



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA REGIONAL DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
DESENVOLVIMENTO E MEIO AMBIENTE**



NATÁLIA COSTA DE ALBUQUERQUE

**AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS E DA
PRESENÇA DE METAIS TRAÇOS EM ÁGUAS DO RIO
GRAMAME, PB**

**JOÃO PESSOA
2020**

NATÁLIA COSTA DE ALBUQUERQUE

**AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS E DA
PRESENÇA DE METAIS TRAÇOS EM ÁGUAS DO RIO
GRAMAME-PB**

Dissertação apresentada ao Programa de Desenvolvimento e Meio Ambiente – PRODEMA – da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Williane Farias
Ribeiro

Coorientador: Profa. Dra. Maria Cristina
Crispim

João Pessoa
2020

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

A345a Albuquerque, Natália Costa de.

Avaliação dos Parâmetros Físicos e Químicos e da
Presença de Metais Traços em Águas do Rio Gramame-PB /
Natália Costa de Albuquerque. - João Pessoa, 2020.
74 f.

Orientação: Williame Ribeiro.

Coorientação: Maria Cristina Crispim da Silva.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Poluição. 2. Voltametria. 3. Eletrodo pasta de
carbono. I. Ribeiro, Williame. II. Crispim da Silva,
Maria Cristina. III. Título.

UFPB/BC



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**

DOCUMENTO COMPROBATÓRIO (ANEXO) Nº 6 / 2020 - PRODEMA - MEST (11.01.14.50)

Nº do Protocolo: 23074.050129/2020-28

João Pessoa-PB, 10 de Julho de 2020

FOLHA DE APROVAÇÃO

NATÁLIA COSTA DE ALBUQUERQUE

**AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS E DA PRESENÇA DE METAIS TRAÇOS EM ÁGUAS DO RIO
GRAMAME-PB**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente - PRODEMA, da Universidade Federal da Paraíba como requisito para a obtenção do título de Mestre em Desenvolvimento e Meio Ambiente em 30 de abril de 2020, perante a seguinte Banca Examinadora:

Prof. Dr. Willame Farias Ribeiro - PRODEMA /UFPB

Orientador

Profa. Dra. Nataly Albuquerque dos Santos - PRODEMA/UFPB

Membro Interno

Profa. Dra. Amanda Cecília da Silva - IFPB

Membro externo

Esse documento segue assinado eletronicamente pelos membros que possuem vínculo com a UFPB.

(Assinado digitalmente em 10/07/2020 12:19)
NATALY ALBUQUERQUE DOS SANTOS
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
Matrícula: 1964406

(Assinado digitalmente em 10/07/2020 10:43)
WILLIAME FARIAS RIBEIRO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
Matrícula: 2054462

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufpb.br/documentos/> informando seu número: **6**, ano: **2020**, documento(espécie): **DOCUMENTO COMPROBATÓRIO (ANEXO)**, data de emissão: **10/07/2020** e o código de verificação: **5deca5da54**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e a Nossa Senhora, dedico-os todas as vitórias alcançadas, inclusive essa.

Aos meus pais, Maria Nivalci e Humberto Jorge, por serem meus maiores incentivadores, por acreditarem tanto em mim e por me amparar durante todos os momentos. Ao meu irmão, Victor, que não deixa de se fazer presente e sempre me incentivou a buscar o melhor na minha vida profissional.

Aos meus familiares, avós, tios, primos e agregados, que se não fosse por eles eu não estaria aqui. Aos meus amigos de longa data por se fazerem presente mesmo eu tão ausente.

Aos Profs. Willame Farias e Maria Cristina Crispim por todo auxílio durante a orientação e pelo aprendizado durante os dois anos de mestrado. As professoras Amanda e Nataly pela gentileza em aceitar o convite para participar da banca examinadora, bem como por terem contribuído com a pesquisa fornecendo informações.

Aos profissionais do Laboratório de Ecologia Aquática e do Laboratório de Automação, e Instrumentação em Química Analítica e Quimiometria, em especial a Larissa, Lucas, Anabel e Randolpho, pela colaboração e atenção.

Aos amigos que conquistei durante o mestrado (melhor turma do mestrado do Prodema, vale salientar) que foram essenciais para a construção dessa pesquisa e como profissional e que tenho grande estima.

Aos professores e técnicos administrativos do Prodema por todo conhecimento transmitido.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Brasil, código de financiamento 001 –, pela disponibilidade de bolsa, que contribui de maneira significativa para o desenvolvimento dessa pesquisa.

RESUMO

A água é um constituinte necessário para a vida de todos os organismos. Entretanto, atividades humanas causam grandes impactos nos ecossistemas aquáticos, deteriorando a qualidade da água através do lançamento de efluentes domésticos, industriais e agrícolas. Dentre os poluentes ambientais, as concentrações de metais pesados estão aumentando rapidamente para um nível alarmante, sendo motivo de preocupação, pois, afeta o meio ambiente bem como a saúde humana. O uso de técnicas voltamétricas tem sido bastante aplicado em várias áreas do conhecimento subsidiando a obtenção de dados sobre características de espécies orgânicas e inorgânicas de interesse. Este estudo tem como objetivo avaliar os parâmetros físicos e químicos, bem como a presença de Cd, Pb, Zn e Cu por método voltamétrico em três pontos do Rio Gramame e compará-los com os valores estabelecidos pela Resolução 357/2005 do CONAMA durante os meses de agosto e novembro de 2019. Os parâmetros físicos e químicos analisados foram oxigênio dissolvido, temperatura, pH, sólidos totais dissolvidos, nitrito, nitrato e amônia. Para os metais pesados foi utilizada a voltametria de redissolução anódica de onda quadrada, adaptada da metodologia de *Anastasiadou* e colaboradores. As ações antrópicas no entorno desses pontos de amostragem influenciaram os parâmetros físicos e químicos no Rio Gramame. As concentrações de oxigênio e o pH em determinados períodos estavam em desconformidade com o permitido. Para a pesquisa de metais traços, foi possível observar através do desenvolvimento da metodologia com as adaptações frente ao uso do eletrodo de pasta de carbono modificado com filme de bismuto, uma ampla faixa de trabalho para análise simultânea de Zn, Cd, Pb e Cu com baixos limites de detecção na ordem de $\mu\text{g. L}^{-1}$, cuja aplicação às amostras de água do Rio Gramame forneceu resultados abaixo do limite de detecção do método, com níveis de recuperação média na faixa de 61,0 a 100%. Frente a isto, pode-se concluir que os parâmetros delimitados na Resolução são importantes instrumentos político para o monitoramento e o uso dos métodos voltamétricos empregando eletrodos modificados constituiu uma ferramenta considerável em áreas de testes ambientais relacionados à pesquisa de metais traços, uma vez que apresenta alta sensibilidade e velocidade analítica.

Palavras- chaves: Poluição, Voltametria, Eletrodo pasta de carbono.

ABSTRACT

Water is a necessary constituent for the life of all organisms. However, human activities cause significant impacts on aquatic ecosystems, deteriorating water quality through the discharge of domestic, industrial and agricultural effluents. Among the pollutants, the concentrations of heavy metals are rapidly increasing to an alarming level, being a cause for concern, as it affects the environment as well as human health. The use of voltammetric techniques has been widely applied in several areas of knowledge, subsidizing the obtaining of data on characteristics of organic and inorganic species of interest. This study aims to evaluate the physical and chemical parameters, as well as the presence of Cd, Pb, Zn and Cu by voltammetric method in three points of the Gramame River and to compare them with the values established by CONAMA Resolution 357/2005 during the months of August and November 2019. The physical and chemical parameters analyzed were dissolved oxygen, temperature, pH, total dissolved solids, nitrite, nitrate and ammonia. For heavy metals, square wave anodic stripping voltammetry was used, adapted from the methodology of Anastasiadou and collaborators. The anthropic actions surrounding these sampling points influenced the physical and chemical parameters in the Gramame River. Oxygen concentrations and pH in certain periods were not in accordance with what was allowed. For the trace metal research, it was possible to observe, through the development of the methodology with the adaptations to the use of the carbon paste electrode modified with bismuth film, a wide range of work for simultaneous analysis of Zn, Cd, Pb and Cu with low detection limits in the order of $\mu\text{g. L}^{-1}$, whose application to the Gramame River water samples provided results below the detection limit of the method, with average recovery levels in the range of 61.0 to 100%. In view of this, it can be concluded that the limits delimited in the Resolution are important political instruments for monitoring and using voltammetric methods that use modified electrodes constituted by a tool considered in test areas related to metal research, since it presents high sensitivity and analytical speed.

Keywords: Pollution, Voltammetry, Carbon paste electrode.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mapa da Bacia do Rio Gramame e das comunidades da Região	23
Figura 2. Área de Estudo	35
Figura 3. Pontos de amostragem no Rio Gramame	36
Figura 4. Variação da temperatura (°C) da água do Rio Gramame.....	41
Figura 5. Variação da concentração de oxigênio dissolvido (mg L^{-1}) na água do Rio Gramame.	42
Figura 6. Variação do pH na água do Rio Gramame.....	43
Figura 7. Variação da concentração de amônia (mg L^{-1}) da água do Rio Gramame.....	44
Figura 8. Variação da concentração de nitrito (mg L^{-1}) na água do Rio Gramame.....	46
Figura 9. Variação da concentração de nitrato (mg L^{-1}) da água do Rio Gramame.	47
Figura 10. Variação do teor sólidos totais dissolvidos (mg L^{-1}) da água do Rio Gramame	48
Figura 12. Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura do EPC para ferricianeto de potássio $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$	49
Figura 13. Voltamogramas de onda quadrada com linha de base corrigida.....	50
Figura 14. Voltamogramas de redissolução anódica de onda quadrada com linha de base corrigida.....	53
Figura 15. Curvas analíticas de Zn, Cd, Pb e Cu.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de poluentes ambientais.....	11
Tabela 2. Parâmetros da Qualidade da Água.....	12
Tabela 3. Definições para metais pesados na literatura.....	14
Tabela 4. Análise de metais pesados em baixas concentrações em matrizes aquosas usando diferentes técnicas voltamétricas.....	19
Tabela 5. Parâmetros da qualidade da água doce conforme a resolução 357 do CONAMA	21
Tabela 6. Comparação entre os limites estabelecidos na Resolução CONAMA 357/05 para águas doces classes 2 e 3 e na Portaria 2914/2011 para água potável.....	22
Tabela 7. Parâmetros inorgânicos totais para águas doces de acordo com a resolução CONAMA 357	22
Tabela 8. Comparação entre os limites estabelecidos na Resolução CONAMA 357/05 para águas doces classes 2 e 3 e com a Portaria 2914/2011 para água potável.....	23
Tabela 9. Coordenadas dos pontos de amostragem e enquadramento	36
Tabela 10. Parâmetros analisados com kits da Spectro da Alfakit (especificações adotadas pela empresa).....	38
Tabela 11. Comparação de valores de LD encontrados para determinação simultânea de Zn, Cd, Pb e Cu usando diferentes superfícies eletródicas e técnicas voltamétricas	55
Tabela 12. Resultados analíticos de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em amostras de águas coletadas em diferentes trechos do Rio Gramame-PB	56
Tabela 13. Recuperações aparente de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} para três níveis de fortificação de amostras de águas coletadas em diferentes trechos do Rio Gramame-PB	57
Tabela 14. Parâmetros analisados conforme a Resolução 357/2005 CONAMA	6

LISTA DE SIGLAS

ONU – Organização das Nações Unidas

UNESCO – Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura

ANA – Agência Nacional de Água

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

PNRH – Política Nacional de Recursos Hídricos

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

VOQ – Voltametria de Onda Quadrada

AESA – Agencia Executiva de Gestão de Águas da Paraíba

CONPEL – Companhia Nordestina de Papel

EVOT – Escola Viva Olho do Tempo

PET – Polietileno Tereftalato

LABEA – Laboratório de Ecologia Aquática

LAQA – Laboratório de Automação e Instrumentação em Química Analítica e Quimiometria

UFPB – Universidade Federal da Paraíba

OD – Oxigênio Dissolvido

STD – Sólidos Totais Dissolvidos

VMP – Valor Máximo Permitido

Sumário

RESUMO	6
ABSTRACT	7
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE SIGLAS	10
1. INTRODUÇÃO	6
2. OBJETIVO	9
2.1. Geral	9
2.2. Específicos.....	9
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	9
3.1. Água: Aspectos Gerais	9
3.2. Poluição Hídrica	10
3.3. Parâmetros da Qualidade da Água.....	12
3.3.1. Metais Pesados	14
3.3.1.1. <i>Análise voltamétrica de metais pesados em água</i>	17
3.4. Legislação.....	20
4. ÁREA DE ESTUDO	23
4.1. Caracterização da área de estudo.....	23
4.2. Aspectos climatológicos	24
4.3. Aspectos de uso e ocupação do solo.....	25
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	25
CAPÍTULO I	32
AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS E DA PRESENÇA DE METAIS TRAÇOS EM UM RIO NA CIDADE DE JOÃO PESSOA-PB	32
1. INTRODUÇÃO	32
2. MATERIAIS E MÉTODOS	35
2.1. Área de estudo	35
2.2. Reagentes e Soluções.....	36
2.3. Coletas e Pré-tratamento das amostras	37
2.4. Equipamentos e procedimentos para as medições voltamétricas	38
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
3.1. Avaliação dos parâmetros físicos e químicos do Rio Gramame	40
3.2. Avaliação da presença de metais pesados no Rio Gramame.....	49
3.2.1. <i>Caracterização do EPC</i>	49
3.2.2. <i>Comportamento voltamétrico dos metais pesados na superfície do EPC</i>	50

3.2.3. <i>Determinação voltamétrica dos metais pesados sobre EPC</i>	52
3.2.4. <i>Aplicação analítica</i>	55
4. CONCLUSÃO	58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
APÊNDICE A	6

1. INTRODUÇÃO

A água é um dos indispensáveis constituintes do ecossistema e de suma importância para o ser humano, pois, além do desenvolvimento da vida, desempenha um papel fundamental em vários setores da economia como agricultura, atividades industriais, geração de energia hidrelétrica, entre outras atividades (EFFENDI, 2016). Ao longo do tempo, a qualidade e a quantidade deste recurso disponível para os seres humanos foram fatores vitais na determinação de seu bem-estar (MANAHAN, 2001).

Entretanto, nos últimos tempos, muitos estressores ambientais, como a poluição, ameaçam a segurança hídrica e a biodiversidade e influenciam, principalmente, na qualidade dos sistemas aquáticos (VOROSMARTY, *et al.*, 2010). A entrada dos poluentes ambientais (sejam poluentes orgânicos, inorgânicos ou biológicos) nos ecossistemas aquáticos, afeta o meio ambiente e impacta na capacidade de promoção da qualidade de vida (saúde pública) (MUEDI e MASINDI, 2018; WU *et al.*, 2017).

De acordo com o Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos (ONU, 2019), mais de 2 bilhões de pessoas habitam em nações em estresse hídrico e estudos apontam que em 31 países, cerca de 25% a 70% da população vivem à mercê de tal situação. Em relação aos rios:

Recentes amostras coletadas de rios nos EUA mostraram o comprometimento de [...] 50% das amostras, coincidindo com diversos estressores, sendo predominante a agricultura. Na China, 45% dos principais rios pesquisados em 2008 estavam de moderadamente a muito poluídos. [...] Mesmo bacias pouco povoadas, como a Lena na Sibéria, com ameaças geralmente baixas, podem mostrar o impacto do desenvolvimento próximo à foz do rio. A proliferação de áreas densamente povoadas na zona costeira, incluindo megacidades, significa que seus muitos rios apresentam alta ameaça em praticamente todo o seu comprimento (por exemplo, Paraíba do Sul (estado de São Paulo), Pasig (Manila), Ogun (Lagos)) (VOROSMARTY, *et al.*, 2010, p.517).

Vorosmarty *et al.* (2010) ainda afirmaram que uma fração pequena dos rios do mundo permanece inalterada pelos seres humanos. Então, as descargas industriais mal reguladas, os efluentes domésticos não tratados e o aumento da entrada da carga de nutrientes de origem agrícolas, resultaram em rios altamente poluídos, alterando-lhes a qualidade da água e representando um perigo para a biodiversidade que vive tanto nos rios como em águas subterrâneas e em sistemas de fornecimento de água associados (VOROSMARTY *et al.*, 2010; ONU, 2019).

Inúmeros parâmetros, que englobam as características físicas, químicas e biológicas, são empregados para mensurar a qualidade do corpo hídrico (VON

SPERLING, 2007). Sendo assim, a conservação da qualidade da água é primordial para a sobrevivência humana, devendo-se observar que a qualidade requerida relaciona-se ao uso pretendido (CETESB, 2018).

Dentre os poluentes ambientais encontrados nos rios, os metais pesados estão aumentando rapidamente para um nível alarmante, em consequência do destino inapropriado dado a efluentes industriais e domésticos, e resíduos sólidos descarregados nesses corpos hídricos (MHAMMEDI, ACHAK, BAKASSE, 2010).

Por serem poluentes estáveis e persistentes quando depositados no ambiente, devido à sua não biodegradabilidade e juntamente com o fato de serem bioacumulativos, a presença de íons metálicos em ecossistemas aquáticos os tornam motivo de grande preocupação, mesmo em pequenas quantidades (ARIÑO, *et al*, 2017).

Curiosamente, na década de 30, o lançamento de resíduos de mercúrio (sem tratamento) nas águas da Baía de Minamata, na China, por uma empresa de material plástico impactou diretamente nas águas e a biodiversidade existente na área (SILVA, PEREIRA e OLIVEIRA, 2018). Decorrente deste acidente, famílias de pescadores na região foram afetadas, pois, muitos consumiam peixes e moluscos contaminados provenientes deste local (SILVA, PEREIRA e OLIVEIRA, 2018). Na época, milhares de pessoas ficaram com sequelas permanentes, outras morreram e aproximadamente 20.000 pessoas se declararam afetadas (SILVA, PEREIRA e OLIVEIRA, 2018).

Dessa forma, a baixa qualidade da água afeta diretamente as pessoas que dependem dessas fontes como principal suprimento, além de limitar ainda mais o acesso à água de qualidade (ou seja, disponibilidade de água) e aumentando os riscos à saúde relacionados com a água (ONU, 2019).

Ante o exposto, a temática dos metais pesados em matrizes ambientais torna-se relevante e foco de interesse público, visto que todos os tipos de vida são impactados de modo direto ou indireto (CELERE *et al.*, 2007). Além disso, ambientes de água doce, como rios e lagos, são as áreas mais estudadas na literatura, pois, representam locais mais acessíveis para a população (ALVES, TERESA, NABOUT, 2014). Desse modo, analisar a qualidade da água pode demonstrar o uso impróprio do solo, os efeitos decorrentes do descarte de efluentes e de potencial de autodepuração.

A fim de avaliar o nível de concentração de metais pesados em rios, o uso de técnicas analíticas que empregam tecnologia avançada, a exemplo das técnicas voltamétricas, faz-se necessário com vista à detecção desses poluentes em níveis traços

de concentração cuja faixa nos permite uma comparação, por exemplo, com os limites estabelecidos pela Organização Mundial da Saúde (OMS) para águas de abastecimento público destinado ao consumo humano (JAIMEZ, JOYA, ORTEGA, 2013).

A vantagem das técnicas voltamétricas, em geral, decorre da sua simplicidade já que os sistemas de análise que utilizam eletroquímica são compactos com poucas partes móveis e são relativamente simples de automatizar (WANG e YUE, 2017). Essas técnicas tem sido bastante aplicadas em várias áreas do conhecimento subsidiando a obtenção de dados sobre características de espécies orgânicas e inorgânicas de interesse ambiental (RIBEIRO, 2009; SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

No Brasil, a Resolução nº 357 de 2005, estabelecida pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) (BRASIL, 2005), considerando seus usos preponderantes, estabelece as classes dos rios e os limites dos diversos parâmetros de qualidade dos corpos hídricos. Vale salientar que para determinados parâmetros esta Resolução é mais restritiva que a Portaria do Ministério da Saúde de nº 2914 de 2011 (BRASIL, 2011), pois, além das recomendações para abastecimento humano, os padrões definidos devem considerar a todos os usos os quais as classes são empregadas (PESSOA, 2013).

Na Paraíba, na bacia hidrográfica do Rio Gramame se encontram diversas comunidades que sobrevivem dos recursos pesqueiros e das atividades agrícolas (TURNELL, CRISPIM, 2017). Relatos apontam que desde a década de 80 o descarte inapropriado de efluentes gerados pelas fábricas instaladas do distrito industrial de João Pessoa contribuiu fortemente com a degradação da bacia do Rio Gramame (ABRAHÃO, 2006). Essas atividades quando praticadas, colaboram com a perda da qualidade da água e, não sendo sanadas, causam problemas de saúde pública (SILVA, 2018).

Assim, avaliar a concentração de metais pesados em rios e avaliar os parâmetros físicos e químicos (a exemplo do Rio Gramame-PB) representa um instrumento de avaliação de risco ao bem estar das populações expostas e é uma importante ferramenta para a tomada de decisões e de ações que potencializem o acesso às condições sociais e de vida (BRASIL, 2010).

Desse modo, neste trabalho destacam-se algumas hipóteses a serem respondidas ao longo da pesquisa: *a) A voltametria é uma técnica eletroanalítica adequada para determinar os níveis de Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Zinco (Zn) e Cobre (Cu) no Rio Gramame-PB? b) Os níveis de concentração de Cd, Pb, Zn e Cu no Rio Gramame-PB estão em conformidade com a Resolução 357 de 2005 do CONAMA, c)*

Os parâmetros físico-químicos da água do Rio Gramame-PB estão em conformidade com o previsto pela Resolução 357 de 2005 do CONAMA?

2. OBJETIVO

2.1. Geral

Avaliar a qualidade das águas do Rio Gramame-PB, por meio dos parâmetros físicos e químicos e da presença dos metais traços Zn, Cd, Pb e Cu.

2.2. Específicos

- Analisar a qualidade da água do Rio Gramame-PB através de parâmetros físicos e químicos, comparando-os com a Resolução 357/2005 do CONAMA;
- Adaptar a voltametria de onda quadrada como técnica de análise para metais traços estabelecendo a linearidade e os limites de detecção e de quantificação para o método desenvolvido;
- Aplicar o método para avaliar a presença de metais traços em amostras de águas do Rio Gramame-PB.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Água: Aspectos Gerais

A água representa o principal constituinte imprescindível para a vida dos seres vivos (MORAES e JORDÃO, 2002). De acordo com o site da Agência Nacional de Água (ANA, 2018), estima-se que de toda água existente no mundo 97,5% é salgada e 2,5% é doce. Desses 2,5%, 69% concentram-se nas geleiras, 30% são acumuladas em aquíferos (águas subterrâneas) e 1% estão disponíveis nos rios (ANA, 2018).

A sociedade mundial depende da disponibilidade de água para várias finalidades, dentre elas para o abastecimento público de água, a irrigação de culturas para enaltecer a produção de alimentos (agricultura, aquicultura e pesca), geração de energia, a dessedentação de animais, navegação, a recreação, o lazer, a harmonia paisagística e entre outros (MORAES, JORDÃO, 2002; VON SPERLING, 2007; TUNDISI, 2008).

Por isso, é necessário o uso consciente desses recursos hídricos para preservar a sua qualidade para os múltiplos usos e para a vida humana (ANA, 2018).

Segundo informações da Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura – UNESCO (ONU, 2018) estima-se que a procura mundial por água deve aumentar aproximadamente 1% por ano durante as próximas décadas. Essa crescente demanda deve-se especialmente, entre outros fatores, ao crescimento populacional, ao desenvolvimento econômico e às inúmeras mudanças nos padrões de consumo (ONU, 2018).

Entretanto, as reservas hídricas do mundo têm encolhido gradativamente refletindo diretamente sobre os dados da escassez de água que tem afetando mais de 40% da população mundial, número que crescerá com a elevação da temperatura global, resultado da mudança climática do planeta (PNUD, 2018; BRITO, AGUIAR, 2019). Some-se a isso, o desperdício de água limpa e residual, a má gestão dos recursos hídricos e sua superexploração sem critérios, são causas agravantes da atual situação de desequilíbrio dos corpos hídricos (BRITO, AGUIAR, 2019).

Além disso, as atividades humanas provocam grandes impactos nos ecossistemas aquáticos e levam a efeitos deletérios nos corpos hídricos, sobretudo por meio da degradação da qualidade da água pela poluição através do lançamento de efluentes domésticos, industriais e agrícolas, sem um tratamento prévio adequado (SILVA, NETO, 2014; ANBALAGAN, SIVAKAMI, 2018).

Silva e Neto (2014) destacaram ser insuficiente a consciência da população quanto à preservação da água e sua abundância no planeta causa uma infiel sensação de recurso inesgotável.

O Brasil tem uma grande disponibilidade de água no seu território, entretanto, o país está sujeito a diversos problemas na gestão dos recursos hídricos, como a má distribuição de água durante o ano no país assim como a demanda para uso, com a infraestrutura hídrica inadequada para o seu aproveitamento e preservação (ANA, 2018).

3.2. Poluição Hídrica

Poluição é qualquer modificação nas características físicas, químicas e biológicas que causem efeitos adversos no meio ambiente (BRASIL, 1997). Para Muedi

e Masindi (2018) existem diferentes tipos de poluentes ambientais, como se observa na **Tabela 1**.

Tabela 1. Tipos de poluentes ambientais

Poluente	O que é	Exemplo
Inorgânico	Originam-se do intemperismo das rochas (processos naturais) e de diferentes atividades antropogênicas, como drenagem de minas, fundição, processos metalúrgicos e químicos. Esses poluentes são tóxicos devido ao acúmulo nas cadeias	Metais pesados (Cd, Hg, Pb, Zn, etc).
Orgânico	São contaminantes biodegradáveis em um ambiente. Essas fontes de poluição são naturalmente encontradas e causadas pelo meio ambientes, mas a atividade antropogênica, como a agricultura, tem contribuído para sua produção intensiva para atender às necessidades humanas.	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e pesticidas.
Biológicos	Poluentes que resultaram das ações da humanidade ou de forma natural. Estudos documentaram diferentes fontes desses poluentes, incluindo pólenes originários de plantas; vírus transmitidos por pessoas e animais; bactérias transportadas por pessoas, animais e detritos do solo e das plantas.	Bactérias, vírus, fungos, bolor, pêlos de animais e saliva de gatos, poeira doméstica, ácaros, baratas e pólen.

Fonte: Muedi e Masindi, 2018. (Adaptado)

Independentemente dos tipos de poluentes e das suas fontes de origem, todos recebem atenção considerável por causa dos impactos que apresentam ao meio ambiente (MUEDI e MASINDI, 2018). Nesse cenário, poluição hídrica define-se como a inserção de substâncias ou energia no ambiente aquático, direta ou indiretamente, que modifiquem a natureza do corpo de água, resultando em efeitos nocivos aos recursos vivos, tornando-se um obstáculo para as atividades, incluindo a pesca, e diminuindo a qualidade da água a ser utilizada (CARAPETO, 1999; VON SPERLING, 2007).

A poluição das águas ainda acontece de forma pontual ou difusa. A pontual é quando os agentes poluidores adentram na água de forma concentrada e suas fontes são passíveis de identificação, tais como unidades habitacionais, indústrias, etc; enquanto que fontes difusas ocorrem de forma indireta e onde os poluentes são introduzidos no corpo de água ao longo da sua extensão, normalmente via drenagem de águas pluviais que transportam substâncias poluentes presentes nas superfícies decorrentes das atividades humanas, tanto urbana como agropastoris (VON SPERLING, 2007; CETESB, 2018).

A poluição das águas causa diversos danos ao ambiente e ao ser humano, como eutrofização, acidificação, contaminação do ser humano e fauna e flora aquática, entre outros (LUZ, 2009). Moraes e Jordão (2002) relataram que indivíduos expostos a efluentes industriais apresentaram sintomas como dor de cabeça, irritações, na pele e pulmões, náuseas, e diminuição das funções neurológicas e hepáticas.

Ainda, de acordo com a ONU (2018), ressalta-se que a deterioração da qualidade da água, por meio da contaminação por metais pesados, ampliar-se-á ainda mais, ameaçando significativamente o meio ambiente, a saúde humana e o desenvolvimento sustentável. A questão dos metais pesados em ambientes aquáticos é discutida de forma mais aprofundada no tópico 3.3.1.

Por isso, compreender as fontes, interações e efeitos dos poluentes da água e o seu monitoramento são essenciais para controle dos poluentes e de seus danos de maneira ambientalmente segura e economicamente aceitável, além da importância preservar as características da água (MANAHAN, 2001).

3.3. Parâmetros da Qualidade da Água

Investigar as condições de um corpo hídrico e o monitoramento é importante para indicar as fontes poluidoras e seus efeitos, além de determinar, conforme o enquadramento previsto na legislação, conformidades e desconformidades (VON SPERLING, 2007; MACHADO, KNAPIK, BITENCOURT, 2019).

Conforme se verifica na **Tabela 2**, parâmetros físicos, químicos e biológicos são previstos para avaliação da qualidade de águas. Alguns dos parâmetros têm seus valores determinados para o enquadramento proposto na Resolução CONAMA 357/2005, como o pH, OD, nitrito, nitrato, fósforo, amônia e determinados compostos inorgânicos e orgânicos.

Tabela 2. Parâmetros da Qualidade da Água

Parâmetros	
Físicos	cor, turbidez, temperatura, sólidos dissolvidos, odor, transparência, condutividade.
Químicos	potencial hidrogênico, oxigênio dissolvido, nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-) fósforo, demanda bioquímica de oxigênio, demanda química de oxigênio, dureza, compostos orgânicos e inorgânicos, fluoretos, cloretos, condutividade, surfactantes, óleos e graxas.
Biológicos	coliformes termotolerantes, <i>Escheria Coli</i> e Enterococos.

Fonte: Adaptado de Von Sperling (2007) e Cetesb (2018).

A temperatura representa a medição da intensidade do calor na água (VON SPERLING, 2007). Ela influencia em uma série de propriedades da água, como viscosidade, tensão superficial, solubilidade, etc, além de ser um fator limitador para as espécies aquáticas, uma vez que existe tolerância superior e inferior para o seu desenvolvimento (CETESB, 2018). O aumento da temperatura ocorre de forma natural, a partir da radiação solar, ou de forma antropogênica, provocada por despejamentos industriais (termoelétricas a exemplo) (VON SPERLING, 2007; CETESB, 2018). Fatores como latitude, estação do ano, período do dia e entre outros; interferem na temperatura superficial (CETESB, 2018).

O oxigênio dissolvido na água é fundamental nos processos, nas interações e na caracterização dos sistemas aquáticos, sendo sua deficiência letal para os organismos desse ambiente, e no seu total consumo se tem condições anaeróbicas na água (ESTEVES, 1998; MANAHAN, 2001). Ele é originário da atmosfera, dissolvendo-se por meio da diferença da pressão parcial, e da fotossíntese das algas, sendo altos teores de oxigênio na água aponta a realização da fotossíntese (presença de algas), em contrapartida baixo teor revela a presença de matéria orgânica (VON SPERLING, 2007; CETESB, 2018). A temperatura e a pressão interferem na quantidade oxigênio dissolvido na água (ESTEVES, 1998).

O potencial hidrogênico (pH), caracteriza a concentração de íons H^+ , condição que aponta se a água está mais no estado ácido ($pH < 7,0$), alcalino ($pH > 7,0$) ou neutro ($pH = 7,0$), influenciando na fisiologia de espécimes aquáticas (VON SPERLING, 2007; CETESB, 2018). Dissolução de rochas, fotossíntese, chuva (maior diluição de elementos dissolvidos e maior escoamento) são alguns agentes que aumentam o pH, enquanto efluentes domésticos e industriais diminuem (SILVA, *et al*, 2008; VON SPERLING, 2007).

O nitrogênio está presente em ambientes aquáticos na forma reduzida, como a amônia (NH_3), ou na forma oxidada, como o nitrato (NO_3^-) e nitrito (NO_2^-), para tanto que a forma de nitrogênio que predomina na água é um indicativo da fase de poluição, com a presença de compostos oxidados (particularmente nitrato) relacionado com poluição mais longínqua, e na presença da forma reduzida (amônia), poluição recente (CETESB, 2018). Fonte natural de nitrogênio na água se dá a partir do nitrogênio da atmosfera que é absorvido por algas e bactérias fixadoras, para a produção de proteínas, transformando em amônia na quais outros microrganismos transformam em nitrito, processo chamado de nitrificação, para novamente ser transformando em nitrato e

absorvido pelas plantas, por isso, baixo teor de nitrogênio interfere na produção primária nos sistemas aquáticos (ESTEVEES, 1998, MANAHAN, 2001). Fontes antropogênicas de nitrogênio são fertilizantes e efluentes domésticos (hidrólise da uréia) e industriais (matadouros exemplo). Vale salientar que altos teores de nitrito pode ocasionar a doença metahemoglobinemia, que é fatal principalmente para crianças, na qual o nitrato é reduzido a nitrito no sangue competindo pelo oxigênio, tornando o sangue azul (ESTEVEES, 1998).

Os sólidos totais são divididos entre dissolvidos (fixos e voláteis) e em suspensão (sedimentáveis e não sedimentáveis) (VON SPERLING, 2007). Os sólidos dissolvidos voláteis são aqueles que em determinadas temperaturas são volatilizados (as moléculas tem diferentes temperaturas de volatilização), já os fixos correspondem à parte restante que não foi volatilizado (CETESB, 2018). Sua origem na água se dá a partir da erosão, escoamento superficial do solo e de efluentes (CETESB, 2018).

Além disso, entre os parâmetros químicos para investigar a qualidade da água estão poluentes inorgânicos, destacando-se, principalmente, os metais pesados (VON SPERLING, 2007).

3.3.1. Metais Pesados

A partir do relatório apresentado à União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), diversas definições são atribuídas aos metais pesados, sendo as principais definições encontradas em função das suas propriedades químicas, a saber: número atômico, massa atômica e densidade específica (DUFFUS, 2002, LIMA e MERÇOM, 2011). Além disso, diversos autores reportaram definições para metal pesado sendo apresentadas na **Tabela 3**.

Tabela 3. Definições para metais pesados na literatura

Metais pesados	Referências
São constituintes naturais da litosfera (crosta terrestre)	MUEDI e MASINDI (2018); TCHOUNWOU <i>et al.</i> , (2012); JAIMEZ, ARÉVALO e ORTEGA, (2014) e MARCH, NGUYEN e PIRO, (2015)
Não são degradados ou destruídos e são persistentes no meio ambiente	JAIMEZ, ARÉVALO e ORTEGA (2014); MARCH, NGUYEN e PIRO (2015) e WU <i>et al.</i> , (2017)
São tóxicos ao meio ambiente e a saúde humana e	TCHOUNWOU <i>et al.</i> , (2012); MARCH, NGUYEN e PIRO, (2015); WU <i>et al.</i> , (2017) e WANG e YUE, (2017)
Bioacumulativos	MUEDI e MASINDI, (2018); WU <i>et al.</i> ,

Fonte: Autor (2020).

Originam-se sob diferentes condições ambientais, quer sejam de processos naturais, como de emissões de erupções vulcânicas, incêndios florestais, intemperismo de rochas e fontes biogênicas (MUEDI e MASINDI 2018; TCHOUNWOU *et al.*, 2012; MARCH, NGUYEN e PIRO, 2015), quer de processos antrópicos como mineração e seus rejeitos, fundição, descarte de resíduos de fábrica, medicação (MUEDI e MASINDI, 2018; TCHOUNWOU *et al.*, 2012; JAIMEZ, ARÉVALO e BORTEGA, 2014; MARCH, NGUYEN e PIRO, 2015).

Além disso, entre os elementos potencialmente tóxicos que compõem os resíduos sólidos estão os metais pesados como cromo (Cr), cádmio (Cd), titânio (Ti), manganês (Mn), selênio (Se), cobre (Cu), chumbo (Pb), zinco (Zn), mercúrio (Hg), níquel (Ni), arsênio (As) e telúrio (Te), que estão presentes em baterias, lâmpadas, restos de tintas, pilhas, latas e muitas outras substâncias tóxicas (RIGUETTI *et al.*, 2015).

Independente da forma de como são originados, os metais pesados alcançam diferentes compartimentos ambientais (solo, água, ar e sua interface) sendo uma preocupação significativa em diversos países (WOJTKOWSKA, BOGACKI, WITESKA, 2016; JAIMEZ, ARÉVALO, ORTEGA, 2014; MARCH, NGUYEN E PIRO, 2015; WU *et al.*, 2017).

Os metais, como nutrientes, são requeridos em pequena quantidade no corpo, através da ingestão de comida, água potável, são importantes para a manutenção do metabolismo do ser humano. Porém, em altas concentrações, são reconhecidos como contaminantes altamente tóxicos e perigosos, sendo superados apenas pelos pesticidas (JAIMEZ, ARÉVALO e ORTEGA, 2014 e SOCHA, COLMENARES e CHAPARRO, 2017).

Estima-se que milhões de pessoas estejam expostas aos metais pesados em todo o mundo (TCHOUNWOU *et al.*, 2012). A possibilidade de transtornos do espectro autista também foi relatada por pesquisadores russos e outros colaboradores estrangeiros ao abordar em suas pesquisas a contaminação ambiental com os metais pesados Pb, Hg, Al e As (BJØRKLUND *et al.*, 2018).

Riguetti *et al.*, (2015) apontam em seus estudos que intoxicações com Cd causam danos aos sistemas e órgãos do ser humano. Metabolicamente, este elemento

infiltra-se na corrente sanguínea, acumulando-se nos músculos, no fígado e nos rins, desencadeando dano renal, grave irritação no estômago, fraqueza óssea e deficiências no esqueleto.

Os mesmos autores também relataram que o Pb, uma vez absorvido pela proteína ligada ao cálcio, deposita-se nos ossos, provocando lesões nos sistemas reprodutivo, nervoso, imunológico e urinário. Para Socha, Colmenares e Chaparro (2017), metais, como Pb e Cd, devem sua toxicidade à forte afinidade de seus cátions pelo enxofre, que estão comumente presentes nas enzimas que monitoram a cinética das reações metabólicas. De acordo com Guimarães (2003), Cd e Pb agem como disruptores endócrinos, isto é, substituindo ou bloqueando a ação dos hormônios do corpo, por intermédio de meios fisiológicos, além de interferir na quantidade, afetando as funções endócrinas.

O zinco e o cobre são tidos como micronutrientes essenciais e fundamentais para metabolismo de várias espécies, entretanto, em altas concentrações desencadeiam efeitos danosos à saúde do ser humano e a fauna e flora do solo (MACEDO, *et al*, 2010).

O zinco é amplamente distribuído no organismo – nos ossos, dentes, cabelo, pele, fígado, músculos, glóbulos brancos e testículos e componente de mais de 100 enzimas, incluindo algumas implicadas na formação de ácido ribonucleico (RNA) e ácido desoxirribonucleico (DNA) (JOHSON, 2018a). O consumo excessivo e prolongado de zinco, as pessoas podem apresentar náuseas, vômitos e diarreia pode reduzir a absorção de cobre, provocar anemia e afetar o sistema imunológico (JOHSON, 2018a).

A maior parte do cobre do organismo está localizada no fígado, nos ossos e nos músculos, mas existem vestígios de cobre em todos os tecidos, sendo um componente de muitas enzimas, incluindo aquelas que são necessárias para produção de energia (JOHSON, 2018b). Grandes quantidades, normalmente ingeridas por pessoas que pretendem cometer suicídio, podem danificar os rins, inibir a produção de urina e causar anemia devido à ruptura dos glóbulos vermelhos (anemia hemolítica), podendo até levar à morte (JOHSON, 2018b).

Nos últimos tempos, diversas ocorrências de contaminação de rios por metais pesados são noticiadas, a exemplo do Rio Doce (ALBUQUERQUE, 2018), Rio Paraopebas (RIBEIRO, 2019) e Rio São Francisco (GONZAGA, 2019), decorrente do lançamento inadequado de rejeitos.

Nesse sentido, decorrente da contaminação por níveis elevados desses elementos e de outros de agressão imediata ao ambiente e aos seres vivos, faz-se necessário o uso de metodologias eficientes para investigar a concentração desses poluentes em diversos compartimentos ambientais (solo, água, ar) e avaliar os efeitos acarretados pela contaminação e/ou poluição ambiental (MARIANI, 2006).

3.3.1.1. Análise voltamétrica de metais pesados em água

Laboratórios envolvidos no monitoramento de qualidade de águas, em geral, utilizam métodos espectroscópicos, em particular os que empregam espectrometria de absorção atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), espectrometria de absorção atômica (AAS), técnicas de ativação de nêutrons e espectrometria de emissão (atômica e ótica) para a determinação de quantidades traços de metais pesados (RIBEIRO, 2009; JAIMEZ, ARÉVALO, ORTEGA, 2014).

Niu *et al.*, (2012) e Zou *et al.*, (2008) ressaltaram que essas técnicas, embora sejam extremamente sensíveis e seletivas para este fim, possuem fatores limitantes como a inadequação para aplicações em campo, longo tempo de análise, alto custo, mão de obra qualificada para operação do equipamento em laboratório, dispendiosas, requerem processos laboriosos de pré-tratamento e o uso específico de técnica especializada ao tipo de metal são inconvenientes para usá-las com frequência para determinação quantitativa de metais pesados em diferentes matrizes.

Em relação às técnicas voltamétricas, monitora-se a corrente elétrica decorrente de uma reação de oxidação-redução (transferência de elétrons em substâncias eletroativas) que ocorre na superfície de um eletrodo de trabalho (quimicamente modificado ou não), estando este combinado a um sistema eletroquímico constituído de mais dois eletrodos, um eletrodo de referência (em geral prata/cloreto de prata – Ag/AgCl) e um auxiliar (fio de platina) (BRETT e BRETT, 1996).

A corrente faradáica resultante medida, quando se assegura a condutividade elétrica do sistema por meio do uso de eletrólito de suporte (a exemplo de soluções tampão), resulta da aplicação de potencial (mantido constante) entre o eletrodo de trabalho e o de referência e do fluxo de elétrons que aparece entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar e é proporcional à concentração da espécie eletroativa sob investigação (RATH, 2003; BRETT e BRETT, 1996; JAIMEZ, JOYA e ORTEGA, 2013).

Estas técnicas têm-se tornado viáveis a este tipo de análise por agregarem as vantagens de seletividade (associada aos processos de oxiredução da espécie eletroativa em eletrodo de trabalho elaborado com substrato específico) e especificidade das determinações em detrimento do comportamento redox dos analitos que sofrem reações específicas em decorrência da aplicação de um potencial específico, alta sensibilidade que corrobora com os baixos limites de detecção consequente das técnicas de pré-concentração e dos modos de obtenção de sinal que proporcionam um ambiente reacional com baixo sinal de fundo, curto tempo de análise, baixa (ou indispensáveis) etapas de preparo de amostras, além de possibilitar a realização de análises *in situ* (BRETT e BRETT, 1996).

As análises empregando a modalidade voltametria cíclica são mais empregadas para obter informações qualitativas do sistema redox, incluindo aqui estudos mecanísticos, termodinâmicos e cinéticos dos processos redox (BRETT e BRETT, 1996). Por outro lado, as técnicas de voltametria de pulso diferencial e de onda quadrada, técnicas de pulso de potencial, são mais usadas para investigações quantitativas de espécies eletroativas, pois se apresentam como mais sensíveis, rápidas e com melhor resolução de pico (BRETT e BRETT, 1996).

As técnicas de pulso têm sido amplamente empregadas para análise de metais pesados quando se faz uso da modalidade redissolução (*stripping*, do inglês) nas variantes catódica (alguns poucos metais a exemplo de arsênio (As), manganês (Mn), selênio (Se) e chumbo (Pb)), anódica (cerca de 30 metais tais como As, bismuto (Bi), cádmio (Cd), Pb, zinco (Zn), Tl, In, Mn, Ga, Hg, Sb, Sn, Ag e cobre (Cu)) ou adsortiva (a exemplo dos metais Al, Ni, Fe, Co e Cr), que consiste em três etapas, sendo iniciada pela pré-concentração eletrolítica do analito (com ou sem aplicação de potencial antes da varredura de aquisição do sinal analítico na célula eletroquímica) no eletrodo de trabalho, fato este que implica no ganho expressivo de sensibilidade possibilitando a quantificação desses elementos com precisão nos níveis de concentração da ordem de traços, ultra-traços ou mesmo sub-micro-traços, ou seja, valores de concentração expressos em mg L^{-1} (ppm = partes por milhão), $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb = partes por bilhão) e ng L^{-1} (ppt = partes por trilhão), respectivamente (JAMEZ, JOYA e ORTEGA, 2013; MARCH, NGUYEN e PIRO, 2015).

Posteriormente, um tempo de equilíbrio (mantendo-se o potencial inicial constante) é requerido. Nessa etapa a eletrólise e a agitação do sistema são cessados, sendo alcançada a homogeneização e a recuperação do regime de difusão (JAMEZ,

JOYA e ORTEGA, 2013 e LU *et al.*, 2018). A última etapa consiste na aplicação de uma varredura de potencial no eletrodo, no qual a espécie eletroativa acumulada na superfície do eletrodo (como amálgama ou filmes finos) é redissolvida para a solução (JAMEZ, JOYA e ORTEGA, 2013 e LU *et al.*, 2018). A varredura de potencial para aquisição da resposta voltamétrica pode ser realizada por umas das técnicas voltamétricas apresentadas anteriormente. Outras características, a exemplos da instrumentação relativamente barata e a capacidade de detecção multielementar, também têm sido relatadas e tornado estas técnicas poderosas para análises de metais pesados em amostras de origem ambiental (incluindo águas), alimentícia, clínica e industrial (BRETT e BRETT, 1996).

Associada à versatilidade das técnicas voltamétricas, o sensor, quer seja líquido (eletrodo de mercúrio) ou sólido (carbono vítreo, ouro, platina, cobre, pasta de carbono) quimicamente modificado (filmes de mercúrio e bismuto, ftalocianinas, quitosanas, surfactantes, nanotubos de carbono (funcionalizados ou não), ciclodestrinas, etc.) ou não, é um dispositivo indispensável para as análises voltamétricas, pois além de levar em consideração o fenômeno da interface entre o eletrodo e a solução, operam na presença de corrente e com potencial aplicado. Sua escolha deve promover estabilidade, alta sensibilidade e seletividade em aplicações eletroquímicas e eletroanalíticas (BRETT e BRETT, 1996; MARCH, NGUYEN e PIRO, 2015; GUMPU *et al.*, 2015; WANG e YUE, 2017, WU *et al.*, 2017 e LU *et al.*, 2018).

Diversas aplicações voltamétricas para análises unielementares e multielementares de metais pesados em variadas matrizes (incluindo as hídricas) usando diferentes superfícies eletródicas (modificadas ou não) e técnicas de aquisição de resposta analítica, em baixos níveis de concentração, foram sumarizadas nas revisões feitas por Lu *et al.*, (2018), Wang e Yue (2017), Gumpu *et al.*, (2015) e Niu *et al.*, (2013). Algumas das aplicações para análises multielementares de metais pesados em matrizes hídricas são destacadas no trabalho de Lu *et al.*, (2018) na **Tabela 4**.

Tabela 4. Análise de metais pesados em baixas concentrações em matrizes aquosas usando diferentes técnicas voltamétricas

Metal(is)	Matriz	Técnica	*Limite de detecção ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Referência
As	Sintética (água deionizada)	VRCPD	0,10	LOCATELLI (2010)
Se			0,55	
Cu			0,15	
Pb			1,45	
Cd			0,06	

Cd Pb Cu	Água de torneira	VRAPD	0,01 0,02 0,02	GUO <i>et al.</i> , (2017)
Cd Pb As Hg	Água de torneira e de rio	VPD	0,31 0,29 0,17 0,32	GUMPU <i>et al.</i> , (2017)
Cd Pb	Água de beber	VRAOQ	0,20 0,10	TSELIU (2017)
Cd Pb	Água do mar	VRAPD	0,10 0,20	ZHANG (2016)
As Cu Pb Hg	Água de rio não poluído	VRAPD	0,07 0,40 0,20 0,07	ALVES <i>et al.</i> , (2011)
Cd Pb	Água de torneira	VRAOQ	2,70 6,63	ANANDHAKUMAR, MATHIYARASU e PHANI (2012)
Cd Pb	Água de beber	VRAOQ	0,60 0,20	XUAN e PARK (2017)
Cu Pb	Água de torneira	VRAPD	0,57 0,74	XIONG, ZHOU e LIU (2016)
Cd Pb	Água de beber	VRAOQ	0,10 0,05	LI <i>et al.</i> , (2014)

VPD – Voltametria de pulso diferencial. VRCPD – Voltametria de redissolução catódica com pulso diferencial. VRAPD – Voltametria de redissolução com onda quadrada

*Limites de detecção adaptados para $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb = partes por bilhão), sendo corrigidos pela multiplicação 1000000 x massa molar de cada elemento (vide tabela periódica) quando as unidades estiverem em concentrações molares (M). **Fonte:** Adaptado de Lu *et al.*, (2018).

3.4. Legislação

O direito ao acesso ao meio ambiente equilibrado ecologicamente com condições favoráveis à desenvolvimento com qualidade de vida é previsto pelo Art. 225 da Constituição Federal Brasileira de 1988. Neste artigo é possível também observar preceitos que institui ao poder público e à sociedade, o dever de defender e preservar o meio ambiente assegurando o seu uso para os presentes e gerações futuras (princípio da sustentabilidade) (BRITO AGUIAR, 2019).

Melhorar a gestão dos recursos hídricos integrando e otimizando os usos múltiplos, e alocando de forma flexível a água para os diferentes usuários em conformidade com a legislação é uma das formas mais relevantes de desenvolvimento econômico e social, pois melhora a qualidade de vida, e amplia a capacidade de abastecimento de água para usos múltiplos e estímulo à economia (TUNDISI, 2008, p.10).

Em se tratando de legislação sobre águas no Brasil, a lei de nº 9433 de 1997 (BRASIL, 1997) que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) trata

sobre a gestão de recursos hídricos no Brasil, buscando assegurar o uso da água de forma sustentável, atendendo às exigências de seus respectivos usos.

Outro instrumento político brasileiro que visa garantir a qualidade da água é a Resolução nº357 de 2005 estabelecido pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), com a complementação da Resolução nº 430 de 2011, que determina os atributos da qualidade do corpo hídrico e enquadramento dos corpos hídricos em território nacional,

No Art. 2º da Resolução (BRASIL, 2005) adotam-se as seguintes definições:

I - águas doces: águas com salinidade igual ou inferior a 0,5 ‰; II - águas salobras: águas com salinidade superior a 0,5 ‰ e inferior a 30 ‰; III - águas salinas: águas com salinidade igual ou superior a 30 ‰. (BRASIL, 2005, p 2)

Ainda, as águas doces são classificadas de acordo com as seguintes classes (BRASIL, 2005):

- *Classe Especial*: águas destinadas ao abastecimento humano com desinfecção, preservação de ecossistemas aquáticos e de unidades de conservação de proteção integral;
- *Classe 1*: águas atribuídas ao abastecimento humano após tratamento simplificado, proteção das comunidades aquática e em Terras Indígenas; à recreação de contato primário (conforme Resolução CONAMA no 274, de 2000) e irrigação de hortaliças e plantas que se desenvolve no solo;
- *Classe 2*: designado ao abastecimento humano após tratamento convencional, proteção das comunidades aquáticas, recreação conforme condição na classe 1, a irrigação de hortaliças e plantas frutífera e aquicultura e pesca;
- *Classe 3*: ao abastecimento humano após tratamento convencional ou avançado, irrigação de culturas arbóreas, pesca amadora, recreação de contato secundário, e dessedentação de animais.
- *Classe 4*: águas para à navegação e harmonia paisagística.

Ainda, no capítulo III na seção I, ele determina o padrão de qualidade de cada tipo de classe de água doce, podendo ser observado na **Tabela 5**.

Tabela 5. Parâmetros da qualidade da água doce conforme a resolução 357 do CONAMA

Água doce			
Parâmetros	Classe 1	Classe 2	Classe 3
Oxigênio Dissolvido (mg.L ⁻¹ não inferior a..)	6	5	4

Ph	6,0 a 9,0	6,0 a 9,0	6,0 a 9,0.
Sólidos totais dissolvidos* (mg.L ⁻¹)	500	500	500
Nitrato (mg.L ⁻¹)	10	10	10
Nitrito (mg.L ⁻¹)	1	1	1
Amônia (mg.L ⁻¹)	0,5 a 3,7	0,5 a 3,7	1,0 a 13,3

*esses valores representam o Valor Máximo Permitido no corpo hídrico. ** depende do pH

Fonte: Brasil (2005).

Ainda, a Portaria nº2914 de 2011 no Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), dispõe sobre a metodologia de controle e de atenção sob a qualidade da água para consumo humano e padrão de potabilidade. Comparando a Portaria do MS 2914/11 com a Resolução 357/2009 do CONAMA na **Tabela 6**, observa-se que os parâmetros para água doce de classe 2 e 3 apresenta similaridade com o limite estabelecido na portaria, sendo ainda a portaria menos restritiva em comparação à Resolução, bem como não havendo por parte da Portaria 2914/2011 definição de alguns parâmetros exigidos pela Resolução CONAMA 357/05 (PESSOA, 2013).

Tabela 6. Comparação entre os limites estabelecidos na Resolução CONAMA 357/05 para águas doces classes 2 e 3 e na Portaria 2914/2011 para água potável

Água doce – Classe 2			
Parâmetro	CONAMA 357/05	Portaria MS 2914/11	Port. MS 2914/11 em relação à Res. CONAMA 357/05
Nitrato (mg.L ⁻¹)	10	10	igual
Nitrito (mg.L ⁻¹)	1	1	igual
Amônia (mg.L ⁻¹)	0,61 a 4,51	1,5	depende do pH
Água doce – Classe 3			
Nitrato (mg.L ⁻¹)	10	10	igual
Nitrito (mg.L ⁻¹)	1	1	igual
Amônia (mg.L ⁻¹)	1,2 a 16,2	1,5	depende do pH

Fonte: Adaptado de Pessoa (2013).

Além disso, a Resolução do CONAMA de nº 357, de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2005), também fixou os limites permitidos de metais pesados em diferentes classes na **Tabela 7**.

Tabela 7. Parâmetros inorgânicos totais para águas doces de acordo com a resolução CONAMA 357

Água doce			
Parâmetros	Classe 1	Classe 2	Classe 3
Zinco* (mg.L ⁻¹)	0,18	0,18	5
Cobre* (mg.L ⁻¹)	0,009	0,009	0,013
Cádmio* (mg.L ⁻¹)	0,001	0,001	0,01
Chumbo* (mg.L ⁻¹)	0,01	0,01	0,033

*esses valores representam o Valor Máximo Permitido no corpo hídrico

Fonte: Brasil (2005).

Comparando a Resolução CONAMA 357/2005 e Portaria 2914/2011, na **Tabela 8**, em relação aos metais pesados, apesar da maioria dos parâmetros da Resolução ser mais restritivos ou iguais ao da Portaria do MS, determinados limites de parâmetros inorgânicos na portaria são mais restritivos do que em Resolução 357/2005.

Tabela 8. Comparação entre os limites estabelecidos na Resolução CONAMA 357/05 para águas doces classes 2 e 3 e com a Portaria 2914/2011 para água potável

Parâmetro	CONAMA 357/05	Portaria MS 2914/11	Port. MS 2914/11 em relação à Res. CONAMA 357/05
Água doce - Classe 2			
Cádmio total (mg.L ⁻¹)	0,001	0,005	menos restritivo
Chumbo total (mg.L ⁻¹)	0,01	0,01	igual
Cobre dissolvido (mg.L ⁻¹)	0,009	2	menos restritivo
Zinco total (mg.L ⁻¹)	0,18	5	menos restritivo
Água doce - Classe 3			
Cádmio total (mg.L ⁻¹)	0,01	0,005	mais restritivo
Chumbo total (mg.L ⁻¹)	0,033	0,01	mais restritivo
Cobre dissolvido (mg.L ⁻¹)	0,013	2	menos restritivo
Zinco total (mg.L ⁻¹)	5	5	igual

Fonte: Adaptado de Pessoa (2013).

Instrumentos político-jurídico, como Resolução e Portaria, que permitem a determinação do enquadramento, classe e limites de parâmetros para os sistemas aquáticos é um importante dispositivo de gestão, pois abrange estudos de impacto ambiental e pareceres, na estipulação de metas e objetivos (BRASIL, 2009; MACHADO, KNAPIK, BITENCOURT, 2019).

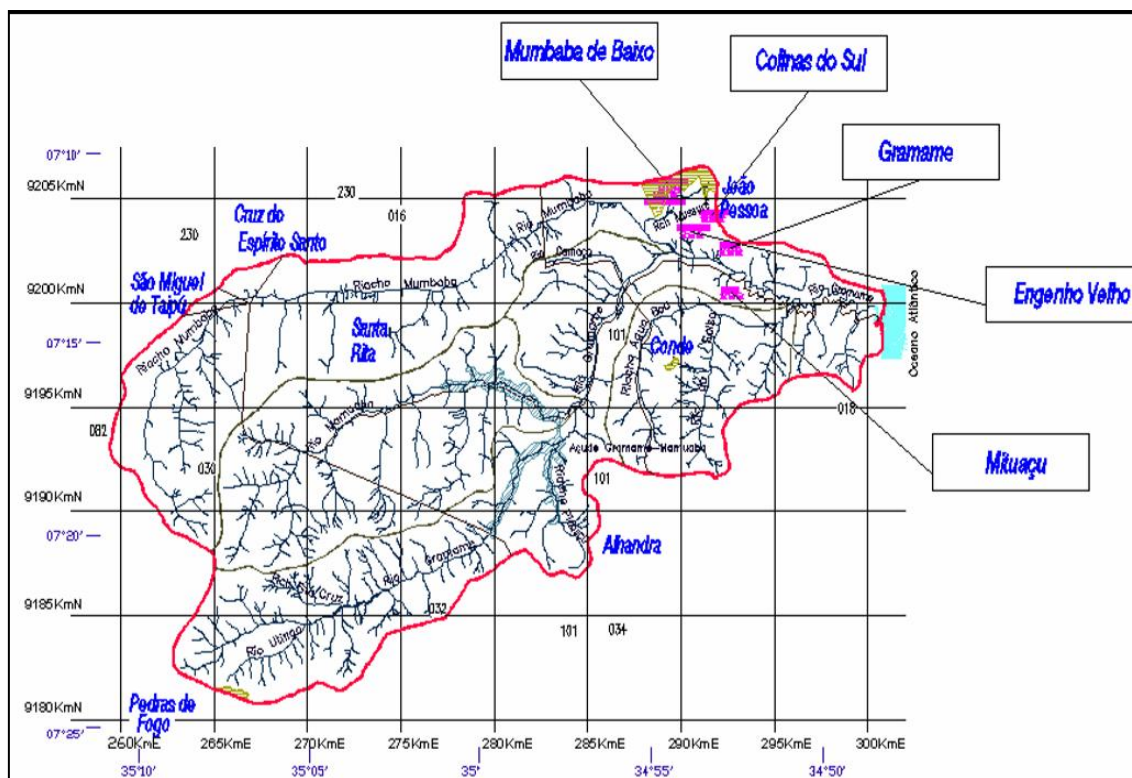
A mensuração e/ou qualificação da realidade, em seus diferentes aspectos, oferece um cenário com capacidade de melhorá-lo e compreendê-lo, entendendo as múltiplas relações existentes entre suas diferentes características (RAMOS, 2013).

4. ÁREA DE ESTUDO

4.1.Caracterização da área de estudo

A Bacia do Rio Gramame, **Figura 1**, localiza-se nas coordenadas de 7°11' e 7°24' S e 34°48' e 35°10'W na região Mesorregião da Zona da Mata paraibana, compreendendo os municípios de João Pessoa, Santa Rita, Conde, Pedras de Fogo, Alhandra, São Miguel de Taipu e Cruz do Espírito Santo (PARAÍBA, 2000).

Figura 1. Mapa da Bacia do Rio Gramame e das comunidades da Região



Fonte: Nunes (2012).

Entre os afluentes da Bacia estão: o rio Mumbaba, Mamuaba, Água Boa e Gramame (PARAÍBA, 2000). O rio Gramame, a área de estudo do presente trabalho, tem uma extensão de 54,3 Km no qual a sua nascente está localizada em Pedras de Fogo e sua desembocadura no Oceano Atlântico e que juntamente com o rio Mamuaba abastece o Reservatório Gramame-Mamuaba que abastece João Pessoa e outras cidades (PARAÍBA, 2000).

Na Bacia do rio Gramame, diversos trabalhos já foram realizados como a avaliação das características limnológicas no Rio Gramame (PAZ 1988, WATANABE *et al.*, 1990), concentração de metais pesados na água dos rios Gramame e Mumbaba (MACHADO *et al.*, 2005; ABRAHÃO 2006; TOSCANO, 2009), dos conflitos socioambientais no Mumbaba (NUNES, 2012), sobre a diversidade biológica no rio Gramame e Mamuaba (TURNELL, 2012; SOUZA, 2013) e o uso e ocupação do solo no estuário do Gramame (NASCIMENTO, 2013).

4.2. Aspectos climatológicos

Na Bacia predomina o clima da mesorregião da Zona da Mata da Paraíba, sendo o clima Tropical Quente e Úmido (As'), com precipitação anual em média de 1800 mm e variação de temperatura com médias de 25,6 °C em janeiro e 23,0 °C em julho

(PARAÍBA, 2000; ABRAHAO, 2006; NASCIMENTO, 2013). O aumento da deterioração da Bacia está ligado com a distribuição desigual de chuva ao longo da extensa área e na pouca vazão do curso de rios, prejudicando na diluição de despejos (PARAÍBA, 2000).

4.3. Aspectos de uso e ocupação do solo

A Bacia possui, de acordo a Agência Executiva de Gestão de Águas do Estado da Paraíba – AESA (2004), a maior parte da sua área marcada pela intervenção humana (97% atividades de agropecuária e de florestas) englobando todas as cidades incluídas na bacia e apresentando cobertura vegetal de aproximado 1,5 % (onde Mata Atlântica 0,720% e Tabuleiros Costeiros 0,74 %) onde a maioria são Área de Preservação Permanente.

A Bacia é marcada por práticas agrícolas tradicionais, de forma pouco desenvolvida, entre elas o cultivo da cana de açúcar (predominante na área), mandioca, abacaxi, coco, feijão, com poucos vestígios de Mata Atlântica e que, juntamente com desenvolvimento urbano e as atividades industriais, caracteriza o uso e ocupação do solo (PARAÍBA, 2000; NUNES e CASTILHO, 2017). Em relação à cana de açúcar, em 1975, com a criação do Programa Nacional do Alcool (PROALCOOL) com benefícios fiscais, incentivando a maiorias das comunidades no cultivo da cana e como resultado o aumento do uso de fertilizantes e pesticidas e intervenções na cobertura vegetal (ABRAHÃO, 2006).

Entre as atividades industriais que ocorrem na Bacia estão à construção civil, metalurgia, têxteis, bebidas, papel, borracha, cerâmica, mineração, etc (ABRAHÃO, 2006; SOUZA, 2013; NUNES, 2012). De acordo com Nunes e Garcia (2012) existem cadastrados 117 empresas industriais na Bacia do rio Gramame em que apenas uma indústria é concedida a outorga do órgão à permissão do lançamento de efluentes do Rio Mumbaba, sendo os outros despejos realizados irregularmente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHÃO, R. Impactos do lançamento de efluentes na qualidade da água do Riacho Mussuré-João pessoa- Brasil. 2006. 140p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente, João Pessoa) – Programa de Pós Graduação em desenvolvimento e Meio Ambiente, Universidade Federal da Paraíba, 2006.

AESA. Proposta de Instituição do Comitê das Bacias Hidrográficas do Litoral Sul, conforme Resolução nº 1, de 31 de agosto de 2003, do Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Estado da Paraíba. Dezembro de 2004. Disponível: <http://migre.me/cIJ5y..>

ALBUQUERQUE, C. Lama da Samarco pode ser “bomba-relógio” de metais pesados no Rio Doce. *Jornal da USP*, São Paulo. 19 jul. 2018. Disponível em: <https://jornal.usp.br/ciencias/ciencias-ambientais/lama-da-samarco-pode-ser-bomba-relogio-de-metais-pesados-no-rio-doce/>. Acesso em: 24 Abr. 2019.

ALVES, M. T. R.; TERESA, F. B.; NABOUT, J. C. A global scientific literature of research on water quality indices: trends, biases and future directions. **Acta Limnologica Brasiliensia**, [s.l.], v. 26, n. 3, p.245-253, set. 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s2179-975x2014000300004>.

ANA - Agencia Nacional de Águas. **Portal da Qualidade das águas. 2018 Disponível em:** <<http://portalpnqa.ana.gov.br/indicadores-indice-aguas.aspx>>.

ANBALAGAN, R.; SIVAKAMI, R. Bioaccumulation of Heavy Metals in Water and Algae of Mukkombu in the River Cauvery System, Tiruchirappalli District, Tamil Nadu, India. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, v. 7, n. 1, p. 1067-1072, 2018. DOI: <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2018.701.129>.

ARIÑO, C., SERRANO, N., DÍAZ-CRUZ, J. M., ESTEBAN, M. Voltammetric determination of metal ions beyond mercury electrodes: A review. **Analytica Chimica Acta**. 2017., doi: 10.1016/j.aca.2017.07.069.

BJØRKLUND, G.; SKALNY, A. V.; RAHMAN, M. M.; DADAR, M.; YASSA, H. A.; AASETH, J.; CHIRUMBOLO, S.; SKALNAYA, M. G.; TINKOV, A. A. Toxic metal(loid)-based pollutants and their possible role in autism spectrum disorder. **Environmental Research**, v. 166, p. 234-250. 2018.

BRASIL. Resolução CONAMA nº357, de 17 de março de 2005. Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 28 Abr. 2019.

_____. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Diretrizes Para Elaboração De Estudo De Avaliação De Risco À Saúde Humana Por Exposição A Contaminantes Químicos. Brasília,DF, 2010.

_____. Constituição (1988). **Constituição da República Federativa do Brasil**. Brasília, DF: Senado Federal.

_____. Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. **Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos**, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e Academia Brasileira de Ciências – Recursos Hídricos no Brasil 63 altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. Brasília, DF: Senado Federal.

_____. Portaria Nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos e de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília (DF):Ministério da Saúde, 2011

BRETT, A. M., BRETT, C. M. A. **Eletroquímica: Princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Livraria Almedina, 1996. 470p.

BRITO, M. C. L. D.; AGUIAR, J.C. A cobrança pelo uso da água como instrumento de gestão de recursos hídricos. *Revista Direito Ambiental e sociedade*, v. 9, n. 2, maio/ago. (p. 61-90). 2019

CARAPETO, C. *Poluição das Águas: causas e efeitos*. Universidade Aberta. Portugal. 1999.

CELERE, M. S.; OLIVEIRA, A. S.; TREVILATO, T. M. B.; SEGURA-MUNOZ, S. I. Metais presentes no chorume coletado no aterro sanitário de Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil, e sua relevância para saúde pública. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 23, n. 4, p. 939-947, 2007.

CETESB. Companhia de Tecnologia Ambiental do Estado de São Paulo. **Fundamentos de controle da poluição da água**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. São Paulo: 2018

DUFFUS, J. H. Heavy metals - A meaningless term?. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

EFFENDI, Hefni. River water quality preliminary rapid assessment using pollution index. **Procedia Environmental Sciences**, Indonesia, p.562-567, 2016. doi: 10.1016/j.proenv.2016.03.108.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência, 1998.

GONZAGA, V. **Contaminação do Rio São Francisco pode afetar os diversos usos da água**. Brasil de Fato, Petrolina. 17 abril de 2019. Disponível em: <https://www.brasildefato.com.br/2019/04/17/contaminacao-do-rio-sao-francisco-pode-afetar-os-diversos-usos-da-agua/>. Acesso em: 24 Abr. 2019.

GUIMARÃES, João Roberto Penna de Freitas. Disruptores endócrinos no meio ambiente: um problema de saúde. 2003. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/trabalhador/pdf/texto_disruptores.pdf>.

GUMPU, M. B.; VEERAPANDIAN, M.; KRISHNAN, U. M.; RAYAPPAN, J. B. Simultaneous electrochemical detection of Cd(II), Pb(II), As(III) and Hg(II) ions using ruthenium(II)-textured graphene oxide nanocomposite, **Talanta**, v. 162, 574-582. 2017.

GUMPU, M. B.; SETHURAMAN, S.; KRISHNAN, U. M.; RAYAPPANA, J. B. B. A review on detection of heavy metal ions in water – An electrochemical approach. *Sensors and Actuators B*, v. 213, p. 515–533, 2015.

GUO, Z.; LI, D. D.; LUO, X. K.; LI, Y. H.; ZHAO, Q. N.; LI, M. M.; ZHAO, Y. T.; SUN, T. S.; MA, C. Simultaneous determination of trace Cd(II), Pb(II) and Cu(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry using a reduced graphene oxide-chitosan/poly-lysine nanocomposite modified glassy carbon electrode. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 490, p. 11–22. 2017.

JAIMEZ, J. A. B.; ARÉVALO, J. L. M.; ORTEGA, J. J. B. Electrodes friendly with the environment for detect heavy metal. **Revista DYNA**, v. 81, n. 187, p. 122-128, 2014.

JAIMEZ, J.; JOYA, M. R.; ORTEGA, J. Anodic stripping voltammetry - ASV for determination of heavy metals. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 466, 012023, 2013.

JOHSON, L.E. 2018 Zinco. Manual MSD, versão saúde da família. EUA. 2018a. Disponível em <https://www.msdmanuals.com/pt/casa/dist%C3%BAArbios-nutricionais/minerais/zinco>

_____. Cobre. Manual MSD, versão saúde da família. EUA. 2018b. Disponível em <https://www.msmanuals.com/pt/casa/dist%C3%BArbios-nutricionais/minerais/cobre>

LI, Z.; CHEN, L.; HE, F.; BU, L.; QIN, X.; XIE, Q.; YAO, S.; TU, X.; LUO, X.; LUO, S. Square wave anodic stripping with electroreduced graphene oxide-supported thiolated thionine. voltammetric determination of Cd^{2+} and Pb^{2+} at bismuth film electrode modified. **Talanta**, v. 122, p. 285-292. 2014.

LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais Pesados no Ensino de Química. **Química Nova Na Escola**, v. 33, n. 4, p. 199-205, 2011

LOCATELLI, C. Anodic and cathodic stripping voltammetry in the simultaneous determination of toxic metals in environmental samples. **Electroanalysis**, v. 9, n. 13, p. 1014-1017, 2005.

LU, Y.; LIANG, X.; NIYUNGEKO, C.; ZHOU, J.; XU, J.; TIAN, G. A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry. **Talanta**, v. 178, p. 324-338, 2018.

LUZ, C.N. Uso E Ocupação Do Solo E Os Impactos Na Qualidade Dos Recursos Hídricos Superficiais Da Bacia Do Rio Ipitanga. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental Urbana, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia. 2009.

MACEDO, E. M., AMORIM, M. A. F., SILVA, A. C. S., CASTRO, C. M. M. B. Efeitos da deficiência de cobre, zinco e magnésio sobre o sistema imune de crianças com desnutrição grave. Rev. paul. pediatri., São Paulo , v. 28, n. 3, p. 329-336, Sept. 2010 . Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010305822010000300012&ng=en&nrm=iso>. <https://doi.org/10.1590/S010305822010000300012>.

MACHADO, T. T.V.; GADELHA, C.L.M.; SILVA JUNIOR, W.R.; DINIZ, F.E.G.; COLARES, D.A.; NEVES, A.F.J.F. Avaliação preliminar da presença de chumbo e cromo em mananciais do Estado da Paraíba, utilizados em sistemas urbanos de abastecimento de água. 23 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2005.

MACHADO, E. S. M.; KNAPIK, H. G., BITENCOURT, C. C. A. Considerações sobre o processo de enquadramento de corpos de água. Eng Sanit Ambient, v.24 n.2, 261-269. 2019. DOI: 10.1590/S1413-41522019181252

MANAHAN, S. E. Environmental chemistry. 2. ed. Florida: Boca Raton, 2001.

MARCH, G.; NGUYEN, T. D.; PIRO, B. Modified Electrodes Used for Electrochemical Detection of Metal Ions in Environmental Analysis. **Biosensors**, v. 5, p. 241-275, 2015.

MARIANI, C. F. Reservatório Rio Grande: caracterização limnológica da água e biodisponibilidade de metais traço no sedimento. Dissertação (Mestrado em Ecologia) - Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2006

MHAMMEDI, M.; ACHAK, M.; BAKASSE, M. Square Wave Voltammetry for Analytical Determination of Cadmium in Natural Water Using $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ -Modified Platinum Electrode. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 1, n. 3, p. 150-158, 2010.

MORAES, D. S. L.; JORDÃO, B. Q. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. **Revista de Saúde Pública**, v. 36, n. 3, 2002.

MUEDI, K.; MASINDI, V. Environmental Contamination by Heavy Metals. **IntechOpen**. p. 115-133, 2018.

NASCIMENTO, J. J. S. O Uso E Ocupação Do Solo No Entorno Do Estuário Do Rio Gramame E A Qualidade Da Água. Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Geografia da Universidade Federal da Paraíba, 2013.

NIU, X. H., CHEN, C., TENG, Y. J., ZHAO, H. L., LAN, M. B. Novel screen-printed gold nano film electrode for trace mercury(II) determination using anodic stripping voltammetry. **Analytical Letters**, v. 45, p. 764–773, 2012.

NIU, X.; LAN, M.; ZHAO, H.; CHEN, C.; LI, Y.; ZHU, X. Review: Electrochemical Stripping Analysis of Trace Heavy Metals Using Screen-Printed Electrodes. **Analytical Letters**, v. 46, n. 16, p. 2479-2502. 2013.

NUNES, E. M, CASTILHO, C. J. M. Perspectivas de governança ambiental em áreas de nascentes no Estado da Paraíba-Brasil: rumo à sustentabilidade? Revista Brasileira de Geografia Física v. 10, n. 02, p. 428-440. 2017

NUNES, E. M. Poluição Industrial Da Bacia Do Rio Gramame E Conflito Socioambiental: Análise Da Complexidade A Partir Dos Atores, Impactos E Perspectiva. Dissertação De Mestrado. Programa de Pós Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente. 171 p. 2012.

NUNES, E. M.; GARCIA, L. G.; Conflito territorial de poluição industrial da bacia do rio Gramame-Mumbaba – PB, **Sociedade & Natureza**, (Uberlândia), n24, 255-266, mai/ago. 2012

ONU. Organização das Nações Unidas. Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos – 2019 . Disponível em :<
https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000367276_por?posInSet=2&queryId=fa5e9bfb-2f91-44ad-8dab-065598a7cadf>.

_____. Relatório Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2018 – Resumo Executivo. 2018. Disponível em: https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000261594_por.

PARAÍBA. Secretaria Extraordinária do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos. **Plano Diretor da Bacia do Rio Gramame**. João Pessoa, 2000.

PAZ, R.J. Estudo das condições físico-químicas do Rio Gramame, Conde, Paraíba, Brasil. (Monografia) João Pessoa: UFPB, 1988.

PESSOA, Z. B. Efetivação Do Enquadramento De Corpos D'água Para Fins De Consumo Humano Em Regiões Semiáridas: Avaliação Conforme Resolução Conama 357/2005 E Portaria Ms 2914/2011. Dissertação apresentada para a obtenção do Título de Mestre em Meio Ambiente, Águas e Saneamento da Universidade Federal da Bahia – UFBA. 2013.

PNUD. Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento Objetivos do Desenvolvimento Sustentável.2018.

RATH, S. O Uso De Técnicas Voltamétricas Na Análise De Solos E Água. VIII Encontro Nacional sobre Métodos dos Laboratórios da Embrapa. 2003. Disponível em: <http://www.cnpsa.embrapa.br/met/images/arquivos/08MET/Palestras/tecnicavoltametricas.pdf> >. Acesso em: 24 Abr. 2019.

RIBEIRO, W. F. **Análise de traços do pesticida carbendazim por voltametria de onda quadrada com eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono.**

Dissertação Pós Graduação em Química pela Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2009.

RIBEIRO, L. Análises confirmam contaminação do Rio Paraopeba por metais pesados. Correio Braziliense, Brasília. 31 jan 2019. Disponível em: <https://www.correiobraziliense.com.br/app/noticia/brasil/2019/01/31/interna-brasil,734558/analises-confirmam-contaminacao-do-rio-paraopeba-por-metais-pesados.shtml>. Acesso em: 24 Abr. 2019.

RIGUETTI, P. F.; CARDOSO, C. A. L.; CAVALHEIRO, A. A.; LENZI, E.; FIORUCCI, A. R.; SILVA, M. S. Manganês, zinco, cádmio, chumbo, mercúrio e crômio no chorume de aterro sanitário em Dourados, MS, Brasil. **Revista Ambiente e Água**, v. 10, n. 1, p.153-163, 2015.

SILVA, J. C. M. Estudo Comparativo Da Qualidade Da Água Dos Reservatórios Fluviais De Marés E Gramame-Mamuaba Na Paraíba. Dissertação apresentada para a obtenção do Título de Mestre em Meio Ambiente, Águas e Saneamento da UFPB. 2018.

SILVA, A.C. B., PEREIRA, S. C. P., OLIVEIRA, I.F. Doença de minamata – 1954 – Japão. 2018. Disponível em:< <https://jus.com.br/artigos/69295/doenca-de-minamata-1954-japao>>

SILVA, M. L. P.; NETO, J. D. Avaliação Preliminar da Presença de Metais Traço, nas Águas do Riacho Mussuré e o Córrego de Mumbaba – João Pessoa – PB. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v. 07, n. 04, p. 668-677, 2014.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN T. A. **Princípios de análise Instrumental**. 5ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOCHA, C. M, COLMENARES, M. G., CHAPARRO, P. Determinación Electroquímica De Plomo Y Cadmio En Aguas Superficiales. Revista Luna Azul, n. 44, p. 27-38, 2017.

SOUZA, J. E. R. T. Ictiofauna e bioacumulação de metais pesados na cadeia trófica, Rio Gramame, Bacia do Rio Gramame, Paraíba. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente – PRODEMA, 201p. 2013.

TCHOUNWOU, P. B.; YEDJOU, C. G.; PATLOLLA, A. K.; SUTTON, D. J. Heavy Metal Toxicity and the Environment. In: Luch A. (eds) Molecular, Clinical and Environmental Toxicology. **Experientia Supplementum**, v. 101, p. 133-174, 2012.

TUNDISI, J. G. Recursos hídricos no futuro: problemas e soluções. Estudos Avançados n. 22 (63), 2008. vol.22, n.63, pp.7-16. ISSN 0103-4014. <https://doi.org/10.1590/S0103-40142008000200002>.

TURNELL, M. V., CRISPIM, M. C. C. Análise dos impactos socioambientais provocados pelo lançamento de efluentes industriais no Rio Gramame – Paraíba, Brasil. Revista Gaia Scientia (2014) Ed. Esp. Populações Tradicionais

TURNELL, M. V. Assembléia de peixes como parâmetro para avaliação de impactos ambientais na bacia do Rio Gramame-Paraíba e sua importância para as comunidades ribeirinhas. Dissertação de Mestrado. Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente – PRODEMA, 259p. 2012

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de Esgotos**. Vol 1. 3º ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 2005

VÖRÖSMARTY, C. J., MCINTYRE P. B., GESSNER M. O., DUDGEON D., A. PRUSEVICH, P. GREEN, S. GLIDDEN, S. E. BUNN, C. A. SULLIVAN, C. REIDY LIERMANN, P. M. DAVIES. Global threats to human water security and river biodiversity. *Nature*, v. 467, n. 7315, p.555-561, set. 2010. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/nature09440>.

WANG, T.; YUE, W. Carbon nanotubes heavyabre metal detection with stripping voltammetry: A review paper. **Electroanalysis**, v. 29, n. 10, p. 2178-2189, 2017.

WATANABE, T.; LIMA, M.A.M.; MACHADO, V.M.N.; PAZ, R.J. Características limnológicas do Rio Gramame, João Pessoa (PB), Brasil: Variáveis ambientais. *Acta Limnol. Brasil.*, v.3, n.1, p,363-389, 1990.

WOJTKOWSKA, Małgorzata; BOGACKI, Jan; WITESKA, Anna. Assessment of the hazard posed by metal forms in water and sediments. *Science Of The Total Environment*, [s.l.], v. 551-552, p. 387-392, maio 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.073>.

WU, K. H.; LO, H. M.; WANG, J. C.; YU, S. Y.; YAN, B. D. Electrochemical detection of heavy metal pollutant using crosslinked chitosan/carbon nanotubes thin film electrodes. *Mater. Express*, v. 7, n. 1, p. 15-24, 2017.

XIONG, W.; ZHOU, L.; LIU, S. Development of gold-doped carbon foams as a sensitive electrochemical sensor for simultaneous determination of Pb(II) and Cu(II). **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 650-656, 2016.

XUAN, X.; PARK, J. Y. Miniaturized flexible sensor with reduced graphene oxide/carbon nano tube modified bismuth working electrode for heavy metal detection, in: *Proceedings of the 2017 IEEE 30th. International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, p. 636-639, 2017.

ZOU, Z., JANG, A., MACKNIGHT, E., WU, P. M., DO, J., BISHOP, P. L., AHN, C. H. Environmentally friendly disposable sensors with microfabricated on-chip planar bismuth electrode for in situ heavy metal ions measurement. **Sens. Actuators B**, v.134, p.18–24, 2008.

CAPÍTULO I

AValiação dos Parâmetros Físicos e Químicos e da Presença de Metais Traços em um Rio na Cidade de João Pessoa-PB

1. INTRODUÇÃO

A degradação dos recursos naturais consiste em um dos principais desafios da sociedade global (PBL, 2019). A água é um recurso indispensável para a humanidade, é considerada essencial para a vida no planeta e abrange diversas atividades sociais, econômicas e ambientais (PAUL, 2017; PBL, 2019). Apenas 2,5% da água na terra é doce e cerca de 70% são armazenados em gelo, 30,8% em sistemas de água subterrânea e 0,3% estão disponíveis diretamente em rios e lagos (ANA, 2018; PBL, 2019).

Entretanto, a composição química das águas pode ser afetada por inúmeros fatores naturais e antropogênicos, que perturbam o equilíbrio no corpo hídrico ocasionado pela presença de poluentes no sistema de água e sedimentos (WOJTKOWSKA, BOGACKI e WITESKA, 2016).

Temperaturas mais altas da água, devido ao aquecimento global, em combinação com níveis mais altos de emissão de nutrientes, afetarão a qualidade ecológica dos ecossistemas de água doce (PBL, 2019). À medida que o processo de urbanização continua, os problemas de poluição hídrica aumentam e levarão a graves consequências ecológicas e problemas a saúde do ser humano (MA, *et al.*, 2009). O exemplo no Rio de Janeiro, onde o aumento de carga orgânica no reservatório Gandu contribuiu para a proliferação de cianobactérias que sintetiza a substância geosmina, responsável por causar alterações de cheiro e sabor e de difícil oxidação, onde etapas de tratamento convencional são insuficientes para remover a substância, como resultado chegando às casas dos cidadãos, causando transtorno a população (G1, 2020).

Conforme o Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (PNUD, 2018), em 2011, 41 países sentiram problemas relativos a água sendo 10 deles reduzir o fornecimento de água potável e necessitando garantir através de fontes alternativas. Para 2050, estima-se que em cada quatro pessoas, uma pessoa sofrerá com a carência de água potável (PNUD, 2018).

Em ambientes aquáticos, como os rios e lagos, as substâncias dissolvidas na água passam continuamente por uma troca química com a fração suspensa e os sedimentos do fundo, o que prejudica o balanço de poluentes no sistema água - sedimentos (WOJTKOWSKA, BOGACKI, WITESKA, 2016).

Metais pesados como mercúrio (Hg), cádmio (Cd) e chumbo (Pb) estão aumentando rapidamente a um nível alarmante, particularmente em rios e perto de águas costeiras onde os resíduos industriais estão sendo descarregados (MHAMMEDI, ACHAK, BAKASSE, 2010).

Os métodos eletroquímicos destacam-se sob outros métodos de química analítica para análise dos níveis de contaminação de corpos hídricos por metais pesados. O uso desses métodos permite que o estudo e determinação de quantidades, desde macro a níveis traço, de compostos inorgânicos e orgânicos no ensaio da substância básica, na análise de impurezas e aplicações em amostras reais, respectivamente.

Nesse cenário, com o avanço dos métodos eletroquímicos, a escolha do eletrodo é primordial para a quantificação de espécies eletroativas em solução. Em eletroanálise, os eletrodos de pasta de carbono (EPC) são ambientalmente amigáveis e de simples confecção e chama atenção desde a sua primeira aplicação por Adams (1958).

Com isso, importantes aplicações destes eletrodos (com ou sem modificação química com bismuto, por exemplo) têm sido reportadas na literatura e englobam análises de metais traços (WANG, 2005; WANG e YUE, 2017) e poluentes orgânicos, a exemplo de pesticidas (ĐORĐEVIĆ *et al.*, 2012), em amostras de água empregando a voltametria de redissolução anódica e eletrodo de filme de bismuto (EFBi). Estes eletrodos oferecem as vantagens de uma excelente resolução de picos, ampla janela de potencial, alta sensibilidade e baixa toxicidade (WANG e YUE, 2017).

A voltametria de redissolução anódica de metais traços utilizando EPCs modificados quimicamente com filme de bismuto envolve a pré-concentração dos metais na superfície eletródica, através da aplicação de um potencial suficientemente negativo para que os metais sob investigação sejam reduzidos na superfície do eletrodo. Posteriormente, a varredura de potencial é realizada na direção anódica, oxidando os metais depositados anteriormente (JAIMEZ, JOYA e ORTEGA, 2013 e LU *et al.*, 2018), empregando por exemplo a modalidade onda quadrada que apresenta sensibilidade comparável à que emprega pulso diferencial, porém com maior velocidade de aquisição dos dados (BRETT e BRETT, 1996; PACHECO *et al.*, 2013).

O avanço tecnológico ocorrido nos últimos anos possibilitou a fabricação de equipamentos com maiores recursos eletrônicos, fazendo com que a voltametria de

onda quadrada se tornasse uma das técnicas de pulso com vasta aplicabilidade em análises químicas de substâncias inorgânicas (metais pesados) e orgânicas (pesticidas, fármacos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, etc.), pois oferecem resultados com sensibilidade comparável às obtidas com o uso das técnicas cromatográficas ou espectroscópicas, minimizando o tempo e os custos com as análises (BRETT e BRETT, 1996; SOUZA *et al.*, 2004).

O uso dessas tecnologias contribui significativamente para identificar a situação atual da contaminação das águas decorrente da poluição e permite explorar os vínculos entre emissões, impactos e danos para entender a relação entre as atividades humanas e os efeitos ecológicos e de saúde (CHEN *et al.*, 2019).

No Brasil, a Resolução nº 357 de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA (BRASIL, 2005), indica as classes e usos preponderantes da água doce e determina limites de diversos parâmetros, sendo um instrumento da gestão de recursos hídricos relacionados à qualidade e quantidade de água (ligado à concessão de licenças e outorgas) e permitindo o monitoramento (MACHADO, KNAPIK, BITENCOURT, 2019). Conforme a Agência Nacional de Águas – ANA (2009), o enquadramento do rio deve considerar três aspectos principais: a condição atual do corpo hídrico, o cenário de futuro e o cenário realista que representa as limitações técnicas/econômicas.

No que se refere à poluição de rios no estado da Paraíba, históricos de poluição do Rio Gramame existem desde o final da década 1960 com a instalação em João Pessoa do Distrito Industrial (NUNES, 2012). Desde então, o ecossistema e as pessoas que vivem no entorno ao Rio Gramame sofrem com as consequências da poluição hídrica causada pelo despejamento das indústrias, pela agricultura, no plantio da cana de açúcar, batata doce, abacaxi e pela falta de saneamento básico afetando a qualidade e os cursos de água da bacia (NUNES, 2012; TURNELL, 2012). O rio encontra-se em um processo de luta por águas limpas diante de tantas transformações causadas por tantos interferentes assim como com atividades decorrentes do crescimento urbano promovendo uma campanha permanente intitulado “Rio Gramame quer viver em Águas Limpas” (TURNELL, 2012).

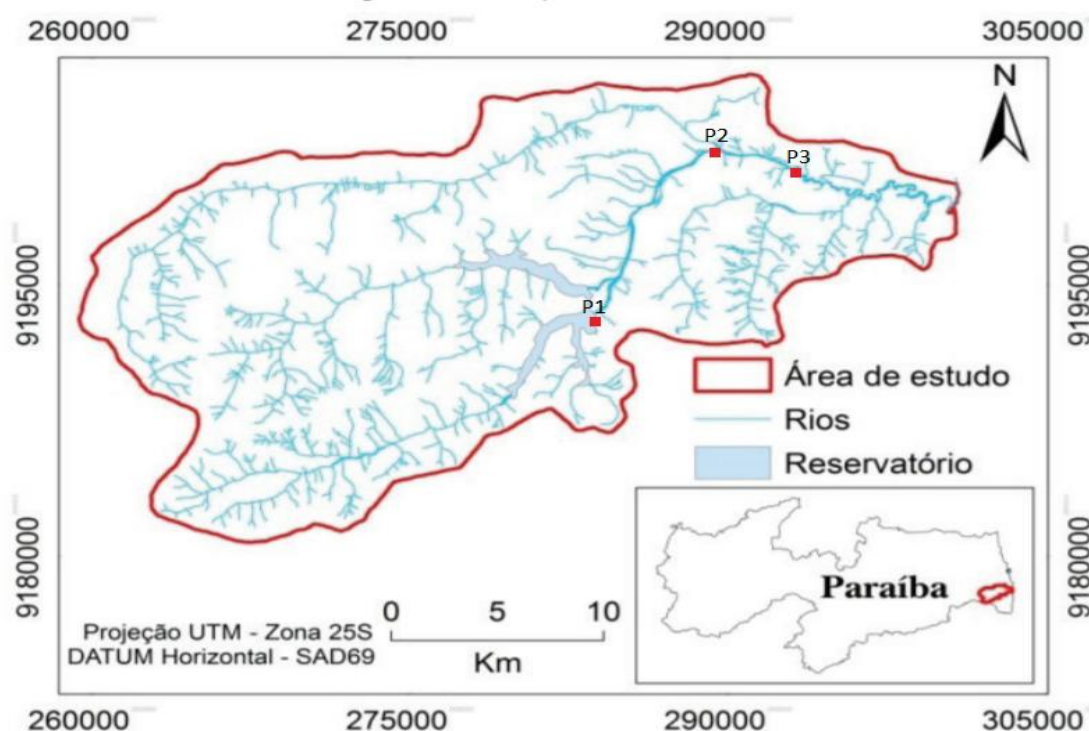
Dessa forma, objetiva-se com esse trabalho avaliar a qualidade da água do Rio Gramame, Paraíba, através de parâmetros de qualidade previstos na Resolução nº 357/05 do CONAMA e avaliar a presença de metais traços (Zn, Cd, Pb e Cu), a partir da técnica eletroanalítica de voltametria de redissolução anódica com onda quadrada usando um eletrodo de pasta de carbono modificado com bismuto (EPC-Bi).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Área de estudo

A área de estudo situa-se no Rio Gramame (**Figura 2**), que juntamente com outros afluentes forma a Bacia Hidrográfica do Rio Gramame. Apresenta aproximadamente de 54,3 Km de extensão indo desde a sua nascente em Pedras de Fogo até a foz no Oceano Atlântico, abastecendo o reservatório Gramame-Mamuaba, principal reservatório hídrico para o abastecimento de água de João Pessoa, capital do estado da Paraíba, e outras localidades. (PARAÍBA, 2000; SOUZA, 2013).

Figura 2. Área de Estudo



Fonte: Souza (2013).

Três pontos de amostragem (P1, P2 e P3) foram selecionados (**Figuras 2 e 3 e Tabela 9**), P1 localiza-se no Reservatório do Gramame-Mamuaba. Este ponto foi escolhido por ser perto do local da tomada de água para a Estação de Tratamento de Água de Marés. Já P2 localiza-se na estrada de João Pessoa e Recife, nas proximidades da Companhia Nordestina de Papel (CONPEL). Este ponto foi escolhido por está a jusante do Distrito Industrial, após receber o afluente do Riacho Mussuré, recebendo grande carga de poluição. Em relação ao P3 situa-se na Ponte dos Arcos, próximo a

Organização da Sociedade Civil de Interesse Público (OSCIP) Congregação Holística da Paraíba - Escola Viva Olho no Tempo (EVOT). Optou-se por este ponto por ser o local mais próximo da OSCIP que vem lutando pela melhora da qualidade de água do Rio Gramame. Conforme a AESA¹ (2013), P1 está enquadrado como água doce de classe 2 enquanto que o P2 e P3 enquadram-se como de classe 3 conforme a Resolução nº357/2005 do CONAMA na **Tabela 9**.

Tabela 9. Coordenadas dos pontos de amostragem e enquadramento

Pontos	Coordenadas	Enquadramento conforme Res. 357/2005
P1 – Reservatório	7°17'49.5"S 34°57'36.7"W	Classe 2
P2 – BR 101	7°12'45.0"S 34°54'38.5"W	Classe 3
P3 – EVOT	7°13'09.8"S 34°52'45.6"W	Classe 3

Fonte: Google Maps (2020).

Figura 3. Pontos de amostragem no Rio Gramame



Fotos: Autor (2020).

2.2.Reagentes e Soluções

Sulfato de cobre, zinco, cádmio e chumbo (98% a 99%), padrão analítico de bismuto (Merck), peróxido de hidrogênio (Merck), ácido nítrico (Merck), ácido acético e acetato de sódio foram empregados para as análises químicas. Todos os reagentes

¹Disponível em: http://www.aesa.pb.gov.br/aesa-website/wp-content/uploads/2016/11/CORPOS_HIDRICOS_PB.pdf

preparados em água ultrapura. Soluções estoque 1000 mg.L^{-1} de bismuto e de uma solução (individual e mix) de cobre, zinco, chumbo e cádmio foram preparadas em 5% de HNO_3 e diluídas na célula eletroquímica. Solução tampão acetato ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,5) foi empregada como eletrólito suporte. Uma solução de ferricianeto de potássio $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ foi empregada para a caracterização do eletrodo de trabalho (área eletroativa) em meio eletrolítico de cloreto de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ mediante uso da voltametria cíclica.

2.3. Coletas e Pré-tratamento das amostras

As coletas foram realizadas em triplicatas, uma vez ao mês, entre os meses de agosto e novembro de 2019 no período da manhã. Para este trabalho, o período chuvoso correspondeu aos meses de agosto e setembro/2019, por apresentar maior precipitação em relação aos meses de coleta, e os meses de estiagem os meses de outubro e novembro/2019.

As amostras foram acondicionadas em garrafas de polietileno tereftalato (PET) de 500 mL. Após as coletas *in loco*, armazenaram-se as amostras em caixas de isopor com gelo reciclado até o transporte para o Laboratório de Ecologia Aquática (LABEA) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) para a etapa de pré-tratamento.

As amostras foram filtradas à vácuo, kitassato, e membrana filtrante tipo GF-C de 0,20 micrômetros sendo acondicionadas em garrafas de PET para serem congeladas e descongeladas somente nos dias de análise. Para a análise de metais pesados, além da filtração, adicionou-se 1 mL de HNO_3 a 70%, para evitar a hidrólise das amostras.

A partir de março houve as medidas de quarentena no Brasil pelo surgimento da Pandemia do Covid-19, as atividades presenciais em laboratórios no âmbito da Pesquisa foram suspensas a partir de 18 de março de 2020, conforme determinações previstas na Portaria 90/2020/GR/Reitoria da UFPB. Assim, por questões de segurança só foi possível aplicar a metodologia para as coletas realizadas no mês de agosto.

Os parâmetros físicos e químicos analisados *in loco* foram: Oxigênio Dissolvido (OD), temperatura, potencial hidrogênico (pH) e sólidos totais dissolvidos (STD). Uma sonda multiparamétrica U-50 da HORIBA foi empregada para as medições.

Com as amostras descongeladas, as análises de nitrito, nitrato e amônia, foram realizadas a partir do uso do kit comercial Spectro da empresa Alfakit, baseando-se nas metodologias analíticas adaptadas do *Standard Methods for the Examination of Water*

and Wastewater (EATON *et al.*, 2005) e *Organic Reagents for Trace Analysis* (FRIES e GETROST, 1977), segundo as especificações apresentadas pela empresa na **Tabela 10**, com auxílio do espectrofotômetro Spectrumlab SP-22 para a leitura dos dados.

As análises realizadas com os kits consistiram em acondicionar as amostras coletada em tubos de ensaio, seguida da adição de reagentes apropriados, conforme especificado no Spectro da Alfakit para cada tipo de nutriente analisado, e com as reações foi produzida uma solução com coloração sendo possível saber a concentração molecular dissolvida no meio líquido, graças à relação direta entre a concentração colorida e a quantidade de luz absorvida em dado comprimento de onda do espectro eletromagnético da luz, sendo as concentrações dos nutrientes obtidas através das leituras no espectrofotômetro. As análises foram realizadas no LABEA, UFPB.

Tabela 10. Parâmetros analisados com kits da Spectro da Alfakit (especificações adotadas pela empresa)

Nutrient e	Método	Fotocolorímetro					Espectro (nm)	Referência
		LQI*	LQS*	Sensi b.*	Unidade (mg L ⁻¹)	Filtro		
Amônia	Azul de Indofenol	0,10	3,00	–	N-NH3	Vermelho	630	EATON <i>et al.</i> , 2005
Nitrito	NTD**	0,01	0,50	–	N-NO2	Verde	535	EATON <i>et al.</i> , 2005
Nitrato	Brucina	2,5	15,0	–	N-NO3	Azul	415	FRIES e GETROST, 1977

*LQI: Limite de quantificação inferior, LQS: Limite de quantificação superior, Sensib.: Sensibilidade ou coeficiente angular. **NTD: N-(1-Naftil)-di-hidrocloreto de etilenodiamina

Fonte: Alfakit (2020).

2.4.Equipamentos e procedimentos para as medições voltamétricas

As medições voltamétricas foram realizadas no Laboratório de Automação e Instrumentação em Química Analítica e Quimiometria (LAQA) da UFPB através de um Potenciostato/Galvanostato Eco Chemie, Autolab, Modelo PGSTAT302N acoplado a um computador pelo *software* NOVA.

As medições voltamétricas foram realizadas em uma célula eletroquímica equipada com os seguintes eletrodos: prata/cloreto de prata referência (Ag/AgCl, referência), fio de platina (auxiliar) e pasta de carbono (EPC com composição 60% pó de grafite e 40% óleo mineral, como eletrodo de trabalho, segundo os procedimentos adotados por Nascimento *et al.*, (2013)). Após a compactação da pasta de carbono num

tubo de vidro, interligado a uma haste de cobre como contato elétrico, a superfície era polida em papel manteiga até observar visualmente uma superfície uniforme.

O eletrodo de filme de bismuto foi preparado *in situ* sobre o EPC a partir de uma solução 0,1 mol. L⁻¹ de tampão acetato contendo 200 µg L⁻¹ de Bi³⁺. Uma limpeza eletroquímica era sempre empregada aplicando-se um potencial de oxidação de +0,3 V por 30s, potencial este aplicado após a oxidação de todos os metais em pesquisa, conforme recomenda Anastasiadou *et al.* (2011).

A técnica voltamétrica empregada foi a voltametria de onda quadrada (por apresentar maior rapidez na aquisição da resposta analítica e maior discriminação da corrente capacitiva) e os procedimentos metodológicos foram adaptados da metodologia desenvolvida por Anastasiadou *et al.*, (2011) para análise de metais pesados em amostras de águas. Um agitador magnético foi usado para homogeneização da solução e facilitar o transporte de massa na etapa de pré-concentração dos metais e formação do filme de bismuto (usado como modificador químico da pasta de carbono).

Os voltamogramas de onda quadrada foram registrados a temperatura ambiente (18 – 20°C) e na presença de oxigênio dissolvido numa janela de potencial de -1,3 a +0,1 V em função do eletrodo de prata/cloreto de prata. Os parâmetros operacionais foram: incremento de 5 mV, frequência de 50 Hz, amplitude de 20 mV, potencial de deposição de -1,3 V, tempo de equilíbrio de 10 s e tempo de deposição de 150 s.

Inicialmente os eletrodos eram imersos no eletrólito suporte para registro do sinal do branco analítico. Posteriormente, a etapa de pré-concentração iniciava-se com a formação do filme de bismuto, mediante adição de 4 µL de uma solução de bismuto 1000 mg L⁻¹ ao meio eletrolítico, que era submetido a aplicação de um potencial de deposição de -1,3 V por 150 s. Foi adicionado também ao meio eletrolítico 4 µL de peróxido de hidrogênio, recomendado para melhorar a discriminação da resposta de Zn²⁺ em relação ao íon Cu²⁺ (ANASTASIADOU *et al.*, 2011). Um tempo de equilíbrio de 10 s foi aplicado e em seguida os metais oxidados na superfície do eletrodo redissolveram para o seio da solução e os voltamogramas foram gerados nas condições operacionais descritas acima. Por fim, a superfície do eletrodo de trabalho era regenerada empregando-se +0,3 V por 30 s.

Baseando-se nos procedimentos utilizados por Anastasiadou *et al.*, (2011), curvas analíticas foram construídas para os íons Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺ através do método de adição de padrão e os parâmetros de desempenho analítico linearidade, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), foram estabelecidos para a

metodologia ajustada. O LD e o LQ foram calculados conforme critérios da RDC N° 166 (ANVISA, 2017)² segundo equações abaixo:

$$LD = (3 \times S^*) / \beta \text{ e } LQ = (10 \times S^*) / \beta$$

Onde:

S^* = desvio padrão residual da linha de regressão;

β = inclinação da curva analítica.

Diluições foram realizadas a fim de empregar a metodologia voltamétrica para análise dos traços de metais pesados nas amostras de água, filtradas e acidificadas com HNO₃ 70%, do Rio Gramame, coletadas no mês de agosto/2019, como justificado na sessão 2.3. Com as amostras descongeladas e na presença de oxigênio dissolvido, os três eletrodos foram imersos em uma célula eletroquímica de 20 mL contendo 13,3 mL de solução tampão (pH 4,5), 6,7 mL da amostra com 4 µL de bismuto 200 µg L⁻¹ e 4 µL de H₂O₂. O procedimento de medida seguiu a mesma sequência operacional descrita no parágrafo anterior. Posteriormente, três adições de 100 µL de padrão de concentração conhecida do mix dos metais Zn, Cd e Pb (5,0 µg L⁻¹) e Cu (10,0 µg L⁻¹) foram adicionadas à primeira amostragem de cada ponto do mês de agosto, a fim de simular a presença dos metais na ausência de detecção destes na amostra real e os níveis de recuperação foram estimados em termos percentuais, considerando a razão da concentração obtida experimentalmente e a adicionada teoricamente na célula eletroquímica, segundo recomenda a RDC N° 166 (ANVISA, 2017).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Avaliação dos parâmetros físicos e químicos do Rio Gramame

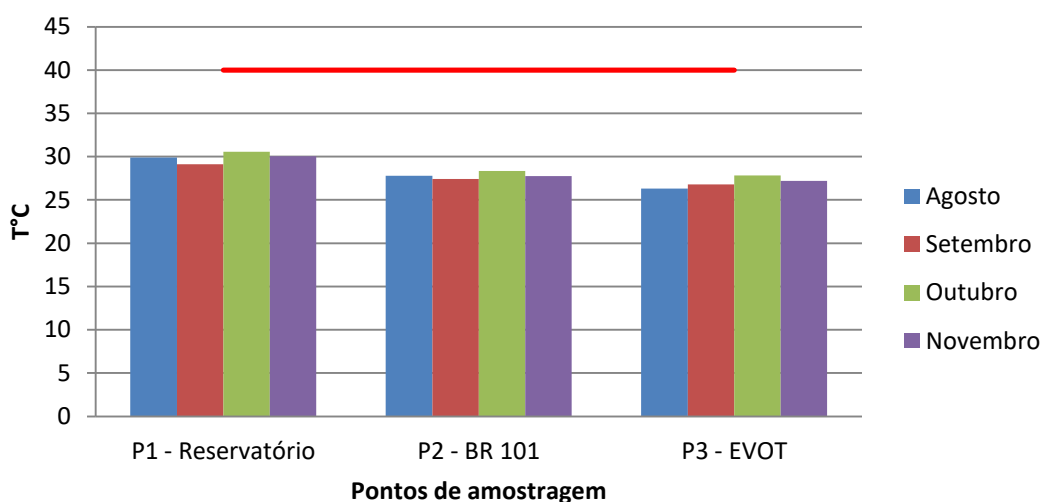
Conforme previsto na Política Nacional de Recursos Hídricos, sob a Lei n° 9.433 (BRASIL, 1997) e reafirmado na Resolução CONAMA n° 357 (BRASIL, 2005), a classificação de um corpo hídrico, a exemplo do Rio Gramame, constitui-se uma ferramenta de gestão primordial para avaliação da qualidade da água em função do seu uso, possibilitando maior controle de poluentes. Segundo Soja e Wiejaczka (2014), as

² Disponível em: <<http://www.portaaction.com.br/validacao-de-metodologia-analitica/115-limite-de-deteccao>>

propriedades físicas e químicas da água podem influenciar o desenvolvimento da forma de vida biológica na água e subsequentemente causar impacto na qualidade da mesma.

A variação de temperatura da água do Rio Gramame no período de agosto a novembro/2019 apresentou um valor máximo de 30,5°C no mês de outubro no Reservatório (P1) e um mínimo de 26,3°C no mês de agosto no P3 (EVOT) (**Figura 4**). Registros de maiores valores de temperatura foram observados no P1, por ser o local mais exposto à radiação solar em comparação com o P2 e P3 que representam local com maior presença de vegetação arbórea. Essa variação de temperatura foi similar à relatada por Souza (2013), que pesquisou este mesmo ambiente, nos mesmos locais.

Figura 4. Variação da temperatura (°C) da água do Rio Gramame.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2020).

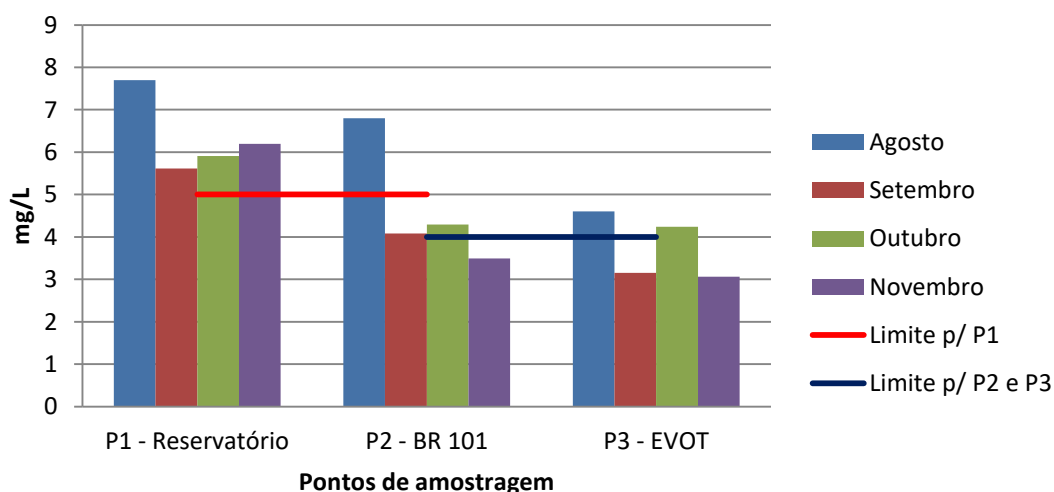
Em relação a P1 e P2, esse trabalho apresentou maiores valores de temperatura em comparação com os dados de Watanabe *et al.* (1990), que também estudou este rio, com até 4°C a mais, o que pode ser um indicativo do aumento da temperatura devido às mudanças climáticas nos últimos anos.

Como diversos corpos hídricos são receptores de efluentes, a resolução do CONAMA nº430 de 2011 (complemento da resolução nº 357/2005) estabelece como temperatura máxima 40°C para o lançamento de efluentes no corpo hídrico receptor. Nesse caso, observa-se que não há a interferência na temperatura por despejo de efluentes, tendo em vista que as temperaturas se mantiveram abaixo de 40°C, mostrando que os efluentes não estão aquecidos.

Em relação ao oxigênio dissolvido (**Figura 5**), a Resolução CONAMA 357/2005 estabelece que para água doce os valores de OD não podem ser inferiores a 5 mg L⁻¹

para classe 2 (P1) e não inferior a 4 mg L⁻¹ para classe 3 (P2 e P3). Entre os três pontos de coleta, observa-se um valor máximo de OD no mês de agosto no P1 de 7,7 mg L⁻¹ e valores mínimos de 3,06 mg L⁻¹ em novembro e 3,10 mg L⁻¹ em setembro em P3 de e, respectivamente, estando abaixo do valor máximo permitido. Desconformidade com o valor previsto pela legislação pode também ser observada no P2 no mês de novembro com 3,4 mg L⁻¹.

Figura 5. Variação da concentração de oxigênio dissolvido (mg L⁻¹) na água do Rio Gramame.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2020).

No P1, nesse mesmo ponto de coleta, Watanabe *et al.* (1990) relataram valores de OD de variando de 6,10 mg L⁻¹ a 10,83 mg L⁻¹. A atmosfera e a fotossíntese realizada pelas algas são as principais fontes de oxigênio para a água (VON SPERLING, 2007). Fator como a fotossíntese da vegetação submersa pode influenciar no teor de oxigênio dissolvido no reservatório. Assim como descrito no reservatório Apipucos/PE (OLIVEIRA, *et al.*, 2014) onde a ação fotossintética do fitoplankton fez com que os valores de OD variassem entre 5,0 mg L⁻¹ a 8,0 mg L⁻¹.

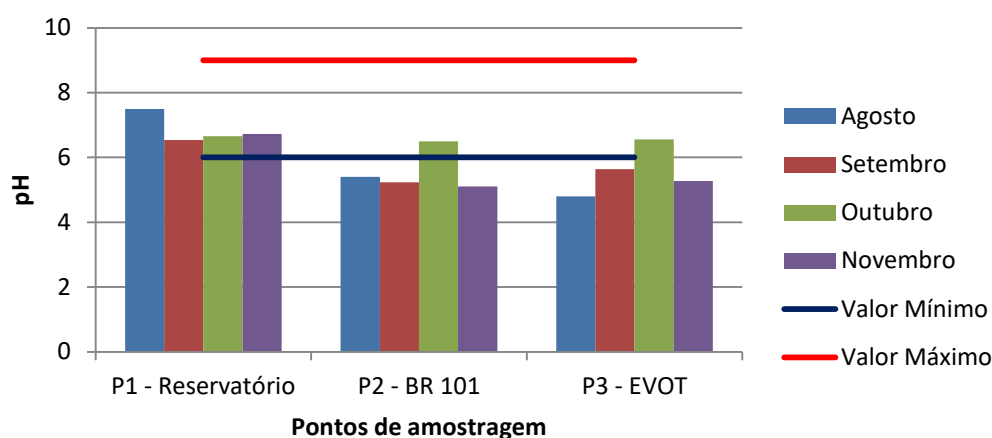
Em P2, nesse mesmo ponto, autores relataram medidas baixas de OD com valores a 2,66 mg L⁻¹ (SOUZA, 2013) e 0,87 mg L⁻¹ (WATANABE *et al.*, 1990). Para Watanabe *et al.* (1990), fatores como o despejo industrial (P2 fica logo a jusante do Distrito Industrial e próximo ao local de despejo de uma indústria de papel) pode indicar contaminação. Assim como observado no Córrego Tanquinho/SP (GRIECO *et al.*, 2017) localizado nas proximidades do Parque Industrial Lagoinha no qual sua bacia é descrita pela alta presença industrial, o OD alcançou 3,2 mg L⁻¹, similar ao obtido nesse trabalho.

Em relação ao P3, por ser a região mais povoada, com a Comunidade do Mituaçu e do Gramame no entorno, onde há prática agrícola do cultivo de cana de açúcar, abacaxi, mandioca, etc., consequentemente, influenciando neste parâmetro. Tal qual registrado no Córrego São Simão/SP (GONÇALVES *et al.*, 2012) no qual o entorno do córrego é voltado principalmente para a atividade pecuária e agricultura, registrando-se OD a $3,0 \text{ mg L}^{-1}$, aproximado ao encontrado nesse trabalho. No cultivo da cana, despejam-se resíduos orgânicos que são decompostos, resultando no consumo do oxigênio para a respiração dos decompositores e, consequentemente, baixo concentração de oxigênio (SANTANNA *et al.*, 2019).

O oxigênio dissolvido é importante para o desenvolvimento do ecossistema aquático, sendo teores de oxigênio dissolvido o abaixo de 2 mg.L^{-1} , denominada hipoxia, sendo danoso para diversas espécies de peixes e microorganismos aquáticos (LUCENA *et al.*, 2007; CETESB, 2018).

Em relação ao pH (**Figura 6**), independente da classe de água doce, o pH pela Resolução CONAMA 357/2005 deve variar entre os valores de 6 e 9. Em P1 todos os valores de pH registrados encontram-se em conformidade com o que determina a Resolução. As coletas de agosto (P2 – 5,4 e P3 – 4,8), setembro (P2 – 5,2 e P3 – 5,6) e novembro (P2 – 5,1 e P3 – 5,2) estavam em desconformidade com a Resolução, sendo apenas as amostragens de outubro em P2 (6,5) e P3 (6,55) as que apresentaram conformidade com a legislação.

Figura 6. Variação do pH na água do Rio Gramame



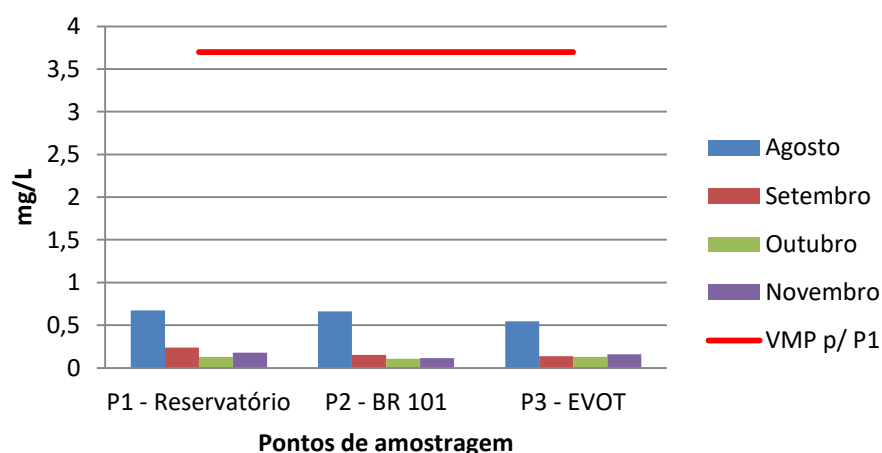
Fonte: Elaborado pelo Autor (2020).

No P1, nesse ponto, Watanabe *et al* (1990) observaram a variação similar a esse trabalho variando entre 6,26 e 7,03. Como no OD, Oliveira *et al.* (2014) registrou pH com variação 6,7 a 7,6 no reservatório. Este fato deve-se com a realização da fotossíntese e, conseqüentemente, o consumo de CO₂, há o aumento do pH. Em P2, esse local Watanabe *et al.* (1990) relataram de pH de 4,5. Nesse ponto, o despejo industrial pode influenciar no parâmetro. Com a diminuição do pH da água por meio do despejo de ácidos por efluentes industriais, os peixes apresentarão uma maior frequência respiratória, passando a abocanhar o ar na superfície (CETESB, 2018).

Já em P3, este trabalho apresentou valores inferiores de pH em relação ao relatado por Souza (2013) que foi 7,15. Nesse cenário, baixos valores de pH relacionam-se com maiores taxas de decomposição que libera ácidos húmicos e CO₂ e influencia na qualidade da água. Assim como observado no OD, para Gonçalves *et al.*, (2012), também chegaram a valores abaixo do Resolução, com o pH de 5,3, valor similar ao detectado nesse estudo.

Em relação à amônia (**Figura 7**), na Resolução CONAMA 357/2005, os valores de referência dependem do pH do corpo hídrico. Nesse caso, em todos os pontos o pH foi menor ou igual a 7,5, dessa forma, para as águas de classe 2 (P1), o valor máximo permitido (VMP) para o pH é 3,7 mg L⁻¹, já para as de classe 3 (P2 e P3), o VMP é 13,3 mg L⁻¹. Dessa forma, todos os pontos estavam em conformidade com a Resolução, com o máximo de 0,67 mg L⁻¹ em P1e o mínimo de 0,11 mg L⁻¹ em P2.

Figura 7. Variação da concentração de amônia (mg L⁻¹) da água do Rio Gramame.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2020).

Em P1, Turnell (2012) também relatou que o período de inverno (abril a setembro, $0,046 \text{ mg L}^{-1}$) apresentou medidas mais elevadas de amônia que no verão (outubro a março, $0,006 \text{ mg L}^{-1}$), o oposto a Watanabe *et al* (1990) em que o período de estiagem ($0,75 \text{ mg L}^{-1}$) há maior concentração que o de chuva ($0,40 \text{ mg L}^{-1}$). Altas concentrações de amônia no período de chuva pode se relacionar com material carregado pelas precipitações, sendo decompostas e liberando amônia, assim como observado também por Oliveira *et al.* (2014). No entanto, os valores mais elevados de amônia em 1990 é devido à decomposição da flora afundada, para a construção do reservatório, o que diminuía com a chuva no período de inverno pela diluição.

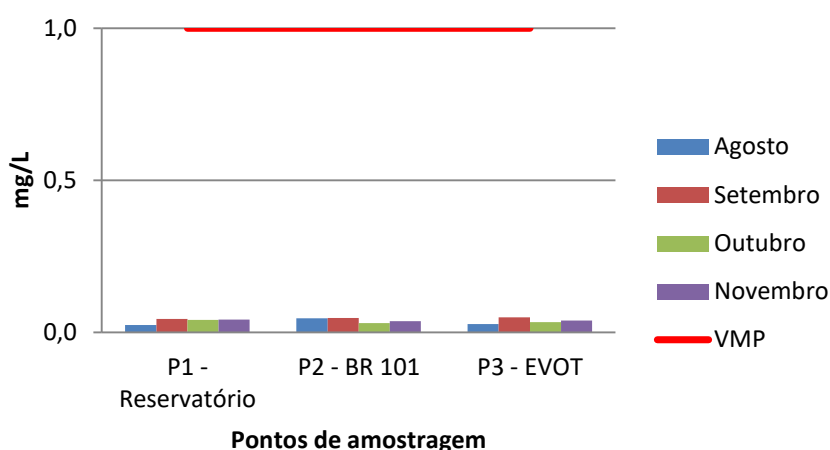
Em P2, Turnell (2012) relatou na época de verão ($1,91 \text{ mg L}^{-1}$) superior ao deparado nesse estudo ($0,11 \text{ mg L}^{-1}$) e por Watanabe *et al* (1990, $0,05 \text{ mg L}^{-1}$). Isso pode se relacionar ao grau de poluição nesse local, possivelmente associado ao despejo de efluentes pelo Distrito Industrial e pelo empreendimento próximo. Conforme Furley, Mello e Siqueira (2018), no estudo de identificação da causa da toxicidade dos efluentes de papel e de fábricas de celulose estão: sólidos dissolvidos, amônia, metais, oxidantes e compostos voláteis do processo. Como se verifica no rio Uberabinha/MG (NOGUEIRA, 2017), que permeia no distrito industrial de Uberlândia, valores de amônia chegam a $1,28 \text{ mg L}^{-1}$.

Já em P3, o lançamento de esgotos domésticos pode indicar poluição nessa área. A maioria dessas comunidades fica isolada de serviços públicos, principalmente com condições precárias de saneamento e instalações inadequadas de esgotamento sanitário e, como consequência, sendo os efluentes domésticos lançados no rio (TURNELL, 2012). Os esgotos domésticos constituem fonte de lançamento de amônia devido à hidrólise da uréia na água (CETESB, 2018).

Em relação ao nitrito (**Figura 8**), a Resolução CONAMA 357/2005 determina o valor máximo permitido de 1 mg L^{-1} para águas doces nas classes 1, 2 e 3. Todos os pontos estão em acordo com a legislação, observando-se valores bem abaixo dos da Resolução. O valor mais alto foi de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ no P3 no mês de setembro e no P1 no mês de agosto e um mínimo de $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ foi registrado no P1 no mês de setembro.

É a forma intermediária de oxidação do nitrogênio na fase entre a amônia (forma mais reduzida) e o nitrato (forma mais oxidada), constituído essencialmente de proteína, é encontrado em fezes, esgotos e restos de alimentos e deve ser encontrado em concentrações baixas por ser tóxico. (ESTEVES, 1998).

Figura 8. Variação da concentração de nitrito (mg L^{-1}) na água do Rio Gramame.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2020).

No P1, o período chuvoso nessa pesquisa foi superior ao constatado por Turnell (2012, $0,004 \text{ mg L}^{-1}$) e Watanabe *et al.* (1990, $0,0031 \text{ mg L}^{-1}$). Este fato pode ser interpretado pelas reações de decomposição da matéria orgânica ou de originário de despejos ao ambiente, sendo maior do que apresentados pelos autores anteriores. Isso demonstra haver mais processos de decomposição promovendo a nitrificação.

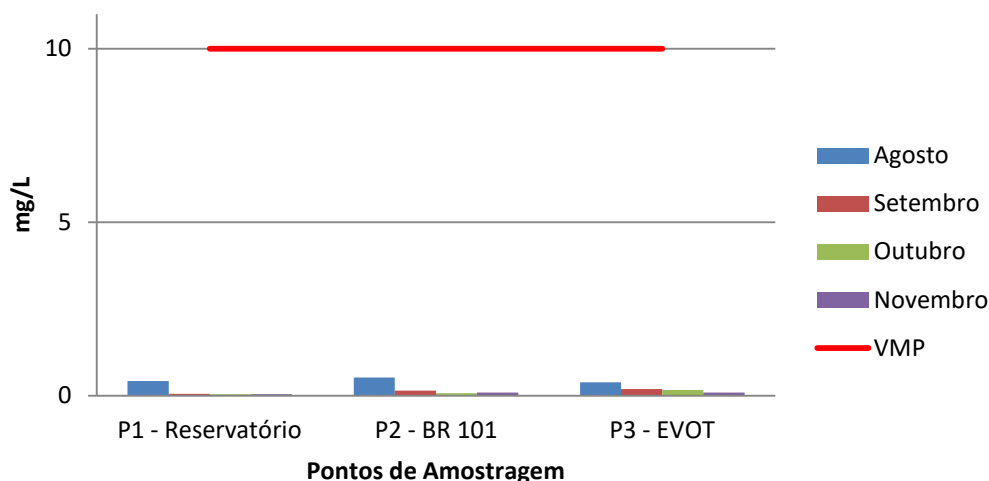
Em P2, também as medias observadas foram superiores ao encontrados por Watanabe *et al.* (1990, $0,006 \text{ mg.L}^{-1}$) e menores do que Turnell (2012, $0,062 \text{ mg.L}^{-1}$) no verão. Vale salientar que esse ponto é logo após o distrito industrial, obtendo um maior volume de poluentes em comparação aos outros pontos. Assim como na amônia, no rio Uberabinha/MG (NOGUEIRA, 2017) com nitrito de $0,04 \text{ mg.L}^{-1}$, assim como observado nesse trabalho.

Em P3, despejamento de material orgânico de fonte sanitária e/ou florestal são condições que alteram esse parâmetro estão vinculadas com (ABREU e CUNHA, 2016). Valores de nitrito similar foi também encontrado nos cursos de água do Rio Doce/RN (GOMES, 2016) trabalho variando de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ a $0,05 \text{ mg L}^{-1}$, onde há, assim como no Gramame, a existência da descarga de esgoto doméstico nas águas do rio.

Em relação ao nitrato (**Figura 9**), a Resolução CONAMA 357/2005 preconiza o valor máximo permitido de 10 mg L^{-1} para águas doces de classe 1, 2 e 3. Todos os pontos de amostragem estão em conformidade com a legislação, sendo observado um valor máximo de $0,52 \text{ mg L}^{-1}$ para a água do Rio Gramame coletada no P2 no mês de

agosto e um mínimo de 0,05 mg L⁻¹ no P1 em setembro. Além disso, observa-se, um decréscimo entre os meses de agosto e setembro nos três pontos amostrais.

Figura 9. Variação da concentração de nitrato (mg L⁻¹) da água do Rio Gramame.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2020).

No P1, Turnell (2012) também registrou valores mais altos de nitrato nos meses de chuva (0,026 mg.L⁻¹) do que de estiagem (0 mg.L⁻¹). De acordo com Turnell (2012), a diminuição do nitrato no período de estiagem no reservatório deve ser o resultado do aumento da absorção do nitrato pelas algas nesse meio, participando na cadeia alimentar e se tornando menos abundante na água.

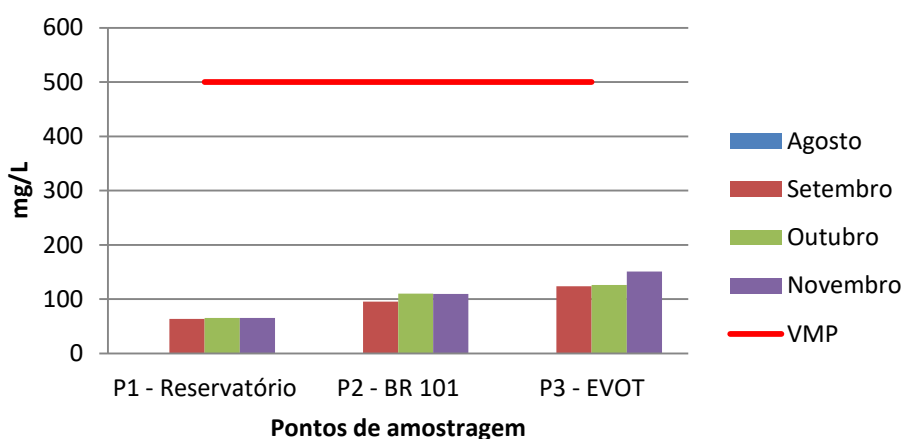
Em P2, verificou-se concentrações mais elevadas nos meses de chuva assim como observado por Turnell (2012, 0,42 mg L⁻¹) que de estiagem (0,413 mg L⁻¹). Mishra *et al.* (2009) afirmam que as fábricas de celulose, devido à sua natureza diversa, liberam no ambiente aquático uma ampla gama de compostos, entre eles o nitrogênio e fósforo, alterando nas características do corpo hídrico. Assim como na amônia e nitrito, no Rio Uberabinha/MG (NOGUEIRA, 2017) valores de nitrato chegam a 0,41 mg L⁻¹.

Para P3, descarte de fertilizantes nas regiões ribeirinhas são passíveis de serem fontes de contaminação, como também observado em Barra de Bonito/SP (BUZELLI, SANTINO, 2013), com importante participação do cultivo de nas margens, chegando a valores de nitrato de 0,20 mg L⁻¹ como observado nesse trabalho.

Vale salientar que, em todos os pontos, o teor de amônia foi maior que o de nitrato, isto é, as fontes de contaminação devem estar próximas e serem mais recente do local de coleta (CETESB, 2018).

Em relação aos sólidos totais dissolvidos (**Figura 10**), a Resolução CONAMA 357/2005 determina o valor máximo permitido de 500 mg L^{-1} para águas doces nas classe 1, 2 e 3. Assim como observado no nitrito e nitrato, todos os pontos de amostragem estão em conformidade com a legislação, sendo observados valores bem abaixo dos da legislação. O valor mais alto 151 mg L^{-1} foi registrado no P3 no mês de setembro e no P1 no mês de agosto e um mínimo de 63 mg L^{-1} no P1 no mês de setembro.

Figura 10. Variação do teor sólidos totais dissolvidos (mg L^{-1}) da água do Rio Gramame



Fonte: Elaborado pelo Autor (2020).

Nos pontos amostrados verificou-se que o reservatório foi quem apresentou menor concentração de sólidos totais dissolvidos, o fato de ter menor fluxo de água, favorece a sedimentação do material particulado. No entanto, verifica-se um aumento do P2 para o P3, o que demonstra que há um efeito cumulativo ao longo do rio, não havendo apenas um local como o Distrito Industrial responsável pelo lançamento de material particulado no rio.

Mishra *et al.*, (2009) relataram que sobre o monitoramento dos efluentes do papel, a maior quantidade de sólidos presente nos efluentes pode ser devida à presença de uma quantidade apreciável de fibras nas águas residuais da seção de celulose, que devidamente não tratado, atingem córregos e rios.

Fatores que aumentam a produção de sedimentos em rios, bacias e lagos são: a destruição da mata nativa nas margens, práticas próximas aos corpos hídricos, principalmente a agricultura, aumentando a erosão e perda do solo (ESTEVES, 1998). Como em P3, assim é observado no Rio Una/PE (MELO *et al.*, 2018) práticas agrícolas,

bem como, criação de animais com desmatamento da vegetação nativa, registram valores de STD maiores que 100 mg.L⁻¹.

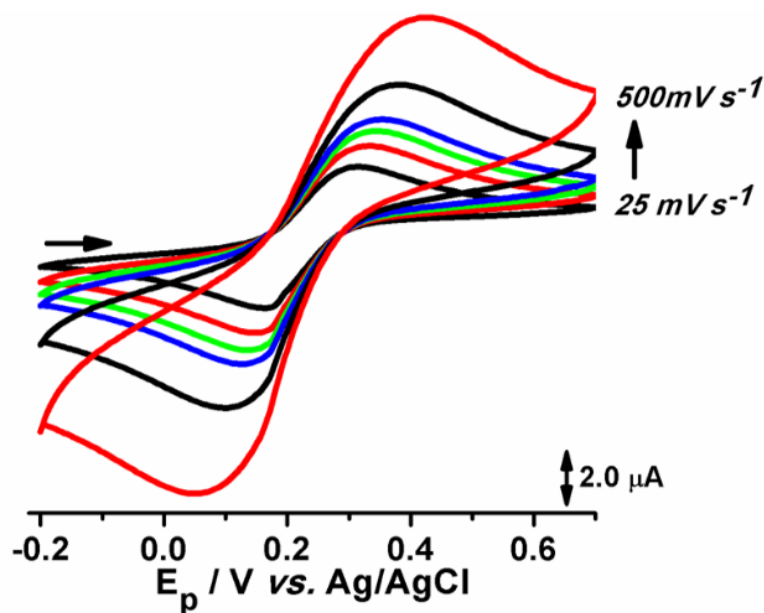
No **Apêndice A** encontra todos os parâmetros analisados e estabelecidos com os determinados valores permitidos pela Resolução na **Tabela 14**.

3.2.Avaliação da presença de metais pesados no Rio Gramame

3.2.1. Caracterização do EPC

Voltamogramas cíclicos do EPC para a oxidação do ferricianeto de potássio (para redox $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$), usado como sonda eletroquímica, foram registrados usando uma solução 1,0 mmol L⁻¹ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e KCl 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte, **Figura 11**.

Figura 11. Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura do EPC para ferricianeto de potássio 1,0 mmol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹



Uma área eletroativa de $0,9 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ foi obtida usando a equação de Randles-Sevcik (BRETT e BRETT, 1996), que para processos reversíveis ou quase-reversíveis a corrente de pico é descrita, considerando a varredura direta do primeiro ciclo, por:

$$I_{pa} = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} c v^{1/2}$$

Em que: I_{pa} é a corrente de pico anódica (A); n é o número de elétrons ($n=1$); A é a área eletroativa do eletrodo (cm^2); D é o coeficiente de difusão ($D_{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]} = 7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; HEGDE, HOSAMANI e NANDIBEWOR, 2009); c é a concentração do analito (c

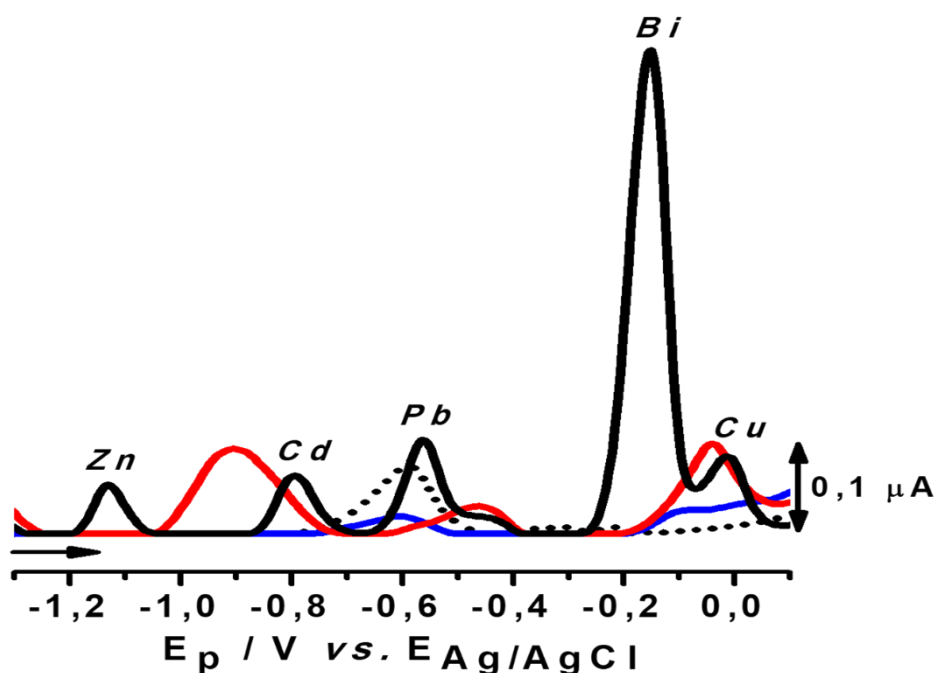
$= 1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) e v é a velocidade de varredura (V s^{-1}), estudada na faixa de 25 a 500 mV s^{-1} . A inclinação da relação linear I_{pa} vs. $v^{1/2}$ foi $6,8 \times 10^{-6} \text{ A (V s}^{-1})^{-1/2}$, revelando um processo governado por difusão.

O eletrodo confeccionado foi empregado para avaliação simultânea da presença de traços de metais em amostras de águas coletadas em diferentes trechos do Rio Gramame-PB.

3.2.2. Comportamento voltamétrico dos metais pesados na superfície do EPC

Diferentes voltamogramas de onda quadrada foram registrados para avaliar o comportamento voltamétrico do tampão acetato e dos metais Zn, Cd, Pb e Cu em diferentes EPCs na presença de oxigênio dissolvido (**Figura 12**).

Figura 12. Voltamogramas de onda quadrada com linha de base corrigida



Legenda: (...) um EPC em meio tampão acetato ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,5); (—) um EPC de uma solução mix de (Zn, Cd e Pb – $8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) e de Cu ($16 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) na presença de tampão acetato e H_2O_2 (0,02% v/v); (—) um EPC para uma solução mix de (Zn, Cd e Pb – $8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) e de Cu ($16 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) na presença de tampão acetato e H_2O_2 (0,02% v/v) com pré-concentração em -1,3 V por 150 s; (—) um EPC revestido com um filme fino de bismuto ($200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) para uma solução mix de (Zn, Cd e Pb – $8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) e de Cu ($16 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) na presença de tampão acetato e H_2O_2 (0,02% v/v) com pré-concentração em -1,3 V por 150 s. Incremento de 5 mV, frequência de 50 Hz e amplitude de 20 mV.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2020).

Registra-se que o pico de Pb aparece em um potencial de pico ligeiramente superior ao diagnosticado para o oxigênio dissolvido em -0,6 V (voltamograma

pontilhado) e com intensidade de corrente de pico inferior. Isto pode ser um forte indício de que a análise realizada na presença de oxigênio dissolvido possivelmente interferiu na curva voltamétrica obtida, mascarando a corrente produzida pelo Pb dificultando a análise.

Um novo voltamograma (curva vermelha) fora registrado para a adição de um mix de solução de Zn, Cd, Pb e Cu ao meio tampão acetato sob EPC. O perfil voltamétrico revelou a oxidação eletroquímica dos metais Cd (-0,9 V), Pb (-0,45 V) e Cu (em torno de 0 V). Zn não foi detectado nesta análise possivelmente em consequência da cinética lenta do EPC convencional, quando comparado a análise com eletrodos de carbono vítreo (WANG *et al.*, 2001).

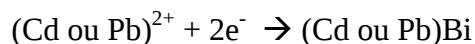
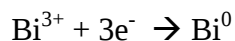
A fim de elevar a sensibilidade analítica minimizando as limitações cinéticas observadas com o uso do EPC convencional, na presença de oxigênio dissolvido um filme de Bi foi depositado eletroquimicamente sobre o EPC, aplicando uma etapa de pré-concentração com potencial de deposição de -1,3 V por 150 s. É evidente, através do voltamograma preto, que a formação do filme de Bi, cuja oxidação dá-se em torno de -0,2 V, facilitou a oxidação dos metais Zn (-1,15 V), Cd (-0,8 V), Pb (-0,55 V) e Cu (0,0 V) potencializando o emprego do EPC-Bi para análise simultânea desses contaminantes.

Além disso, destaca-se do processo de pré-concentração e o ganho de sensibilidade ao empregar bismuto como modificante da superfície do EPC para facilitar a oxidação dos metais (Zn e Pb) quando comparado aos resultados alcançados com o EPC convencional com (voltamograma vermelho) e sem pré-concentração (voltamograma azul).

Após a modificação, os picos de Zn, Cd e Pb tornaram-se mais definidos e resolvidos em termos de potencial, corrente e largura de pico. Por outro lado, os picos de Bi e Cu embora tendam a se sobrepor em virtude de existir competição entre os sítios ativos na superfície do eletrodo, acredita-se que o emprego de H₂O₂, anteriormente relatado por Anastasiadou *et al.* (2011), possa trazer efeitos benéficos à determinação livre de Cu em solução, como pode ser visto na **Figura 12**. Resultados semelhantes foram também observados por Anastasiadou *et al.* (2011) ao empregar um eletrodo de carbono vítreo modificado com bismuto para análise simultânea dos metais ecotóxicos Zn, Cd, Pb e Cu em solução.

Em adição, embora seja observado uma excelente separação entre os picos de Zn, Cd, Pb e Cu frente a oxidação em EPC-Bi (voltamograma preto), estudos

desenvolvidos por Wang (2005) e Anastasiadou *et al.* (2011) alertam para a formação de um composto intermetálico (Cu-Zn) entre Zn e Cu, que são codepositados sobre o EPC-Bi comprometendo a sua sensibilidade. Além disso, é provável que os metais Cd e Pb em solução, pela diferença de potencial com que são oxidados sobre EPC-Bi, não exerçam nenhuma competição com Bi, mas formam uma liga binária com Bi (WANG, 2005), conforme equações abaixo:



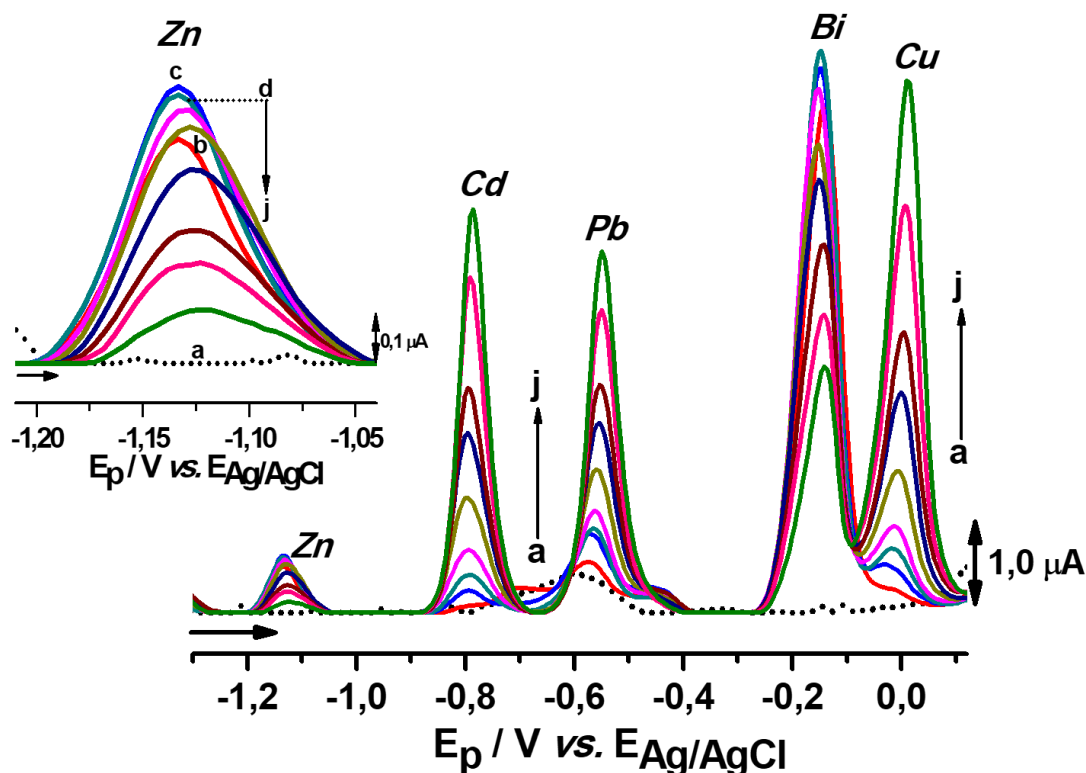
Recomenda-se assim, que havendo a necessidade de monitoramento, para fins analíticos, desses metais em amostras reais, possíveis alternativas à sua análise possam transcorrer da seguinte forma: análise simultânea de Zn, Cd e Pb ou Cd, Pb e Cu, bem como a análise individual de Zn ou Cu.

3.2.3. Determinação voltamétrica dos metais pesados sobre EPC

A determinação voltamétrica dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} foi realizada adaptando as condições operacionais estabelecidas no estudo de Anastasiadou *et al.* (2011) para análise simultânea de Zn, Cd, Pb e Cu usando eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto empregando o método de adição de padrão. Assim, sob as condições de incremento de 5 mV, frequência de 50 Hz, amplitude de 20 mV, potencial de deposição de -1,3 V, tempo de equilíbrio de 10 s e tempo de deposição de 150 s, voltamogramas de redissolução anódica (**Figura 13**) foram registrados para adições crescentes de uma solução mix de Zn, Cd, Pb e Cu em meio tampão (0,1 mol L⁻¹, pH 4,5) e H₂O₂ (0,02% v/v) empregando um EPC-Bi e o método de adição de padrão.

Considerando os perfis voltamétricos, observa-se que os picos de Cd, Pb e Cu são bem resolvidos e aumentam com os incrementos de concentração adicionados a célula eletroquímica. Para o Zn, tem-se um comportamento contrário, ou seja, embora se observe um pico bem resolvido o aumento da concentração promove uma diminuição da intensidade de corrente de pico a partir da terceira adição do mix do padrão dos metais (voltamograma “d” na inserção da **Figura 13**).

Figura 13. Voltamogramas de redissolução anódica de onda quadrada com linha de base corrigida.



Legenda: linha de base corrigida sobre um EPC-Bi em meio tampão acetato ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,5) e H_2O_2 (0,02% v/v) para adições crescentes de uma solução mix de Zn, Cd, Pb e Cu. Zn, Cd e Pb – (a) 0; (b) 2,00; (c) 3,98; (d) 5,96; (e) 7,94; (f) 11,86; (g) 15,75; (h) 19,61; (i) 27,24; (j) $34,75 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. As concentrações de Cu são o dobro das de Zn, Cd e Pb. Bi – $200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Pré-concentração em $-1,3 \text{ V}$ por 150 s, incremento de 5 mV, frequência de 50 Hz, amplitude de 20 mV

O fenômeno ocorrente na análise de Zn pode ser decorrente da formação do composto intermetálico Cu-Zn que se codepositam sobre o EPC-Bi (WANG, 2005 e ANASTASIADOU *et al.* 2011). Outro aspecto a ser considerado é que o uso de cobre em excesso tenha contribuído negativamente com a supressão do pico de Zn (WANG, 2005), fato observado pela diminuição do pico voltamétrico decorrente da adição de alíquotas crescentes da solução mix dos metais (inserção da **Figura 13**).

Curvas analíticas foram construídas para Cd, Pb e Cu (na presença de Zn com concentrações variando de $4,00$ a $69,59 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para Zn) e exibiram uma boa dependência linear entre corrente de pico e concentração para as faixas de $2,00$ a $34,75 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para os picos de oxidação de Cd, Pb e Cu (**Figura 14**). As equações das retas e os coeficientes de correlação para as curvas analíticas construídas para Zn, Cd, Pb e Cu obedecem, respectivamente, às seguintes equações:

$$I_p / \text{A} = 7,1 \times 10^{-7} (\pm 3,8 \times 10^{-8}) - 1,6 \times 10^{-8} (\pm 2,1 \times 10^{-9}) C_{\text{Zn}} / \mu\text{g L}^{-1} \quad (N = 9 \text{ e } r^2 = 0,8779)$$

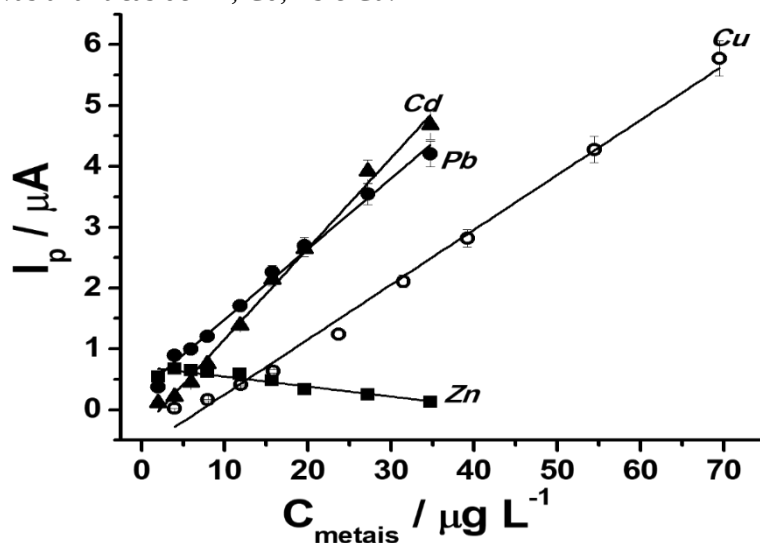
$$I_p / A = -3,2 \times 10^{-7} (\pm 7,7 \times 10^{-8}) + 1,5 \times 10^{-7} (\pm 4,3 \times 10^{-9}) C_{Cd} / \mu g L^{-1} (N = 9 \text{ e } r^2 = 0,9933)$$

$$I_p / A = 3,2 \times 10^{-7} (\pm 6,6 \times 10^{-8}) + 1,2 \times 10^{-7} (\pm 3,7 \times 10^{-9}) C_{Pb} / \mu g L^{-1} (N = 9 \text{ e } r^2 = 0,9920)$$

$$I_p / A = -6,4 \times 10^{-7} (\pm 1,0 \times 10^{-7}) + 9,0 \times 10^{-8} (\pm 2,9 \times 10^{-9}) C_{Cu} / \mu g L^{-1} (N = 9 \text{ e } r^2 = 0,9920)$$

Observando os resultados acima decorrente das curvas analíticas, tem-se que a curva analítica do Zn apresenta uma inclinação negativa que se traduz em baixa sensibilidade do EPC-Bi para análise desse contaminante, como consequência direta do fenômeno relatado anteriormente sobre a formação do composto intermetálico Cu-Zn. Por outro lado, a análise simultânea de Cd, Pb e Cu não foi prejudicada mesmo na presença de Zn na célula eletroquímica. Inclinações de 0,15 (Cd), 0,12 (Pb) e 0,09 (Cu) $\mu A L \mu g^{-1}$ foram obtidas para as curvas analíticas, com LD de 0,33 (Cd), 0,47 (Pb) e 1,11 (Cu) $\mu g L^{-1}$ e LQ de 1,09 (Cd), 1,57 (Pb) e 3,70 (Cu) $\mu g L^{-1}$ com uso de pré-concentração de 150 s, que foram calculados conforme critérios da RDC N° 166 (ANVISA, 2017).

Figura 14. Curvas analíticas de Zn, Cd, Pb e Cu.



Legenda: onde Zn, Cd e Pb – (a) 0; (b) 2,00; (c) 3,98; (d) 5,96; (e) 7,94; (f) 11,86; (g) 15,75; (h) 19,61; (i) 27,24; (j) 34,75 $\mu g L^{-1}$. As concentrações de Cu são o dobro das de Zn, Cd e Pb.

Na **Tabela 11** está descrita uma comparação de valores de LD encontrados por diferentes metodologias voltamétricas para análise multielementar de Zn, Cd, Pb e Cu mediante uso de diferentes superfícies eletródicas.

A detecção simultânea de íons metálicos multipesados de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} através do método proposto, adaptado de Anastasiadou *et al.* (2011), usando um EPC-Bi, apresentou desempenho comparável aos resultados obtidos com outros substratos recobertos com filme de Bi e/ou combinações com nafion ou quitosana, sendo possível

observar a determinação simultânea de pelo menos dois metais pesados, com LD na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$.

Dentre os sensores apresentados, o EPC-Bi é o único que apresenta limitações à análise de Zn e, por outro lado, é o único que concorre com o GCE-Bi para análise de Cu, com um LD cerca de cinco vezes maior. Embora o uso de GCE-Bi (ANASTASIADOU *et al.*, 2011) tenha apresentado maior seletividade para a determinação simultânea de Zn, Cd, Pb e Cu frente aos demais eletrodos, ajustes no tempo de deposição (180 s a 600 s, por exemplo) ou mesmo na concentração de Zn frente a de Cu na célula eletroquímica (manter ambas iguais ou dobrar a concentração de Zn frente a de Cu) poderiam fazer com que o EPC-Bi, proposto no presente trabalho, apresentasse potencialidades semelhantes para a análise simultânea desses metais. Mesmo assim, o uso do EPC-Bi mostrou-se adequado ao estudo, pois apresenta algumas vantagens que lhes são peculiares: baixa toxicidade (ambientalmente amigáveis), baixo custo e de simples confecção (NGUYEN e LUNSFPRD, 2013; WANG e YUE, 2017).

Tabela 11. Comparação de valores de LD encontrados para determinação simultânea de Zn, Cd, Pb e Cu usando diferentes superfícies eletródicas e técnicas voltamétricas

Eletrodo	LD dos analitos ($\mu\text{g L}^{-1}$)				Referência
	Zn	Cd	Pb	Cu	
GE-Nafion/Bi	0,40	0,30	0,40	-	DEMETRIADES, ECONOMOU e VOULGARPOULOS (2004)
SPCE-Bi	0,52	0,45	0,41	-	RICO, OLIVARES-MARÍN e GIL (2008)
SPCE-Bi	0,50	0,30	0,80	-	REHACEK <i>et al.</i> (2008)
SPCE-Bi (nano)	1,30	1,70	4,90	-	RICO, OLIVARES-MARÍN e GIL (2009)
GCE-EG/Bi	1,80	0,18	0,11	-	LEE <i>et al.</i> (2016)
SPCE-quitosana/Bi	0,10	0,10	0,20	-	HWANG (2019)
GCE-Bi	2,80	0,10	0,40	0,20	ANASTASIADOU <i>et al.</i> (2011).
EPC-Bi	-	0,33	0,47	1,11	Método proposto

GE-Nafion/Bi – Eletrodo descartável de grafite (grafite de lápis) revestido com filme de nafion e bismuto. SPCE-Bi – Eletrodo de carbono impresso modificado com filme de bismuto. GCE-EG/Bi – Eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de óxido de grafeno e bismuto (nanocompósito). SPCE-Bi (nano) – Eletrodo de carbono impresso modificado com filme de nanopartículas de bismuto. SPCE-quitosana/Bi – Eletrodo de carbono impresso modificado com filme de quitosana e bismuto. GCE-Bi – Eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto. EPC-Bi – Eletrodo de pasta de carbono modificado com filme de bismuto. **Fonte:** Adaptado de Hwang *et al.* (2019), Lu *et al.* (2018), Wang e Yue (2017) e Anastasiadou *et al.* (2011).

3.2.4. Aplicação analítica

Poluição decorrente do lançamento de resíduos tóxicos industriais compromete a qualidade da água em alguns trechos do Rio Gramame (TOSCANO e WATANABE, 2009). Silva e Neto (2014) registraram a presença de metais na bacia do Rio Gramame. Anteriormente, a contaminação de peixes por Hg, Pb, Cu e Cd fora também relatada

por Souza (2013) em estudos realizados a jusante da barragem na bacia do Rio Gramame. Outros estudos realizados na bacia do rio Gramame constataram elevados níveis de Pb, Cr, Hg, Zn e Al nos reservatórios de Gramame/Mamuaba, mananciais utilizados em sistemas de fornecimento de água para a grande João Pessoa/PB (MACHADO, 2005; TOSCANO, 2009; FONSECA, 2009). Tais evidências remetem a necessidade do uso de métodos analíticos sensíveis e de baixo custo para monitoramento e análise do controle da qualidade das águas do Rio Gramame.

A partir dos bons resultados alcançados com a calibração analítica, com coeficiente de correlação maiores que 0,99, para a medição simultânea de traços de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em solução tampão empregando a voltametria de redissolução anódica com onda quadrada e EPC-Bi, o sensor foi aplicado para avaliar a presença desses contaminantes em amostras de água coletadas em três pontos distintos do Rio Gramame, PB, como descrito nas sessões 2.3 e 2.4.

O método não detectou contaminação por Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em nenhuma das amostras (**Tabela 12**), pois os teores desses contaminantes nas amostras analisadas ficaram abaixo do LD do método e, por sua vez, tais resultados apresentam-se em conformidade com os VMP estabelecidos pela legislação vigente para qualidade de água doce de classe 3, conforme determina a Resolução CONAMA 357/2005.

Tabela 12. Resultados analíticos de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em amostras de águas coletadas em diferentes trechos do Rio Gramame-PB

Metais	Concentração nos pontos amostrais ($\mu\text{g L}^{-1}$)			LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	^b VMP
	P1	P2	P3		
Cd^{2+}	< LD ^a			0,33	10,0
Pb^{2+}				0,47	33,0
Cu^{2+}				1,11	13,0

^a LD = limite de detecção do método. ^b VMP = valor máximo permitido para águas doces de classe 3, conforme recomendações previstas na Resolução CONAMA 357/2005.

Ante o exposto, cabe destacar que tais resultados reforçam a necessidade de implementação de programas para fortalecer o monitoramento dos locais de coleta, com vista a monitorar futuros acidentes decorrentes da contaminação por metais pesados, uma vez que estes contaminantes podem sofrer processos de bioacumulação (SOUZA, 2013) e promover alterações na qualidade da água e na cadeia alimentar da biota marinha, implicando consequências ecológicas, sociais e econômicas para as populações ribeirinhas que utilizam esse recurso como fonte de renda e alimento.

A precisão do método foi testada através dos valores médios de recuperação aparente de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} obtidos para amostras de água do Rio Gramame, a partir

de três diferentes níveis de fortificação da amostra com concentrações conhecidas dos contaminantes, **Tabela 13**. Os procedimentos adotados para quantificação dos metais traços, em triplicata, foram descritos na sessão 2.4.

Tabela 13. Recuperações aparente de Cd²⁺, Pb²⁺ e Cu²⁺ para três níveis de fortificação de amostras de águas coletadas em diferentes trechos do Rio Gramame-PB

Pontos amostrais/analitos	Adicionada (µg L ⁻¹)	^a Obtida (µg L ⁻¹)	^{a,b} rsd (%)	^{a,c} Recuperação (%)
P1-Cd	5,00	3,05	1,640	61,0
	9,90	7,95	1,310	80,0
	14,80	12,90	0,780	87,0
P1-Pb	5,00	3,10	2,460	62,0
	9,90	8,00	2,600	81,0
	14,80	13,00	1,560	88,0
P1-Cu	10,00	9,50	0,380	95,0
	19,80	19,30	0,130	98,0
	29,60	29,10	0,050	98,0
P2-Cd	5,00	4,95	0,030	99,0
	9,90	9,85	0,010	90,0
	14,80	14,80	0,040	100,0
P2-Pb	5,00	4,40	1,500	88,0
	9,90	9,31	0,700	94,0
	14,80	14,20	0,460	96,0
P2-Cu	10,00	7,00	3,800	70,0
	19,80	16,80	1,130	85,0
	29,60	26,60	0,720	90,0
P3-Cd	5,00	4,99	0,020	100,0
	9,90	9,89	0,007	100,0
	14,80	14,80	0,005	100,0
P3-Pb	5,00	4,26	0,180	85,0
	9,90	9,15	0,080	92,0
	14,80	14,10	0,050	95,0
P3-Cu	10,00	6,00	2,550	60,0
	19,80	15,80	0,700	80,0
	29,60	25,60	1,260	86,0

^a n = 3. ^b rsd = (desvio padrão/média) x 100%. ^c Recuperação média = (obtido/adicionado) x 100%.

Recuperação aparente médias com variações da ordem de 61,0 a 100% foram observadas para as amostragens de água em diferentes trechos do Rio Gramame, com rsd variando de 0,005 a 3,8%, que refletem na boa repetibilidade do método, uma vez que esses valores são inferiores a 5%. Desse modo, tais resultados presumem a utilidade analítica do método desenvolvido para a determinação dos metais traços Cd²⁺, Pb²⁺ e Cu²⁺ em amostras de água de rio. Recuperações com níveis abaixo de 100% podem significar que as condições da matriz, onde se desconhece a presença de diversas espécies, sendo que várias delas podem causar interferências.

4. CONCLUSÃO

Verifica-se que as concentrações de amônia, nitrito, nitrato e sólidos totais dissolvidos estavam abaixo do Valor Máximo Permitido pela Resolução CONAMA nos três pontos de amostragem, enquanto que as concentrações de oxigênio e pH em determinados períodos tendo a sua qualidade comprometida. Dessa forma, recomenda-se uma ação mais intensiva por parte dos órgãos ambientais e fiscalizadores no que diz respeito às atividades exercidas em relação ao uso da água.

Além disso, foi possível a adaptação da metodologia de Anastasiadou *et al.* (2011) utilizando o EPC juntamente com o bismuto na determinação analítica dos metais pesados, encontrando-se limite de detecção, com sensibilidade satisfatória e alta reprodutibilidade, e aplicando em amostras reais. Esses EPCs comprometem uma ferramenta importante em áreas de testes ambientais, pois o método empregado é de alta sensibilidade e velocidade.

Os métodos voltamétricos para identificação de contaminantes na água podem subsidiar a construção de novas legislações ambientais, ou tornar mais rígidas as já existentes quanto ao lançamento no ambiente. Estas técnicas têm-se tornado viáveis por possuir seletividade, alta sensibilidade e curto tempo de análise. Espera-se que com o desenvolvimento de método para análise de metais pesados para que possa ser usado pelos órgãos públicos como SUDEMA, EMBRAPA, CAGEPA e pesquisadores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, Carlos Henrique Medeiros de; CUNHA, Alan Cavalcanti. Qualidade da água e índice trófico em rio de ecossistema tropical sob impacto ambiental. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s.l.], v. 22, n. 1, p.45-56, 13 out. 2016. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522016144803>

ADAMS, R. N. Carbon Paste Electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 30, n. 9, p. 1576–1576, 1958.

AESA. Agência Executiva de Gestão das Águas do Estado da Paraíba-AESA. Proposta de Instituição do Comitê das Bacias Hidrográficas do Litoral Sul, conforme Resolução nº 1, de 31 de agosto de 2003, do Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Estado da Paraíba. Dezembro de 2004. Disponível: <http://migre.me/cIJ5y>.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – ANA. Panorama da qualidade das águas superficiais no Brasil. (Cadernos de Recursos Hídricos, 1). Brasília, 2009, 175 p. Disponível em: <http://arquivos.ana.gov.br/planejamento/estudos/sprtew/1/1-ANA.swf>.

ANASTASIADOU, Z. D.; SIPAKI, I.; JANNAKOUDAKIS, P. D.; GIROUSI, S. T. Square-Wave Anodic Stripping Voltammetry (SWASV) for the Determination of Ecotoxic Metals, Using a Bismuth-Film Electrode. **Analytical Letters**, v. 44, n. 5, p.761-777, 2011. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/00032711003790023>.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada - RDC Nº 166, 24/07/2017. Guia para validação de métodos analíticos - Julho, 2017.

BRASIL. Resolução CONAMA nº357, de 17 de março de 2005. Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 28 Abr. 2019.

BRETT, A. M., BRETT, C. M. A. **Eletroquímica: Princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Livraria Almedina, 1996. 470p.

BUZELLI, G. M., SANTINO, M. B. **Diagnosis and analysis of water quality and trophic state of Barra Bonita reservoir, SP**. *Rev. Ambient. Água* [online]. 2013, vol.8, n.1, pp.186-205. ISSN 1980-993X. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.930>.

CETESB. Companhia de Tecnologia Ambiental do Estado de São Paulo. **Fundamentos de controle da poluição da água**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. São Paulo: 2018

CHEN, Bo; WANG, Meng; DUAN, Mingxiao; MA, Xiaotian; HONG, Jinglan; XIE, Fei; ZHANG, Ruirui; LI, Xiangzhi. In search of key: protecting human health and the ecosystem from water pollution in china. : Protecting human health and the ecosystem from water pollution in China. *Journal Of Cleaner Production*, [s.l.], v. 228, p. 101-111, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.228>.

DEMETRIADES, D.; ECONOMOU, A.; VOULGAROPOULOS, A. A study of pencil-lead bismuth-film electrodes for the determination of trace metals by anodic stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, v. 519, p. 167–172, 2004.

ĐORĐEVIĆ, J.; RODIĆ, M.; ASHRAFI, A.; PAPP, Z.; GUZSVÁNY, V.; TRTIĆ-PETROVIĆ, T.; ŠVANCARA, I.; VYTRÁS, K. Bismuth-Modified and the Native Tricresyl Phosphate-Based Carbon Paste Electrode for the Determination of Two Different Pesticides. **Sensing in Electroanalysis**, v. 7, p. 265–281, 2012.

EATON et al. APHA – American Public Health Association; AWWA – American Water Works Association & WEF - Water Environment Federation. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Eaton, A. D.; L. S. Clesceri; A. E. Greenberg (Ed.), 20th ed. Washington, D.C.: [s.n.], 2005.

ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência, 1998.

FRIES, J.; GETROST, H. *Organic Reagents for Trace Analysis*. [s.l.:s.n]. MERCK, 1977.

FURLEY, T. H., MELLO, F. A., SIQUEIRA, J. B. L. Principais Questões Ambientais Causadas Pelos Efluentes De Fábricas De Celulose Da América Latina. *Revista O PAPEL* vol. 79, num. 4, pp. 70 - 77 APR 2018

G1. GLOBO. Testes revelam que quantidade de geosmina na água da Cedae aumentou em fevereiro. Fevereiro 2020. Disponível em:< <https://g1.globo.com/rj/rio-de-janeiro/noticia/2020/02/08/testes-revelam-que-quantidade-de-geosmina-na-agua-da-cedae-aumentou-em-fevereiro.ghml>>

GOMES, W. K. A. M. Avaliação Físico-Química E Ecotoxicológica De Água E Sedimento Na Região Do Baixo Curso Do Rio Doce, Zona Norte Do Natal/RN. Tese (Doutorado). Programa de Pós Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente. Natal. P.118. 2016.

GRIECO, A. A.; FREGONESI, B. M.; TONANI, K. A. de A.; SILVA, T. V.; CELERE, B. S.; TREVILATO, T. M. B.; SEGURA-MUÑOZ, S. I; ALVES, R. I. da S. Diagnóstico espacial e temporal de condições físico-químicas e microbiológicas do Córrego do Tanquinho, Ribeirão Preto, SP, Brasil. *Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal Of Applied Science*, [s.l.], v. 12, n. 2, p. 282-298, 22 fev. 2017. Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrográficas (IPABHi). <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1837>.

GONCALVES, Julio César de Souza Inácio et al . Avaliação espaço-temporal da qualidade da água e simulação de autodepuração na bacia hidrográfica do córrego São Simão, SP. **Rev. Ambient. Água**, Taubaté , v. 7, n. 3, p. 141-154, dez. 2012 . Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1980-993X2012000300012&lng=pt&nrm=iso>. acessos em 13 abr. 2020. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.894>.

HWANG, J-H.; PATHAK, P.; WANG, X.; RODRIGUEZ, K. L.; CHO, H. J.; LEE, W. H. A Novel Bismuth-Chitosan Nanocomposite Sensor for Simultaneous Detection of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) in Wastewater. **Micromachines**, v. 10, n. 511, p. 1-16, 2019.

HEGDE, R. N.; HOSAMAMI, R. R.; NANDIBEWOR, S. T. Voltammetric oxidation and determination of cinnarizine at glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 72, p. 259–265, 2009.

JAIMEZ, J.; JOYA, M. R.; ORTEGA, J. Anodic stripping voltammetry - ASV for determination of heavy metals. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 466, 012023, 2013.

LEE, S.; PARK, S-K.; CHOI, E.; PIA, Y. Voltammetric determination of trace heavy metals using an electrochemically deposited graphene/bismuth nanocomposite film-modified glassy carbon electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. v. 766, p. 120-127, 2016.

LU, Y.; LIANG, X.; NIYUNGEKO, C.; ZHOU, J.; XU, J.; TIAN, G. A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry. **Talanta**, v. 178, p. 324-338, 2018.

LUCENA, R. L., PACHECO, C., MACEDO, D. R. G. , MENEZES, M. F., BARBOSA, J. E. L., GORLACH-LIRA, K. Qualidade Da Água De Um Reservatório Destinado Ao Abastecimento Público Da Capital Do Estado Da Paraíba – Brasil. *Observatório Geográfico da América Latina*. 2007. Disponível em <http://observatoriogeograficoamericalatina.org.mx/egal12/Procesosambientales/Usoderecursos/49.pdf>

MA, Jinzhu et al. Sources of water pollution and evolution of water quality in the Wuwei basin of Shiyang river, Northwest China. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 90, n. 2, p.1168-1177, fev. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.05.007>

MACHADO, T. T.V.; GADELHA, C.L.M.; SILVA JUNIOR, W.R.; DINIZ, F.E.G.; COLARES, D.A.; NEVES, A.F.J.F. Avaliação preliminar da presença de chumbo e cromo em mananciais do Estado da Paraíba, utilizados em sistemas urbanos de abastecimento de água. 23 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2005.

MANAHAN, S. E. Environmental chemistry. 2. ed. Florida: Boca Raton, 2001.

MELO, D. F. B.; RIBEIRO, M. H. G.; ALBUQUERQUE JUNIOR, E. C.; GONÇALVES, E. A. P. Avaliação da Bacia do rio Una-Pernambuco: perspectiva da qualidade da água após a construção de 4 barragens para contenção de cheias. : perspectiva da qualidade da água após a construção de 4 barragens para contenção de cheias. *Revista Brasileira de Geografia Física*, [s.l.], v. 11, n. 2, p. 612-627, 2018. *Revista Brasileira de Geografia Física*. <http://dx.doi.org/10.26848/rbgf.v11.2.p612-627>

MHAMMEDI, M.; ACHAK, M.; BAKASSE, M. Square Wave Voltammetry for Analytical Determination of Cadmium in Natural Water Using $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ -Modified Platinum Electrode. *American Journal of Analytical Chemistry*, v. 1, n. 3, p. 150-158, 2010.

MISHRA, D., KHAN, M. A., MUDGAL, P. P., CHAKRADHAR, B. Performance evaluation of an effluent treatment plant for pulp and paper mill. *Indian Journal of Chemical*. Vol. 16, p.79-83. 2009.

NASCIMENTO, R. F.; SELVA, T. M. G.; RIBEIRO, W. F.; BELIAN, M. F.; ANGNES, L.; NASCIMENTO, V. B. Flow-injection electrochemical determination of citric acid using a cobalt(II)-phthalocyanine modified carbon paste electrode. *Talanta*. v. 105, p. 354 – 359, 2013.

NOGUEIRA, A. S. Avaliação Da Qualidade Da Água Na Bacia Hidrográfica Do Rio Araguari, Triângulo Mineiro. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 94p. 2017.

NGUYEN, P. K. Q.; LUNSFORD, S. K.. Square wave anodic stripping voltammetric analysis of lead and cadmium utilizing titanium dioxide/zirconium dioxide carbon paste composite electrode. *Journal Of Electroanalytical Chemistry*, [s.l.], v. 711, p. 45-52, dez. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.10.021>.

OLIVEIRA, F. H. de; ARA, A. L. C., MOREIRA, C.; LIRA, O.; PADILHA, M. do R. F.; SHINOHARA, N. K.. **Seasonal changes of water quality in a tropical shallow and eutrophic reservoir in the metropolitan region of Recife (Pernambuco-Brazil)**. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, [s.l.], v. 86, n. 4, p.1863-1872, dez. 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0001-3765201420140128>

PAUL, Dipak. Research on heavy metal pollution of river Ganga: a review. : A review. *Annals Of Agrarian Science*, [s.l.], v. 15, n. 2, p. 278-286, jun. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aasci.2017.04.001>.

PIEDRAS, S. R. N.; OLIVEIRA, J. L. R. MORAES, P. R. R.; BAGER, A. Toxicidade aguda da amônia não ionizada e do nitrito em alevinos de *Cichlasoma facetum* (JENYNS, 1842). *Lavras-SP: Ciência agrotecnica*, 2006. v.30, n.5, p.1008-1012, set./out., 2006.

PBL. Planbureau voor de Leefomgeving. Environmental Assessment Agency The Hague, The Geography Of Future Water Challenges. Netherlands. 2019. Disponível em: <<https://themasites.pbl.nl/future-water-challenges/>>.

PNUD. Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento Objetivos do Desenvolvimento Sustentável.2018. Disponível em: <<https://www.br.undp.org/content/brazil/pt/home/sustainable-development-goals/goal-6-clean-water-and-sanitation.html>>.

REHACEK, V.; HOTOVY, I.; VOJS, M.; MIKA, F. Bismuth film electrodes for heavy metals determination. *Microsyst. Technol*. V. 14, p. 491–498, 2008.

RICO, M. A. G., M. OLIVARES-MARÍN, M.; GIL, E. P. 2009. Modification of carbon screen-printed electrodes by adsorption of chemically synthesized Bi nanoparticles for the voltammetric stripping detection of Zn(II), Cd(II) and Pb(II). *Talanta*, v. 80, p. 631–635, 2009.

SANT'ANA, G. S., Silva, A. A., BORGES, V. M. S., & de Castro, S. S. (2019). Aspectos Físico-Químicos Dos Córregos Limeira E Do Lajeado Em Área De Cultivo De Cana-De-Açúcar, No Município De Quirinópolis-GO. *Geoambiente On-Line*, (33). <https://doi.org/10.5216/revgeoamb.v0i33.56564>

SILVA, M. L. P.; NETO, J. D. Avaliação Preliminar da Presença de Metais Traço, nas Águas do Riacho Mussuré e o Córrego de Mumbaba – João Pessoa – PB. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v. 07, n. 04, p. 668-677, 2014.

SILVA, D. C. V. R.; QUEIROZ, L. G.; ALAMINO, D. A.; FERNANDES, J. G.; SILVA, S. C.; PAIVA, T. C. B.; POMPEO, M. L. M., 2018. Avaliação da eficiência de um índice de estado trófico na determinação da qualidade da água de reservatórios para abastecimento público. *Engenharia Sanitária e Ambiental* [online] 23. DOI: [10.1590/s1413-41522018168445](https://doi.org/10.1590/s1413-41522018168445)

SOUZA, J. E. R. T. Ictiofauna e bioacumulação de metais pesados na cadeia trófica, Rio Gramame, Bacia do Rio Gramame, Paraíba. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente – PRODEMA, 201p. 2013.

SEMARH, Secretaria Extraordinária do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos. **Plano Diretor da Bacia do Rio Gramame**. João Pessoa, 2000.

THOMPSON, G; SWAIN, J; KAY, M; FORSTER, C.f. **The treatment of pulp and paper mill effluent**: a review. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 77, n. 3, p.275-286, maio 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524\(00\)00060-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524(00)00060-2).

TURNELL, M. V. Assembléia de peixes como parâmetro para avaliação de impactos ambientais na bacia do Rio Gramame-Paraíba e sua importância para as comunidades ribeirinhas. Dissertação de Mestrado. Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente – PRODEMA, 259p. 2012

WANG, J.; KIRGÖZ, Ü. A.; MO, J-W.; LU, J. KAWDE, A. N.; MUCK, A. Glassy carbon paste electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 3, p. 203-208, 2001.

WANG, J. Stripping analysis at bismuth electrodes: A review. **Electroanalysis**. v. 17, n. (15-16), p. 1341 – 1346, 2005.

WANG, T.; YUE, W. Carbon nanotubes heavyabra metal detection with stripping voltammetry: A review paper. **Electroanalysis**, v. 29, n. 10, p. 2178-2189, 2017.

WATANABE, T.; LIMA, M.A.M.; MACHADO, V.M.N.; PAZ, R.J. Características limnológicas do Rio Gramame, João Pessoa (PB), Brasil: Variáveis ambientais. *Acta Limnol. Brasil.*, v.3, n.1, p.363-389, 1990.

WOJTKOWSKA M, BOGACKI J, WITESKA A. Assessment of the hazard posed by metal forms in water and sediments. *Sci Total Environ*. 2016. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.01.073.

APÊNDICE A

Tabela 14. Parâmetros analisados conforme a Resolução 357/2005 CONAMA

Parâmetros	Pontos de amostragem	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Classe ³	Limites na Resolução nº 357/2005
Temperatura (°C)	P1 - Reservatório	29,9	29,1	30,6	30,1	2	Temperatura máxima: 40°C*
	P2 - BR 101	27,8	27,4	28,3	27,8	3	
	P3 - EVOT	26,3	26,8	27,8	27,2	3	
Oxigênio dissolvido (mg.L ⁻¹)	P1 - Reservatório	7,70	5,62	5,91	6,19	2	Não pode ser inferior a 5 mg.L ⁻¹
	P2 - BR 101	6,80	4,08	4,29	3,49	3	Não pode ser inferior a 4 mg.L ⁻¹
	P3 - EVOT	4,60	3,15	4,24	3,06	3	
pH	P1 - Reservatório	7,50	6,53	6,66	6,72	2	Deve está entre 6 e 9
	P2 - BR 101	5,40	5,24	6,50	5,10	3	
	P3 - EVOT	4,80	5,63	6,55	5,27	3	
Sólidos totais dissolvidos (mg.L ⁻¹)	P1 - Reservatório	0,000	63,33	65,00	65,33	2	VMP: 500 mg.L ⁻¹
	P2 - BR 101	0,000	95,33	110,00	109,67	3	
	P3 - EVOT	0,000	123,67	126,00	151,00	3	
Amônia (mg.L ⁻¹)	P1 - Reservatório	0,673	0,236	0,129	0,178	2	Para pH > 7,5**, VMP: 3,7 mg.L ⁻¹
	P2 - BR 101	0,664	0,151	0,106	0,113	3	Para pH > 7,5**: VMP 13,3 mg.L ⁻¹
	P3 - EVOT	0,547	0,136	0,128	0,160	3	
Nitrito (mg.L ⁻¹)	P1 - Reservatório	0,024	0,045	0,041	0,041	2	VMP: 1mg.L ⁻¹
	P2 - BR 101	0,046	0,047	0,030	0,037	3	
	P3 - EVOT	0,027	0,049	0,033	0,038	3	
Nitrato (mg.L ⁻¹)	P1 - Reservatório	0,423	0,054	0,045	0,046	2	VMP: 10 mg.L ⁻¹
	P2 - BR 101	0,517	0,142	0,072	0,087	3	
	P3 - EVOT	0,382	0,192	0,162	0,085	3	

Legenda: VMP: Valor Máximo Permitido; * a resolução do CONAMA nº430 de 2011 (complemento da resolução nº 357/2005);** Amônia depende do pH, nesse caso como todos os valores de pH estavam abaixo ou igual a 7,5, então o VMP foram esses determinado.

Conformidade com a Resolução
 Desconformidade com a Resolução
 Valor não calculado.

³ Disponível em: < http://www.aesa.pb.gov.br/aesa-website/wp-content/uploads/2016/11/CORPOS_HIDRICOS_PB.pdf >.