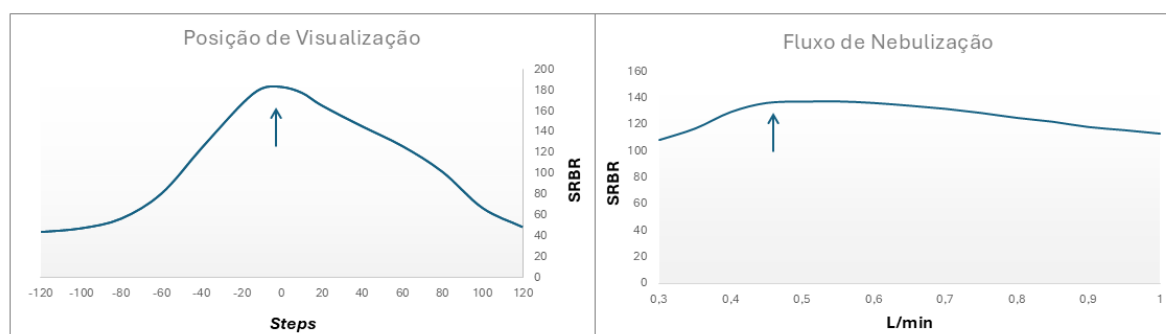
amostras. Os parâmetros instrumentais do equipamento possuem uma faixa de variação apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 - Faixa de variação dos parâmetros instrumentais.

Parâmetros	Faixa de Variação
Posição de Visualização (<i>steps</i>)	-120 a 120
Fluxo de Nebulização (L min^{-1})	0,3 a 1,0
Rotação da Bomba (rpm)	1 a 80
Tempo de Leitura (s)	1 a 30

A otimização da posição de visualização será responsável pela seleção da área adequada do plasma na qual a radiação é direcionada para o sistema óptico do equipamento. Já o fluxo de nebulização controlará a quantidade de amostra que será introduzida no plasma e portanto o tempo de residência do analito. Estas otimizações são realizadas automaticamente pelo *software*, assim a varredura realizada pelo equipamento gera um gráfico da razão sinal/ruído (SRBR) em função do parâmetro avaliado, conforme apresentado na Figura 23.

Figura 23 - Ilustração do gráfico de resposta de varredura das otimizações da posição de visualização e do fluxo de nebulização.



Fonte: Autora, 2025.

Com base nas condições otimizadas pelo *software* prosseguiu-se com a otimização da rotação da bomba peristáltica, a partir da rotação da bomba que se refere a 15 rpm (padrão estabelecida pelo fabricante) foram propostas velocidades de 30, 45, 60 e 75 rpm. A partir disto, foi realizada a otimização do tempo de integração do sinal analítico, então foram propostos tempos de 3 (padrão estabelecido pelo fabricante), 5 e 10 segundos, a fim de proporcionar um melhor

caminho de determinação para cada analito. Com as definições destas condições instrumentais prosseguiu-se a determinação dos metais nas amostras.

4.5. Parâmetros de Mérito

Os parâmetros de mérito para as determinações multielementares por MIP OES em amostras de águas de corpos hídricos foram obtidos através de curvas de calibração, onde a linearidade destas curvas foram avaliadas para cada elemento através do teste de ajustamento a 95% de confiança, que consiste na decomposição da variância total em três componentes devido à regressão, modelo e resíduos. Sendo assim, para os elementos que apresentaram o modelo quadrático significativo, foram ajustados para faixas que permitam estabelecer modelo linear significativo e com ajuste adequado. Este teste foi feito com a utilização do *software Statistica 7.0* da Statsoft (Tulsa, EUA).

Os limites de detecção e quantificação instrumental para a análise de águas naturais para os analitos determinados por MIP OES foram calculados conforme sugerido para técnicas de emissão por Montaser & Golightly (1992), a partir das Equações 1 a 4. Para isso, foram realizadas 10 leituras do branco, considerando os valores de desvios padrão obtidos e os valores de Concentração Equivalente de Fundo (BEC - *Background Equivalent Concentration*) para cada analito (Silva, et al., 2002; Araújo, 2007; Bonemann, 2019).

$$LD = \frac{3 \times SD_{Branco} \times BEC}{100} \quad \text{Equação 1}$$

$$LQ = \frac{10 \times SD_{Branco} \times BEC}{100} \quad \text{Equação 2}$$

$$BEC = \frac{C_{Padrão}}{SBR} \quad \text{Equação 3}$$

$$SBR = \frac{I_{Padrão} - I_{Branco}}{I_{Branco}} \quad \text{Equação 4}$$

Sendo:

SD: Desvio padrão da leitura do branco (n=10);

BEC: Concentração equivalente de fundo;

C_{Padrão}: Concentração de um padrão da curva analítica;

I_{Padrão}: Intensidades do sinal de emissão do padrão da curva escolhido;

I_{Branco}: Intensidade do sinal de emissão do branco analítico;

SBR: Razão entre o sinal de emissão e o sinal de fundo.

4.6. Ensaios de Recuperação

A avaliação da exatidão foi realizada a partir de estudos de recuperação em decorrência da adição de analito em três níveis a partir da concentração encontrada na amostra. Desta forma, a recuperação da adição de analito foi calculada a partir da Equação 5, onde de acordo com a normativa do INMETRO, aceita-se uma faixa de recuperação de 80 a 120% (INMETRO, 2021).

$$\text{Recuperação (\%)} = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

C₁: concentração do analito na amostra fortificada;

C₂: concentração do analito na amostra não fortificada;

C₃: concentração do analito adicionado à amostra fortificada.

4.7. Avaliação de interferências não espectrais na determinação multielementar por MIP OES

Tendo em vista a composição elementar das amostras de águas superficiais, estudos de interferências não espectrais, como no caso dos elementos facilmente ionizáveis (EIEs) são primordiais, devido à presença destes elementos nestas amostras. Desta forma, foram avaliados potenciais interferências causadas por Ca,

K e Na na determinação multielementar em amostra de águas superficiais por MIP OES. Com este propósito, soluções com concentrações de 25, 250 e 500 mg L⁻¹ de cada interferente foram preparadas em 5% de HNO₃ (v/v). A estas soluções foram adicionados uma solução contendo todos os analitos estudados em uma concentração de 100 mg L⁻¹. As intensidades obtidas através da análise de cada solução preparada foram comparadas a uma solução de referência que continha todos os analitos estudados a uma concentração de 100 mg L⁻¹ em 5% de HNO₃ (v/v), sem a presença dos contaminantes.

Para a avaliação das possíveis interferências, foi considerada a concordância dos resultados obtidos através da avaliação das interferências baseando-se na incerteza das repetibilidades das medições de cada solução por MIP OES. Procedeu-se a partir de 5 leituras da solução de referência, obtendo um RSD de 2%. Desta forma, a incerteza expandida é calculada multiplicando a média dos valores de RSD por um fator de abrangência (k), este fator de abrangência é considerado k = 2 que é equivalente a um intervalo de aproximadamente 95% de confiança, desta forma a incerteza expandida foi de 4% (Muller et al., 2015; JGMC., 2008).

4. Resultados e Discussão

5.1. Estudos preliminares

Inicialmente, foram selecionadas duas amostras de água coletadas na cidade de Pelotas, água de torneira e água do Canal do Pepino, para avaliação por MIP OES utilizando-se as condições instrumentais recomendadas pelo fabricante. Uma varredura para avaliar a presença de elementos essenciais e potencialmente tóxicos foi conduzida nessas condições. A escolha dos analitos investigados teve base na Resolução 357/2005 do CONAMA (Tabela 2) e em metais que são considerados essenciais, como Na, K, Ca, Mg e Si. Ao avaliar estas amostras, verificou-se a ausência de sinal analítico para Ag, As, B, Be, Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, U e V. Logo, neste trabalho, não foram conduzidas investigações mais aprofundadas para estes elementos e todos experimentos subsequentes envolveram os analitos Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Si e Zn.

Como etapa seguinte, avaliou-se a possibilidade de melhorias quanto à intensidade do sinal dos analitos a partir da otimização dos parâmetros instrumentais

individuais de cada analito, como posição de visualização, fluxo de nebulização, rotação da bomba e tempo de integração.

5.2. Otimização das Condições Instrumentais

5.2.1. Posição de visualização e fluxo de nebulização

O instrumento MIP OES permite a otimização de alguns parâmetros instrumentais, o que possibilita a melhoria na resposta dos analitos, sendo caracterizada por um perfil simétrico, com aumento de intensidade do sinal e com diminuição de ruído. Parâmetros que são possíveis de serem avaliados para cada elemento são: posição de visualização do plasma e fluxo do gás de nebulização, sendo estes considerados parâmetros primordiais e que afetam diretamente a região analítica de interesse do plasma. A partir disto, se faz necessário, também, a otimização do tempo de integração do sinal analítico, assim como a rotação da bomba peristáltica, que são parâmetros comuns para todos elementos investigados. Desta forma, duas amostras de água, água de torneira e do canal Pepino, e uma solução padrão multielementar, de concentração 1 mg L^{-1} para todos os analitos, foram utilizadas para otimização dos parâmetros instrumentais. Desta forma, cada analito em estudo poderá exigir uma condição operacional diferente, daquela recomendada pelo fabricante, para que haja uma melhora nas respostas analíticas.

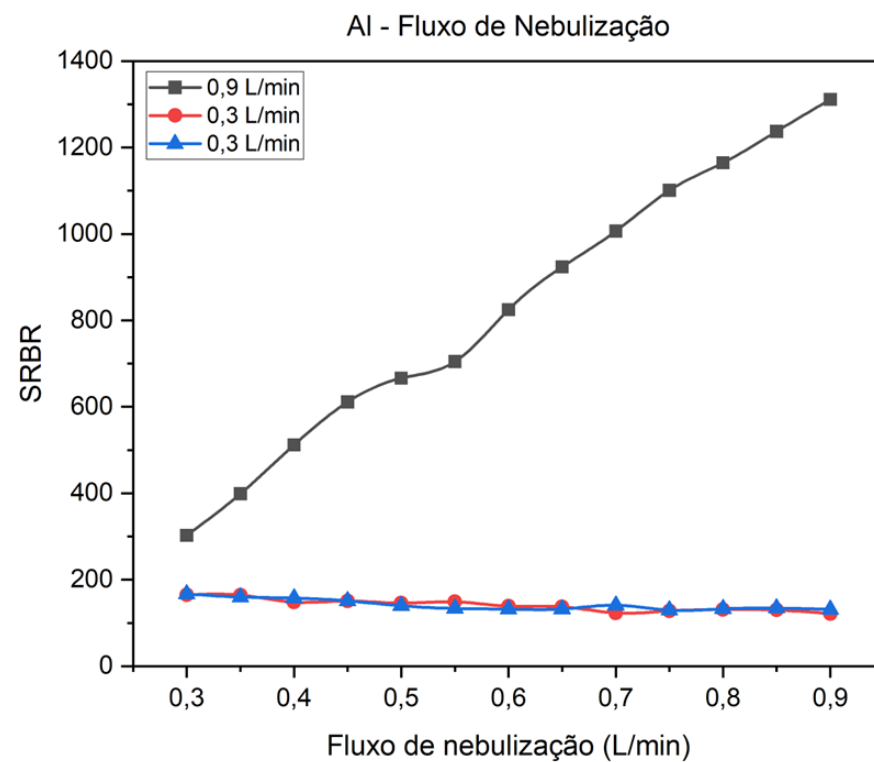
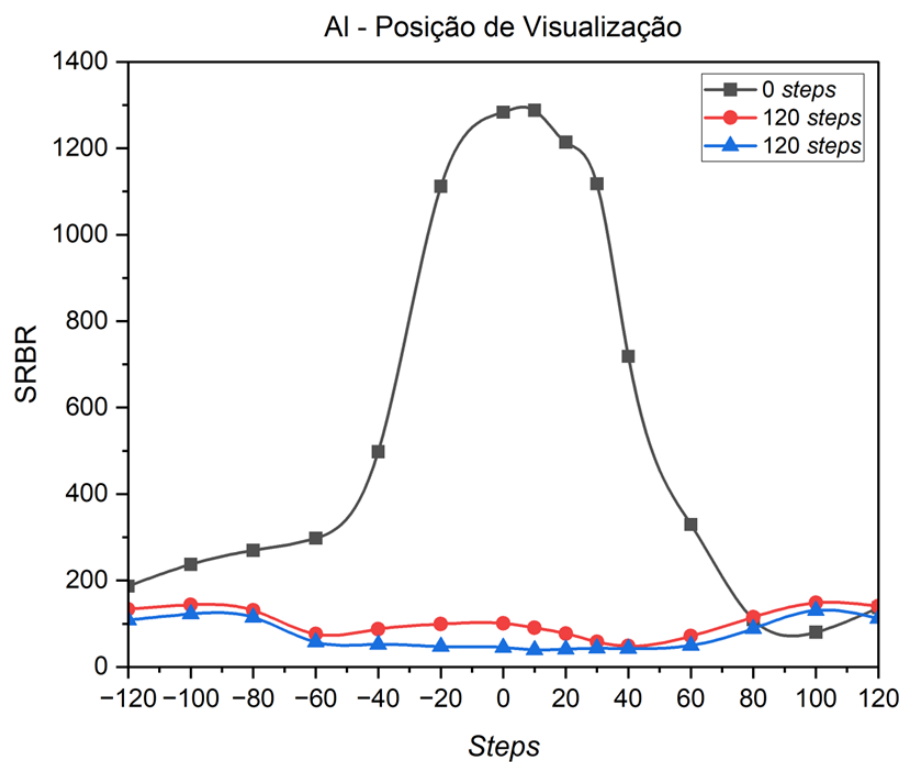
A avaliação da posição de visualização e do fluxo de nebulização foi realizada automaticamente pelo *software* do equipamento e de forma univariada, alterando a primeira variável de -120 a +120 e a segunda variável de 0,3 a 0,9 L min^{-1} , com fluxo de nebulização e posição de visualização fixos, respectivamente, nas condições recomendadas. Como referência, foram utilizadas as condições instrumentais recomendadas pelo fabricante do equipamento e que são automaticamente selecionadas no momento de escolha do elemento, durante a construção do método de análise. Como resultado, uma análise cuidadosa envolvendo a otimização automática, que traz a relação SRBR *versus* variável investigada, e o sinal do analito no seu respectivo comprimento de onda.

5.2.1.1. Alúminio

As relações entre o SRBR e a posição de visualização para o Al foram observados comportamentos distintos entre a solução padrão e as amostras analisadas. A solução padrão apresentou um comportamento esperado na parte central do plasma, que é caracterizado pela região analítica mais quente do plasma, e, portanto, a mais favorável à excitação e ionização do elemento, em 0 *steps*. Porém, as amostras de água de torneira e água de efluente analisadas durante a varredura apresentaram comportamento inverso. Ambas exibiram oscilações em seus espectros, indicando como condição ideal para a análise do Al as regiões periféricas do plasma, consideradas mais frias. Nessas regiões laterais, os valores máximos de SRBR foram registrados em +120 *steps* para a água de torneira e -120 *steps* para a água de efluente.

Com relação ao fluxo de nebulização, também se observou uma variação significativa entre as amostras. Na solução padrão, um aumento no fluxo de nebulização resultou em maior intensidade do sinal do Al, comportamento esperado devido à maior introdução de amostra no plasma. No entanto, nas amostras de água de torneira e de efluente, verificou-se um padrão oposto, onde um menor fluxo de gás nebulizador proporcionou maiores intensidades de sinal. Esse comportamento sugere que a solução padrão demanda um maior fluxo de nebulização ($0,9 \text{ L min}^{-1}$), promovendo uma introdução mais eficiente do analito, ainda que com menor tempo de permanência no plasma. Já nas amostras de águas naturais, o fluxo ideal foi de $0,3 \text{ L min}^{-1}$, indicando que o Al, nessas matrizes, se beneficia de um tempo de retenção mais prolongado no plasma, favorecido por uma introdução mais suave da amostra. O comportamento destas duas variáveis pode ser observado a partir da Figura 24.

Figura 24 - Gráficos de resposta dos parâmetros posição de visualização *versus* SRBR e fluxo de nebulização *versus* SRBR para o Al nas três amostras analisadas. (—■—) solução padrão; (—●—) água de torneira e (—▲—) água de efluente.



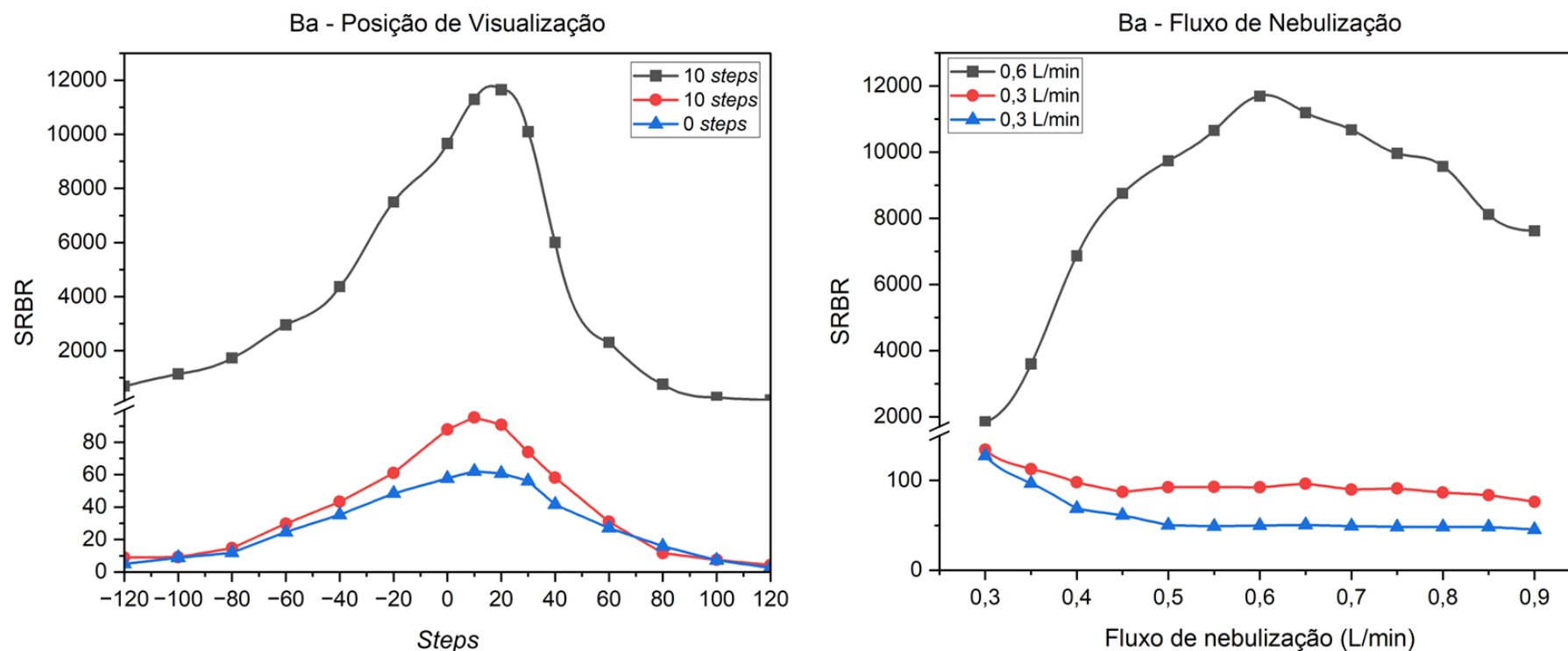
É válido pontuar que o Al possui uma energia de ionização relativamente alta, referente a 5,99 eV, o que teoricamente, tornaria a região central do plasma mais apropriada para sua excitação e ionização. No entanto, a presença de possíveis interferências nas amostras pode alterar essa condição ideal. Diante das diferenças observadas entre a solução padrão e as amostras, foram avaliados os picos de emissão do Al após a otimização dos parâmetros de visualização e fluxo de nebulização, de modo a entender o impacto dessas variáveis no perfil espectral. Os resultados estão apresentados no ANEXO A.

De acordo com o comportamento dos espectros otimizados, é possível observar que nas otimizações com as condições dadas pelo *software* para as amostras de água de torneira e água de efluente, não apresentaram um sinal analítico, onde não foi possível a observação de um pico simétricos e sem interferência de ruídos, desta maneira a condição otimizada para a solução padrão apresentou o comportamento mais próximo do esperado, desta forma foi escolhida para a continuação dos estudos de otimização das condições instrumentais do equipamento, assim como posterior determinação do analito. Com base na análise conjunta dos espectros e das intensidades obtidas para o Al, a condição experimental final estabelecida para sua determinação foi de 0 *steps* para a posição de visualização e fluxo de nebulização de 0,9 L min⁻¹.

5.2.1.2. Bário

A obtenção dos gráficos de resposta que relacionam o sinal SRBR e a posição de visualização do Ba, é possível observar que o comportamento apresentado para as três amostras analisadas foi semelhante, com uma pequena diferença nos valores, porém sem alteração da região central do plasma. A solução padrão e a amostra de água de torneira apresentaram como melhor condição em 10 *steps*, já a água de efluente apresentou sua posição de visualização em 0 *steps*, condizente com a condição recomendada pelo fabricante do equipamento. Como o foco do estudo é a análise em águas naturais e não houve um comportamento anormal do gráfico de resposta com oscilações e valores que destoam entre si, a condição de 0 *steps* foi a determinada como condição ideal de análise. Este comportamento pode ser ilustrado na Figura 25.

Figura 25 - Gráficos de respostas dos parâmetros posição de visualização *versus* SRBR e fluxo de nebulização *versus* SRBR para o Ba nas três amostras analisadas. (■) solução padrão; (●) água de torneira e (▲) água de efluente.



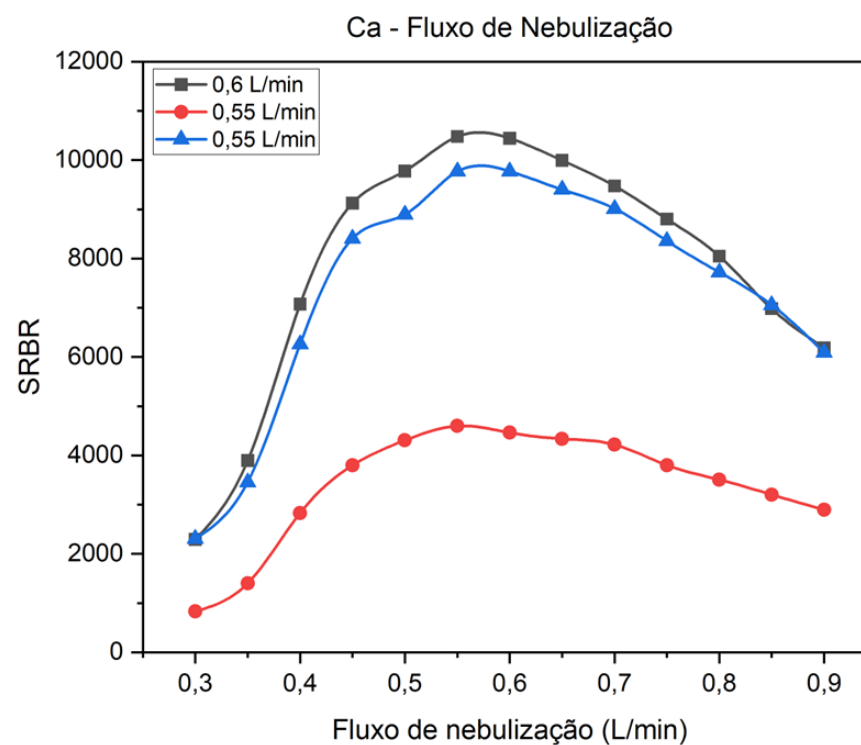
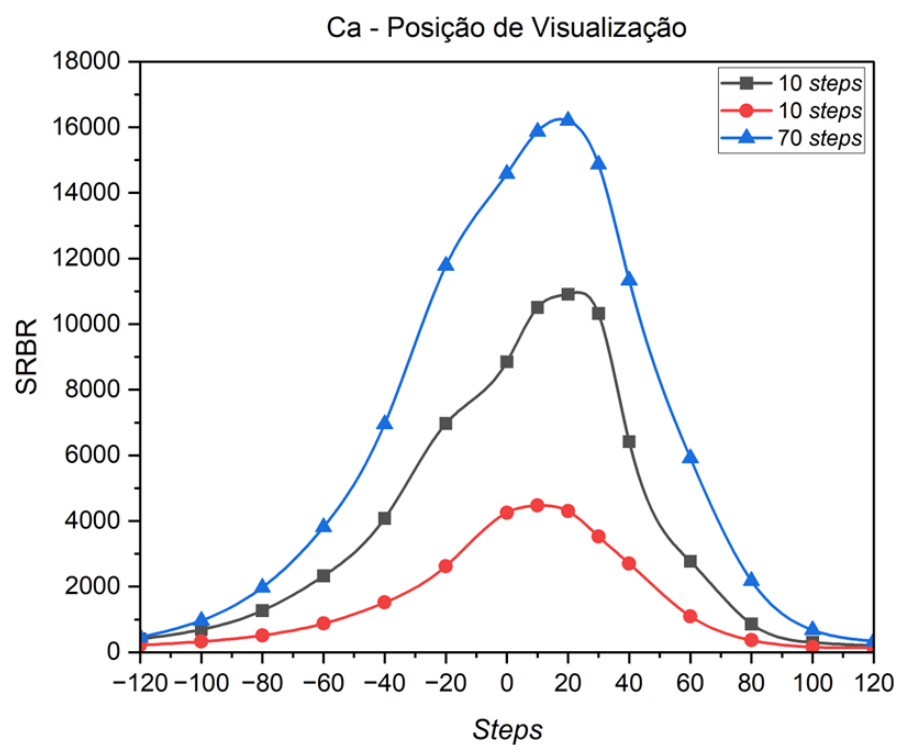
Em relação ao SRBR e fluxo de nebulização, a Figura 24 demonstra que os gráficos de resposta apresentaram padrões diferentes entre si. A solução padrão mostrou que a condição ideal é de $0,6 \text{ L min}^{-1}$, este fluxo intermediário favorece a intensidade do analito. Já as amostras apresentam um padrão espectral semelhante entre si, mostrando que com um fluxo de nebulização menor de $0,3 \text{ L min}^{-1}$, ocorre um aumento na intensidade, o que predomina um tempo de retenção maior do analito no plasma, assim beneficia sua quantificação.

O Ba é um elemento que está situado em uma faixa espectral de 455,403 nm que sofre pouca influência de interferência, devido ao fato de as interferências por sobreposição de bandas estarem concentradas na parte inicial do espectro, sem a possibilidade de formação de espécies moleculares com reações formadas no plasma. Sua energia de ionização corresponde a 5,21 eV o que é considerada relativamente alta, e como observado a condição ideal da posição de visualização deste elemento seria na parte central do plasma, considerada a mais energética por possuir maior temperatura, então um fluxo de nebulização intermediário já seria suficiente para que ocorra os processos de atomização e ionização do elemento no plasma. Por estes motivos, a condição escolhida para a posição de visualização foi de 0 *steps* e $0,3 \text{ L min}^{-1}$ para o fluxo de nebulização.

5.2.1.3. Cálcio

A relação SRBR *versus* posição de visualização para o Ca não apresentou diferenças significativas quando a solução padrão e as amostras foram avaliadas. Como resultado, a posição de visualização ótima foi de 10 *steps*. No entanto, o resultado da otimização, para a amostra de efluente, que foi destacado como ideal pelo *software* do equipamento, foi de 70 *steps*. Tal resultado foi recebido com estranheza pelos pesquisadores envolvidos no estudo. Por que o *software* estaria indicando a posição de 70 *steps* sendo que em 10 *steps* é onde ocorrem os maiores SBRs?. Para o fluxo de nebulização deste elemento, os valores de SRBR apresentaram comportamento semelhante ao se comparar a solução padrão de Ca e as amostras. A solução padrão apresentou condição de $0,6 \text{ L min}^{-1}$, as demais amostras de água da torneira e efluente obtiveram condições semelhantes, $0,55 \text{ L min}^{-1}$. Tais comportamentos podem ser observados na Figura 26.

Figura 26 - Gráficos de respostas dos parâmetros posição de visualização *versus* SRBR e fluxo de nebulização *versus* SRBR para o Ca nas três amostras analisadas. (—■—) solução padrão; (—●—) água de torneira e (—▲—) água de efluente.



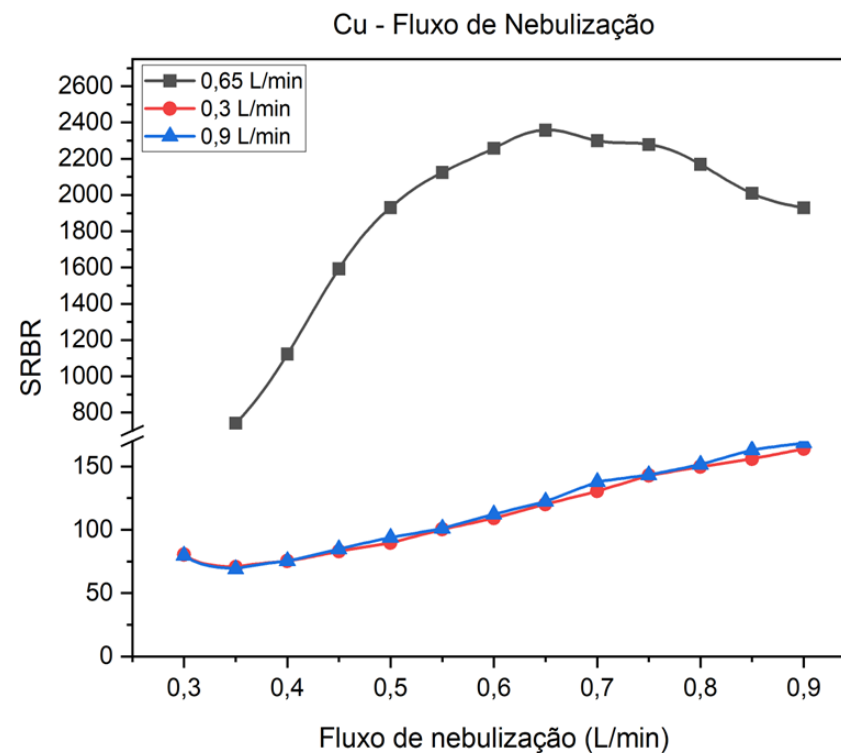
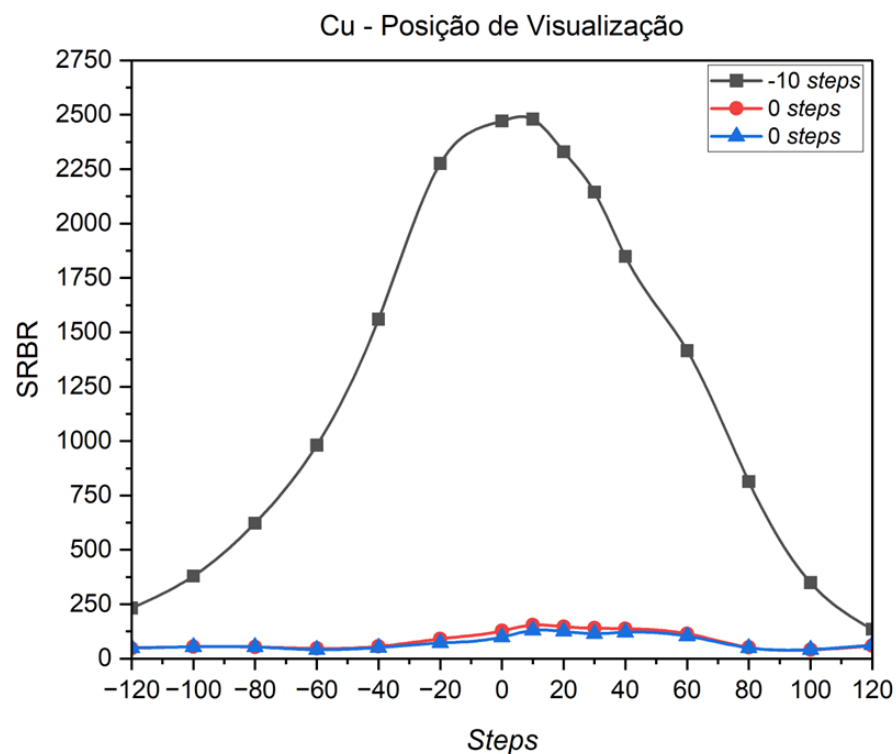
Desta forma, para o Ca foi escolhida uma posição de visualização referente a 10 *steps* localizada próxima ao centro do plasma, devido sua maior intensidade no sinal, e um fluxo de nebulização de $0,55 \text{ L min}^{-1}$ já que foi a condição de maior intensidade para a água de efluente. Essas condições confirmam a necessidade energética do Ca, que tem energia de ionização de 6,1 eV, permanecendo em um ponto mais central do plasma, e de maior temperatura, e um fluxo de nebulização intermediário (Nist ASD, 2024).

5.2.1.4. Cobre

Para a otimização que relaciona a posição de visualização do plasma e o SRBR do Cu, é possível notar que não houve uma variação nas condições otimizadas nas três amostras, onde somente para a solução padrão a condição foi de – 10 *steps*, as demais amostras apresentaram a condição condizente com a recomendada pelo fabricante, que se refere a 0 *steps*, localizado na posição central do plasma. Nota-se que em ambas as amostras de água ocorreu uma oscilação no comportamento ao decorrer da varredura, porém esta oscilação não interferiu no pico de melhor SRBR do analito, esta variação pode decorrer do efeito matricial da amostra já que se trata de uma análise direta dessas amostras.

Para a relação com o fluxo do gás de nebulização os gráficos de respostas apresentaram uma grande variação, principalmente entre a solução padrão e ambas as amostras. A solução padrão apresentou que um fluxo de $0,65 \text{ L min}^{-1}$, considerado um fluxo intermediário seria o ideal para decorrer as análises. O que se difere das amostras de águas, que entre si apresentaram comportamentos inversos. A amostra de água de torneira apresentou como melhor fluxo $0,3 \text{ L min}^{-1}$ mostrando que um menor fluxo influenciou na maior intensidade do analito e provavelmente um maior tempo de retenção do mesmo no plasma. Já a amostra de água de efluente apresentou comportamento contrário, indicando que conforme o aumento do fluxo de nebulização, a intensidade do elemento é favorecida, desta forma indicando um fluxo de $0,9 \text{ L min}^{-1}$. Este fluxo permitiu a maior intensidade do analito e consequentemente mostrando que o analito necessita de um menor tempo de permanência no plasma. A Figura 27 idealiza este comportamento dos parâmetros avaliados.

Figura 27 - Gráficos de respostas dos parâmetros posição de visualização *versus* SRBR e fluxo de nebulização *versus* SRBR para o Cu nas três amostras analisadas. (■) solução padrão; (●) água de torneira e (▲) água de efluente.

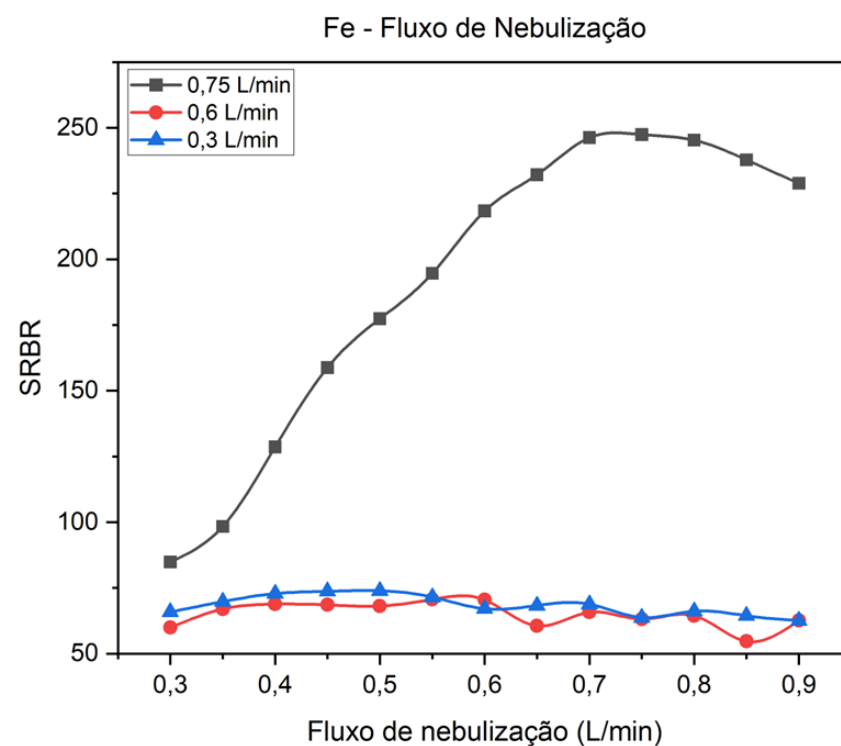
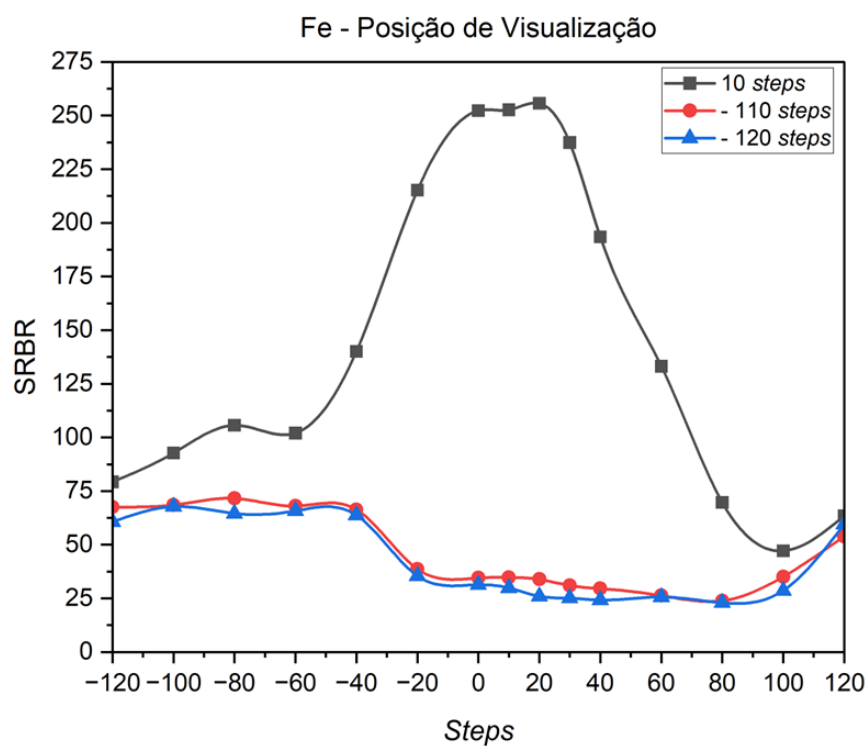


O Cu foi monitorado em 324,754 nm. De acordo com Jankowski & Reszke (2013) a faixa espectral de 300 a 400 nm, é onde ocorre grande número de interferência resultante das transições de energia e formação de espécies moleculares como bandas de OH e NH e moléculas binárias incluindo espécies ionizadas como N_2 , N_2^+ e CN. O autor relata a existência de uma sobreposição de uma banda molecular de OH para o Cu, o que torna mais complexa sua quantificação. Outro fator relevante para a escolha da condição ideal de análise, é que o Cu possui uma energia de ionização considerada alta (7,73 eV), o que pode indicar que a parte central do plasma, conforme foi indicado pela otimização, seria mais adequada para que seja possível que as etapas de atomização e ionização do analito sejam realizadas com eficácia. Com isso, foi determinado que a condição ideal de posição de visualização e fluxo de nebulização é 0 *steps* e 0,65 L min⁻¹, respectivamente.

5.2.1.5. Ferro

O Fe é um elemento que apresentou grande variação ao decorrer da varredura para a definição da melhor posição de visualização entre as amostras analisadas. A solução padrão apresentou um comportamento considerado esperado, onde fixou sua condição ideal em 10 *steps*, condição essa semelhante ao recomendado pelo fabricante de 0 *steps*, permanecendo na posição com maior energia do plasma. Já para ambas as amostras de água da torneira e água de efluente, observou-se que a varredura apontou como melhores condições as laterais do plasma, referente a -110 e -120 *steps* para a água de torneira e água de efluentes, respectivamente. Considerando que o Fe possui uma energia de ionização mais alta (7,87 eV), os processos para sua ionização seriam dificultados quando colocados na parte externa do plasma, pois nesta região sua temperatura é mais baixa e não seria suficiente para que esses processos ocorram, em comparação ao centro do plasma, que é considerada a zona analítica de maior temperatura. O comportamento da posição de visualização deste elemento pode ser observado na Figura 28.

Figura 28 - Gráficos de respostas dos parâmetros posição de visualização *versus* SRBR e fluxo de nebulização *versus* SRBR para o Fe nas três amostras analisadas. (—■—) solução padrão; (—●—) água de torneira e (—▲—) água de efluente.



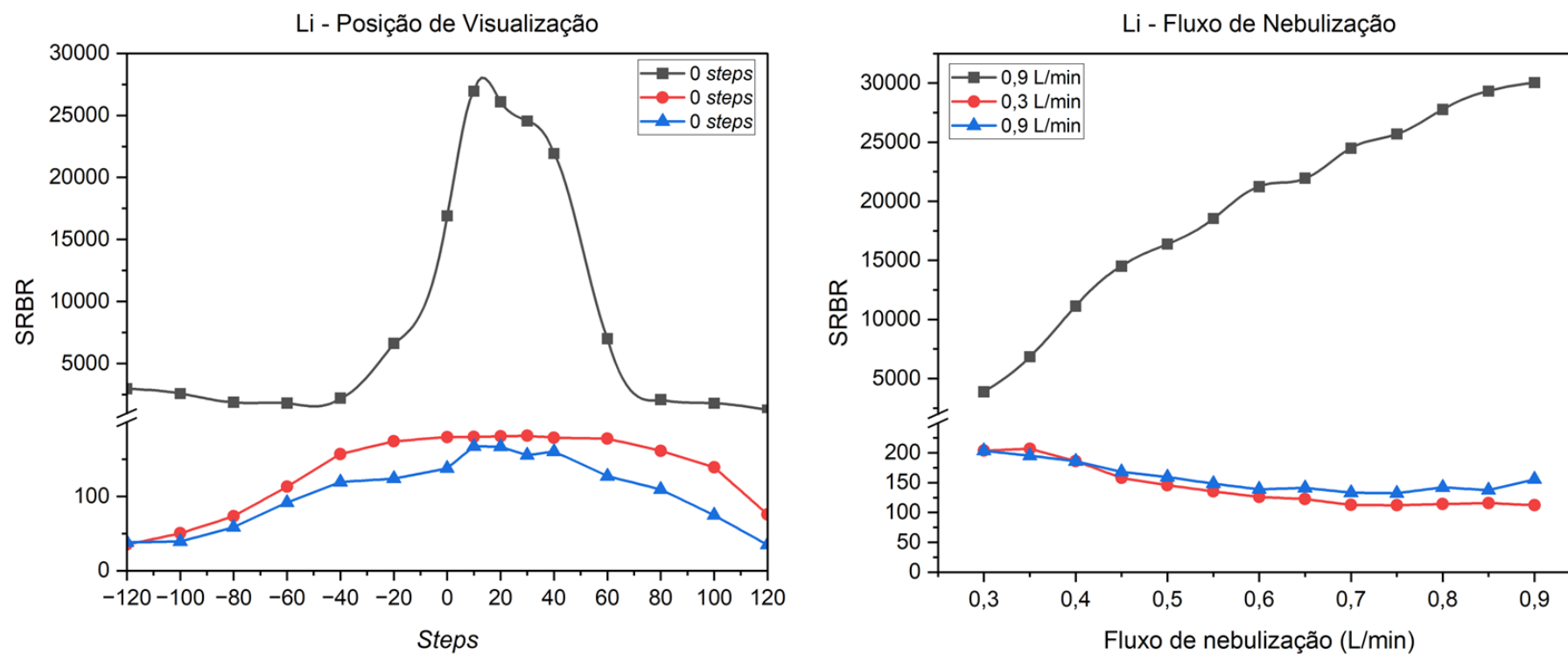
Já para a otimização do fluxo de nebulização conforme apresentado acima, na Figura 28, as três amostras apresentam comportamentos e fluxos diferentes. A solução padrão evidenciou que um fluxo maior de $0,75 \text{ L min}^{-1}$ favorece o aumento da intensidade do sinal SRBR, já conforme o aumento de possíveis efeitos matriciais da água de torneira e água de efluente, houve uma variação no fluxo de nebulização, apresentando valores de $0,6$ e $0,3 \text{ L min}^{-1}$, respectivamente. A partir dos gráficos de respostas obtidos nota-se que oscilações em seus comportamentos com uma menor intensidade deste sinal SRBR em relação a otimização realizada com a solução padrão.

Com todo o exposto, a melhor condição que evidenciou a maior intensidade de elemento foi de 10 *steps* para a posição de visualização e de $0,75 \text{ L min}^{-1}$ para o fluxo do gás de nebulização.

5.2.1.6. Lítio

As relações SRBR *versus* posição de visualização referentes à solução padrão e às amostras apresentaram comportamento concordante com a condição recomendada pelo fabricante, posição 0. Ao observar a linha da solução padrão e compará-la com o comportamento das amostras de águas, nota-se que no primeiro caso o sinal analítico do Li é mais sensível quanto a posição de visualização, tendo seu maior valor de SRBR na posição 0. Já pelas amostras de águas de torneira e efluente percebe-se a formação de um patamar no primeiro caso, podendo indicar uma estabilização do sinal analítico do Li, o que pode ser considerado um indicativo de estabilização de SRBR, já na amostra de água de efluente, um máximo na posição 0 foi observado. Vale destacar que o potencial de ionização do gás nitrogênio é de $15,58 \text{ eV}$, já para o Li, em $670,784 \text{ nm}$, é de $5,40 \text{ eV}$ logo, há indícios de que a parte central do plasma é mais adequada para obtenção das maiores intensidade de emissão do Li (Nist ASD, 2024). O comportamento apresentado pela posição de visualização, pode ser observado na Figura 29.

Figura 29 - Gráficos de respostas dos parâmetros posição de visualização *versus* SRBR e fluxo de nebulização *versus* SRBR para o Li nas três amostras analisadas. (■) solução padrão; (●) água de torneira e (▲) água de efluente.



Observando a Figura 29 mostrada acima, as relações de SRBR *versus* fluxo de nebulização para solução padrão e amostras de águas, é possível verificar uma diferença significativa no comportamento. Observou-se que para a solução padrão um maior fluxo resulta em uma maior intensidade do sinal deste analito, diferentemente das águas que demonstram um comportamento inverso, quanto menor o fluxo, maior a intensidade de sinal. A solução padrão de Li precisa de um tempo menor de residência no plasma, ou seja, um maior fluxo de nebulização, corroborando com a ideia de monitoramento de emissões em 670,784 nm, comprimento de onda do Li com o menor potencial de ionização.

Por outro lado, nas amostras as maiores intensidades de emissão de Li ocorrem para fluxos de nebulização mais baixos, 0,3 L min⁻¹, ou seja, um maior tempo de retenção do analito no plasma, esse comportamento pode ser considerado um indicativo da existência de efeitos de matriz nas amostras. Vale destacar, no entanto, que como resultado da otimização para a amostra de efluente, o fluxo de nebulização ótimo indicado pelo *software* foi de 0,9 L min⁻¹. Tal discordância promoveu uma avaliação dos sinais analíticos do Li nas respectivas condições otimizadas parcialmente até o momento.

Para confirmar os resultados observados nas avaliações SRBR *versus* fluxo de nebulização, os sinais analíticos do Li foram monitorados nas condições parcialmente otimizadas até o momento, 0,3 e 0,9 L min⁻¹. Nesta etapa, foi possível observar um aumento nas intensidades dos sinais quando comparadas as condições otimizadas com as recomendadas, este aumento pode ser evidenciado nas três soluções, onde para o padrão ocorreu um aumento de 5,3%, para a amostra de água da torneira foi de 46% e para a água de efluente ocorreu um aumento de até 3 vezes a condição recomendada. Desta forma, através dos espectros gerados pelo *software*, ilustrados na ANEXO B, foi possível comprovar este aumento de intensidade entre as condições analisadas.

Sendo assim foi adotada a condição otimizada que se refere a 0 *steps* para a posição de visualização e 0,9 L min⁻¹ para o fluxo de nebulização, devido a melhora no sinal analítico e a faixa concentração do Li presente nas amostras estarem próximas aos limites de detecção do equipamento, sendo que pequenas variações poderiam afetar diretamente comprometendo a resposta analítica.

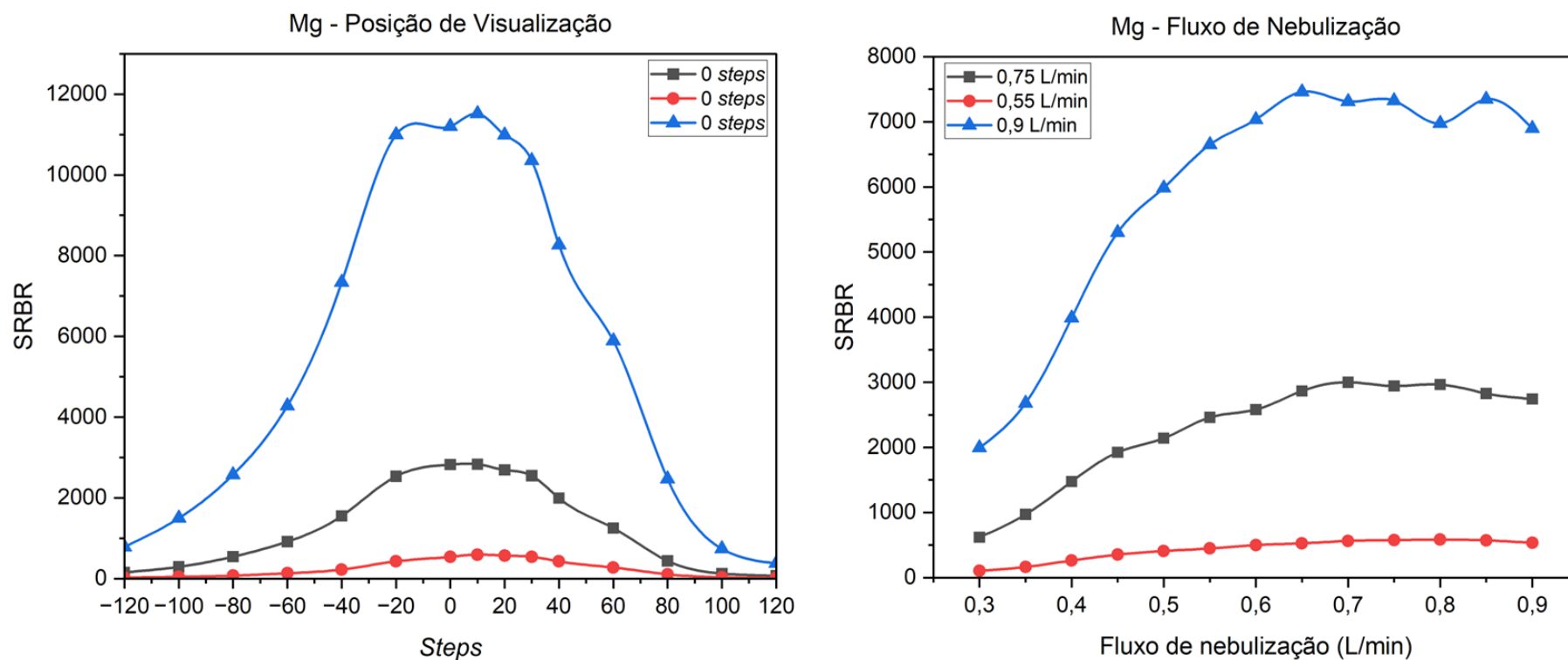
5.2.1.7. Magnésio

Para a avaliação da relação SRBR com a posição de visualização do Mg, observa-se que para as três amostras, o comportamento dos gráficos de respostas se manteve igual. Este comportamento apresentou um pico no centro da faixa de variação que resultou em 0 *steps* para este parâmetro, igualando-se a posição de visualização recomendada pelo fabricante. Para a água de efluente, a intensidade desta relação sinal ruído mostrou-se maior em relação às demais, favorecendo a quantificação deste elemento na amostra foco do estudo.

O fluxo de nebulização, não apresentou comportamento distintos. Somente a água da torneira apresentou um fluxo intermediário de 0,55 L min⁻¹, o qual seria o ideal para a determinação deste elemento. Enquanto os demais espectros, apresentaram condições que conforme o aumento do fluxo de nebulização, ocorre um incremento na intensidade do analito. Desta forma apresentando 0,75 e 0,9 L min⁻¹ para a solução padrão e água de efluente, respectivamente. A água de efluente também apresentou mais sensibilidade a este sinal SRBR, o que favorece a intensidade do Mg. O comportamento dos dois parâmetros observados em relação ao SRBR, estão dispostos na Figura 30.

No comprimento de onda do Mg, referente a 285,213 nm, pode sofrer algumas interferências devido à sobreposição de bandas de OH, que é encontrado em 287,53 nm, conforme apresenta Jankowski & Reszke (2013). Porém, o Mg possui uma alta energia de ionização, de 12,07 eV, o que facilita sua determinação, devido ao fato de que seus processos de excitação ocorreram na parte mais energética do plasma, facilitando sua chegada ao detector e assim sua quantificação. Desta forma a condição escolhida para a determinação do analito foi de 0 *steps* para a posição de visualização, já que não houve variação nesse parâmetros, e para o fluxo foi escolhido 0,9 L min⁻¹ para favorecer a intensidade do analito nas amostras de águas de efluentes.

Figura 30 - Gráficos de respostas dos parâmetros posição de visualização *versus* SRBR e fluxo de nebulização *versus* SRBR para o Mg nas três amostras analisadas. (■) solução padrão; (●) água de torneira e (▲) água de efluente.



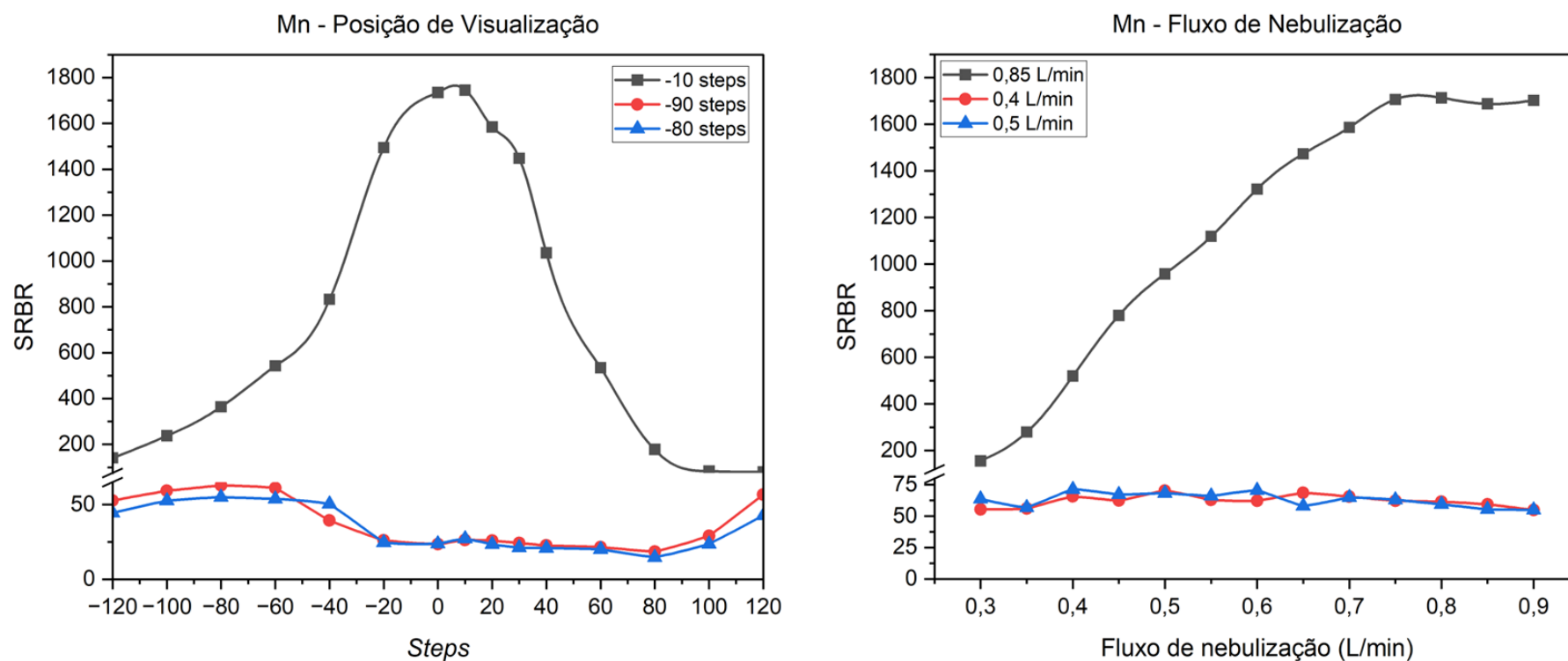
No comprimento de onda do Mg, referente a 285,213 nm, pode sofrer algumas interferências devido à sobreposição de bandas de OH, que é encontrado em 287,53 nm, conforme apresenta Jankowski & Reszke (2013). Desta forma a condição escolhida para a determinação do analito foi de 0 *steps* para a posição de visualização, já que não houve variação nesse parâmetros, e para o fluxo foi escolhido 0,9 L min⁻¹ para favorecer a intensidade do analito nas amostras de águas de efluentes.

5.2.1.8. Manganês

A otimização do parâmetro posição de visualização versus SRBR para o Mn, apresentou comportamento completamente diferente em cada amostra analisada. Para a solução padrão, a avaliação apresentou um comportamento que a condição ótima se encontra em -10 *steps*, em uma região analítica considerada mais quente do plasma. Já para as duas amostras de água, os maiores valores de SRBR foram obtidos em regiões mais frias do plasma, em -90 e -80 *steps*, para a água da torneira e água de efluente, respectivamente. Este comportamento das amostras não é condizente com a expectativa em torno do manganês, visto que o mesmo apresenta energia de ionização de 7,43 eV, ou seja, esperava-se que o Mn apresentou os maiores valores de SRBR nas regiões mais centrais e mais quentes do plasma. Porém, um elemento com características de uma energia de ionização mais alta, necessita uma maior quantidade de energia para que ocorra os processos de ionização no plasma. Desta maneira, optou-se pela posição da solução padrão que está condizente com a posição recomendada pelo fabricante para a análise deste analito.

Para o fluxo de nebulização, o mesmo comportamento foi observado, uma grande variação entre solução padrão e amostras. A solução padrão apresentou um patamar para fluxos de nebulização acima de 0,75 L min⁻¹, sendo condizente com a condição recomendada de 0,9 L min⁻¹. A avaliação da relação sinal/ruído para as amostras foi inconclusiva. Juntando os resultados da avaliação da posição de visualização e fluxo de nebulização para as amostras, nota-se que há fortes indícios de algum tipo de interferência. Os gráficos de resposta estão apresentados na Figura 31.

Figura 31 - Gráficos de respostas dos parâmetros posição de visualização *versus* SRBR e fluxo de nebulização *versus* SRBR para o Mn nas três amostras analisadas. (■) solução padrão; (●) água de torneira e (▲) água de efluente.



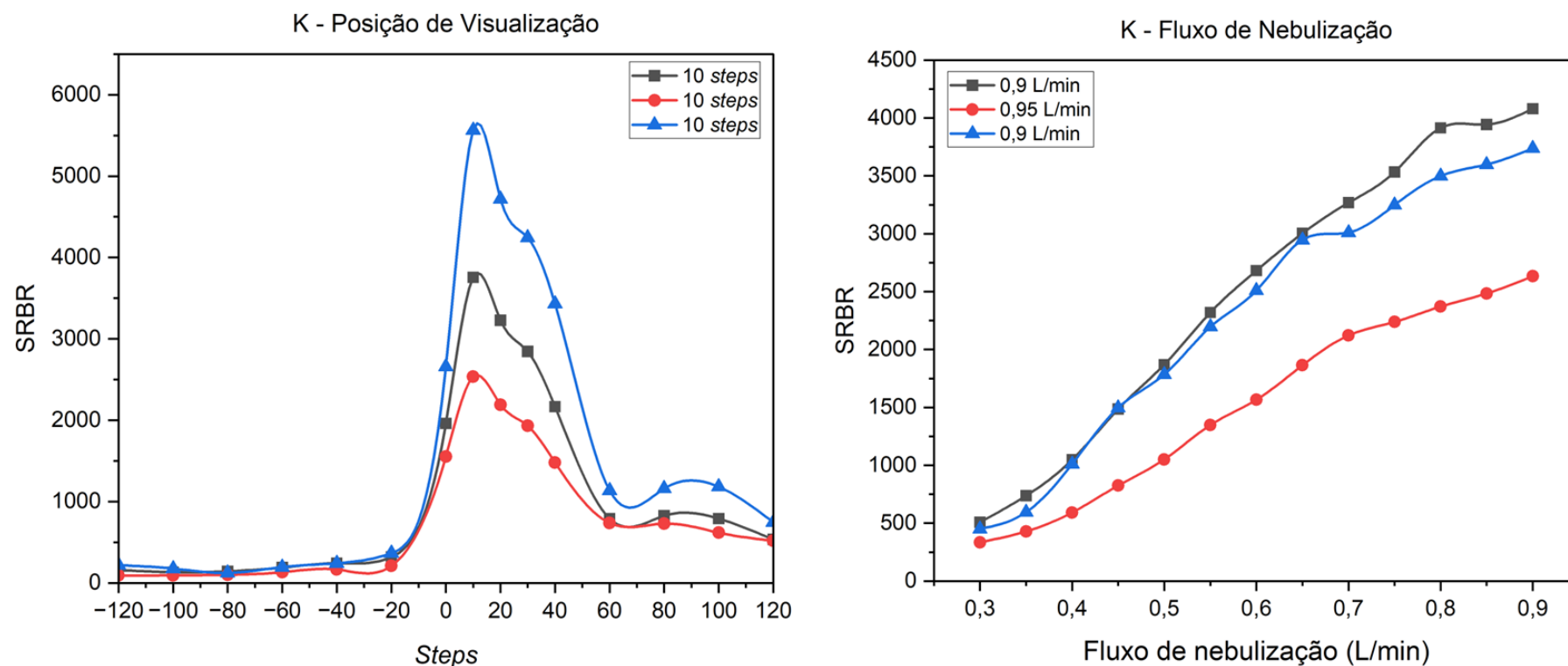
Sendo assim, para a obtenção da melhor condição para o Mn, foi necessário, avaliar os respectivos espectros para a solução padrão e para as amostras. No ANEXO C está ilustrado os espectros de Mn, utilizando a condição recomendada e as condições otimizadas em cada solução analisada. E, desta forma, com os espectros gerados a partir das condições estudadas, é possível observar que apenas para a condição com a água de efluente não obteve um pico simétrico, apresentando uma intensidade relativamente baixa em relação às demais condições. Já as condições referente a solução padrão e água de torneira apresentaram um perfil espectral simétrico e com o pico do elemento definido, podendo comprovar que as condições otimizadas obtiveram intensidades maiores que as condições recomendadas. Como conclusão, as condições ótimas de posição de visualização e fluxo de nebulização para o Mn são, respectivamente, 0 *steps* e 0,85 L min⁻¹.

5.2.1.9. Potássio

Para o K, foi possível observar pouca diferença para os dois parâmetros otimizados. Na posição de visualização não foi observado diferença entre as três amostras, onde todas apresentaram uma posição em 10 *steps*, diferindo da posição recomendada, porém permanecendo na parte central do plasma. Observando os resultados da otimização do fluxo de nebulização deste analito, também observou-se que não houve grande variação nos valores de SRBR ao decorrer da comparação entre solução padrão e amostras. Desta forma, altos fluxos de nebulização resultaram em maiores valores de SRBR. Tal comportamento condiz com a característica do potássio, que é considerado um elemento de fácil ionização (energia de ionização de 4,3 eV). Este resultado é de suma importância, visto que a condição recomendada é de 0,75 L min⁻¹. E, tais comportamentos podem ser observados a partir da Figura 32.

Desta forma, as condições ótimas de posição de visualização e fluxo de nebulização para o potássio são, respectivamente, +10 *steps* e 0,9 L min⁻¹.

Figura 32 - Gráficos de respostas dos parâmetros posição de visualização *versus* SRBR e fluxo de nebulização *versus* SRBR para o K nas três amostras analisadas. (—■—) solução padrão; (—●—) água de torneira e (—▲—) água de efluente.



5.2.1.10. Silício

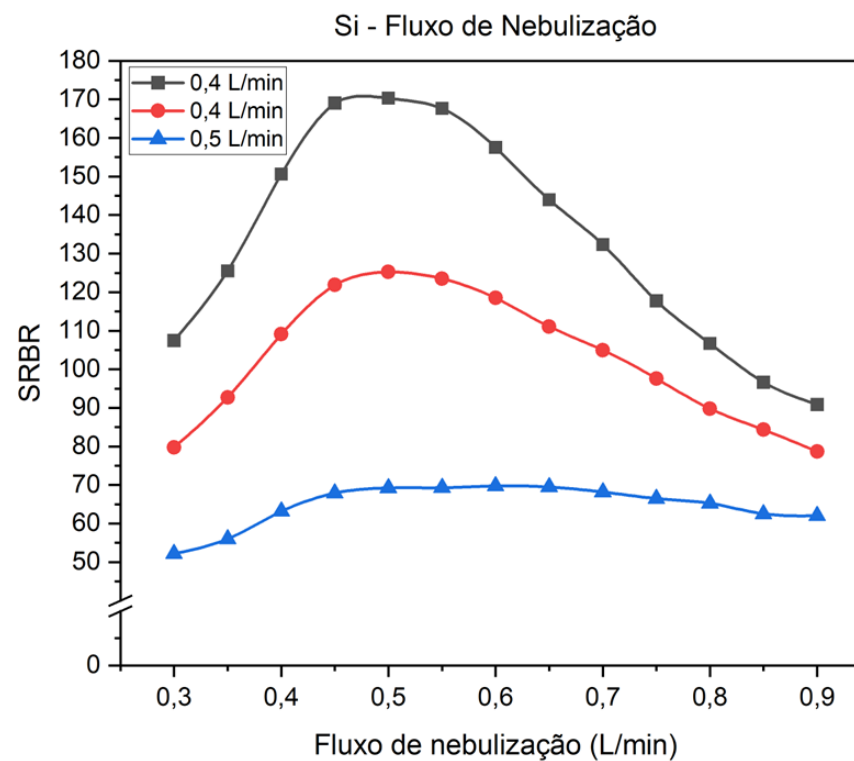
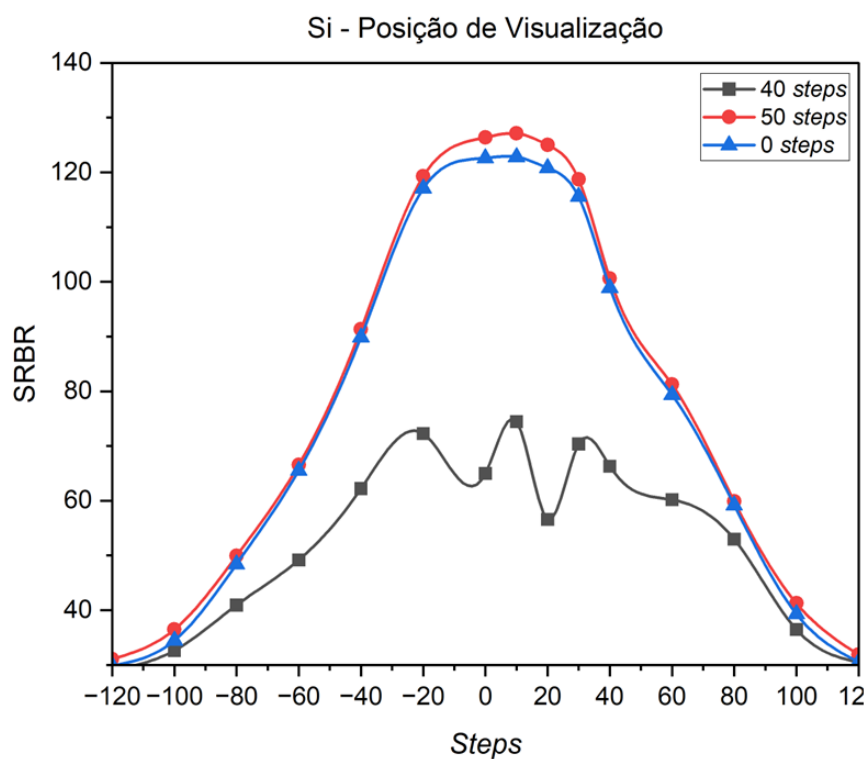
Analisando os espectros de SRBR *versus* posição de visualização para o Si, observa-se que ocorre uma variação de posições ao decorrer da varredura. Para a solução padrão, o gráfico de resposta apresenta ondulações no pico da posição de visualização determinada pelo *software*, que corresponde a 40 *steps*. Para ambas as amostras, ocorreram comportamentos semelhantes ao esperado, porém o *software* disponibilizou valores diferentes para cada posição de visualização, para a amostra de água de torneira fixou-se em 50 *steps* e para a água de efluente 0 *steps*.

Porém, ao observar as respostas obtidas, é possível notar que somente a condição e comportamento da água de efluente se diz condizente com a recomendada, apresentando coerência entre a resposta obtida e o valor observado. Já as demais amostras, de solução padrão e água de torneira apresentaram discordâncias entre os comportamentos e os valores obtidos pelo equipamento, pois apesar de apresentarem maior relação SRBR no centro da faixa espectral da variável o valor que o *software* registrou foi nas partes laterais do plasma, o que causou estranhamento e assim a escolha deve se determinar através dos picos analíticos do sinal de Si.

A relação SRBR e fluxo de nebulização apresentou valores e comportamento concordantes entre si, com uma variação mínima do fluxo. Visto que somente a posição da água de efluente mostrou uma pequena variação, apresentando valor de 0,55 L min⁻¹, mostrando que um fluxo intermediário beneficia a intensidade e posterior quantificação deste elemento. Já as demais amostras de solução padrão e água de torneira mostraram valores de 0,4 L min⁻¹, também apresentando o mesmo comportamento entre todas as amostras. Assim, devido ao foco do trabalho ser águas de efluente, a condição ideal otimizada foi de 0,55 L min⁻¹. Conforme disposto na Figura 33 que apresenta a relação de cada parâmetro com o SRBR..

As linhas mais fortes de silício e os elementos alcalino-terrosos podem aparecer em baixa intensidade. Após a avaliação das intensidades do elemento nas condições otimizadas, definiu-se que a posição de visualização ideal seria de 0 *steps* e com um fluxo intermediário de 0,55 L min⁻¹, que favoreceu a intensidade final do analito.

Figura 33 - Gráficos de respostas dos parâmetros posição de visualização *versus* SRBR e fluxo de nebulização *versus* SRBR para o Si nas três amostras analisadas. (—■—) solução padrão; (—●—) água de torneira e (—▲—) água de efluente.



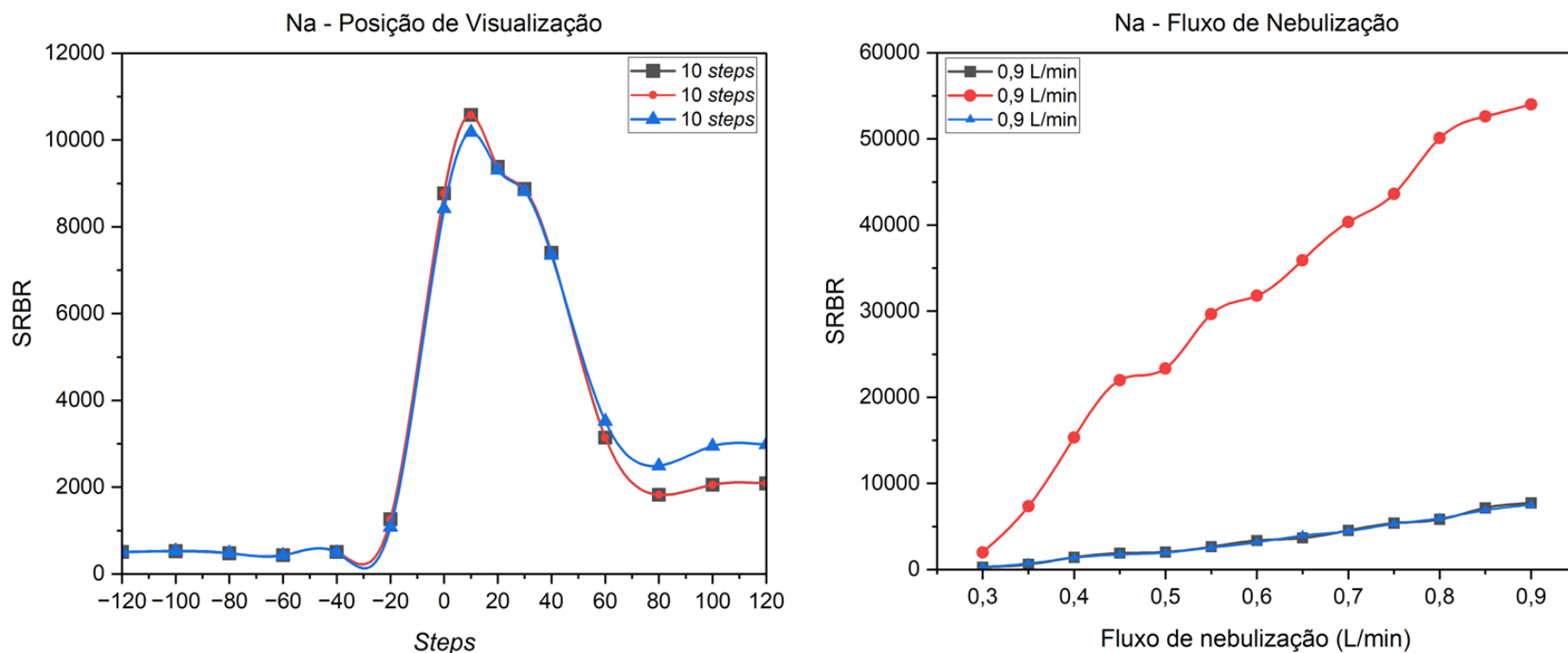
5.2.1.11. Sódio

As relações SRBR *versus* posição de visualização para a solução padrão e para as duas amostras apresentaram condizentes entre si e em relação à condição recomendada pelo fabricante. Apresentando uma maior relação SRBR com a posição de 10 *steps* para as três amostras, a posição está localizada no centro do plasma. Desta forma, foi escolhida como condição ideal de análise já que todas as soluções obtiveram um comportamento esperado. O potencial de ionização do Na (5,14 eV) promovendo indício que a parte central do plasma poderá favorecer este analito. Então, foi determinada a posição de visualização deste analito em 10 *steps*.

A relação sinal/ruído com o fluxo de nebulização para as três soluções, apresentaram comportamentos semelhantes. Os valores de SRBR mostram que um maior fluxo de nebulização resulta em uma maior intensidade do sinal deste analito. Este comportamento pressupõe que é necessário um menor tempo de residência no plasma, o que se assemelha ao comportamento do Li e K neste contexto, sendo 5,14 eV a energia de ionização do Na (Nist ASD, 2024).

Logo, como condições ótimas para o Na, foram obtidas a posição de visualização de 10 *steps* e o fluxo de nebulização de 0,9 L min⁻¹, que são as próprias condições recomendadas pelo fabricante. O comportamento apresentado para cada parâmetro avaliado está apresentado na Figura 34.

Figura 34 - Gráficos de respostas dos parâmetros posição de visualização *versus* SRBR e fluxo de nebulização *versus* SRBR para o Na nas três amostras analisadas. (—■—) solução padrão; (—●—) água de torneira e (—▲—) água de efluente.

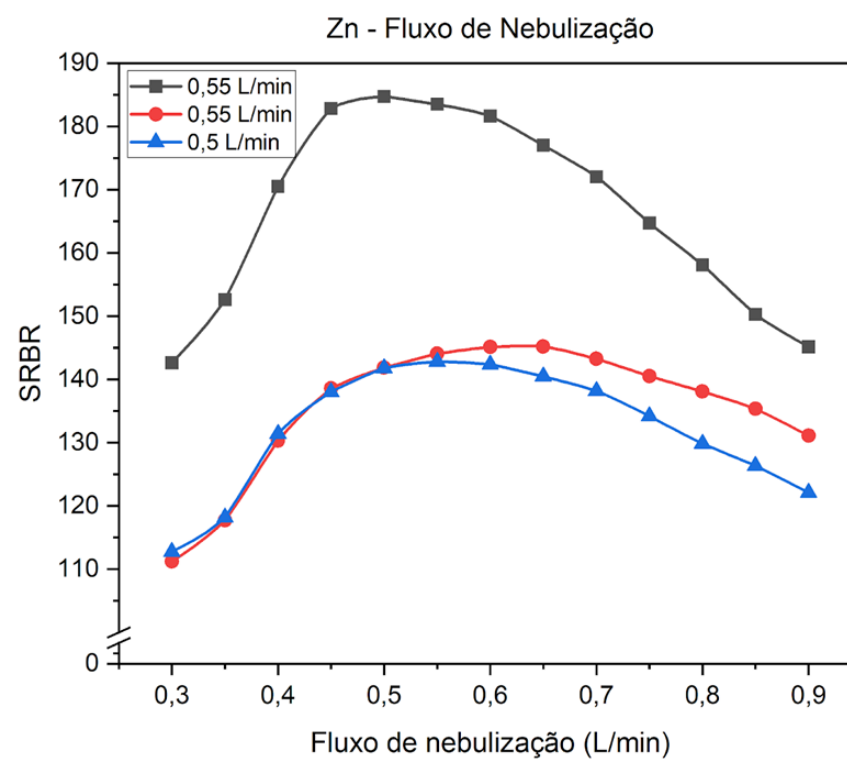
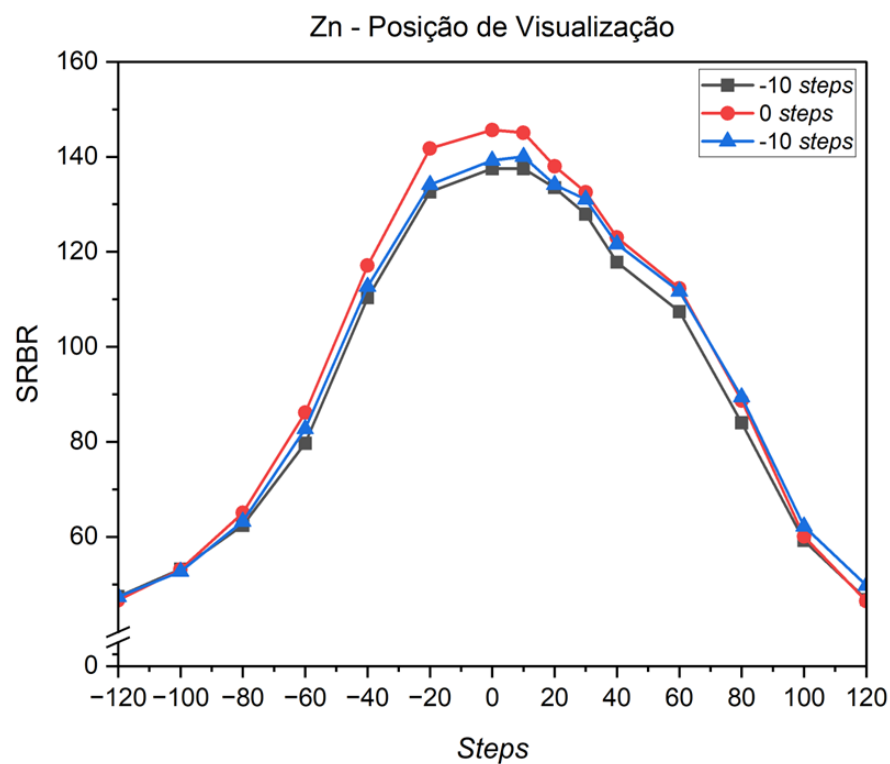


5.2.1.12. Zinco

Ao observar a intensidade do SRBR *versus* a posição de visualização do Zn, é possível dizer que o comportamento das soluções ao decorrer da varredura, foram semelhantes. Onde ficaram próximas a condição recomendada pelo fabricante, de 0 *steps*, houve uma pequena variação para a solução padrão e a água de efluente que apresentaram condições com maior SRBR em – 10 *steps*, permanecendo na região central do plasma. Desta maneira, optou-se pela posição de visualização em 0 *steps*, já que não houve uma diferença relevante para suas intensidades.

Quanto aos gráficos de respostas da relação SRBR e o fluxo de nebulização também não foi observada uma variação decorrente das varreduras. Todas as soluções apresentaram um fluxo de gás intermediário, onde para a solução padrão e a água de torneira apresentaram um fluxo de 0,55 L min⁻¹ e a solução de água de efluente de 0,5 L min⁻¹. Também não foi observado uma variação na intensidade do SBR para as soluções. Desta maneira, foi determinado que devido a maior intensidade do analito, um fluxo de 0,55 L min⁻¹ seria o ideal. Os gráficos de resposta para estes dois parâmetros são observados na Figura 35.

Figura 35 - Gráficos de respostas dos parâmetros posição de visualização *versus* SRBR e fluxo de nebulização *versus* SRBR para o Zn nas três amostras analisadas. (—■—) solução padrão; (—●—) água de torneira e (—▲—) água de efluente.



É importante destacar, que a linha de emissão do Zn (213,857 nm) encontra-se em uma região do espectro eletromagnético particularmente sensível a interferências espectrais, por estar localizado sobreposições de três linhas de emissão pertencentes a banda molecular de NO. Esta sobreposição pode comprometer a quantificação deste analito, em decorrência a bandas moleculares resultantes de reações do plasma. No caso de plasma induzido por micro-ondas, grande parte do sinal de fundo pode ser atribuído à presença de emissões moleculares estruturadas com óxido nítrico (NO) e nitrogênio molecular (N₂), concentradas principalmente na região UV do espectro. Em estudos conduzidos por Hammer (2008), foi relatado que a determinação do Zn foi significativamente prejudicada devido à interferência espectral provocada pelas emissões do NO, dificultando a quantificação do analito mesmo em soluções com concentração de 1mg L⁻¹. Tais emissões estruturadas elevam consideravelmente o nível de ruído de fundo, contribuindo, por conseguinte, para o aumento dos limites de detecção e redução da sensibilidade analítica (Hammer, 2008; Jankowski & Reszke, 2013).

Diante do exposto, os espectros de emissão obtidos por técnicas com plasma induzido por micro-ondas (MIP) são compostos predominantemente por transições de ressonância de átomos neutros ou íons. A maioria das linhas espectrais utilizadas localiza-se na faixa de 190 a 450 nm. Na região entre 190 e 250 nm do espectro eletromagnético, observa-se um aumento geral na intensidade do sinal de fundo, em função do acréscimo de espécies interferentes, com destaque para as linhas de carbono em 193,09 e 247,86 nm, atribuídas à presença de compostos contendo carbono no gás do plasma. Na região do visível, outras interferências podem afetar a quantificação dos elementos, como as linhas de hidrogênio pertencentes à série de Balmer e as linhas atômicas originadas do próprio gás do plasma, que também se manifestam no espectro (Jankowski & Reszke, 2013).

As dificuldades de quantificação dos analitos e a observação dos picos nos espectros podem ser frequentemente associadas à presença de bandas moleculares (provenientes de espécies iônicas, neutras ou radicalares), que podem causar interferências espectrais significativas. A intensidade dessas bandas varia conforme a composição química das amostras analisadas. As linhas espectrais mais proeminentes do N₂-MIP de alta potência situam-se acima de 300 nm, o que pode

facilitar a seleção de comprimentos de onda em espectrômetros de leitura direta. No entanto, elementos que emitem na faixa de 306 a 320 nm podem sofrer sobreposição com bandas intensas do radical hidroxila (OH), o que representa uma limitação relevante do uso do plasma de micro-ondas (Serrano et al., 2024; Jankowski & Reszke, 2013).

As principais contribuições para o sinal de fundo provêm da sobreposição de bandas de emissão dos radicais OH, NH e NO. Além disso, outras moléculas diatômicas, o que inclui espécies ionizadas, como C₂, CH, CO, CS e SO também podem gerar variações significativas no espectro, resultantes de reações químicas no plasma envolvendo compostos orgânicos, água ou dióxido de carbono (Muller et al., 2020; Jankowski & Reszke, 2013; Serrano et al., 2024).

Desta maneira, é necessária uma análise mais detalhada para a determinação da melhor condição instrumental para cada elemento. Essa discussão está sendo apresentada em sequência na Tabela 9, que mostra a comparação dos parâmetros instrumentais diante das três amostras analisadas. E terá como referência a obtenção de sinais analíticos mais intensos, mais simétricos e com maior reprodutibilidade, levando em consideração e priorizando a análise direta das amostras de águas naturais. Esta variação pode estar atrelada à composição matricial de cada solução. A intensidade dos sinais analíticos obtidos a partir da otimização dos parâmetros de posição de visualização e fluxo de nebulização para as soluções analisadas e a intensidade referente às condições recomendadas pelo fabricante estão dispostas no ANEXO D a título de comparação até o momento da otimização.

Tabela 9 - Comparação dos parâmetros instrumentais como posição de visualização (*steps*) e fluxo de nebulização (L min^{-1}) utilizando as condições recomendadas e otimizadas e avaliando uma solução padrão de 1 mg L^{-1} , uma amostra de água de torneira e uma amostra de efluente por MIP OES.

Elementos	Recomendada		Padrão 1 mg L^{-1}		Água da Torneira		Água do Canal	
	P. V	F. N	P. V	F. N	P. V	F. N	P. V	F. N
Al	0	0,95	0	0,9	120	0,35	-120	0,3
Ba	0	0,65	10	0,6	10	0,3	0	0,3
Ca	0	0,6	10	0,6	10	0,55	70	0,55
Cu	0	0,7	-10	0,65	0	0,3	0	0,9
Fe	0	0,65	10	0,75	-110	0,6	-120	0,3
K	0	0,75	10	0,9	10	0,95	10	0,9
Li	0	0,75	0	0,9	0	0,3	0	0,9
Mg	0	0,9	0	0,75	0	0,55	0	0,9
Mn	0	0,9	-10	0,85	-90	0,4	-80	0,5
Na	0	0,95	10	0,9	10	0,9	10	0,9
Si	0	0,5	40	0,4	50	0,4	0	0,5
Zn	0	0,45	-10	0,55	0	0,55	-10	0,5

P. V = Posição de visualização (*steps*); F. N = Fluxo de Nebulização (L min^{-1}).

Desta forma, fica evidente a necessidade de estudos mais aprofundados sobre interferências espectrais dispostas a partir de sobreposição de bandas moleculares. Ressalta-se, portanto, a importância da avaliação criteriosa de parâmetros instrumentais como a posição de visualização do plasma e o fluxo do gás de nebulização, os quais podem afetar diretamente a sensibilidade e a precisão na quantificação dos analitos.

5.2.2. Rotação da bomba e tempo de integração

A partir destas condições foram feitas as otimizações de rotações da bomba peristáltica e tempo de leitura. Com base na notação usual da bomba de 15 rpm, foram propostas as velocidades de 30, 45, 60 e 75 rpm. A partir disto, foi realizado a otimização do tempo de integração do sinal analítico, então foram propostos tempos de 3 (padrão), 5 e 10 segundos a fim de diminuir o tempo de análise, proporcionando um melhor caminho de determinação para cada analito.

O comportamento do sinal de cada linha espectral foi monitorado através de um estudo simplificado de precisão. Em geral, observou-se que com o aumento da rotação da bomba ocasionou o aumento no sinal de emissão de alguns elementos como Ca, Ba, Li, K, Mg e Na, que obtiveram uma maior intensidade do sinal e menor RSD, com uma rotação referente a 75 rpm. Esse favorecimento pode estar relacionado com a energia de ionização dos elementos, já que elementos como Ca, Ba, Mg são facilmente ionizáveis. Assim, K, Li e Na apesar de possuírem uma energia de ionização relativamente menor apresentaram melhores sinais de emissão com uma rotação maior. Uma vazão intermediária de 45 rpm favoreceu a intensidade de elementos como Al, Mn e Si. E, vazões menores, referente a 15 rpm, favoreceram os sinais analíticos para os metais de transição como o Zn e o Cu, estes metais possuem uma elevada energia de ionização o que dificulta os processos para sua atomização.

A vazão do gás de nebulização afeta diretamente o plasma no que diz respeito à energia para ionização e suas zonas de temperatura (zona analítica). Os resultados do estudo indicam que menores vazões de gás resultam em maior energia no plasma, o que favorece os elementos com alta energia de ionização, visto que elementos que obtiveram esta condição, possuem uma elevação em suas energias o que gera melhores respostas nesta faixa de análise. Em contrapartida, elementos que possuem baixa energia de ionização, ou seja, são facilmente ionizáveis apresentou um aumento na intensidade do sinal à medida que a vazão do gás de nebulização foi aumentada, ocorrendo um resfriamento no plasma. A variação na vazão do gás de nebulização pode provocar efeitos distintos, facilitando os processos de ionização dos elementos. À medida que a vazão aumenta, mais amostra é nebulizada e atinge o plasma, o que pode resultar tanto no incremento do sinal, como observado nos exemplos mencionados, quanto no efeito desestabilizante, que pode levar à diminuição do sinal.

O parâmetro tempo de leitura apresentou melhores resultados com o tempo padrão estabelecido, exceto para alguns elementos como Ba, Li e Al que apresentaram variações. Isso indica que, a tendência se dá à medida que o tempo de integração do sinal aumenta, ou seja, o tempo de residência, ocorre uma melhoria no sinal e uma redução no RSD. Tal fenômeno pode ser atribuído ao fato de esses elementos apresentarem intensidades menores nas amostras e nas águas,

exigindo maior permanência no plasma para garantir sua detecção. Os gráficos referentes aos dois parâmetros otimizados, estão apresentados nos ANEXOS de E a P.

Em todas as etapas de otimização foram comparadas com as condições indicadas pelo fabricante, a fim de encontrar a melhor condição que obtenha a maior intensidade de sinal com a melhor relação sinal/ruído, com o intuito de obter um espectro com o mínimo de interferência das linhas de emissão dos analitos. Desta forma houve um aumento na intensidade dos sinais analíticos para os elementos, conforme demonstrado na Tabela 10.

Tabela 10 - Comparação entre intensidades dos sinais dos elementos nas condições recomendadas pelo fabricante e nas condições otimizadas.

Elementos	Condições - Solução Padrão			Condições - Água da Torneira			Condições - Água de Efluente		
	Recomendada	Otimizada	Diferença (%)	Recomendada	Otimizada	Diferença (%)	Recomendada	Otimizada	Diferença (%)
Al	25430,84	40547,91	< 59,4	4255,39	6298,32	< 48	140,51	321,44	<129,3
Ba	361249,11	345809,73	> 4,3	15582,45	14904,65	< 4,4	1968,71	2062,91	< 4,8%
Ca	353313,6	602223,62	< 70,4	2043380,97	3584009,9	< 75,4	3441343,57	5399171,05	< 56,9
Cu	143687,03	149046,18	< 3,7	37315,51	38220,77	< 2,5	267,58	392,47	< 46,7
Fe	11210,36	12449,13	< 11,1	613,65	826,92	< 34,2	*nd	149,44	< 149,4
K	57152,74	56991,55	> 0,3	341188,21	361323	< 5,9	805685,85	924094,06	< 14,7
Li	1426058	2583521,05	< 81,2	1108,93	1647,23	< 48,5	8267,74	15575,7	< 88,4
Mg	202198,48	371031,51	< 83,5	552347,5	958240,86	< 73,5	2514559,34	3192732,46	< 27
Mn	37763,45	61481,58	< 62,8	3909,84	6235,97	< 59,5	311,98	389,38	< 24,8
Na	214986,4	465965,23	< 116,7	4243776,77	7249259	< 70,8	4011525,55	4369574,43	< 9
Si	12074,51	16674,47	< 38,1	187413,95	183544,45	> 2,1	18150,4	24435,62	< 34,6
Zn	14134,58	12632,22	> 10,6	1401,12	734,75	> 47,6	*nd	*nd	-

*nd: não detectado (elemento não apresentou sinal analítico);

As condições otimizadas utilizadas para comparação dos resultados envolveram a otimização de parâmetros como: posição de visualização, fluxo de nebulização, rotação da bomba peristáltica e tempo de leitura dos analitos.

A partir dos resultados obtidos das quatro variáveis otimizadas, optou-se por utilizar as condições otimizadas para cada um dos elementos em estudo sem adotar a condição padrão para todos, devido ao fato dos analitos presente nas amostras estarem em baixas concentrações e próximas aos limites de detecção do equipamento, sendo que pequenas variações poderiam afetar diretamente comprometendo a resposta analítica.

Assim, o estudo desses parâmetros possibilitou a seleção de melhores condições de análise para cada linha espectral, onde os resultados das condições finais estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Condições instrumentais determinadas para as análises de águas naturais por MIP OES.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Intensidade do sinal	Posição de Visualização (steps)	Fluxo de Nebulização (L/min)	Rotação da bomba (rpm)	Tempo de leitura (s)
Al	396,152 (I)	259034,3	0	0,9	45	5
Ba	455,403 (II)	3073599,0	0	0,3	75	5
Ca	396,847 (II)	264413,3	10	0,55	75	3
Cu	324,754 (I)	477458,5	0	0,65	15	3
Fe	371,993 (I)	16875,6	10	0,75	60	3
K	766,491 (I)	110084,5	10	0,9	75	3
Li	670,784 (I)	6658009,0	0	0,9	75	10
Mg	285,213 (I)	98272,9	0	0,9	75	3
Mn	403,076 (I)	248229,4	0	0,85	45	3
Na	588,995 (I)	108731,2	10	0,9	75	3
Si	251,611 (I)	43664,5	0	0,55	45	3
Zn	213,857 (I)	37285,1	0	0,55	15	3

(I) Linha de emissão atômica; (II) Linha de emissão iônica.

Com as condições definidas, o estudo prosseguiu-se com o agrupamento dos elementos que possuem a mesma rotação da bomba para a análise. E, os demais parâmetros foram alterados para cada elemento individualmente, já que o software permite esta alteração.

5.3. Parâmetros de Mérito

Os parâmetros de mérito obtidos a partir das curvas analíticas para determinação multielementar por MIP OES estão apresentados na Tabela 12. As curvas analíticas foram preparadas a partir da solução padrão multielementar com HNO₃ 3% (v/v) para simular o caráter ácido adicionado para a preservação da amostra. Observou-se bons coeficientes de determinação para as curvas de calibração, com valores superiores a 0,998.

Tabela 12 - Parâmetros de mérito obtidos por MIP OES para as determinações das concentrações dos elementos investigados.

Elementos	Faixa Linear (mg L ⁻¹)	a (L mg ⁻¹)	R ²	LD _(i) (µg L ⁻¹)	LQ _(i) (µg L ⁻¹)
Al	0,05 - 2	84819,924	0,999	0,05	0,18
Ba	0,05 - 5	943603,269	0,999	0,03	0,09
Ca	0,1 - 5	711668,257	0,999	4,32	14,42
Cu	0,05 - 5	217109,529	0,999	0,71	2,38
Fe	0,1 - 5	60,0213	0,999	0,82	2,75
K	0,1 - 5	86421,081	0,999	30,03	100,1
Li	0,025 - 2	3754643,441	0,999	0,005	0,02
Mg	0,1 - 5	617978,187	0,999	0,95	3,15
Mn	0,05 - 5	112654,322	0,999	0,032	0,106
Na	0,1 - 5	989920,558	0,999	397,85	1326,16
Si	0,1 - 5	20963,781	0,999	2,18	7,27
Zn	0,05 - 5	18444,056	0,998	4,24	14,13

a: coeficiente angular; R²: coeficiente de determinação; LD_(i): limite de detecção instrumental; LQ_(i): limite de quantificação instrumental.

A linearidade das curvas de calibração foi avaliada para cada elemento estudado através de um teste de ajustamento a 95% de confiança, que possui o intuito de decompor a variância total em três componentes devido a regressão, modelo e resíduos. Para cada elemento estudado que apresentou um modelo quadrático significativo, foi realizado um ajustamento para que a faixa de trabalho a ser determinada permitisse estabelecer um modelo linear significativo e com o ajuste adequado.

Os limites de detecção e quantificação instrumental foram comparados com limites encontrados na literatura, Corrêa (2017) utilizou MIP OES para a determinação de metais em água doce superficial, aderindo o sistema de

nebulização convencional e o sistema *multimode (MSIS)* o que pode ter contribuído para a diminuição do LQ para alguns elementos. O presente estudo obteve limites inferiores aos relatados pela autora para Al, Ba, Fe, Mn e Zn, exceto para o Cu que apresentou limites superiores aos relatados. Isso pode ser devido a otimização das condições instrumentais e estudos de linearidade das faixas de trabalho utilizadas, assim a técnica apresenta um ganho na sensibilidade para a determinação direta destes metais.

5.4. Avaliação da Exatidão

A partir da otimização das condições instrumentais do MIP OES, foi realizado ensaios de adição e recuperação para verificar a exatidão do método. Foram realizados testes de adição de analito em três níveis de concentração, e os resultados estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultados dos testes de adição de analito na amostra de água de efluente em três níveis para Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Si e Zn por MIP OES (n = 3).

Elementos	Adição	Amostra	Recuperação (%)
Al ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0	436 $\pm$ 33 (7,6)	-
	100	1409 $\pm$ 57 (4,0)	97
	500	5655 $\pm$ 278 (4,9)	104
	1000	11394 $\pm$ 728 (6,4)	109
Ba ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0	30 $\pm$ 2 (6,7)	-
	100	955 $\pm$ 34 (3,6)	92
	500	4935 $\pm$ 254 (5,1)	98
	1000	10155 $\pm$ 445 (4,4)	101
Ca ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0	5105 $\pm$ 249 (4,9)	-
	100	5982 $\pm$ 277 (4,6)	99
	500	10098 $\pm$ 463 (4,6)	91
	1000	15348 $\pm$ 667 (4,3)	102
Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0	37 $\pm$ 1 (2,7)	-
	100	949 $\pm$ 29 (3,0)	91
	500	4666 $\pm$ 239 (5,1)	92
	1000	9919 $\pm$ 737 (7,4)	98

média $\pm$ desvio padrão (desvio padrão relativo).

Continuação da Tabela 13.

Elementos	Adição	Amostra	Recuperação (%)
Fe ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0	415 ± 21 (5,1)	-
	100	1341 ± 49 (3,6)	90
	500	5371 ± 187 (3,5)	98
	1000	11018 ± 843 (7,6)	105
K ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0	1844 ± 80 (4,3)	-
	100	2804 ± 147 (5,2)	104
	500	6881 ± 444 (6,4)	95
	1000	12311 ± 770 (6,2)	105
Li ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0	$6,7 \pm 0,2$ (2,9)	-
	100	990 ± 36 (3,6)	98
	500	5059 ± 138 (2,7)	101
	1000	10257 ± 285 (2,8)	102
Mg ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0	2696 ± 113 (4,2)	-
	100	3699 ± 136 (3,7)	100
	500	7773 ± 247 (3,2)	101
	1000	12686 ± 356 (2,8)	99
Mn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0	$14,3 \pm 0,6$ (4,2)	-
	100	1046 ± 15 (1,4)	103
	500	5332 ± 329 (6,2)	106
	1000	11235 ± 745 (6,6)	112
Na ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0	13902 ± 290 (2,1)	-
	100	15129 ± 372 (2,5)	116
	500	18716 ± 105 (0,5)	96
	1000	23776 ± 836 (3,5)	99
Si ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0	5770 ± 208 (3,6)	-
	100	6593 ± 161 (2,4)	82
	500	10210 ± 141 (1,4)	86
	1000	15040 ± 240 (1,6)	91
Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0	430 ± 35 (8,1)	-
	100	1450 ± 20 (1,4)	100
	500	5320 ± 357 (6,7)	97
	1000	10786 ± 789 (7,3)	103

média $\pm$ desvio padrão (desvio padrão relativo).

De acordo com a Tabela 13, observa-se que foram obtidas recuperações entre 82 e 116% para todos os analitos determinados, comprovando a exatidão do método de análise, já que a faixa de aceitação dos resultados é de 80 a 120% de acordo com o INMETRO. Já os desvios padrão relativos foram inferiores a 8,1% mostrando que as análises possuem precisão adequada.

5.5. Avaliação das interferências não-espectrais

As técnicas analíticas baseadas em plasma, como o MIP OES, têm se mostrado altamente eficientes para a determinação de elementos traços em diversas matrizes. No entanto, interferências decorrentes das propriedades físicas da amostra e do conteúdo da matriz continuam a representar um desafio significativo. Neste contexto, as interferências não espectrais causadas pelos efeitos dos EIEs são mais pronunciadas. Estudos indicam que a magnitude desses efeitos depende das condições experimentais utilizadas para a geração do plasma, incluindo o tipo de cavidade, a potência aplicada, a frequência de micro-ondas, entre outros parâmetros. A origem das interferências relacionadas aos EIEs no MIP OES é bastante complexa, pois envolve a ocorrência simultânea de diversos fenômenos que podem alterar o equilíbrio átomo/íon no plasma. Esse fenômeno está associado a uma diminuição na temperatura do plasma e ao aumento da densidade eletrônica, o que resulta em efeitos de aumento ou supressão de sinal para vários elementos traços (Serrano et al., 2019; Balaram, 2020).

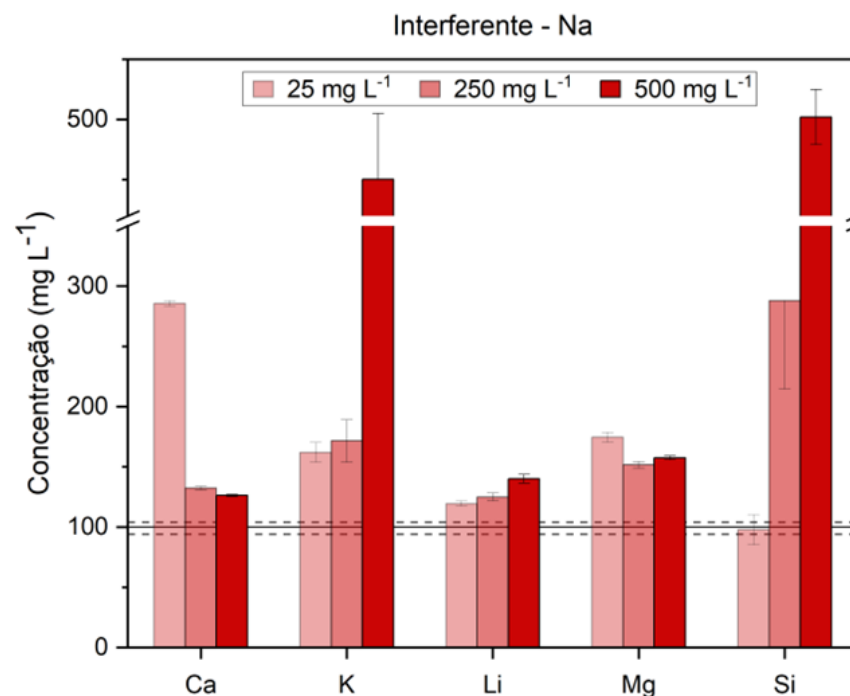
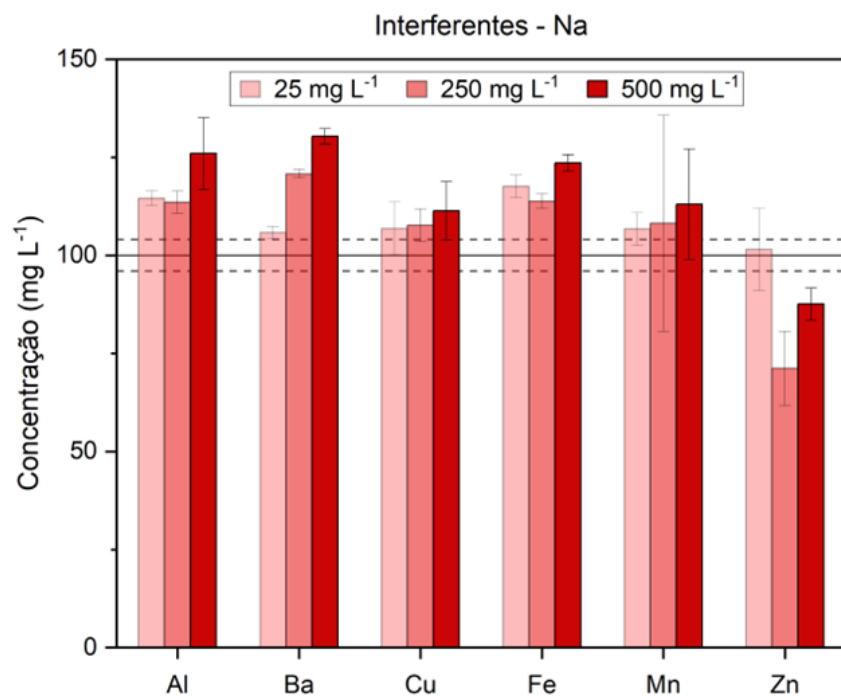
A água apresenta uma matriz complexa, o que torna sua análise um desafio considerável. Altas concentrações de EIEs e STD podem provocar efeitos de matriz significativos na determinação elementar, comprometendo a confiabilidade dos resultados analíticos. Esses efeitos podem influenciar diversas etapas da espectrometria de emissão óptica, como a formação e o transporte de aerossóis, além dos processos de atomização, ionização e excitação. Diante disso, a investigação das interferências não espectrais torna-se cada vez mais essencial para o aprimoramento das técnicas de análise com plasma (Fontoura et al., 2023). Com o intuito de identificar o grau de interferência que elementos como Ca, K e Na podem causar na determinação multielementar de amostras de água, seus efeitos foram avaliados separadamente.

5.5.1. Avaliação do estudo de interferências provocadas pelo Na

O Na é um EIE que quando encontrado até mesmo em baixas concentrações possui poder interferente nas determinações por técnicas espectrométricas, devido a sua elevada energia de excitação. Conforme mostrado na Figura 36, o Na apresentou interferência nos sinais analíticos dos elementos avaliados neste estudo. Foi possível observar que Cu e Mn não obtiveram interferências significativas nos seus sinais de emissão em nenhuma concentração estudada de Na, de acordo com um teste *t* de Student a 95% de confiança. Suas energias intermediárias fazem com que estas linhas atômicas estudadas não sejam afetadas pelo deslocamento do equilíbrio no plasma, decorrente do aumento da população de elétrons causadas pela ionização do Na. Elementos como Fe e Si apresentaram variações significativas em seus sinais de emissão na presença de 250 mg L⁻¹ do interferente, ocorrendo uma supressão do sinal. Esta concentração ultrapassa a limiar necessária para alterar o equilíbrio químico do plasma de forma relevante. Em 25 mg L⁻¹, não houve interferência significativa de Na devido a quantidade do elemento ionizado não ser relevante para alterar as linhas de emissão destes elementos.

A análise dos efeitos interferentes em função da energia de excitação dos analitos revela que elementos com linhas de emissão atômicas e baixa energia de excitação, como é o caso do Ba, K, Mg e Li, foram mais suscetíveis à intensificação do sinal na presença de Na, mesmo em baixas concentrações (25 mg L⁻¹). Isso ocorre porque a ionização do Na aumenta a densidade eletrônica do plasma, e favorece a excitação desses elementos. Por outro lado, analitos com maior energia de excitação, como Al e Ca, também apresentaram variações em suas intensidades, mas nesse caso a interferência tende a ser prejudicial. Isso se deve à redistribuição da energia do plasma, que passa a sustentar o equilíbrio de ionização dos EIEs, limitando a energia térmica disponível para excitar elementos mais exigentes energeticamente, podendo levar à supressão do sinal.

Figura 36 - Efeito da concentração de Na como interferente na determinação multielementar por MIP OES (n=5). A linha preta contínua representa a resposta resultante da solução referência (100 mg L⁻¹ = 100%) e a linha preta pontilhada representa o desvio padrão (4%).



Baranyai et al., (2020) também constatou efeito interferente de Na em amostras de soro sanguíneo por MIP OES. Em concentrações de 30 mg L⁻¹, apresentaram ausência de interferências causadas por sódio para a determinação das linhas de Cu, Fe, K, Mg e Zn em soro sanguíneo por MIP OES. Entretanto em 300 mg L⁻¹ foram constatadas as interferências causadas por este elemento. De acordo com os dados da literatura, os EIEs causam um efeito de aumento em linhas atômicas e um efeito de supressão em linhas iônicas em ICP OES. No plasma de nitrogênio, as linhas atômicas estão mais disponíveis do que as iônicas em comparação com o ICP OES. Zhang e Wagatsuma, (2002) explicaram o efeito da alta concentração de Na reduzindo a temperatura de excitação e, assim, aumentando a densidade do número de elétrons, o que resulta na mudança do equilíbrio de ionização. De acordo com os resultados obtidos, observa-se um efeito mais forte do Na na determinação quantitativa de Zn, Mg e K.

5.5.2. Avaliação do estudo de interferências provocadas pelo Ca

O Ca é um elemento que, quando presente em elevadas concentrações, provoca impactos nas determinações por MIP OES, pois altera as condições de equilíbrio do plasma. Porém, por possuir um potencial de ionização de 6,11 eV, maior que o potencial de ionização do sódio (5,14 eV), por exemplo, são esperadas interferências menos significativas (Zhang e Wagatsuma, 2002).

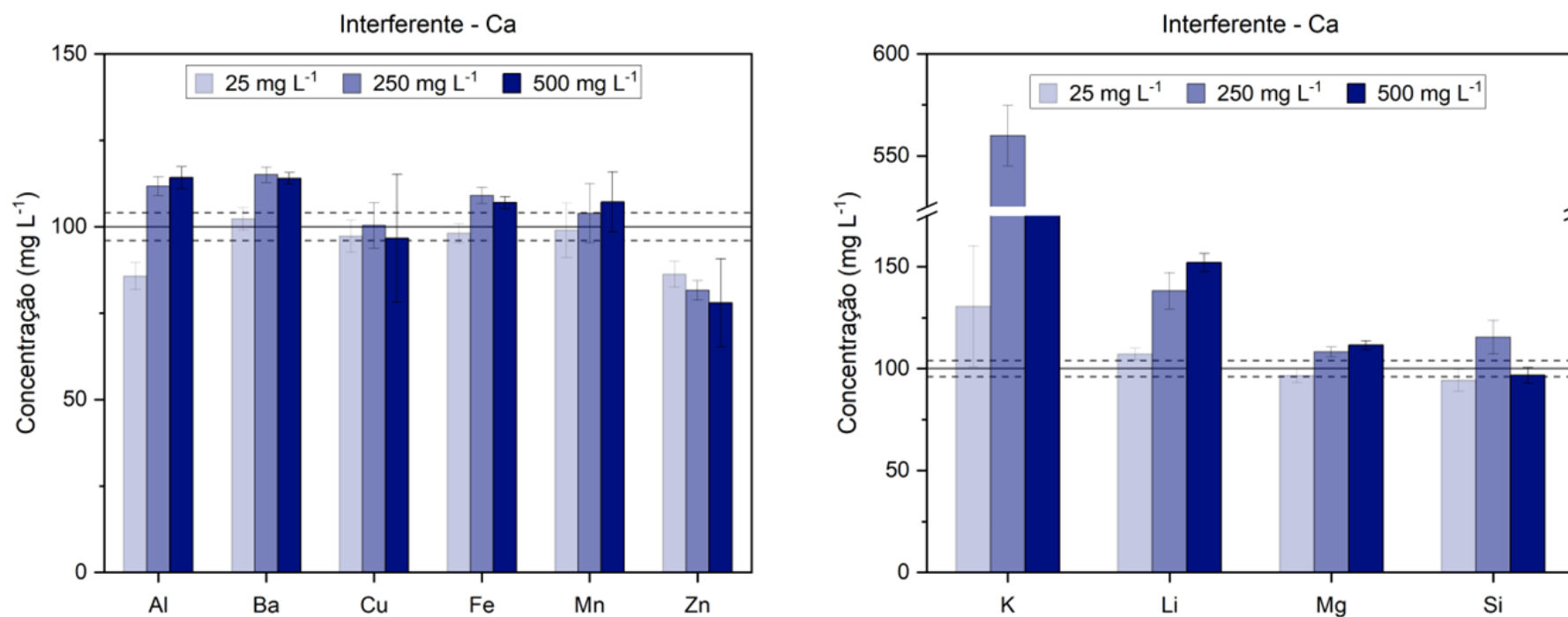
Os efeitos interferentes do Ca podem ser observados na Figura 37, sendo considerados menos significativos em relação aos demais interferentes. É possível observar que, exceto os sinais do Cu, Mn e Si, todos os demais analitos tiveram seus sinais alterados, intensificando ou suprimindo sua intensidade a partir de uma concentração de 250 mg L⁻¹. Uma possível justificativa para o fato desses elementos não sofrerem uma interferência significativa nos seus sinais de emissão na presença de Ca, pode ser devido as suas energias de excitação intermediárias, acarretando em linhas de emissão menos sensíveis à densidade eletrônica causada pelo interferente, o que torna seu sinal estável a mudanças físicas do plasma.

Enquanto alguns elementos tiveram seus sinais suprimidos a depender desta concentração de Ca, outros obtiveram uma intensificação do sinal, como foi o caso do Ba, K e Li, que apresentaram uma intensificação do sinal de até 13, 82 e 34%, respectivamente. Este comportamento já foi relatado na literatura, onde a

intensificação do sinal ocorre em elementos que possuem uma baixa energia de excitação quando em contato com elementos facilmente ionizáveis (Baranyai et al., 2020).

A intensificação dos sinais analíticos de K, Ba e Li na presença de Ca está associada à baixa energia de excitação desses elementos. O Ca, por ser facilmente ionizável, aumenta a densidade eletrônica ao liberar elétrons, assim mudando o equilíbrio do plasma, este fenômeno favorece a excitação de elementos que possuem baixa energia de excitação, resultando em uma maior emissão óptica, intensificando o sinal dos elementos. Por outro lado, esse aumento da densidade eletrônica reduz a energia térmica disponível no plasma, comprometendo a excitação de elementos como Al e Zn, que possuem altas energias de excitação, o que pode levar à supressão de seus sinais analíticos, o que condiz com os resultados encontrados neste estudo.

Figura 37 - Efeito da concentração de Ca como interferente na determinação multielementar por MIP OES (n=5). A linha preta contínua representa a resposta resultante da solução referência ($100 \text{ mg L}^{-1} = 100\%$) e a linha preta pontilhada representa o desvio padrão (4%).



Serrano et al., (2019), também observou interferências causadas pela presença de Ca no plasma no MIP OES. O efeito do Ca nas condições de excitação do plasma foi demonstrado pela degradação do sinal do N_2^+ e intensificação do sinal do OH. Desta forma, Serrano observou que a presença de Ca resulta na supressão do sinal de N_2^+ , o que indica o efeito prejudicial nas condições de excitação do plasma. O sinal de OH mais alto observado na presença de cálcio apoia essa conclusão, pois quanto menor a capacidade de atomização do plasma, maior o sinal de OH obtido.

5.5.3. Avaliação do estudo de interferências provocadas pelo K

Elementos facilmente ionizáveis, como é o caso do K, costumam causar interferências nas determinações por técnicas espectrométricas baseadas em plasma, até mesmo em baixas concentrações. Eles alteram as propriedades físicas do plasma, provocando uma redução da temperatura de excitação e um aumento na densidade eletrônica, o que altera o equilíbrio de ionização (Mello et al., 2023).

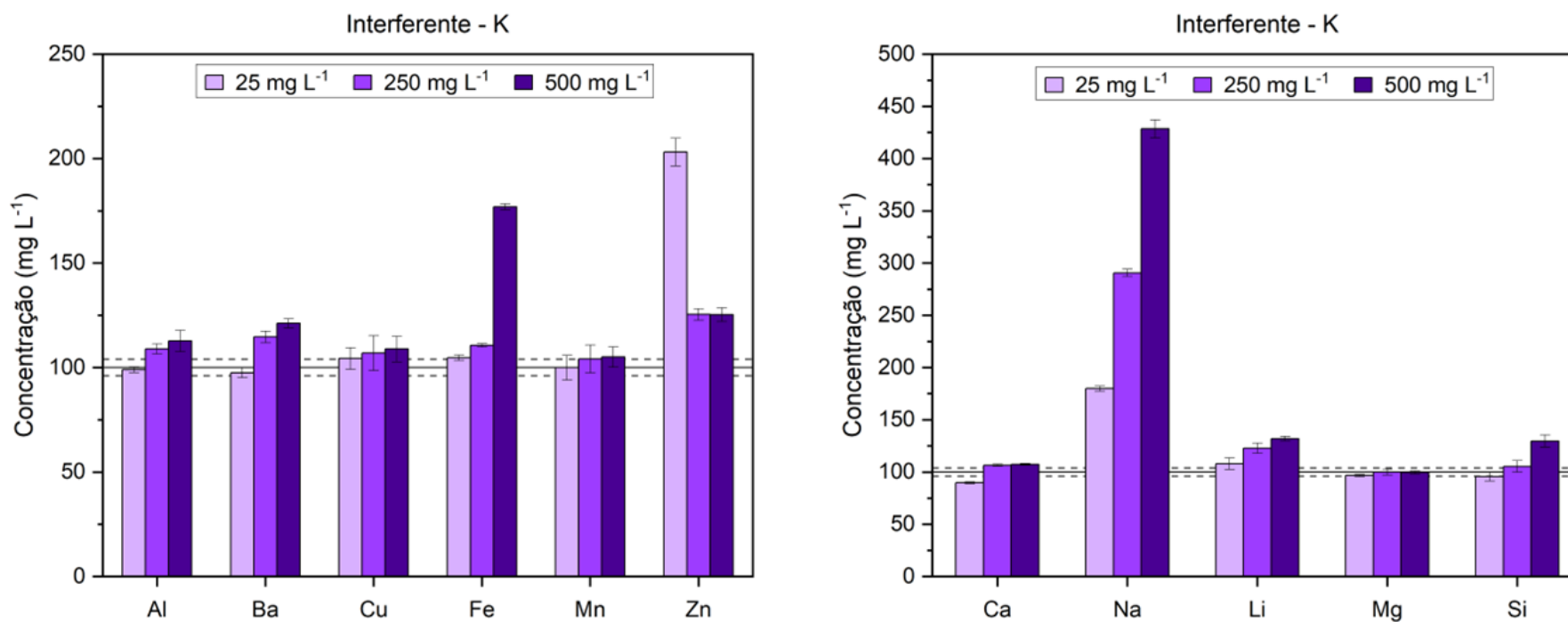
Conforme ilustra a Figura 38, a adição crescente do K causou interferência nos sinais analíticos dos elementos estudados. Nota-se que para o Cu, Mg e Mn não houve diferença significativa na intensidade de emissão dos seus sinais em nenhuma das concentrações do interferente analisadas. Isso demonstra a robustez das linhas de emissão dos analitos, demonstrando maior estabilidade e possuindo baixa sensibilidade ao aumento de densidade eletrônica e, conseqüentemente, um menor impacto na redistribuição energética do K no plasma. Quando o K está presente na concentração de 25 mg L^{-1} , elementos como Ba, Mg, Fe e Al não alteraram significativamente seus sinais, concentrações superiores a esta mostraram a intensificação ou supressão destes sinais. Já o Si apresentou supressão do seu sinal somente em concentrações mais elevadas, referentes a 500 mg L^{-1} do interferente.

A adição de potássio ao plasma MIP OES resulta em um aumento da densidade eletrônica que favorece a excitação de elementos com baixa energia de excitação, como Na, Li, Fe e Zn, levando à intensificação de seus sinais analíticos. Por outro lado, elementos como Ca, Ba, Mg, Si e Al sofrem supressão do sinal em razão da redistribuição da energia do plasma, que passa a sustentar a ionização do

K, diminuindo a energia disponível para excitação de elementos com exigência térmica mais elevada.

Conforme os resultados do estudo, houve interferências sobre os analitos em questão. Dentre estas, as interferências causadas pelo K foram consideravelmente mais significativas em relação ao Na e ao Ca. Esse comportamento era esperado, uma vez que o K possui um raio atômico maior devido à maior quantidade de camadas eletrônicas, isso resulta em uma menor energia de ionização, pois seus elétrons estão mais distantes e, portanto, menos atraídos pelo núcleo. Como consequência, o K torna-se mais suscetível a remoção dos elétrons para o plasma, pois é necessário uma baixa energia de ionização para que isso ocorra. Este processo favorece uma maior liberação de elétrons para o plasma, ocasionando o desequilíbrio térmico devido ao aumento da densidade eletrônica, o que afeta diretamente a determinação dos elementos.

Figura 38 - Efeito da concentração de K como interferente na determinação multielementar por MIP OES (n=5). A linha preta contínua representa a resposta resultante da solução referência ($100 \text{ mg L}^{-1} = 100\%$) e a linha preta pontilhada representa o desvio padrão (4%).



Assim, com o intuito de evitar as interferências causadas pelos EIEs na determinação multielementar de amostras de águas superficiais, um fator de diluição adequado foi aplicado nas amostras a fim da concentração destes analitos não ultrapassarem as encontradas como possíveis interferências neste estudo.

5.6. Determinação da concentração multielementar

Após estabelecer a melhor condição dos parâmetros instrumentais e avaliar a exatidão das análises, o método proposto foi aplicado para 20 amostras de águas superficiais, sendo elas principalmente do Canal São Gonçalo e de seus afluentes em diferentes períodos referente a um ano de amostragem. Essas análises foram para a determinação da concentração de Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Si e Zn por MIP OES. Os resultados para os quatro pontos de coleta, estão apresentados nas Tabelas 14, 15, 16, 17 e 18.

Tabela 14 - Concentração de metais em amostras do Canal São Gonçalo no ponto 01 (Ponte Férrea). Valores expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Analitos	P 01 – Ponte Férrea do Canal São Gonçalo			
	Mai/2023	Ago/2023	Nov/2023	Mar/2024
Al	9,1 ± 0,7 (7,7)	< 0,18	26,6 ± 1,4 (5,3)	11,6 ± 1 (8,6)
Ba	62 ± 5 (8,1)	65 ± 1 (1,5)	35 ± 2 (5,7)	37 ± 1 (2,7)
Ca	13255 ± 177 (1,3)	18638 ± 738 (3,9)	13448 ± 830 (6,2)	14218 ± 614 (4,3)
Cu	48 ± 3 (6,2)	37 ± 0,7 (1,9)	24 ± 2 (8,3)	20,1 ± 1,3 (6,5)
Fe	238 ± 6 (2,5)	308 ± 25 (8,1)	171 ± 11 (6,4)	151 ± 6 (3,9)
K	7354 ± 143 (1,9)	10244 ± 247 (2,4)	8101 ± 398 (4,9)	9301 ± 164 (1,8)
Li	43,3 ± 1,3 (3,1)	29,7 ± 2,1 (7,1)	20,4 ± 1,3 (6,4)	14,1 ± 1,2 (8,5)
Mg	5746 ± 43 (0,7)	7536 ± 26 (0,3)	6109 ± 246 (4,0)	6876 ± 62 (0,9)
Mn	232 ± 3 (1,3)	330 ± 9 (2,7)	228 ± 8 (3,3)	210 ± 3 (1,4)
Na	39299 ± 1886 (4,8)	47786 ± 458 (0,9)	42872 ± 3231 (7,5)	50586 ± 356 (0,7)
Si	4672 ± 70 (1,5)	5986 ± 135 (2,2)	5836 ± 234 (4,0)	6473 ± 119 (1,8)
Zn	<14,1	<14,1	<14,1	<14,1

média ± desvio padrão (desvio padrão relativo %), (n = 3).

Tabela 15 - Concentração de metais em amostra de água do Canal do Pepino no ponto 02 (Afluente do Canal São Gonçalo).Valores expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$..

Analitos	P 02 – Canal do Pepino			
	Mai/2023	Ago/2023	Nov/2023	Mar/2024
Al	11 ± 1 (9,1)	22 ± 1 (4,5)	26,6 ± 1,4 (5,3)	12 ± 1 (8,3)
Ba	32,3 ± 0,6 (1,8)	86 ± 4 (4,6)	76 ± 3 (4,1)	508 ± 30 (5,9)
Ca	29872 ± 360 (1,2)	22132 ± 381 (1,7)	19845 ± 1016 (5,1)	17392 ± 1039 (5,9)
Cu	78 ± 4 (5,1)	56 ± 5 (8,9)	34 ± 2 (5,8)	26,1 ± 1,7 (6,5)
Fe	295 ± 17 (5,8)	445 ± 20 (4,5)	405 ± 17 (4,2)	328 ± 20 (6,1)
K	24237 ± 115 (0,5)	19124 ± 795 (4,1)	19167 ± 808 (4,2)	19604 ± 832 (4,2)
Li	55 ± 2 (3,6)	66 ± 6 (9,1)	94 ± 7 (7,4)	15,8 ± 1,3 (8,2)
Mg	331429 ± 1890 (0,6)	8082 ± 319 (3,9)	78262 ± 3716 (4,7)	7879 ± 345 (4,4)
Mn	179 ± 14 (7,8)	228 ± 7 (3,1)	232 ± 10 (4,3)	157 ± 6 (3,8)
Na	107719 ± 9143 (8,5)	86786 ± 2523 (2,9)	82519 ± 2324 (2,8)	2336 ± 212 (9,1)
Si	18393 ± 1261 (6,8)	6520 ± 381 (5,8)	6540 ± 282 (4,3)	7650 ± 439 (5,7)
Zn	<14,1	<14,1	<14,1	<14,1

média ± desvio padrão (desvio padrão relativo %), (n = 3).

Tabela 16 - Concentração de metais em amostra de água do Arroio Pelotas (Afluente do Canal São Gonçalo). Valores expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Analitos	P 03 – Arroio Pelotas			
	Mai/2023	Ago/2023	Nov/2023	Mar/2024
Al	107 ± 9 (8,4)	310 ± 8 (2,6)	315 ± 18 (5,7)	250 ± 11 (4,4)
Ba	51 ± 3 (5,9)	55 ± 2 (3,6)	55 ± 1 (1,8)	28 ± 1 (3,6)
Ca	218872 ± 556 (0,2)	4357 ± 388 (8,9)	4352 ± 370 (8,5)	3438 ± 266 (7,7)
Cu	144 ± 5 (3,4)	65 ± 6 (9,2)	23 ± 2 (8,7)	19,9 ± 0,5 (2,5)
Fe	125 ± 6 (4,8)	565 ± 20 (3,5)	545 ± 10 (1,8)	461 ± 11 (2,4)
K	244137 ± 2956 (1,2)	2534 ± 61 (2,4)	2621 ± 169 (6,4)	2601 ± 122 (4,7)
Li	106 ± 9 (8,5)	66 ± 6 (9,1)	37 ± 1 (2,7)	15,9 ± 0,7 (4,4)
Mg	713996 ± 43602 (6,1)	2846 ± 50 (1,7)	2832 ± 160 (5,6)	2692 ± 102 (3,8)
Mn	141 ± 9 (6,4)	83 ± 2 (2,4)	90 ± 1 (1,1)	157 ± 6 (3,8)
Na	5402219 ± 50362 (0,9)	17339 ± 247 (1,4)	17149 ± 1018 (5,9)	16949 ± 722 (4,2)
Si	2726 ± 96 (3,5)	4610 ± 101 (2,2)	5170 ± 204 (3,9)	5526 ± 213 (3,8)
Zn	<14,1	<14,1	<14,1	<14,1

média ± desvio padrão (desvio padrão relativo, %), (n=3).

Tabela 17 - Concentração de metais em amostra de água do Arroio Moreira (Afluente do Canal São Gonçalo). Valores expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Analitos	P 04 – Arroio Moreira			
	Mai/2023	Ago/2023	Nov/2023	Mar/2024
Al	5,5 ± 0,3 (5,4)	409 ± 5 (1,2)	2503 ± 98 (3,9)	2464 ± 90 (3,6)
Ba	41 ± 1 (2,4)	55,6 ± 0,6 (1,1)	26 ± 1 (3,8)	28,5 ± 0,7 (2,4)
Ca	126272 ± 10755 (8,5)	3815 ± 47 (1,2)	1938 ± 179 (9,2)	1912 ± 141 (7,4)
Cu	129 ± 6 (4,6)	32 ± 2 (6,2)	19,2 ± 1,3 (6,8)	<2,4
Fe	135 ± 10 (7,4)	1098 ± 21 (1,9)	1601 ± 77 (4,8)	1681 ± 30 (1,8)
K	140537 ± 2706 (1,9)	2774 ± 81 (2,9)	2624 ± 207 (7,8)	2567 ± 20 (0,8)
Li	75 ± 3 (4,1)	66 ± 6 (9,1)	12,4 ± 0,7 (5,6)	11,3 ± 0,3 (2,6)
Mg	393229 ± 503 (0,1)	3209 ± 40 (1,2)	3189 ± 184 (5,8)	3219 ± 35 (1,1)
Mn	221 ± 6 (2,7)	120 ± 2 (1,7)	3,1 ± 0,1 (3,8)	3,9 ± 0,2 (5,9)
Na	1201786 ± 5402 (0,4)	21592 ± 388 (1,8)	21102 ± 1801 (8,6)	20502 ± 410 (2,1)
Si	4426 ± 70 (1,6)	6953 ± 197 (2,8)	11253 ± 851 (7,6)	11210 ± 164 (1,5)
Zn	<14,1	<14,1	<14,1	<14,1

média ± desvio padrão (desvio padrão relativo %).

Tabela 18 - Concentração de metais em amostra de água da Praia do Laranjal. Valores expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Analitos	P 05 – Praia do Laranjal			
	Mai/2023	Ago/2023	Nov/2023	Mar/2024
Al	<0,18	2,7 $\pm$ 0,2 (7,4)	7,5 $\pm$ 0,4 (5,3)	12,7 $\pm$ 0,9 (7,1)
Ba	47 $\pm$ 4 (8,5)	47 $\pm$ 2 (4,2)	49 $\pm$ 1 (2,1)	41 $\pm$ 2 (4,9)
Ca	75572 $\pm$ 1997 (2,6)	118572 $\pm$ 458 (0,4)	124972 $\pm$ 264 (0,2)	110705 $\pm$ 2274 (2,1)
Cu	60 $\pm$ 4 (6,7)	127 $\pm$ 2 (1,6)	128 $\pm$ 5 (3,9)	114 $\pm$ 4 (3,5)
Fe	120 $\pm$ 7 (5,8)	115 $\pm$ 10 (8,7)	175 $\pm$ 2 (1,1)	215 $\pm$ 10 (4,6)
K	68437 $\pm$ 568 (0,8)	128171 $\pm$ 2381 (1,8)	141637 $\pm$ 1069 (0,7)	122671 $\pm$ 2651 (2,2)
Li	26 $\pm$ 2 (7,7)	69 $\pm$ 6 (8,7)	77 $\pm$ 2 (2,6)	62 $\pm$ 3 (4,8)
Mg	193762 $\pm$ 208 (0,1)	371229 $\pm$ 2514 (0,7)	393029 $\pm$ 750 (0,2)	358562 $\pm$ 2722 (0,7)
Mn	185 $\pm$ 13 (7,1)	55 $\pm$ 5 (9,1)	53 $\pm$ 1 (1,9)	54 $\pm$ 2 (3,7)
Na	1123986 $\pm$ 9300 (0,8)	2890886 $\pm$ 29371 (1,1)	3608886 $\pm$ 24331 (0,7)	2887386 $\pm$ 24183 (0,8)
Si	7230 $\pm$ 531 (7,3)	846 $\pm$ 59 (6,9)	813 $\pm$ 50 (6,1)	920 $\pm$ 81 (8,8)
Zn	<14,1	<14,1	<14,1	<14,1

média $\pm$ desvio padrão (desvio padrão relativo %), (n=3).

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 14, 15, 16, 17 e 18, todas as amostras apresentaram concentrações acima dos limites de quantificação do método, exceto a concentração obtida para Zn foi inferior ao limite de detecção do equipamento ($< 14,1 \mu\text{g L}^{-1}$) para todas as amostras analisadas, impossibilitando a observação de um sinal analítico e um pico definido para este elemento.

Em relação aos limites máximos estabelecidos pela resolução 357/2005 do CONAMA para águas doces de classe 2, os elementos que apresentaram concentrações elevadas nas amostras coletadas foram Al, Cu, Fe e Mn, sendo que para a maioria das amostras este limite máximo foi excedido. Já elementos como Ba e Li, foram encontrados acima dos limites de quantificação, porém não ultrapassaram os limites máximos estabelecidos pela legislação.

Para o Al, somente as amostras coletadas nos pontos P 03 (Arroio Pelotas) e P04 (Arroio Moreira) apresentaram concentrações acima do limite permitido pela legislação, que se refere a $100 \mu\text{g L}^{-1}$, as demais amostras ficaram acima do limite de quantificação do equipamento, porém não ultrapassaram os limites dados pela resolução do CONAMA. Dentre os pontos, observou-se uma faixa de variação de 2,66 a $2503 \mu\text{g L}^{-1}$. No P 03 sua maior concentração é a partir do segundo semestre do ano, o que pode estar relacionado com o período chuvoso. Observa-se que o P 04 apresentou as maiores concentrações dos elementos, pode se associar ao fato de que o Arroio Moreira está situado próximo a algumas indústrias alimentícias localizadas na região, o acúmulo deste elemento pode estar relacionado ao descarte de efluentes oriundos destas indústrias. Neste contexto, estudos mais aprofundados precisam ser realizados.

O Al é bastante conhecido pelo seu efeito tóxico para os organismos aquáticos de água doce, quando presente em altas concentrações. Os efeitos ambientais do Al são principalmente das precipitações ácidas, o que leva a acidificação das bacias e, conseqüentemente, a elevada concentração do elemento nas águas superficiais. Uma das possíveis fontes deste analito nas águas da cidade, pode estar atrelada ao tratamento de piscinas, que são encontradas em grande número nas residências, pois este tratamento é realizado com coagulantes a base de alumínio durante o processo, e descartados seu lodo com resíduos em

mananciais a montante do Canal São Gonçalo, por exemplo (Botté et al., 2022; Corrêa, 2017).

Em estudos desenvolvidos por Corrêa (2017), a autora reportou que todas as amostras em estudo do Canal São Gonçalo, apresentaram concentrações acima do limite permitido pela legislação, para a águas doces de classe 2. Apresentando uma faixa de variação de 185 a 712 $\mu\text{g L}^{-1}$ para todos os pontos de coleta. No presente estudo, faixas semelhantes também foram encontradas. De acordo com o Relatório de Monitoramento da Qualidade da Água e da Qualidade dos Sedimentos Porto de Pelotas, as concentrações de Al variaram de 260 a 590 $\mu\text{g L}^{-1}$, também em pontos referentes ao Canal São Gonçalo, com coletas realizadas durante o inverno de 2023.

O Al, pode ter suas concentrações elevadas nesses períodos chuvosos, sendo atribuídos a geoquímica do local e fatores sazonais. Durante o período de chuvas intensas, ocorre um incremento significativo no escoamento superficial, que transporta uma maior quantidade de sedimentos e partículas para os corpos d'água. Este período também aumenta a lavagem de resíduos urbanos da cidade de Pelotas e dejetos agrícolas para o Canal São Gonçalo, o que gera grande contribuição para a elevação das concentrações de Al, que está possivelmente relacionado com a sazonalidade, atividades locais e características geológicas da região e, todo o esgoto doméstico da cidade de Pelotas, tratado ou não, é despejado no Canal São Gonçalo, assim podendo ser um fator que explica a concentração elevada e até mesmo acima do limite máxima permitido pela resolução 357/2005 do CONAMA desses elementos (Porto RS, 2023).

Observou-se a presença de Fe em todos os pontos amostrais, P 05 (Praia do Laranjal) apresentou menores concentrações deste elemento, variando entre 115 e 215 $\mu\text{g L}^{-1}$, estes resultados estão abaixo dos limites máximos permitidos, de 300 $\mu\text{g L}^{-1}$. Já o P 04 (Arroio Moreira) foi observado as maiores concentrações, possuindo uma concentração na faixa de 1600 $\mu\text{g L}^{-1}$. De acordo com os resultados obtidos, 50% dos pontos de coleta apresentaram concentrações de Fe superiores ao limite máximo permitido pela legislação brasileira, que estabelece um valor de 300 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Sendo eles P 01 (coleta do mês de agosto), P 02 (coleta do mês de maio e agosto de 2023 e março de 2024), P 03 (coleta do mês de maio e agosto de 2023 e março de 2024), P 04 (coletas do mês de agosto e novembro de 2023 e março de 2024) e, exceto o P05, que todas as amostras estão dentro do limite máximo permitido pela legislação.

O Fe é um elemento importante nos ecossistemas aquáticos, podendo ser encontrado em águas naturais em quantidades variáveis, o que depende da geologia da área e das atividades humanas. É considerado um elemento importante, estando diretamente relacionado a fenômenos abióticos e bióticos, afetando diretamente e indiretamente múltiplas funções ecossistêmicas e organismos em águas doces. O Fe se origina e é intemperizado a partir de minerais do leito rochoso e do solo em uma bacia hidrográfica (Bakker et al., 2016; Cadmus et al., 2018).

Souza (2015) analisou águas coletadas de diferentes pontos do Canal São Gonçalo, onde em todas as amostras foi determinado Fe, variando de 100 a 700 $\mu\text{g L}^{-1}$ aproximadamente, relacionando suas concentrações em dois períodos pluviométricos. Observando, que em 5 pontos analisados o limite estabelecido pela legislação foi ultrapassado. Em outro estudo, Corrêa (2017) também utilizou das águas de diversos pontos do Canal São Gonçalo para determinação multielementar e obteve uma faixa de variação de 111,8 a 756,2 $\mu\text{g L}^{-1}$, onde demonstrou que em 62% das amostras apresentou concentrações acima do limite máximo permitido. Os estudos apresentaram faixas semelhantes à encontrada neste trabalho, que variou de 151 a 308 $\mu\text{g L}^{-1}$ aproximadamente para o P 01 (Ponte Férrea do Canal São Gonçalo).

Para este elemento, observou-se que houve um aumento na concentração nas últimas coletas, o que pode estar atrelado ao período de chuvas ocorridas no final do segundo semestre do ano na região de Pelotas/RS. Em águas superficiais, o Fe aumenta nas estações chuvosas devido ao carreamento de solos e à ocorrência de processos de erosão das margens. Outro ponto importante, é a contribuição de efluentes industriais como as indústrias metalúrgicas, que desenvolvem a remoção da camada oxidada (ferrugem) das peças antes de seu uso, processo conhecido por

decapagem, que normalmente é procedida através da passagem da peça em banho ácido (Hinata et al., 2023).

De acordo com os resultados obtidos para a análise de Mn, é possível observar que cerca de 60% dos pontos de coleta de água apresentaram concentrações superiores aos limites máximos permitidos pela legislação, que permite $100 \mu\text{g L}^{-1}$ para este elemento em águas doces de classe 2. Pontos de coleta como P 01 (Ponte Férrea do Canal São Gonçalo) e P 02 (Canal do Pepino) obtiveram concentrações superiores aos limites máximos em todas as coletas realizadas, este elemento apresentou uma faixa de variação de 53 a $330 \mu\text{g L}^{-1}$, os pontos de menores concentrações foram para o P 05 (Praia do Laranjal) e as águas com concentrações mais elevadas foram as referente ao P 01 (Ponte Férrea do Canal São Gonçalo).

A presença de Mn em águas superficiais é comum, devido a sua abundância em ecossistemas terrestres e costeiros, ajudando também no processo metabólico das plantas e animais. Nas águas, o elemento pode se originar de fontes naturais, como através do carreamento de solos e à ocorrência de processos de erosão das margens, devido aos períodos chuvosos ou como resultado de atividades humanas, como mineração e descargas industriais. O Mn pode estar inserido nas rochas e no solo, assim produzindo uma fonte onde o Mn pode se dissolver nas águas subterrâneas, superficiais ou pode ser deixado como sedimentos. O manganês desenvolve coloração escura na água, podendo-se se apresentar nos estados de oxidação Mn^{+2} (forma mais solúvel) e Mn^{+4} (forma menos solúvel) (Dey et al., 2023; Wu et al., 2022).

Nos estudos de Corrêa (2017), o Mn foi encontrado acima da legislação apenas para uma amostra de um determinado ponto do Canal São Gonçalo, os demais pontos foram encontrados em baixas concentrações, possuindo uma faixa de variação de 8 a $105 \mu\text{g L}^{-1}$ aproximadamente. Diferentemente deste estudo que encontrou concentrações elevadas para a maioria dos pontos de coleta.

Para elementos como Ca, K, Mg e Na foi observado altas concentrações em todos os pontos de coleta de água. Os elementos Ca, K e Na, apresentaram uma

variação na sua faixa de concentração que foi de 1912 a 218872 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o Ca, 2567 a 244137 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o K e 2636 a 540221 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o Na, esses elementos tiveram em comum o ponto de maior concentração em ambos, que é referente ao P 03 (Arroio Pelotas), as menores concentrações para Ca e K foram observadas no P 04 (Arroio Moreira) e para o Na em P 02 (Canal do Pepino). Já o Mg, apresentou comportamento diferente, onde as menores concentrações foram para as amostras do P 03 (Arroio Pelotas) e suas maiores concentrações foram para P 05 (Praia do Laranjal), assim possuindo uma faixa de variação entre os pontos de 2832 a 393029 $\mu\text{g L}^{-1}$.

A alta concentração destes elementos pode estar relacionada a esgotos urbanos, e a partir das excreções humanas. Outro fator, é o uso de diversos fertilizantes utilizados em plantações, os quais possuem em sua composição elementos como Ca e Mg, onde têm como função a correção da acidez presente no solo. No caso, altas concentrações de Ca e Na para o Arroio Pelotas podem ser devido a presença da população, que reside nos arredores de áreas do arroio, onde as residências vão até as margens. Já para a Praia do Laranjal pode estar relacionado com o esgotamento sanitário, já que conforme o Serviço Autônomo de Saneamento de Pelotas (SANEP), o problema da poluição deste ponto é que o corpo hídrico receptor do efluente da cidade é o Canal São Gonçalo, que recebe contribuições também de municípios vizinhos e está conectado com a Lagoa dos Patos.

O Ca é um elemento importante na água do mar, e suas características biogeoquímicas influenciam significativamente a biocalcificação e o ciclo do carbono na água do mar. Apesar disso, o Ca não tem significância sanitária, mas pode ser prejudicial em maiores concentrações quando a água é usada para fins domésticos ou industriais por conferir dureza à água, onde essa dureza é caracterizada principalmente pela presença de metais alcalinos terrosos, como também o Mg. Para o elemento K, está relacionado com a formação geológica da bacia hidrográfica e ocorre principalmente nos feldspatos potássicos, micas, leucitas, em rochas ígneas e metamórficas. Já a sua origem antrópica é interligada com a utilização de sais de potássio na indústria e em fertilizantes na agricultura, assim como para o Na que pode provir de lançamento de esgotos domésticos e efluentes industriais. Sendo

uma das principais formas de contaminação deste elemento, é pelo esgoto doméstico com a utilização de sabões, pois são constituídos principalmente de sais de K e Na, combinado a diversos ácidos graxos (Sequinel et al., 2011; Zhang et al., 2024; CETESB, 2023).

Apesar disso, a resolução CONAMA 357 de 2005, não são encontrados valores máximos permitidos para estes parâmetros, e na literatura consultada sobre monitoramento desses elementos no Canal São Gonçalo ou seus afluentes, não são encontrados dados pretéritos sobre esses parâmetros por não possuírem um potencial de toxicidade em comparação aos demais elementos estudados, exceto pelo trabalho de Souza (2015) que determinou Ca e K. Para Ca, a autora encontrou variação na concentração ao longo do Canal São Gonçalo avaliando de acordo com a pluviosidade, em períodos onde a mesma é baixa a concentração foi de $24000 \mu\text{g L}^{-1}$ e períodos de alta pluviosidade $1700 \mu\text{g L}^{-1}$. Para o K, os teores deste elemento foram mais elevados em áreas agrícolas, porém o esperado era concentrações mais altas de K em períodos de alta pluviosidade, devido a tendência de carreamento de compostos do solo para os cursos d'água, mas este comportamento não foi observado, necessitando de estudos e monitoramentos desta variável a fim de entender seu comportamento nos períodos de seca.

O Cu foi o elemento que apresentou concentrações superiores ao limite máximo permitido pela legislação, de $9 \mu\text{g L}^{-1}$, em todos os pontos amostrais analisados. Sua concentração ocorreu em uma faixa de variação de 19 a $144 \mu\text{g L}^{-1}$ dentre todos os pontos, onde foi possível afirmar que sua maior concentração foi para P 03 (Arroio Pelotas) e sua menor concentração foi encontrada para o P 04 (Arroio Moreira). A sua maior concentração no P 03 pode ser associada ao fato de que às margens do arroio há diversas residências, e os moradores utilizam do arroio para atracar seus barcos o que pode resultar na dissociação de componentes presente nas tintas dos barcos, além de arredores com fábricas e pequenas criações de animais.

O Cu, é um micronutriente essencial para os organismos, mas quantidades excessivas podem acarretar uma concentração anormal de íons nos organismos, o que resulta em danos celulares e age prejudicando a função fisiológica. A

contaminação por Cu em ambientes aquáticos vem aumentando significativamente, devido a diversas utilizações do elemento, como em corrosão de tubulações de latão por águas ácidas, efluentes de estação de tratamento de esgotos, algicidas que possuem em sua composição compostos a base de Cu, como o $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, precipitação atmosférica através de fontes industriais e até mesmo pelo uso como agente antiaderente em pinturas. Muitas investigações revelaram que o Cu representa um risco ecológico moderado a alto em ambientes de água doce e salgada. A toxicidade é atenuada pela presença de compostos orgânicos naturais nas águas por meio da complexação (Cui et al., 2024; CETESB, 2022).

De acordo com os estudos de Corrêa (2017) todos os pontos amostrais apresentaram a presença de Cu nas águas do Canal São Gonçalo em diferentes pontos de coleta, porém nenhum deles ultrapassou o limite máximo permitido. O estudo possuiu uma faixa de variação na concentração de 1,5 a 8,9 $\mu\text{g L}^{-1}$, com isso a autora não atribui relação deste metal com os pontos amostrais. Como foi observado a maior concentração do metal proveniente nas águas do Arroio Pelotas, é válido salientar também, o estudo realizado em sedimentos do mesmo local. O estudo de Filho et al., (2021) determinou metais com potencial tóxico, dentre eles o Cu, nos sedimentos de diversos pontos no Arroio Pelotas. Para o Cu foi determinado uma faixa de concentração que varia de 600 a 6200 $\mu\text{g kg}^{-1}$, assim o autor constatou que em comparação ao Guia de Qualidade para Sedimento do Canadá, esta concentração não apresenta um risco para a vida aquática do Arroio Pelotas, relacionando os pontos de entrada de Cu a atividades antropogênicas.

Para todos os pontos amostrais, as concentrações de Ba não ultrapassaram os limites permitidos pela Resolução 357/2005 do CONAMA, observando então concentrações abaixo de 700 $\mu\text{g L}^{-1}$. O estudo obteve uma faixa de variação de aproximadamente 29 a 508 $\mu\text{g L}^{-1}$, com menores concentrações observadas para o P 04 (Arroio Moreira) e concentrações elevadas na coleta de março de 2024 para o P 02 (Canal do Pepino).

As águas superficiais e subterrâneas naturalmente contêm Ba, porém este elemento ocorre na natureza de forma combinada, ou seja, em combinação com sulfatos e carbonatos, formando a barita e a witherita, respectivamente. Sendo

encontrado também, em quantidades traço nas rochas ígneas e sedimentares, desta forma a quantidade de Ba encontrada nas águas depende do teor de Ba lixiviado de forma natural das rochas. Este elemento é empregado em diversas indústrias, como em borrachas, têxtil, cerâmicas, farmacêuticas, entre outras. Não é considerado um elemento essencial para os organismos e em elevadas concentrações causa efeitos no coração, sistema nervoso e constrição dos vasos sanguíneos, o que eleva a pressão arterial (CETESB, 2023; Gad, C.S., 2014).

Corrêa (2017), também determinou Ba em águas superficiais do Canal São Gonçalo, apresentando uma faixa de variação de 27 a 82 $\mu\text{g L}^{-1}$, também ficando abaixo do limite máximo permitido. O P 01 (Ponte Férrea do Canal São Gonçalo), obteve uma faixa de concentração semelhante às concentrações encontradas por Corrêa, apresentando variação de 35 a 65 $\mu\text{g L}^{-1}$ do metal.

Para o Li, todas as amostras analisadas ficaram acima do LQ do método de análise, porém nenhum dos pontos de coleta apresentaram concentrações maiores que o limite máximo permitido pela legislação, que dispõe de 2500 $\mu\text{g L}^{-1}$, desta forma o elemento, nas águas analisadas, não apresenta potencial risco ao ecossistema do município. Sua faixa de concentração foi entre 14 e 106 $\mu\text{g L}^{-1}$, encontrando maiores concentrações para o P 03 (Arroio Pelotas) e menor concentração para o P 05 (Praia do Laranjal).

O Li é um metal alcalino considerado um dos mais recentes poluentes emergentes, na natureza o Li não existe em sua forma metálica pura pelo fato de ser altamente reativo em água e ar. Desde sua descoberta, o elemento tem sido prescrito como um medicamento terapêutico com benefícios inquestionáveis, porém sua industrialização e aumento do consumo criou impactos ambientais, e em alguns casos com a possível deterioração da qualidade da água, as áreas costeiras, estuários e lagoas estão entre os ecossistemas aquáticos mais ameaçados. Este elemento tem sido usado de diversas formas industriais, como em construções, medicamentos, vidros, cerâmicas e aparelhos eletrônicos, atividades antropogênicas relacionadas ao descarte de resíduos desencadearam a concentração de Li na superfície e na água, sendo uma ameaça ao meio ambiente e à saúde pública (Barbosa et al., 2023; Adeel et al., 2023). Na literatura, não foram encontrados

estudos referente a este elemento para águas superficiais ou sedimentos nos locais estudados.

O Si é um elemento que não é contemplado pela resolução 357/2005 do CONAMA, com limites máximos permitidos deste analito em águas superficiais. Neste estudo, foi possível observar que as concentrações deste elemento estão acima dos limites de quantificação do equipamento para todas as amostras coletadas e analisadas. Este analito apresentou uma faixa de concentração que variou de 813 a 18393 $\mu\text{g L}^{-1}$, o P 02 (Canal do Pepino) apresentou as maiores concentrações deste elemento enquanto o P 05 (Praia do Laranjal) as menores concentrações.

Atualmente, as fontes mais importantes do Si dissolvido no oceano global vêm do sistema fluvial continental e de descargas de águas subterrâneas. A entrada deste elemento é principalmente proveniente silicato dissolvido em rios, cerca de 60%, da dissolução de material particulado nos rios, condizente com 20% e em águas subterrâneas cerca de 7% deste Si. O silicato restante chega à água do mar a partir de deposições atmosféricas e de alterações do fundo do mar. O ciclo biogeoquímico do Si em águas costeiras é de grande importância devido à sua associação com o ciclo global do carbono e seu potencial como um indicador de atividades antropogênicas. Além do N e o P, Si é considerado um nutriente essencial que apoia a produção primária em ecossistemas costeiros e marinhos. Cabe salientar, que para as águas superficiais e sedimentos para as águas do Canal São Gonçalo e seus afluentes, não foram encontrados trabalhos associados ao analito (Bastos et al., 2023; Sospedra et al., 2018).

O comportamento das concentrações dos elementos estudados ao longo do período de coleta das amostras de águas superficiais do município de Pelotas/RS, estão apresentados graficamente do ANEXO Q ao V.

5. Conclusão

Diante do exposto, o estudo demonstra a importância da determinação multielementar nas águas analisadas, devido ao fato de que elementos com potencial tóxico foram encontrados acima do limite máximo permitido pela legislação. As amostras de águas estudadas desempenham funções primordiais para a população que reside no município, desta forma um monitoramento de toxicidade desses elementos é crucial para o desenvolvimento e segurança da população, evitando a exposição de elementos com potencial nocivos e prevenindo doenças de veiculação hídrica.

Devido à análise das amostras de águas superficiais diretas por MIP OES, foi imprescindível uma investigação dos parâmetros instrumentais da técnica a fim de obter uma condição ideal para cada elemento. Assim, a partir dos estudos realizados de otimização dos parâmetros instrumentais, proporcionando uma melhora na resposta dos analitos, sendo caracterizada por um perfil simétrico, com aumento de intensidade do sinal e com diminuição de ruído. Desta forma, foi adotada a condição ideal para cada analito após o estudo de otimização, visto que houve uma melhora na intensidade das condições otimizadas, em alguns casos de mais de 50% na intensidade quando comparadas as condições recomendadas pelo fabricante do equipamento. Estas condições experimentais otimizadas foram aplicadas para a determinação das concentrações de Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Si, Na, Zn em amostras de águas superficiais do Canal São Gonçalo e seus afluentes e também a Praia do Laranjal, os resultados mostraram que o MIP OES demonstrou uma excelente alternativa na determinação destes elementos.

No entanto, devido à esta complexidade matricial, fez-se necessário um estudo de interferências não espectrais causadas pela alta concentração de EIEs presente na matriz da amostra, o que afeta as linhas de emissão dos elementos. O Ca, K e o Na são considerados EIEs que mesmo quando encontrados em baixas concentrações têm o poder de causar interferências em determinações por técnicas espectrométricas, devido a sua elevada energia de excitação.

Dentre os interferentes avaliados, as interferências causadas pelo K foram consideravelmente mais significativas em relação às causadas pelo Ca e Na, o que era esperado devido a sua energia de ionização ser menor que a dos demais

elementos. Em geral, esse aumento na densidade eletrônica favorece a emissão dos elementos que possuem baixas energias de excitação, o que intensifica o sinal. Em contrapartida, para elementos com alta energia de ionização o comportamento é inverso, onde a redistribuição de energia necessária para que ocorra os processos de ionização e atomização no plasma faz com que ocorra uma diminuição da temperatura e assim para estes elementos ocorre uma supressão no sinal analítico. O Cu e o Mn foram os elementos onde não houve interferências significativas em nenhuma das concentrações estudadas de cada interferente, e o Si apresentou este comportamento para os interferentes de K, onde pode-se concluir que suas linhas de emissão são mais robustas e menos sensíveis a interferências de EIEs.

A exatidão do método proposto foi avaliada através de ensaios de adição de analito em três níveis de concentração, obtendo uma faixa de recuperação adequada variando de 82 a 116% com RSD inferior a 8,1%, apresentando uma boa precisão. O estudo de linearidade foi realizado para cada elemento, já que a concentração de alguns elementos como Li é considerado um fator limitante para o equipamento devido suas baixas concentrações na amostra.

Em relação às concentrações obtidas, a partir das amostras coletadas no Canal São Gonçalo, foi possível avaliar a qualidade deste manancial em diferentes pontos de amostragem em relação à presença de metais essenciais e com potencial tóxico para o ambiente aquático. De acordo com os resultados obtidos, houve uma variação na concentração destes elementos durante o período de coleta, onde em épocas mais chuvosas a quantidade de elementos como Al, Fe e Mn devido ao incremento significativo no escoamento superficial, transportando maior quantidade de sedimentos e partículas para os corpos d'água. Elementos como Al, Cu, Fe e Mn apresentaram concentrações elevadas para a maioria das amostras, excedendo o limite máximo permitido pela resolução 357/2005 do CONAMA para águas doces de classe 2. Já elementos como Ba e Li, foram encontrados acima dos limites de quantificação, porém não ultrapassaram os limites máximos estabelecidos pela legislação.

A técnica MIP OES demonstrou bom desempenho na determinação de diversos elementos em amostras de águas do Canal São Gonçalo e seus afluentes. Os impactos causados pelas ações antrópicas no Canal São Gonçalo demonstradas

neste estudo, evidenciam a importância do monitoramento constante deste corpo d'água, além da necessidade de políticas públicas para a preservação do mesmo, especialmente por se tratar de um manancial de múltiplos usos sendo um deles o abastecimento humano, o uso mais nobre dado à água.

6. Referências

ABUBAKAR, M.; ALGHANEM, S.; M.; S.; ALHAITHLOUL, H. A. S.; ALSUDAYS, I. M.; FARID, M.; ZUBAIR, M.; FARID, S.; RIZWAN, M.; YONG, J. W. H.; ABEED, A. H. A. Microwave seed priming and ascorbic acid assisted phytoextraction of heavy metals from surgical industry effluents through spinach. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 282, No. 1, p. 1-13, 2024.

ADAMS, W.; BLUST, R.; DWYER, R.; MOUNT, D.; NOORDHEIM, E.; RODRIGUEZ, P. H.; SPRY, D. Bioavailability Assessment of Metals in Freshwater Environments: A Historical Review. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 39, No. 1, p. 48-59, 2020.

ADEEL, M.; ZAIN, M.; SHAKOOR, N.; AHMAD, M. A.; AZEEM, I.; AZIZ, M. A.; TULCAN, R. X. S.; RATHORE, A.; TAHIR, M.; HORTON, R.; XU, M.; YUKUI, R. Global navigation of Lithium in water bodies and emerging human health crisis. **NPJ Clean Water**, v. 33, p. 1-9, 2023.

ADESIYAN, I. M.; BISI-JOHNSON, M.; ALADESANMI, O. T.; OKOH, A. I.; OGUNFOWOKAN, A. O. Concentrations and Human Health Risk of Heavy Metals in Rivers in Southwest Nigeria. **Journal of Health & Pollution**, v. 8, No. 19, p. 1-14, 2018.

AFRIYIE, V.; SACKKEY, L. N. A.; OFORI, L. A. Determination of Heavy Metal Pollution in the Dankran River in the Bekwai Municipality of Ghana. **Journal of Chemistry**, p. 1-9, 2022.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO. **As Regiões Hidrográficas**. Disponível em: <
<https://www.gov.br/ana/pt-br/assuntos/gestao-das-aguas/panorama-das-aguas/regioes-hidrograficas>>. Acesso em: 02/07/2024.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO. **Política Nacional de Recursos Hídricos**, 2019. Disponível em: <
<https://www.gov.br/ana/pt-br/assuntos/gestao-das-aguas/politica-nacional-de-recursos-hidricos>>. Acesso em: 03/07/2024.

AGILENT TECHNOLOGIES. Microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES) - Application Handbook, p. 1-163, 2021.

AGILENT TECHNOLOGIES. Microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES) - Application Handbook. 167 p., 2016.

ALM- AGÊNCIA DE DESENVOLVIMENTO DA BACIA DA LAGOA MIRIM. **Bacia Hidrográfica Mirim-São Gonçalo (BHMSG)**, 2022. Disponível em: <<https://agencialagoamirim.com.br/bacia-hidrografica>>. Acesso em: 03/07/2024.

ALM- AGÊNCIA DE DESENVOLVIMENTO DA BACIA DA LAGOA MIRIM. **Barragem do Canal São Gonçalo e sua Eclusa**, 2022. Disponível em: <<https://agencialagoamirim.com.br/barragem-eclusa/>>. Acesso em: 03/07/2024.

AMAI, R. S.; ROCHA, F. R. P.; NÓBREGA, J. A. Sinais de fundo em análise instrumental: uma discussão essencial em cursos de graduação. **Química Nova**, v. 40, No. 2, p. 228-237, 2017.

AMORIM, F. A.C.; LOBO, I. V.; SANTOS, V. L. C. S.; FERREIRA, L. C. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multielementares. **Química Nova**, v. 31, No. 7, p. 1784-1790, 2008.

APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23rd ed. Washington, DC: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2017.

ARAI, Y.; SATO, S.; WAGATSUMA, K. Emission spectrometry analysis using an Okamoto-cavity microwave-induced plasma with nitrogen-oxygen mixed gas. **ISIJ International**, v. 56, p. 1993-1999, 2013.

BAKKER, E. S.; DONL, E. V.; IMMERS, A. K. Lake restoration by in-lake iron addition: a synopsis of iron impact on aquatic organisms and shallow lake ecosystems. **Aquatic Ecology**, v. 50, p. 121-135, 2016.

BALARAM, V. Microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES) and its applications – A critical review. **Microchemical Journal**, v. 159, p. 1-17, 2020.

BARANYAI, E.; TÓTH, C. N.; FÁBIÁN, I. Análise elementar de soro sanguíneo humano por plasma de micro-ondas — Investigação dos efeitos de matriz causados pelo sódio usando soluções modelo. **Biological Trace Element Research**, v. 194, No. 1, p. 13-23, 2020.

BARAUD, F.; ZAITER, A.; PORÉE, S.; LELEYTER, L. New approach for determination of Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, and Zn in sewage sludges, fired brick, and sediments using two analytical methods by microwave-induced plasma optical spectrometry and induced coupled plasma optical spectrometry. **SN Applied Sciences**, v. 2, p. 1-10, 2020.

BARBOSA, H.; SOARES, A. M. V. M.; PEREIRA, E.; FREITAS, R. Lithium: A review on concentrations and impacts in marine and coastal systems. **Science of The Total Environment**, v. 857, No. 20, p. 1-13, 2023.

BASTOS, A. T. C. C.; BRAGA, E. S. Anthropogenic influence on silicon behavior in an estuary member of the Biosphere Reserve in Southeastern Brazil. **Ocean and Coastal Research**, v. 71, p. 1-17, 2023.

BITENCOURT, G. R. Determinação elementar e avaliação da geração química de vapor para determinação simultânea de As e Hg em suplementos alimentares por MIP OES. Dissertação de mestrado (Mestrado em Química) - Programa de pós-graduação em química - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2021.

BONEMANN, D. H.; LUCKOW, A. C. B.; PEREIRA, C.C.; SOUZA, A. O.; CADORE, S.; NUNES, A. M.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S. Determination of total concentration and bioaccessible fraction of metals in tomatoes and their derivatives by MIP OES. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 96, p. 103716, 2021.

BONEMANN, D. H. Determinação da concentração total e fração bioacessível de metais em tomates e derivados por MIP OES. Dissertação de mestrado (Mestrado em Química) - Programa de pós-graduação em química - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas. 2019.

BORGES, D. L. G.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; HEITMANN, U. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista Analytica**, v. 18, p. 58-66, 2005.

BRASIL. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA – INMETRO. **DOQ-CGCRE-008 – Orientação sobre validação de métodos analíticos**. Revisão 09. Rio de Janeiro: Inmetro, 2021. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/sidoq/arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-CGCRE-008.pdf>. Acesso em: 12 de set de 2024.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, DF: Ministério do Meio Ambiente.

BRENNER, I. B.; ZANDER, A. T. Axially and radially viewed inductively coupled plasmas - a critical review. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 55, p. 1195-1240, 2000.

BOTTÉ, A.; ZAIDI, M.; GUERY, J.; FICHET, D.; LEIGNEL, V. Aluminium in aquatic environments: abundance and ecotoxicological impacts. **Aquatic Ecology**, v. 56, p. 751-773, 2022.

CADMUS, P.; GUASCH, H.; HERDRICH, A. T.; BONET, B.; URREA, G.; CLEMENTS, W. H. Structural and functional responses of periphyton and macroinvertebrate communities to ferric Fe, Cu and Zn in stream mesocosms. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 37, No. 5, p. 1320-1329, 2018.

CETESB. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental. **Bário**. Rio de Janeiro, jan. 2012. Atualizado em fev. 2022. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2022/02/Bario.pdf> >. Acesso em: 05/01/2025.

CETESB. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental. **Cobre**. Rio de Janeiro, jan. 2012. Atualizado em fev. 2022. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/24/2022/02/Cobre.pdf> >. Acesso em: 05/01/2025.

CETESB. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental. **Manganês**. Rio de Janeiro, jan. 2012. Atualizado em fev. 2022. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/wp-content/uploads/sites/24/2021/05/Mangane%CC%82s.pdf> >. Acesso em: 05/01/2025.

CORRÊA, Marília Guidotti. **Determinação de Metais em Água Doce Superficial por MIP OES com Sistema Multimode**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Pós-Graduação em Química pela Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

CRUZ, R.S.; RIBEIRO, J. S.; MOURA, L. S.; LOPES, R. B.; FAIAL, K. C. F.; GUL, K.; MALIK. S.; TAUBE, P. S. Determination of Heavy Metals by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry in Water Samples from Lake Iripixi, Oriximiná, PA, Brazil. **Water Air Soil Pollut**, v. , p. 233-248, 2022.

CUI, L.; CHENG, C.; LI, X.; GAO, X.; LV, X.; WANG, Y.; ZHANG, H.; LEI, K. Comprehensive assessment of copper's effect on marine organisms under ocean acidification, 2024.

CURTI, M. I.; JOFRE, F. C.; AZCARATE, S. M.; CAMIÑA, J. M.; RIBOTTA, P. D.; SAVIO, M. Greening Ultrasound-Assisted extraction for sorghum flour multielemental determination by microwave-induced plasma optical emission spectrometry. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, p. 1-10, 2021.

DADEBO, T. T.; GELAW, G. T. Determination of metals in water samples within the irrigation area in Telo District, Kaffa Zone, South Western Ethiopia. **Heliyon**, v. 10, p. 1-14, 2024.

DEY, S.; TRIPATHY, B.; KUMAR, M. S.; DAS, A. P. Ecotoxicological consequences of manganese mining pollutants and their biological remediation. **Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, v. 5, p. 55-61, 2023.

FERNANDES, F. M.; COLLARES, G. L.; CORTELETTI, R. A água como elemento de integração transfronteiriça: o caso da Bacia Hidrográfica Mirim-São Gonçalo. **Estudos Avançados**, vol. 35, No. 102, 2021.

FIGUEIREDO, B. M.; ALVES, J. B.; MILANI, I. C. B. Caracterização Ambiental do Canal São Gonçalo-RS. Direito, **Meio Ambiente e Ecologia Humana: contribuições para a sustentabilidade socioambiental**, v. 1, Editora Científica Digital, 2023.

FILHO, P. J. S.; MARTIN, D.; MEDRAN, R. E.; RASMUSSEN, B. G.; CASTRO, J. R. M.; COSTA, L. C. **Determinação de metais pesados no sedimento do Arroio Pelotas, Pelotas RS**. 1 ed. Piracanjuba: Editora Conhecimento Livre, 2021, v. , p. 141-156.

FIRDAUS, N. H. M.; JAMARI, N. L. A. Microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES): Alternative spectroscopy method for heavy metals analysis in water. **Journal of Advanced Research Design**, v. 118, No. 1, p. 1-9, 2024.

FONTOURA, B. M.; BARROS, A. I.; NÓBREGA, J. A. Analysis of urine by MIP OES: challenges and strategies to correct matrix effects. **Analytical Methods**, v. 15, p. 154-163, 2023.

FONTOURA, B. M.; JOFRE, F. C.; WILLIAMS, T.; SAVIO, M.; DONATI, G. L.; NÓBREGA, J. A. Is MIP-OES a suitable alternative to ICP-OES for trace element analysis?. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 37, p. 966-984, 2022.

FURQUIM, T. V. Estudo de um método para a determinação de As, Cd, Cr, Hg e Pb em fertilizantes minerais por MIP OES. Dissertação de mestrado (Mestrado em Química) - Programa de pós-graduação em química - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

GAD, S. C. Barium. **Encyclopedia of Toxicology**. 3^a ed, p. 368-370, 2014.

GENG, C.; DONG, Z.; ZHANG, T.; YANG, Z.; XU, Z.; LIANG, S.; DING, X. Advances in atmospheric pressure plasma-based optical emission spectrometry for the analysis of heavy metals. **Talanta**, v. 270, p. 1-21, 2024.

GONÇALVES, D. A.; McSWEENEY, T.; DONATI, G. L. Characteristics of a resonant iris microwave-induced nitrogen plasma. **Journal Analytical Atomic Spectrometry**, v. 31, p.1097-1104, 2016.

HAMMER, M. R. A magnetically excited microwave plasma source for atomic emission spectroscopy with performance approaching that of the inductively coupled plasma. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 63, p. 456-464, 2008.

HAQ, A. U.; MUHAMMAD, S. Spatial distribution of drinking and irrigation water quality indices of Ghizer River Basin, northern Pakistan. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, p. 1-11, 2023.

HEREDIA, J. Z.; CINA, M.; SAVIO, M.; GIL, R. A.; CAMIÑA, J. M. Ultrasound-assisted pretreatment for multielement determination in maize seed samples by microwave plasma atomic emission spectrometry (MP AES). **Microchemical Journal**, v. 129, p. 78-82, 2016.

HINATA, S. S.; KALISKI, A. D.; WOLF, C. B.; SCOTTÁ, F. C.; SCHUSTER, R. C.; SOUZA, W. L. Z. M.; CARDONE, L. B. Situação de corpos hídricos em bacias hidrográficas do Rio Grande do Sul sob a perspectiva de Índice de Conformidade ao Enquadramento (ICE). **Revista de Gestão de Água da América Latina**, v. 20, No. 23, p. 1-24, 2023.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6^a edição, Bookman: Porto Alegre, 2009, 1059p.

HOPLAND, A. O.; KVAMSDAL, S. F. Drinking water contamination and treatment cost. **Water Resources and Economics**, v. 43, p. 1-10, 2023.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Cidades e Estados**, 2022. Disponível em: < <https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/rs/pelotas.html> >. Acesso em: 03/07/2024.

JANKOWSKI, K. J.; RESZKE, E. **Microwave Induced Plasma Analytical Spectrometry**. RSC Analytical Spectroscopy Monographs, No. 12, 2013. 243p.

JGCM. **Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement**. Joint Committee of Guides in Metrology. Bureau International des Poids et Mesures. 2008. 120p.

JIN, Q. H.; ZHU, C.; BORDER, M. W.; HIEFTJE, G. M. A microwave plasma torch assembly for atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 46, No. 3, p. 417-430, 1991.

JUNG, M. Y.; KANG, J. H.; CHOI, Y. S.; LEE, D. Y.; LEE, J. Y.; PARK, J. S. Analytical features of microwave plasma-atomic emission spectrometry (MP-AES) for the quantitation of manganese (Mn) in wild grape (*Vitis coignetiae*) red wines: Comparison with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). **Food Chemistry**, v. 274, p. 20-25, 2019.

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar**. São Paulo: EditSBQ, 2016. 572 p.

KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1^a ed. Piracicaba, 2010, 340p.

KUMAR, A.; KUMAR, V.; PANDITA, S.; SINGH, S.; BHARDWAJ, R.; VAROL, M.; COMINO, J. R. A global meta-analysis of toxic metals in continental surface water bodies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, p. 1-15, 2023.

KUMAR, V., PARILHAR, R. D.; SHARMA, A.; BAKSHI, P.; SIDHU, G. P. S.; BALI, A. S.; KARAOUZAS, L.; BHARRDWAJ, R.; THUKRAL, A. K.; AGYEI, G. Y.; COMINO, J. R. Global evaluation of heavy metal content in surface water bodies: A meta-analysis using heavy metal pollution indices and multivariate statistical analyses. **Chemosphere**, v. 236, p. 1-14, 2019.

LEMOS, M. S.; CRUZ, A. S.; DANTAS, K. G. F. Sample Preparation Using TMAH and Nitric Acid for Multielement Determination in Crustacean Samples by MIP OES. **Journal Brazilian Chemistry. Society**, v. 00, No. 00, p. 1-7, 2020.

LOUZADA, A. R. R.; OLIZ, L. O.; GOMES, C. G.; BONEMANN, D. H.; SCHERDIEN, S. H.; RIBEIRO, A. S.; VIEIRA, M. A. Assessment of total concentration and bioaccessible fraction of minerals in peaches from different cultivars by MIP OES. **Food Chemistry**, v. 391, p. 133228, 2022.

LUCKOW, A. C. B.; BLOEDORN, Y. R.; BONEMANN, D. H.; SCHERDIEN, S. H.; GOMES, C. G.; LOPES, E. R.; RIBEIRO, A. S.; NUNES, A. M. Microwave-assisted microscale acid decomposition for determination of essential elements in processed meats by MIP OES. **Food Control**, v. 169, p. 1-6, 2025.

MARTÍNEZ, S.; SÁNCHEZ, R.; TODOLÍ, J. S. High temperature total consumption sample introduction system coupled to microwave plasma optical emission spectrometry (MIP-OES) for the analysis of aqueous samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 1249, p. 1-9, 2023.

MELLO, P. A.; BITENCOURT, G. R.; BERÓN, T. S.; MÜLLER, A. L. H. Determination of Essential and Non-Essential Elements in Dietary Supplements by MicrowaveInduced Plasma Optical Emission Spectrometry: Method Development and Study of Non-Spectral Interferences. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, v. 10, No. 40, p. 132-157, 2023.

MENDES, S. A.; GONÇALVES, E. V.; FRANÇA, L. S.; CORREIA, L. B. C.; NICOLE, J. V. N.; PESTANA, A. C. Z.; MEDEIROS, F. V. S.; SOUZA, W. E.; INEU, R. P.; PERÓN, A. P. Quality of Natural Waters Surrounding Campo Mourão, State of Paraná, Southern Brazil: Water Resources Under the Influences from Urban and Agricultural Activities. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 231, No. 415, p. 1-10, 2020.

MOLLO, A.; SIXTO, A.; JOFRÉ, F. C.; PISTÓN, M.; SÁVIO, M. Lead determination by HG-MIP OES with nitrogen plasma after a variable optimization study. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 37, p. 89-94, 2022.

MONTASER, A.; MORTAZAVI, J. Optical emission spectrometry with an inductively coupled plasma operated in argon-nitrogen atmosphere. **Analytical Chemistry**, v. 52, p. 255-259, 1980.

Montaser, A. e Golightly, DW (1992) **Plasmas indutivamente acoplados em espectrometria atômica analítica**. VCH, Nova Iorque, 984 p.

MOORE, G. L. **Introduction to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry**. Amsterdam: Elsevier, 1989. 340p.

MUHAMMAD, S.; USMAN, Q. A. Heavy metal contamination in water of Indus River and its tributaries, Northern Pakistan: evaluation for potential risk and source apportionment. **Toxin Reviews**, v. 41, No. 2, p. 380-388, 2022.

MÜLLER, A.; POZEBON, D.; DRESSLER, V. L. Advances of nitrogen microwave plasma for optical emission spectrometry and applications in elemental analysis: a review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 35, p. 2113-2131, 2020a.

MÜLLER, A.; POZEBON, D.; RIBEIRO, A. S. Methodology for elemental analysis of a mineral fertilizer, some of its raw materials and limestone using microwave-induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES). *Analytical Methods*, v. 12, No. 20, p. 2638-2644, 2020b.

MÜLLER, A. Determinação de nutrientes, contaminantes e elementos-traço em fertilizantes minerais por MIP OES. Dissertação de mestrado (Mestrado em Química) - Programa de pós-graduação em química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

MULLER, A. L. H.; OLIVEIRA, J. S. S.; MELLO, P. A.; MULLER, E. I.; FLORES, E. M. M. Study and determination of elemental impurities by ICP-MS in active pharmaceutical ingredients using single reaction chamber digestion in compliance with USP requirements. **Talanta**, v. 136, p. 161-169, 2015.

NASIR, M. J.; WAHAB, A.; AYAZ, T.; KHAN, S.; KHAN, A. Z.; LEI, M. Assessment of heavy metal pollution using contamination factor, pollution load index and geoaccumulation index in Kalpani river sediments, Pakistan. *Arabian Journal of Geosciences*, v. 16, No. 143, 2023.

National Institute of Standards and Technology (NIST). Bancos de dados de espectros atômicos, 2024. Disponível em: <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html>. Acesso em: 15/10/2024.

PARMAR, D.; SRIVASTAVA, R.; BARUAH, P. K. Laser induced breakdown spectroscopy: A robust technique for the detection of trace metals in water. **Materials Today: Proceedings**, v. 77, p. 234-239, 2023.

PATTERSON, J.; JEYASANTA, K. I.; SATHISH, N.; EDWARD, J. K. P.; BOOTY, A. M. Microplastic and heavy metal distributions in an Indian coral reef ecosystem. **Science of The Total Environment**, v. 744, No. 20, 2020.

PATTERSON, J.; JEYASANTA, K. M.; SATHISH, N.; EDWARD, J. K. P.; BOOTH, A. M. Microplastic and heavy metal distributions in an Indian coral reef ecosystem. **Science of The Total Environment**, v. 744, No. 20, 2020.

PORTOS RS. **Relatório de Monitoramento da Qualidade da Água e da Qualidade dos Sedimentos Porto de Pelotas**. NFS BRASIL- Prestação de Serviços de Análises e Certificações LTDA. 2023, 570p.

QUATTRINI, S.; PAMPALONI, B.; BRANDI, M. S. Natural mineral waters: chemical characteristics and health effects. **Clinical Cases in Mineral and Bone Metabolism**, v. 13, No. 3, p.173-180, 2016.

RAMADAN, F.; NOUR, H. S.; AITA, S.; ZAHRAN, H. R. Evaluation of heavy metals accumulation risks in water of the Qalubiya drain in East Delta, Egypt. **Arabian Journal of Geosciences**, v. 14, p. 1-11, 2021.

SANZ-MEDEL, A.; PEREIRO, R.; FERNANDEZ, M. C. A General Overview of Atomic Spectrometric Techniques. **Royal Society of Chemistry**, v. 10, p. 1-51, 2009.

SECRETARIA DE PLANEJAMENTO, GOVERNANÇA E GESTÃO. **Bacias e sub-bacias hidrográficas**. Porto Alegre, 7° ed, 2022. Disponível em: < <https://atlassocioeconomico.rs.gov.br/bacias-e-sub-bacias-hidrograficas> >. Acesso em: 03/07/2024.

SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE E INFRAESTRUTURA. **Bacia Hidrográfica da Lagoa Mirim e do Canal São Gonçalo**. Disponível em: < <https://sema.rs.gov.br/I040-bh-mirim> >. Acesso em: 02/07/2024.

SEQUINEL, R.; ARRÚA, M. E. P.; COSTA, W. A survey of ion concentrations of NO_3^- , PO_4^{3-} , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} in the green river waters and their correlation with human activities in the area. **Ciências Exatas e da Terra, Agrárias e Engenharias**, v. 17, No. 1, p. 29-37, 2011.

SERRANO, R.; GRINDLAY, G.; GRAS, L.; MORA, J. Evaluation of calcium-, carbon- and sulfur-based non-spectral interferences in high-power MIP-OES: comparison with ICP-OES. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 2019.

SERRANO, R.; GRINDLAY, G.; GRAS, L.; MORA, J. Microwave-sustained inductively coupled atmospheric-pressure plasma (MICAP) for the elemental analysis of complex matrix samples. **Talanta**, v. 271, No. 1, p. 1-9, 2024.

SEWAWA, K.; MOSEKIE MANG, T.; DINTWE, K.; MAZRUI, N.; NGXANGXA, S.; DIKINYA, O.; SICHILONGO, K.; MBONGWE, B. Comparison of internal standard and standard additions calibration procedures for the determination of select heavy metals in treated municipal effluent by MP-AES. **Results in Chemistry**, v. 5, p. 1-8, 2023.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002, 836p.

SOSPEDRA, J.; NIENCHESKI, L. F. H.; FALCO, S.; ANDRADE, C. F. F.; ATISSANO, K. K.; RADILLA, M. Identifying the main sources of silicate in coastal waters of the Southern Gulf of Valencia (Western Mediterranean Sea). **Oceanologia**, v. 60, No. 1, p. 52-64, 2018.

SOUZA, Mariana Farias. **Qualidade da água do canal São Gonçalo-RS/Brasil – uma avaliação hidroquímica considerando seus usos múltiplos**. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos) – Pós-Graduação em Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.

VASISTHA, P.; GANGULY, R. Water quality assessment of natural lakes and its importance: An overview. **Materials Today: Proceedings**, v. 32, p. 544-552, 2020.

VIEIRA, A. L. Aperfeiçoamento e avaliação de um novo sistema de digestão assistida por aquecimento condutivo em frasco fechado para preparar amostras de carne “*in natura*” para análise elementar. Dissertação de mestrado (Mestrado em Química) - Programa de pós-graduação em química - Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2016.

WELZ, B.; VALE, M. G. R.; PEREIRA, E. R.; CASTILHO, I. N. B.; DESSUY, M. B. Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry: Past, Present and Future Aspects – A Critical Review. **Journal Brazilian Chemistry Society**, v. 25, No. 5, p. 799-821, 2014.

WILLIAMS, C. B.; AMAIS, R.S.; FONTOURA. B. M.; JONES, B. T.; NÓBREGA, J. A.; DONATI, G. L. Recent developments in microwave-induced plasma optical emission spectrometry and applications of a commercial Hammer-cavity instrument. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 116, p. 151-157, 2019.

WU, F. Y.; XIAOYA, L.; SHI, C.; ZANG, X.; SHU, X.; LIU, H.; ZHANG, W. Manganese Pollution and Its Remediation: A Review of Biological Removal and Promising Combination Strategies Rongrong. **Microorganisms**, v. 10, p. 1-21, 2022.

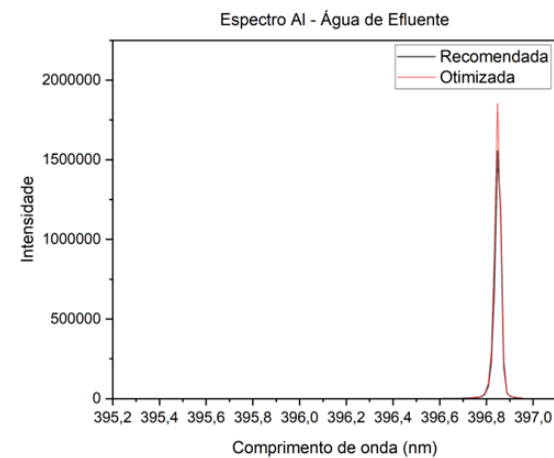
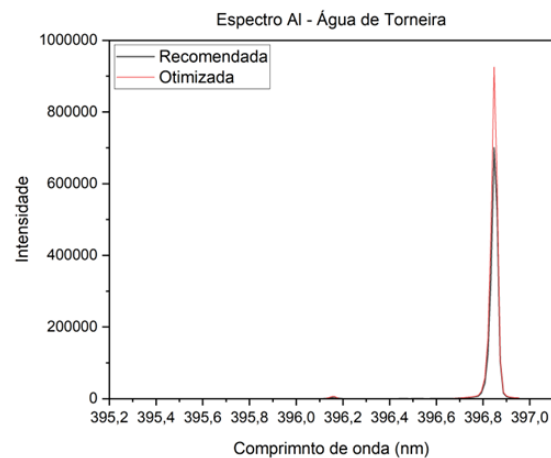
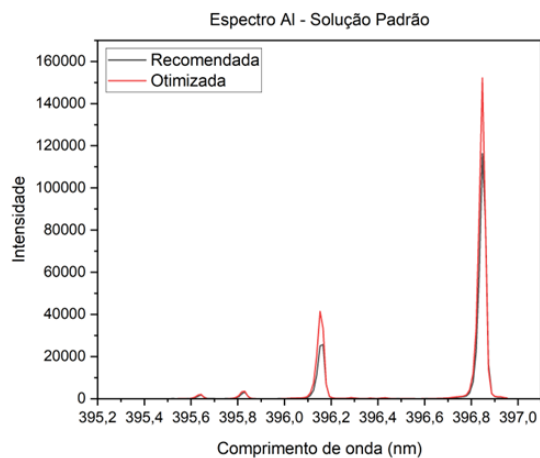
YANG, W.; ZHANG, H.; YU, A.; JIN, Q. Microwave plasma torch analytical atomic spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 66, No. 1, p. 147-170, 2000.

ZHANG, Z.; WAGATSUMA, K. Matrix effects of easily ionizable elements and nitric acid in high power microwave-induced nitrogen plasma atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, p. 1247–1257, 2002.

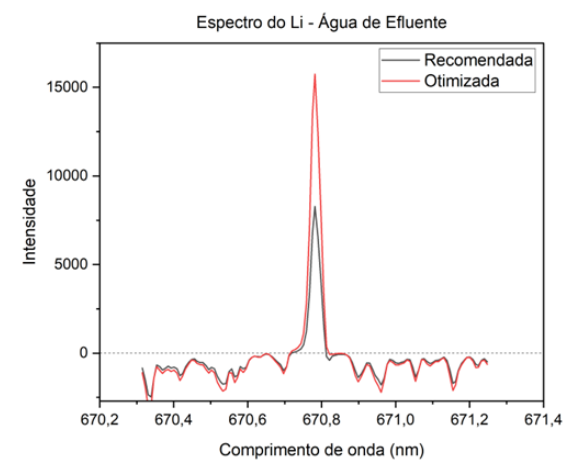
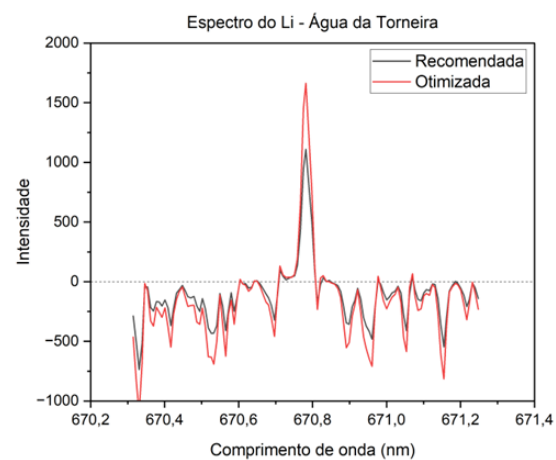
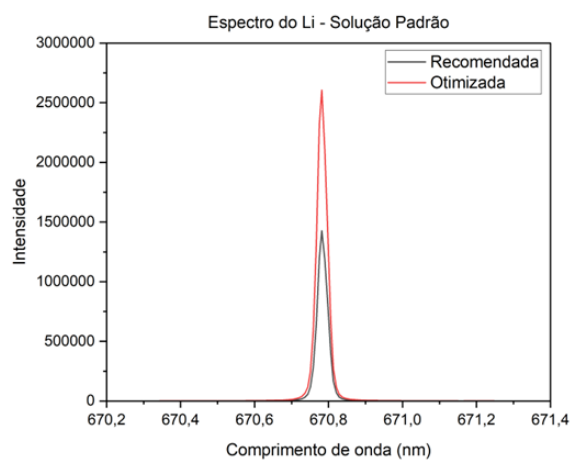
ZHANG, Z.; ZHANG, X.; YI, L. Dissolved calcium issues in estuaries and marine areas: Review of the Chinese Coast. **Journal of Marine Systems**, v. 246, p. 1-13, 2024.

7. Anexos

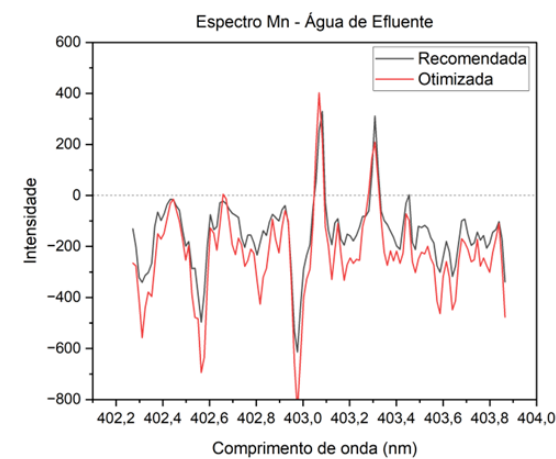
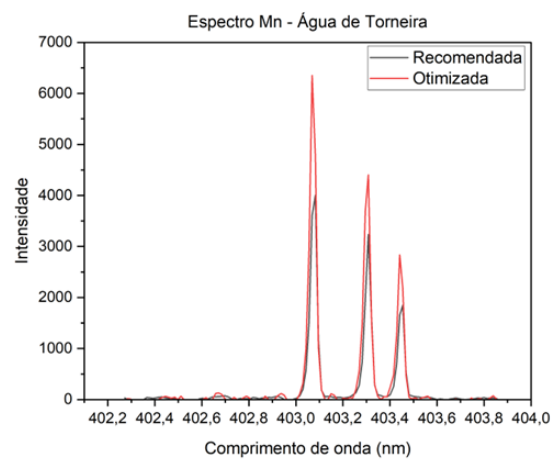
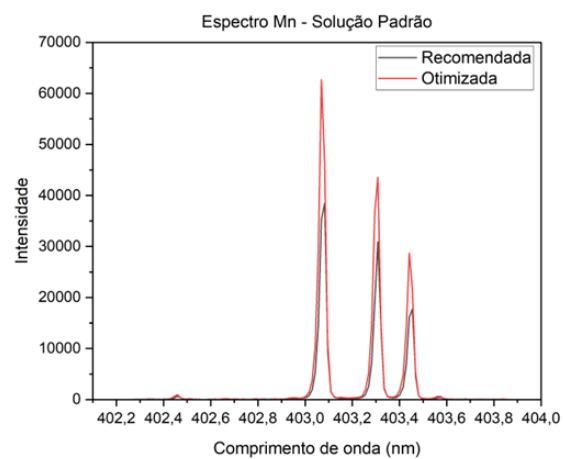
ANEXO A - ESPECTROS DOS PICOS DE Al COM AS CONDIÇÕES RECOMENDADAS PELO FABRICANTE E AS CONDIÇÕES OTIMIZADAS EM CADA UMA DAS SOLUÇÕES ANALISADAS.



ANEXO B - ESPECTROS DOS PICOS DE Li COM AS CONDIÇÕES RECOMENDADAS PELO FABRICANTE E AS CONDIÇÕES OTIMIZADAS EM CADA UMA DAS SOLUÇÕES ANALISADAS.



ANEXO C - ESPECTROS DOS PICOS DE Mn COM AS CONDIÇÕES RECOMENDADAS PELO FABRICANTE E AS CONDIÇÕES OTIMIZADAS EM CADA UMA DAS SOLUÇÕES ANALISADAS.



ANEXO D - INTENSIDADE MÉDIA DOS SINAIS ANALÍTICOS PARA AS CONDIÇÕES OTIMIZADAS AUTOMATICAMENTE PELO SOFTWARE E DAS CONDIÇÕES RECOMENDADAS PELO FABRICANTE PARA AS TRÊS SOLUÇÕES ANALISADAS.

Elemento	Amostra	Condição Recomendada	Otimização com Solução Padrão	Otimização com Água de Torneira	Otimização com Água de Efluente
Al	Solução Padrão	67290,17	67185,14	108,44	340,51
	Água de Torneira	7552,04	7804,17	93,78	606,2
	Água de Efluente	659,44	836,55	-	-
Ba	Solução Padrão	689663,84	734802,77	113640,53	680916,08
	Água de Torneira	20688,84	23108,24	3812,86	24614,23
	Água de Efluente	2445,99	2898,17	-	3157,32
Ca	Solução Padrão	613616,59	607914,54	129823,23	85640,39
	Água de Torneira	4057968,33	4167250,93	998250,52	688006,65
	Água de Efluente	5238224,57	4769219,07	1919742,98	1396829,93
Cu	Solução Padrão	23840,9	255261,85	62751,46	173687,55
	Água de Torneira	39366,55	43342,9	10697,33	34177,9
	Água de Efluente	-	-	-	385,92
Fe	Solução Padrão	17382,29	16887,35	659,39	109,49
	Água de Torneira	172,99	587,71	9,73	-
	Água de Efluente	-	-	-	-

(-) não foi observado sinal analítico.

Continuação do ANEXO D.

Elemento	Amostra	Condição Recomendada	Otimização com Solução Padrão	Otimização com Água de Torneira	Otimização com Água de Efluente
K	Solução Padrão	58216,09	116928,06	102339,8	120011,43
	Água de Torneira	125436,73	252237,53	230534,98	278833,65
	Água de Efluente	758804,61	1242617,77	1229613,32	1253878,74
Li	Solução Padrão	2359880,86	2606719,48	228907,53	2621838,17
	Água de Torneira	3849,9	5904,06	-	8917,31
	Água de Efluente	12682,91	15638,65	-	17336,93
Mg	Solução Padrão	431475,12	519949,63	412036,77	469632,22
	Água de Torneira	1170054,44	1508338,67	1232026,6	1410506,38
	Água de Efluente	3883540,32	1641392,86	1343797,73	4202184,49
Mn	Solução Padrão	88276,5	93961,65	1431,98	3863,14
	Água de Torneira	320,27	431,16	-	124,13
	Água de Efluente	707,03	833,14	-	-
Na	Solução Padrão	583160,14	626705,7	71202,05	547876,52
	Água de Torneira	1501666,17	1028331,9	3690878,99	807403,75
	Água de Efluente	3299080,01	3383899,42	1801089,83	3193762,83

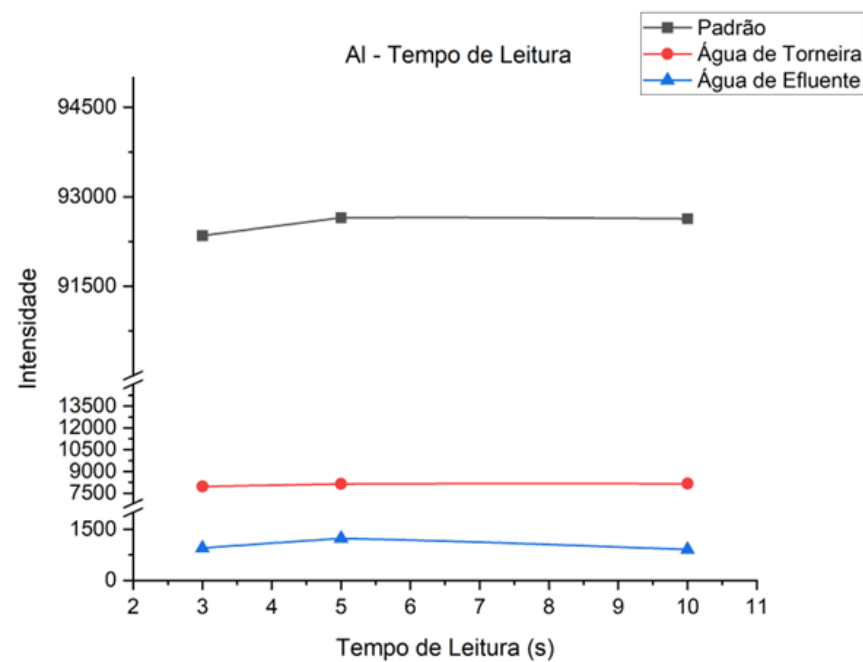
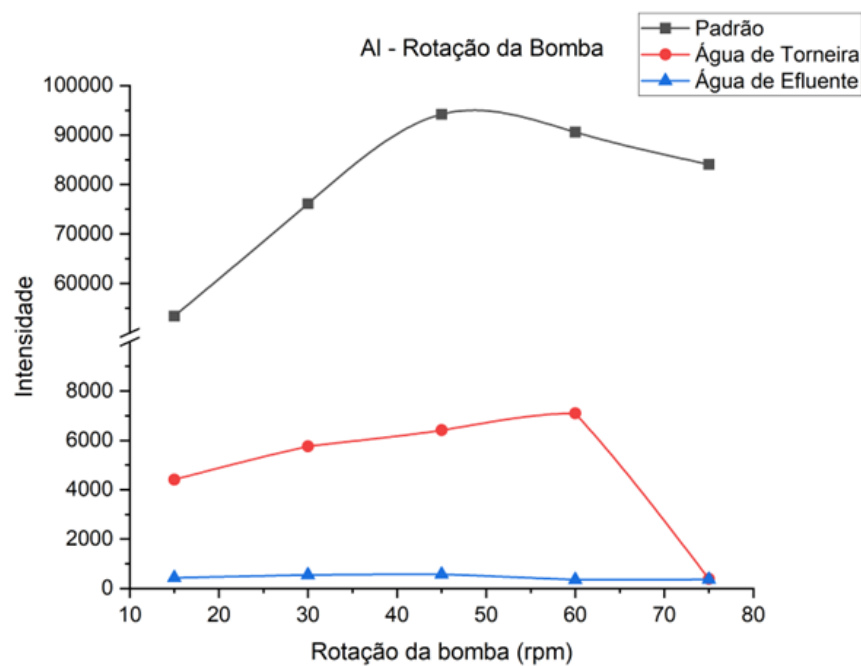
(-) não foi observado sinal analítico.

Continuação do ANEXO D.

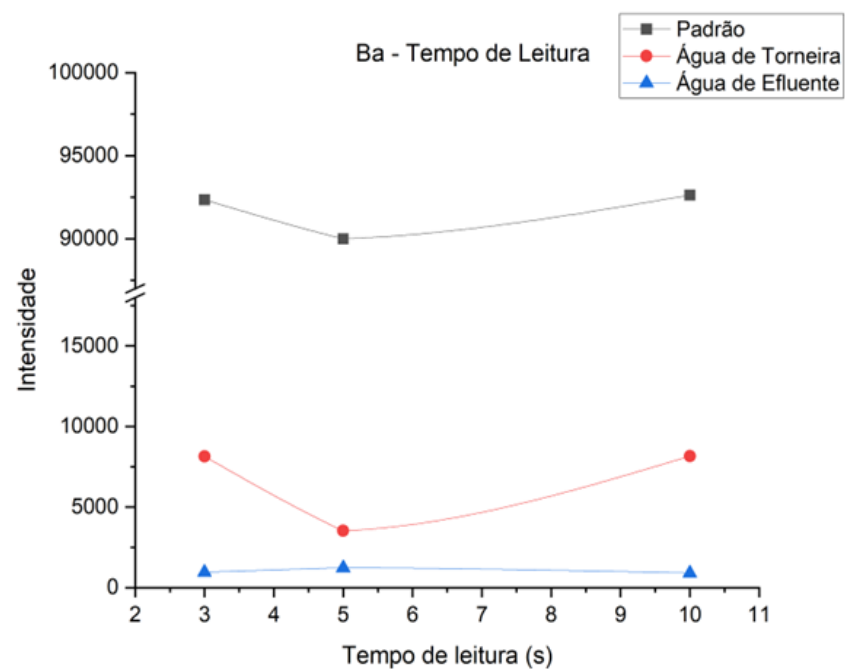
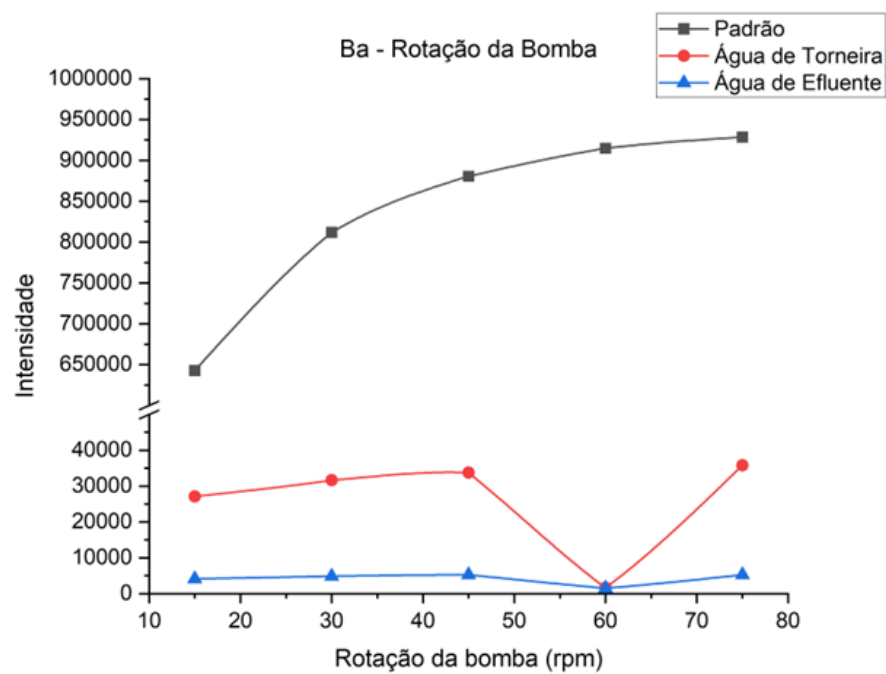
Elemento	Amostra	Condição Recomendada	Otimização com Solução Padrão	Otimização com Água de Torneira	Otimização com Água de Efluente
Si	Solução Padrão	19948	14157,64	8977,36	22889,96
	Água de Torneira	212883,03	128884,64	99543,18	245262,29
	Água de Efluente	4300,3	3974,72	1559,58	7262,94
Zn	Solução Padrão	21335,48	28488,42	21265,73	25924,98
	Água de Torneira	38426,4	42681,94	38464,08	43893,23
	Água de Efluente	-	2318,37	-	1706,49

(-) não foi observado sinal analítico.

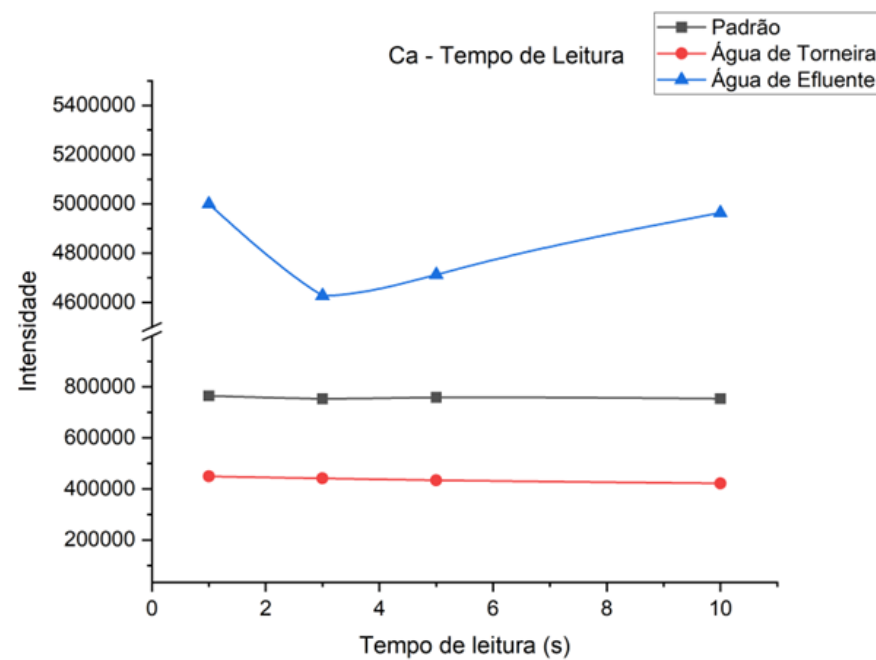
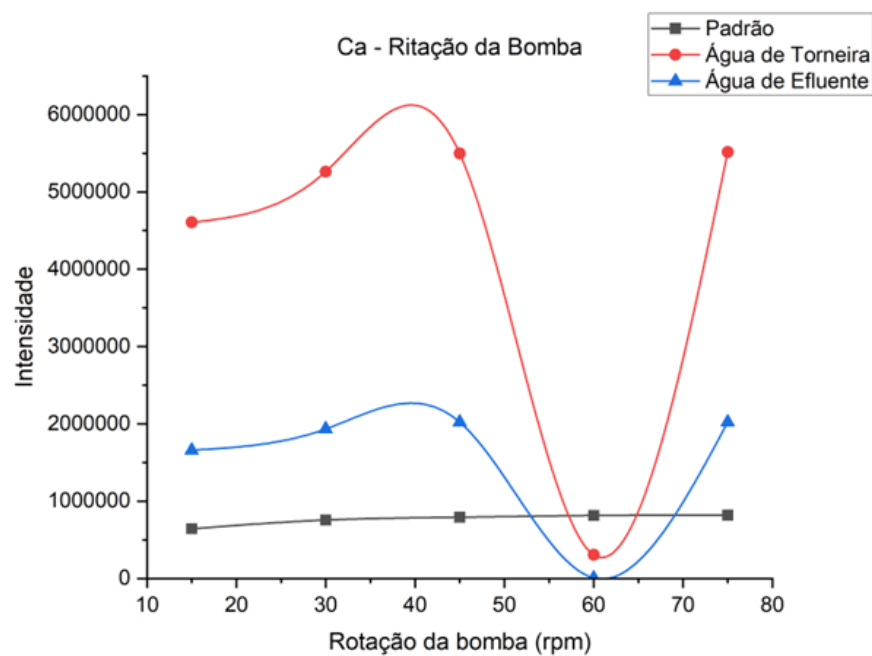
ANEXO E - EFEITO DA INTENSIDADE DO SINAL ANALÍTICO DO ALUMÍNIO PARA A OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ROTAÇÃO DA BOMBA PERISTÁLTICA E TEMPO DE LEITURA DO SINAL POR MIP OES.



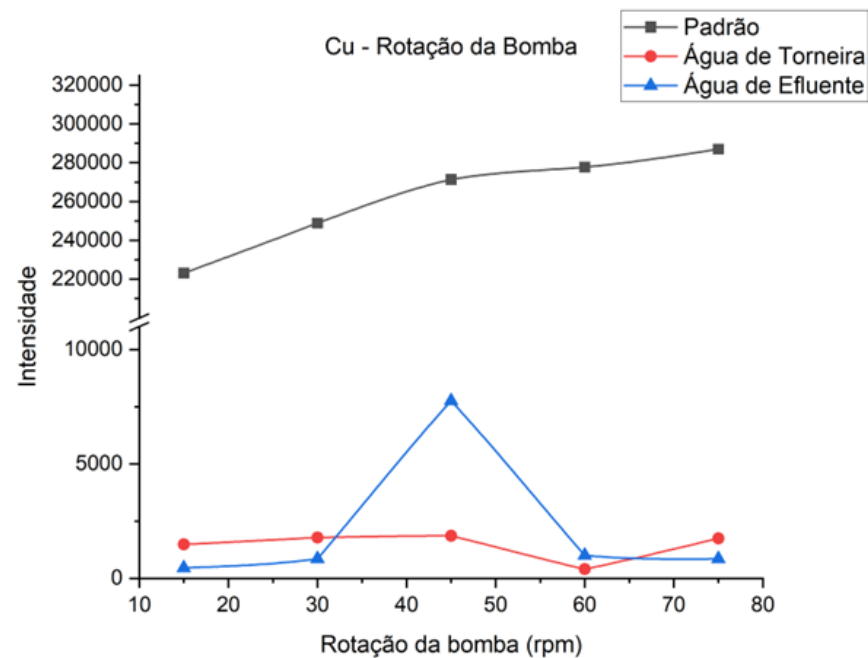
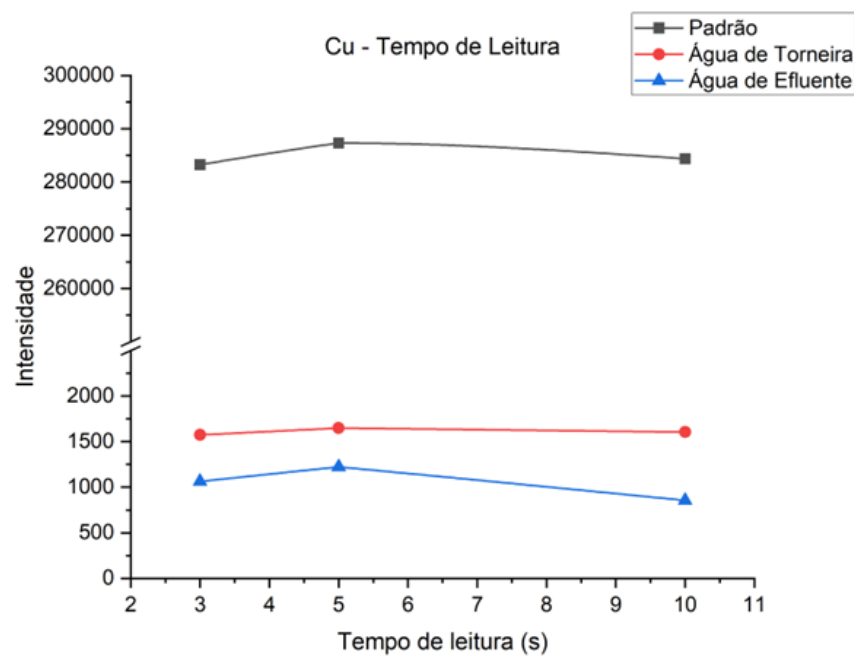
ANEXO F - EFEITO DA INTENSIDADE DO SINAL ANALÍTICO DO BÁRIO PARA A OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ROTAÇÃO DA BOMBA PERISTÁLTICA E TEMPO DE LEITURA DO SINAL POR MIP OES.



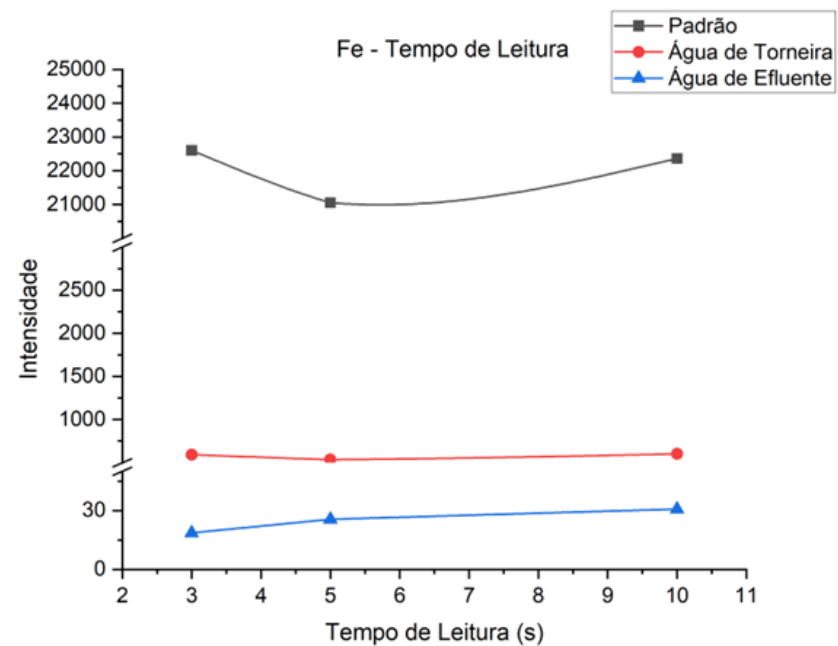
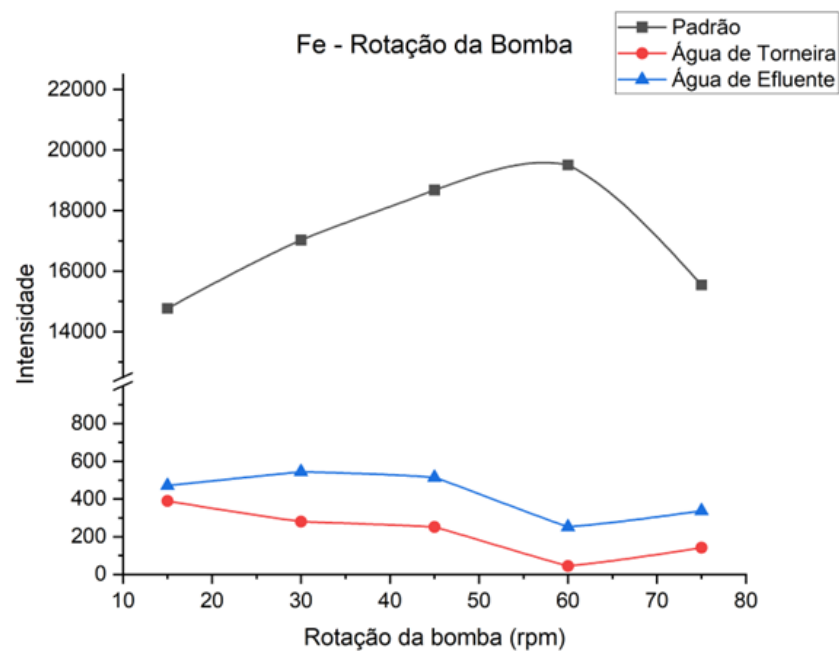
ANEXO G - EFEITO DA INTENSIDADE DO SINAL ANALÍTICO DO CÁLCIO PARA A OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ROTAÇÃO DA BOMBA PERISTÁLTICA E TEMPO DE LEITURA DO SINAL POR MIP OES.



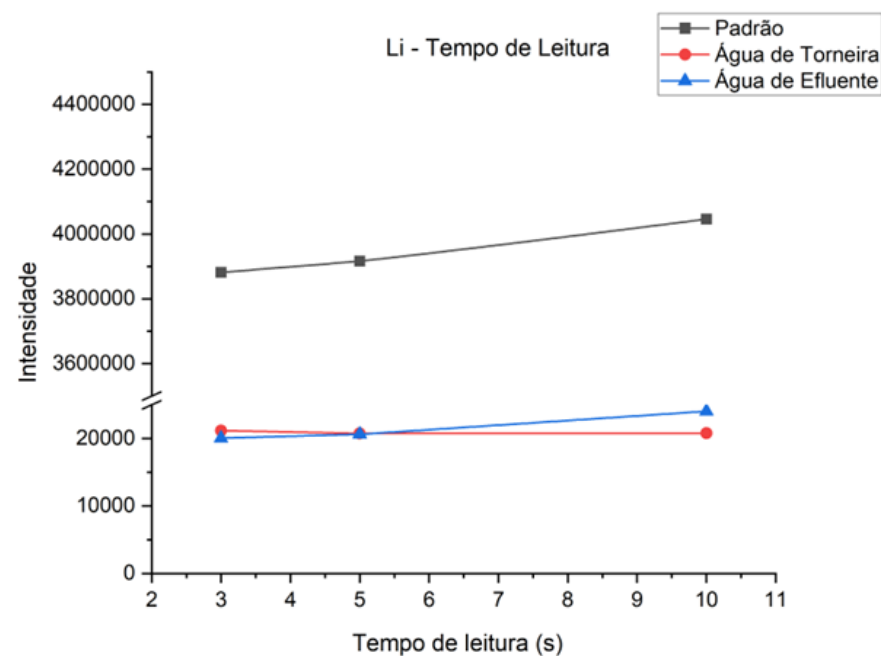
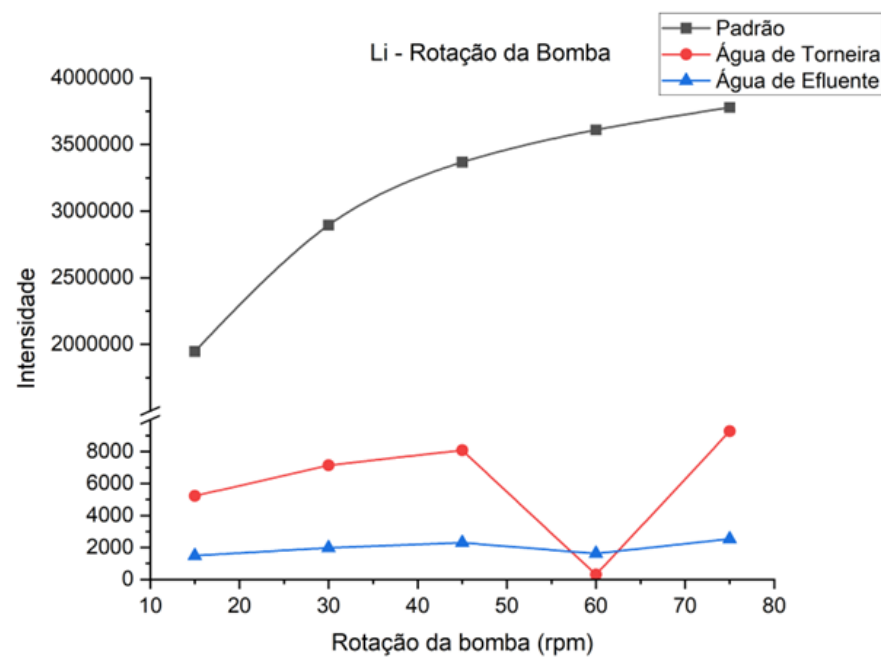
ANEXO H - EFEITO DA INTENSIDADE DO SINAL ANALÍTICO DO COBRE PARA A OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ROTAÇÃO DA BOMBA PERISTÁLTICA E TEMPO DE LEITURA DO SINAL POR MIP OES.



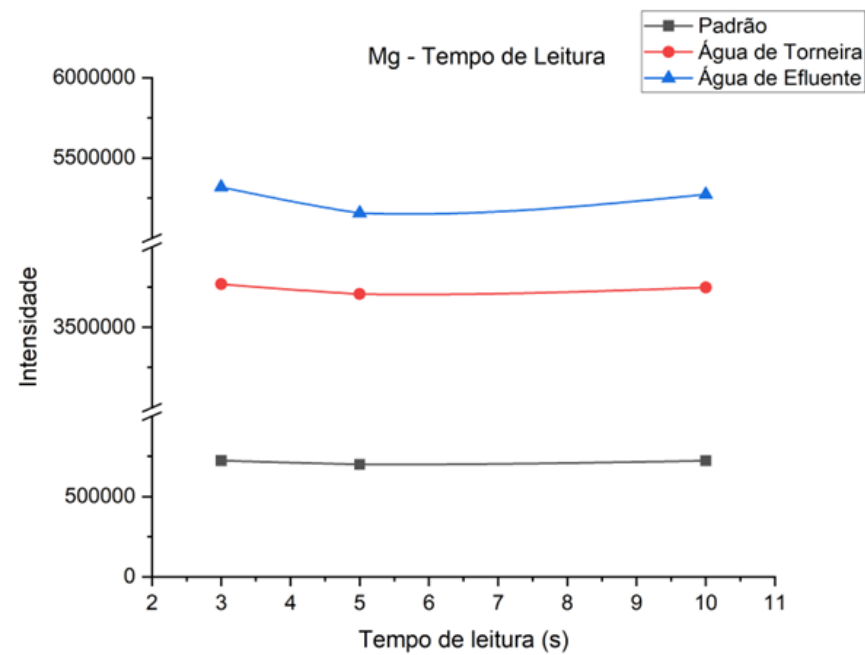
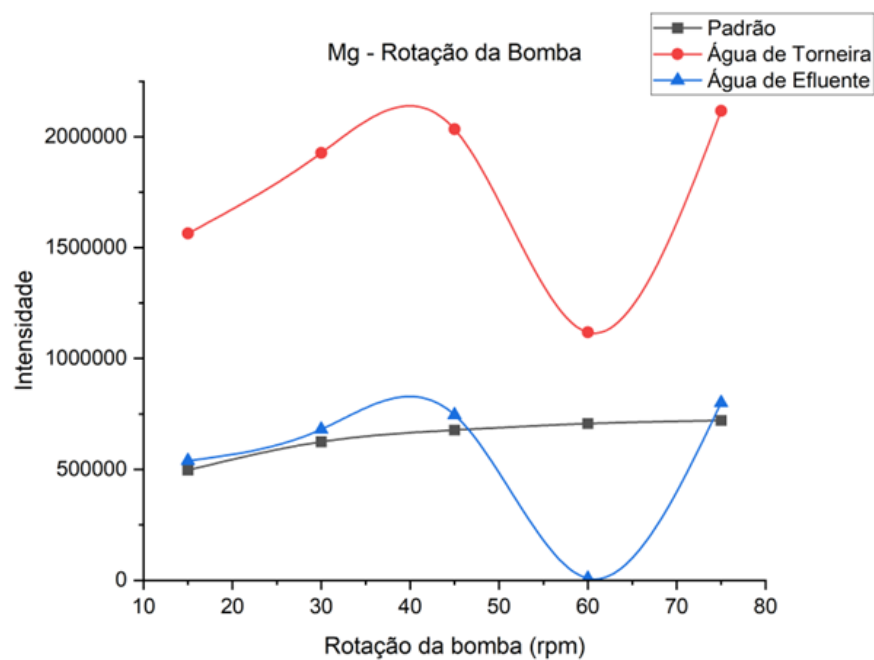
ANEXO I - EFEITO DA INTENSIDADE DO SINAL ANALÍTICO DO FERRO PARA A OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ROTAÇÃO DA BOMBA PERISTÁLTICA E TEMPO DE LEITURA DO SINAL POR MIP OES.



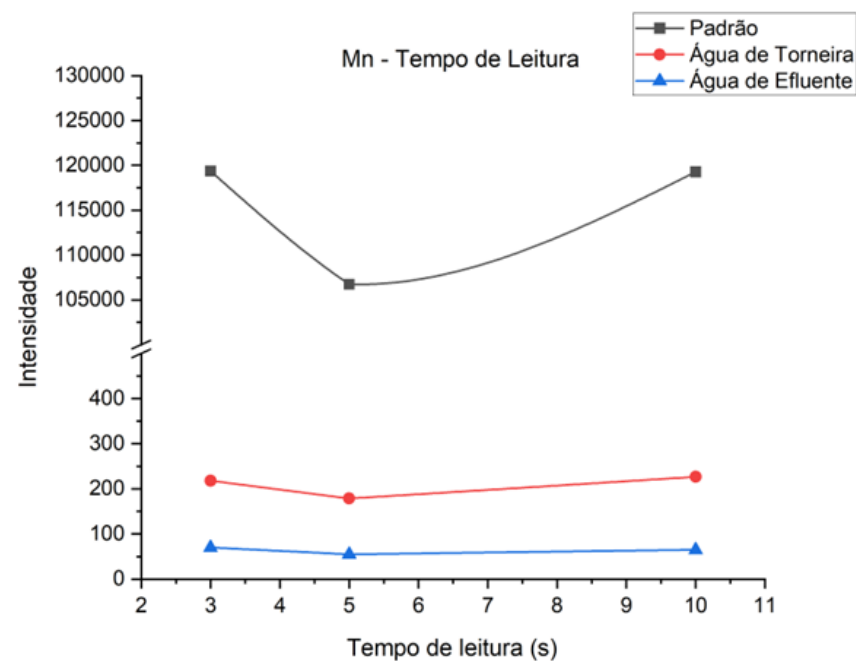
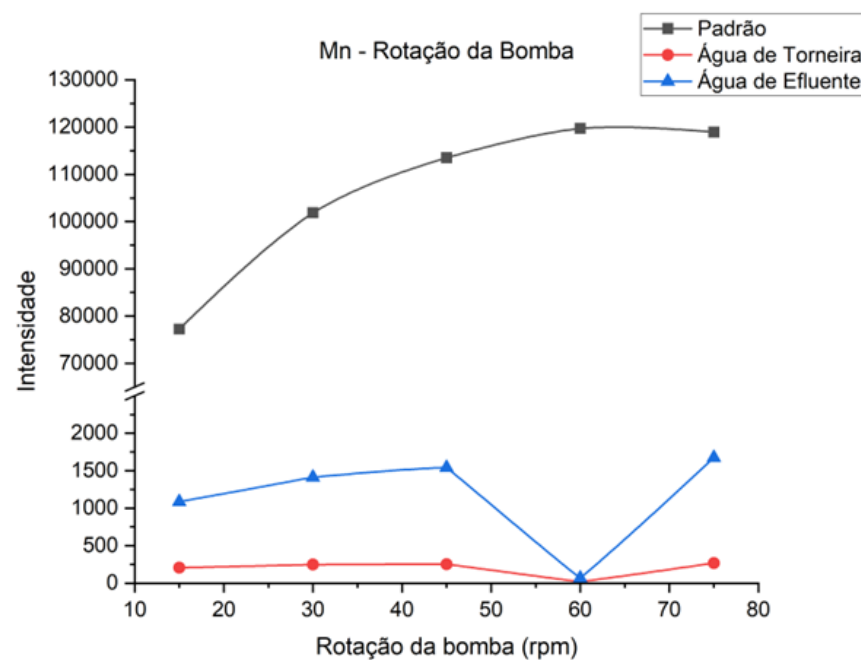
ANEXO J - EFEITO DA INTENSIDADE DO SINAL ANALÍTICO DO LÍTIO PARA A OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ROTAÇÃO DA BOMBA PERISTÁLTICA E TEMPO DE LEITURA DO SINAL POR MIP OES.



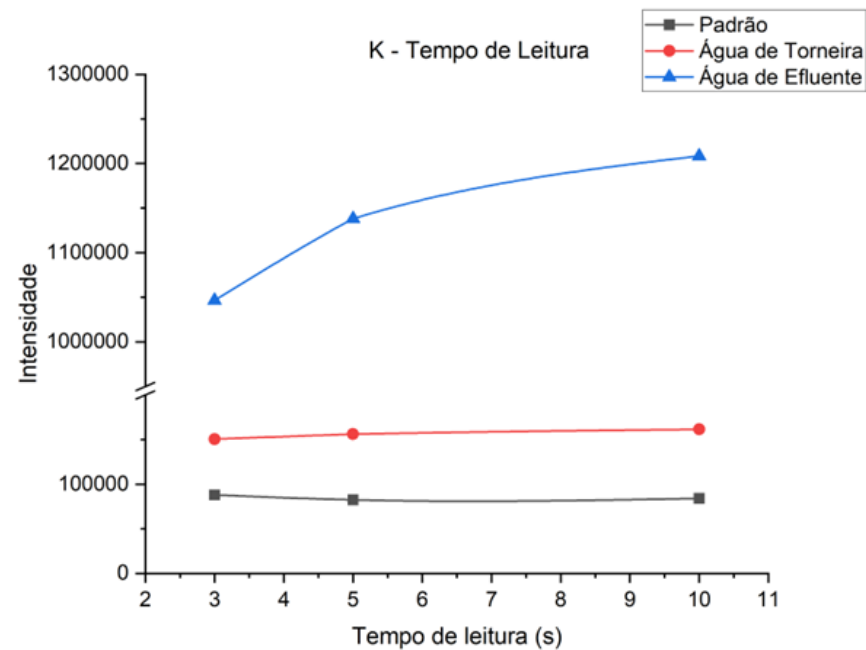
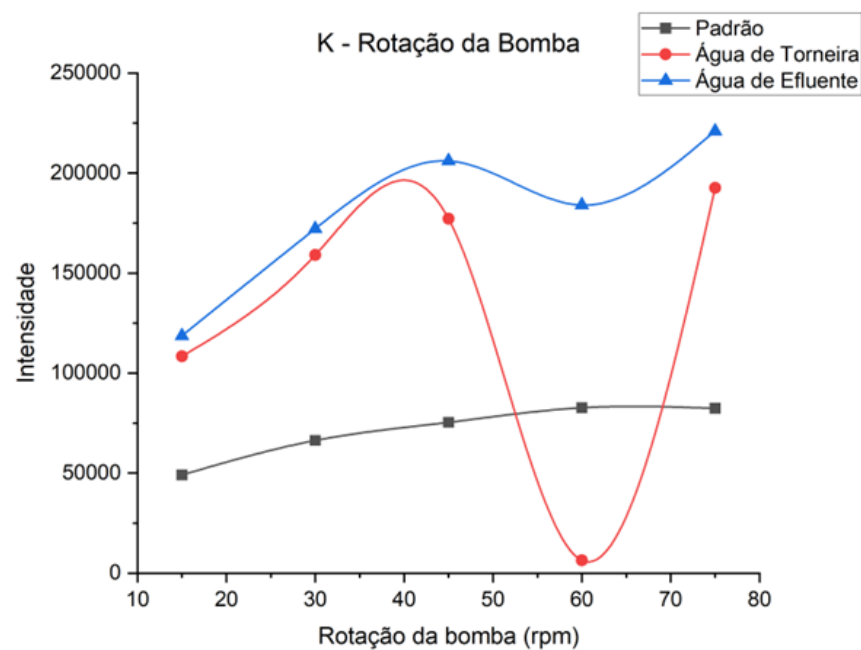
ANEXO K - EFEITO DA INTENSIDADE DO SINAL ANALÍTICO DO MAGNÉSIO PARA A OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ROTAÇÃO DA BOMBA PERISTÁLTICA E TEMPO DE LEITURA DO SINAL POR MIP OES.



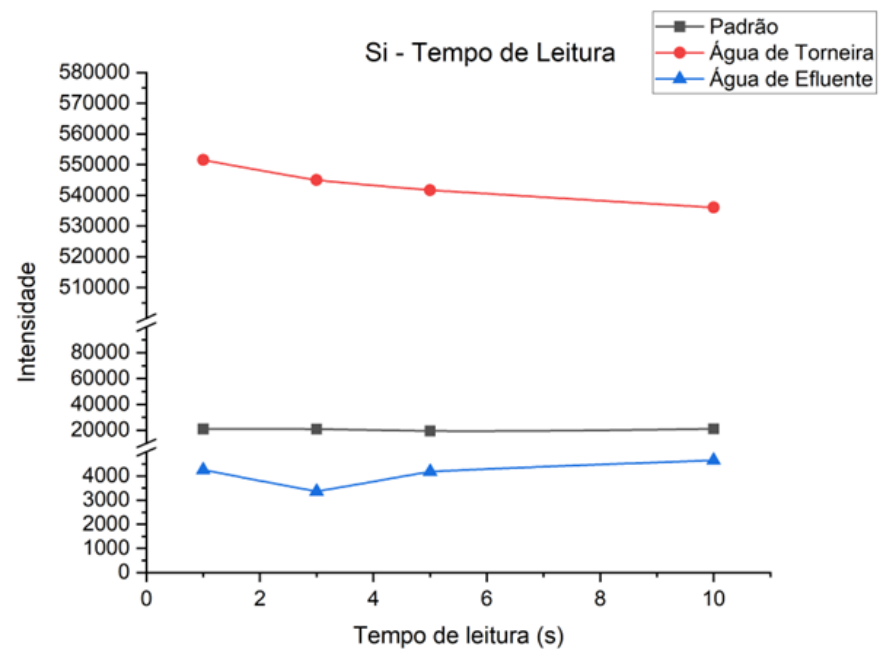
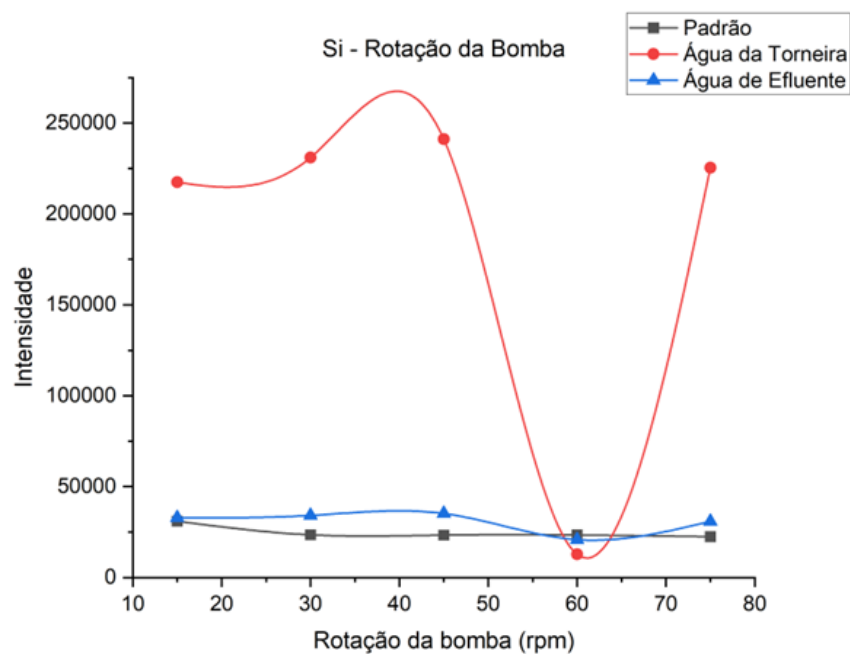
ANEXO L - EFEITO DA INTENSIDADE DO SINAL ANALÍTICO DO MANGANÊS PARA A OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ROTAÇÃO DA BOMBA PERISTÁLTICA E TEMPO DE LEITURA DO SINAL POR MIP OES.



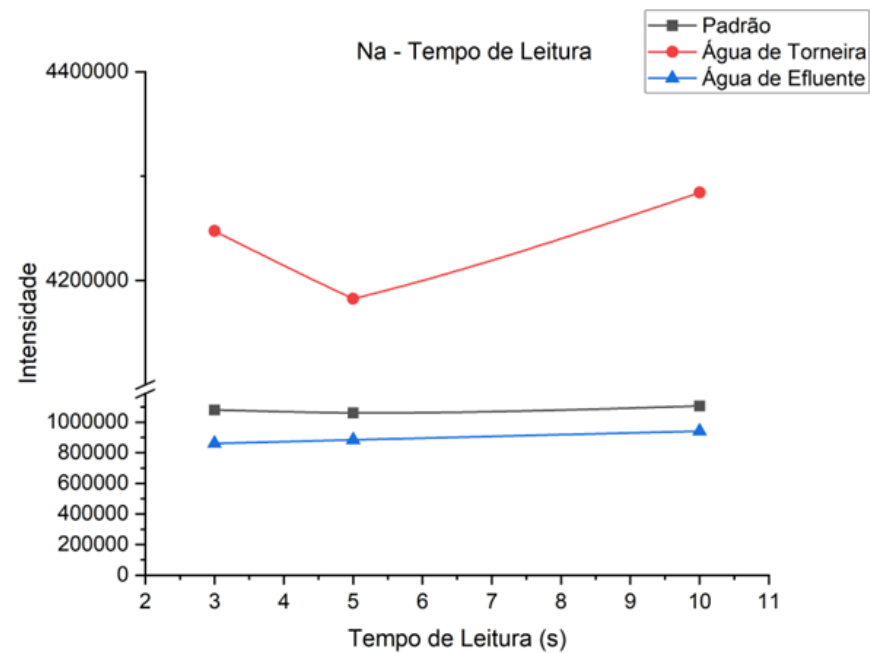
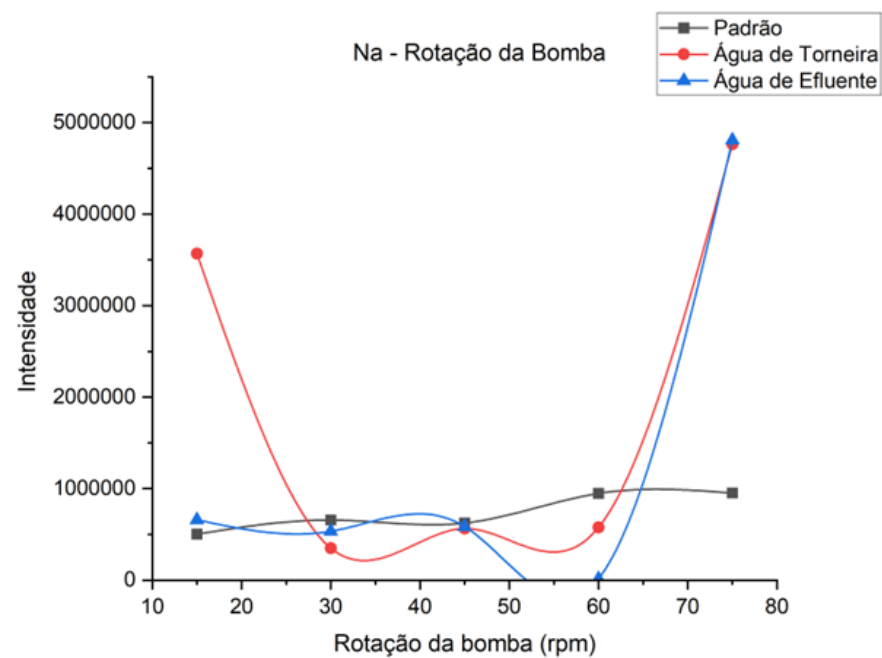
ANEXO M - EFEITO DA INTENSIDADE DO SINAL ANALÍTICO DO POTÁSSIO PARA A OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ROTAÇÃO DA BOMBA PERISTÁLTICA E TEMPO DE LEITURA DO SINAL POR MIP OES.



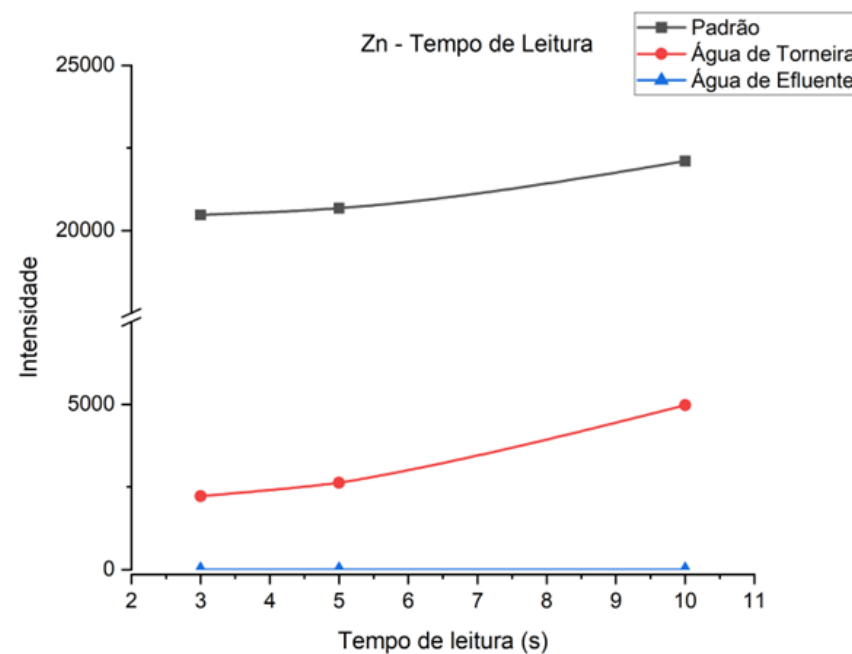
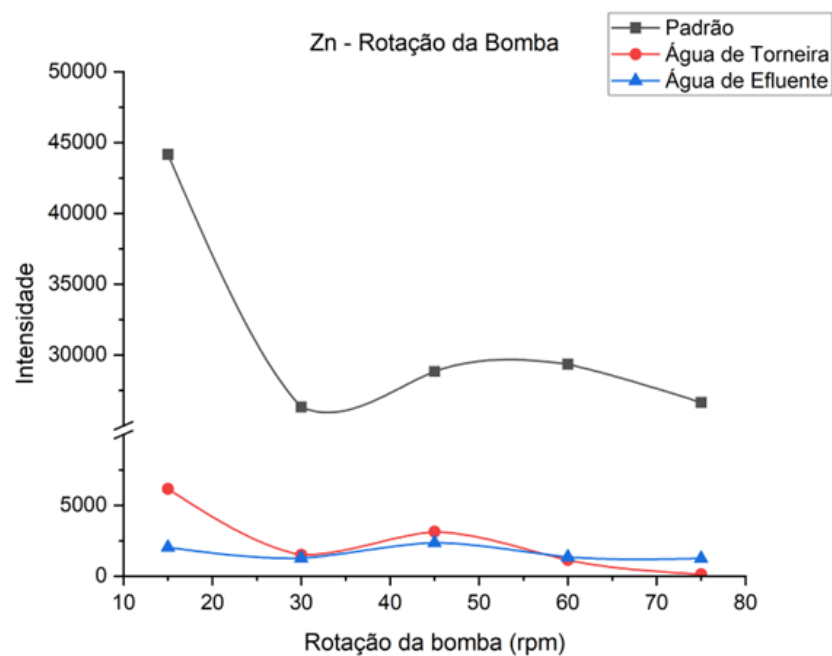
ANEXO N - EFEITO DA INTENSIDADE DO SINAL ANALÍTICO DO SILÍCIO PARA A OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ROTAÇÃO DA BOMBA PERISTÁLTICA E TEMPO DE LEITURA DO SINAL POR MIP OES.



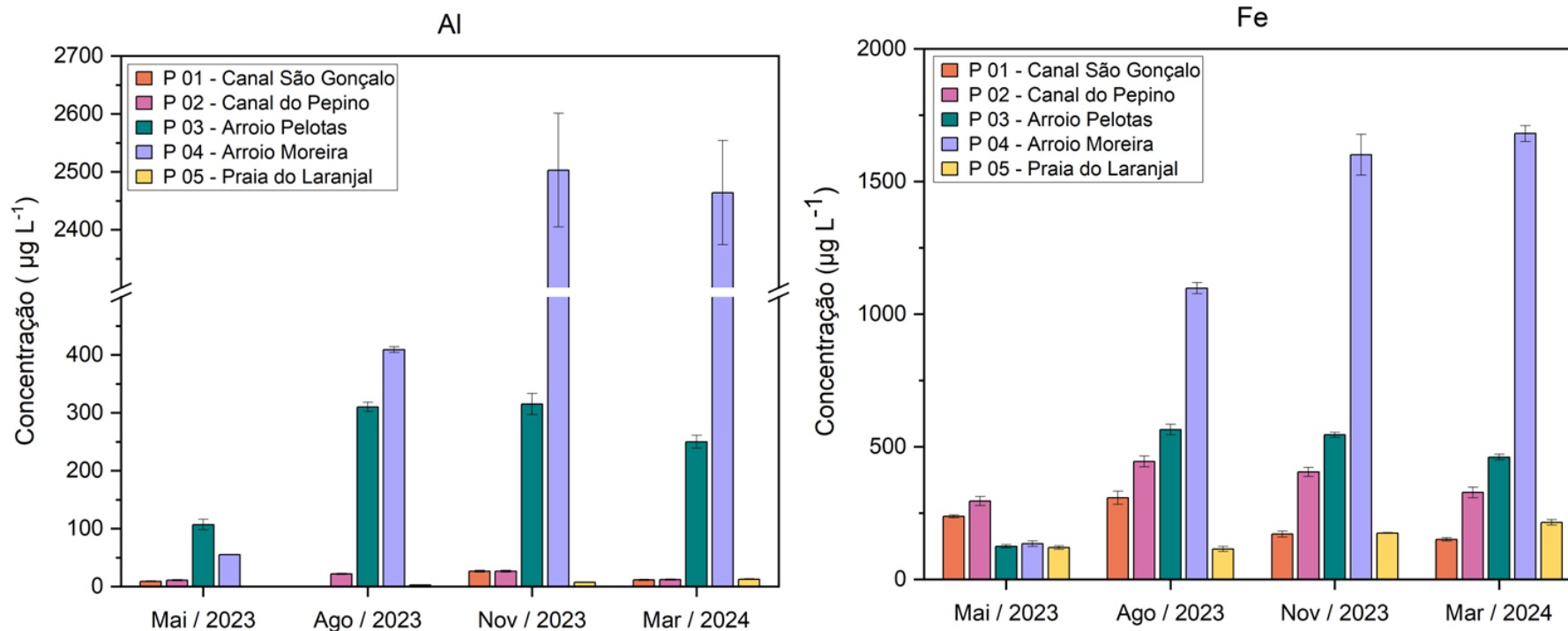
ANEXO O - EFEITO DA INTENSIDADE DO SINAL ANALÍTICO DO SÓDIO PARA A OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ROTAÇÃO DA BOMBA PERISTÁLTICA E TEMPO DE LEITURA DO SINAL POR MIP OES.



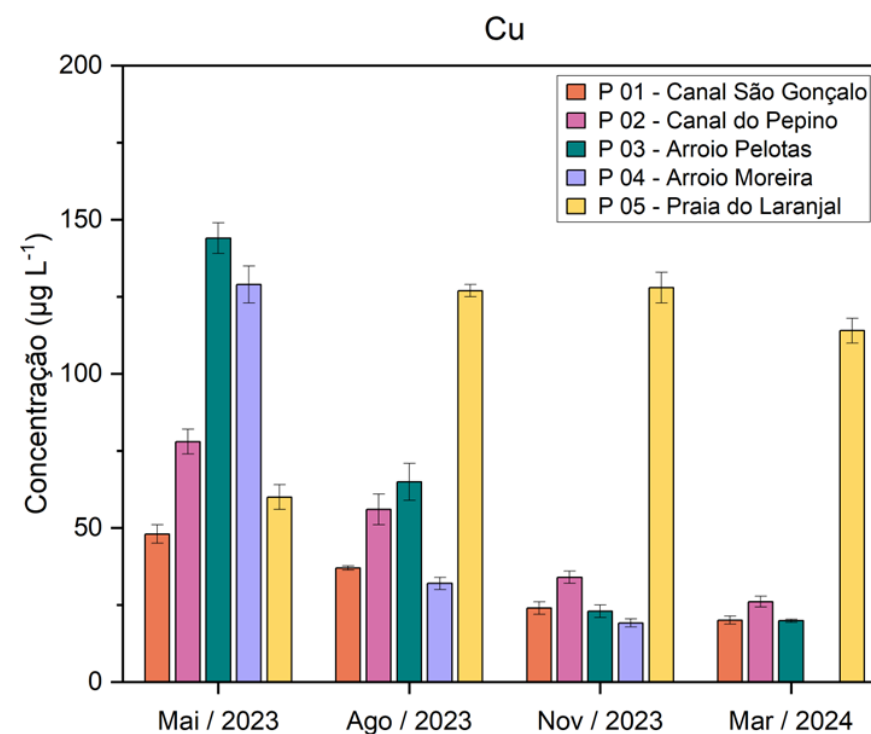
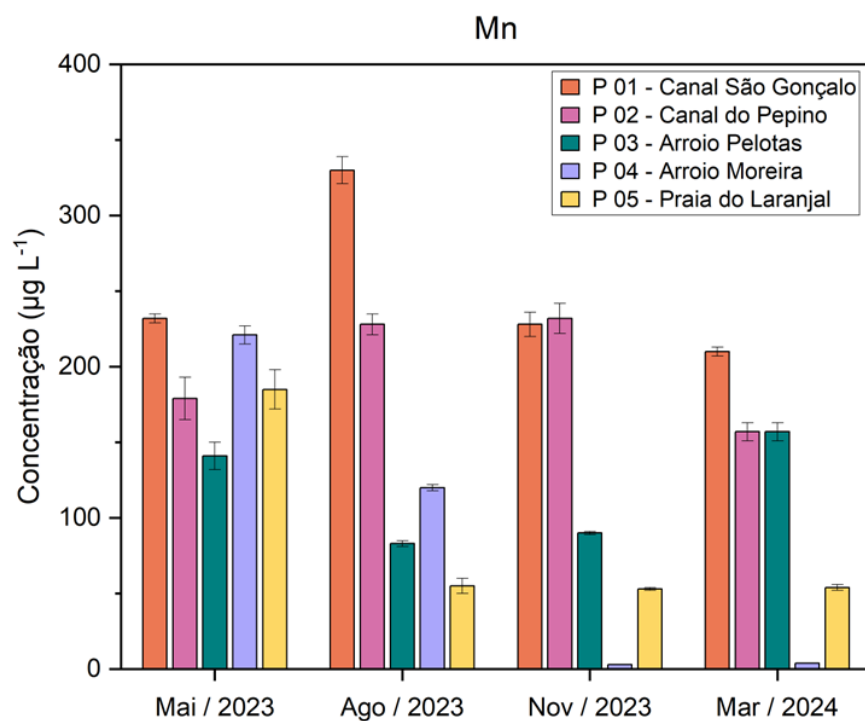
ANEXO P - EFEITO DA INTENSIDADE DO SINAL ANALÍTICO DO ZINCO PARA A OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ROTAÇÃO DA BOMBA PERISTÁLTICA E TEMPO DE LEITURA DO SINAL POR MIP OES.



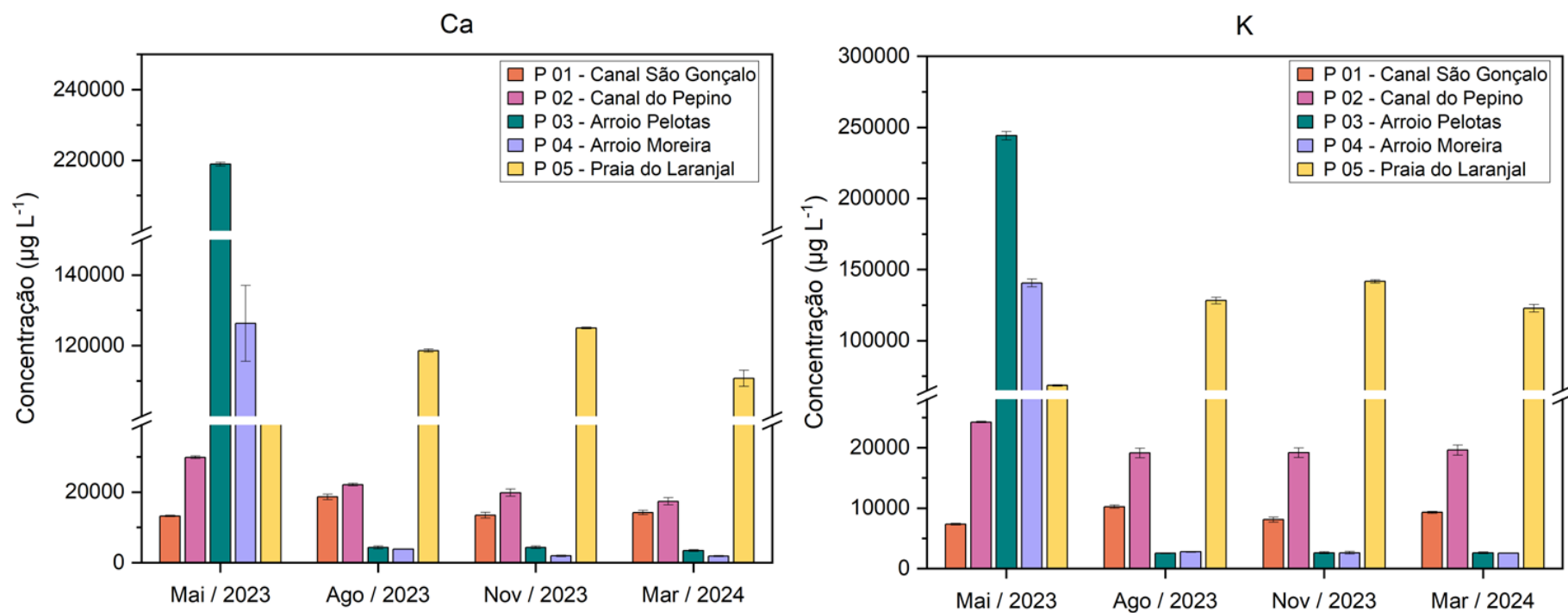
ANEXO Q - GRÁFICOS DAS CONCENTRAÇÕES DE ALUMÍNIO E FERRO AO DECORRER DO PERÍODO DE COLETA NAS AMOSTRAS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS DO MUNICÍPIO DE PELOTAS/RS.



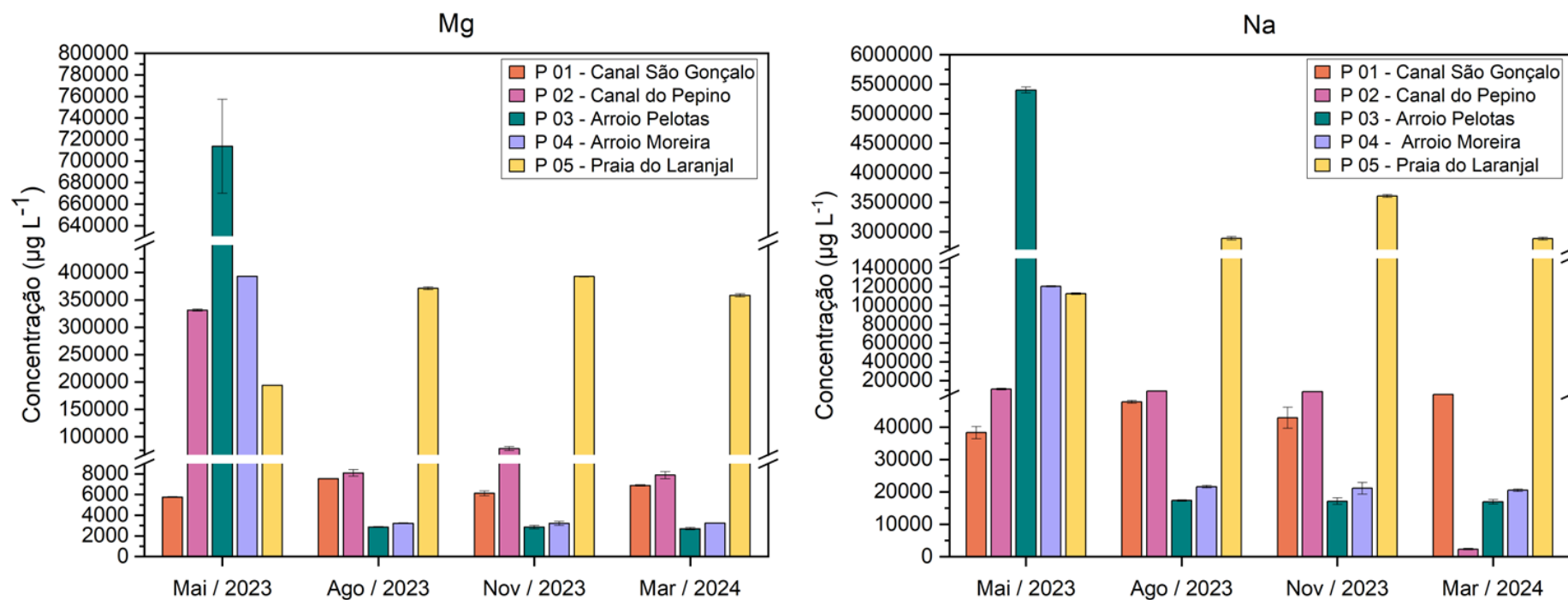
ANEXO R - GRÁFICOS DAS CONCENTRAÇÕES DE MANGANÊS E COBRE AO DECORRER DO PERÍODO DE COLETA NAS AMOSTRAS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS DO MUNICÍPIO DE PELOTAS/RS.



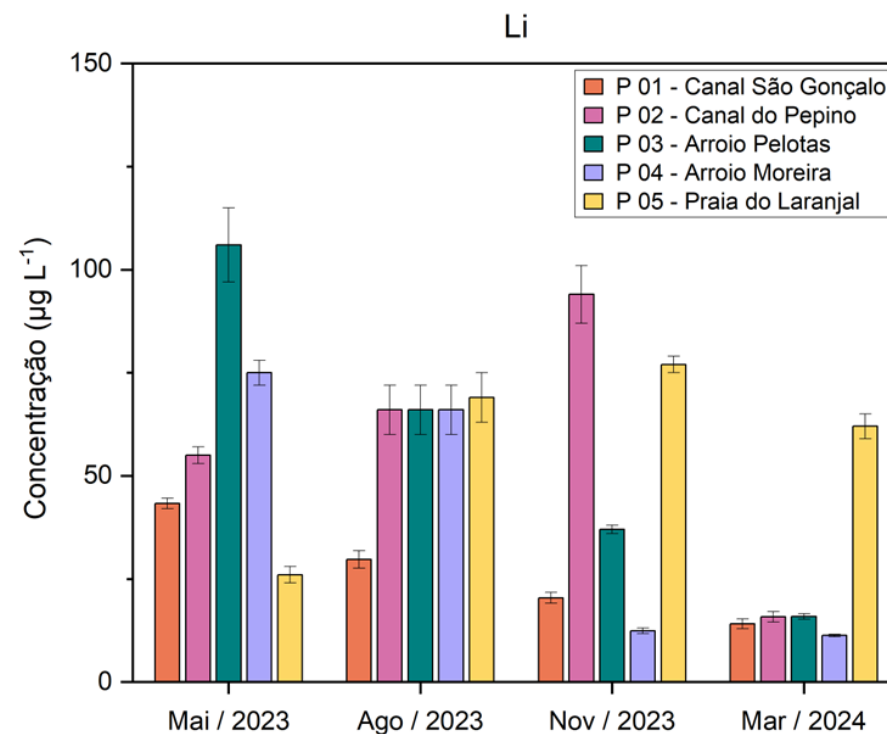
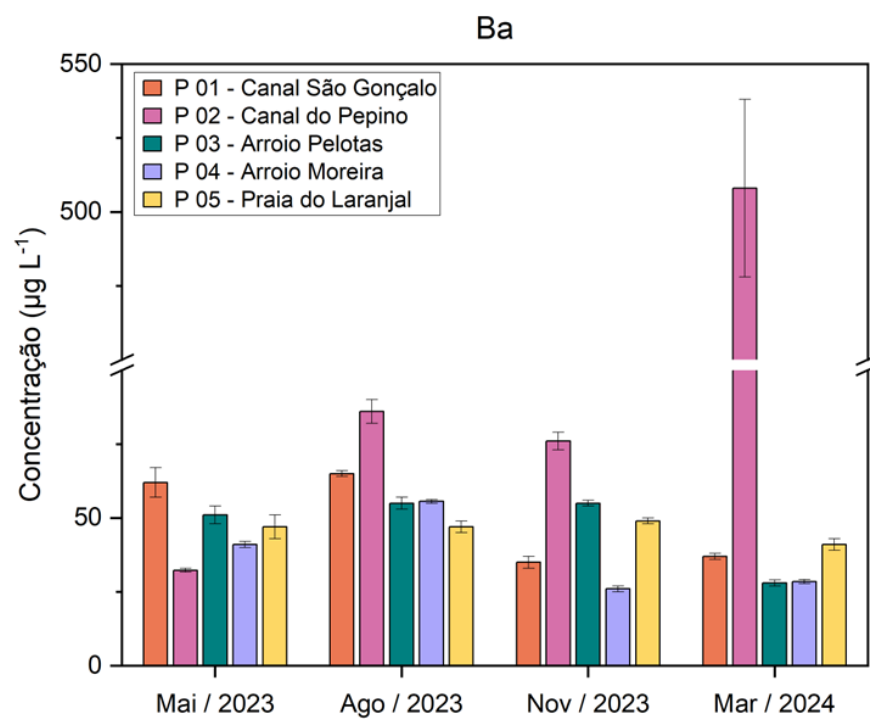
ANEXO S - GRÁFICOS DAS CONCENTRAÇÕES DE CÁLCIO E POTÁSSIO AO DECORRER DO PERÍODO DE COLETA NAS AMOSTRAS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS DO MUNICÍPIO DE PELOTAS/RS.



ANEXO T - GRÁFICOS DAS CONCENTRAÇÕES DE MAGNÉSIO E SÓDIO AO DECORRER DO PERÍODO DE COLETA NAS AMOSTRAS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS DO MUNICÍPIO DE PELOTAS/RS.



ANEXO U - GRÁFICOS DAS CONCENTRAÇÕES DE BÁRIO E LÍCIO AO DECORRER DO PERÍODO DE COLETA NAS AMOSTRAS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS DO MUNICÍPIO DE PELOTAS/RS.



ANEXO V - GRÁFICOS DAS CONCENTRAÇÕES DE SILÍCIO AO DECORRER DO PERÍODO DE COLETA NAS AMOSTRAS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS DO MUNICÍPIO DE PELOTAS/RS.

