



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM SAÚDE COLETIVA

MESTRADO EM SAÚDE COLETIVA

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS TÓXICOS NA ÁGUA POTÁVEL
FORNECIDA À POPULAÇÃO DE CIDADES DA BAIXADA SANTISTA**

CARLOS EDUARDO BARROCA JUNIOR

SANTOS/SP

2026



CARLOS EDUARDO BARROCA JUNIOR

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS TÓXICOS NA ÁGUA POTÁVEL
FORNECIDA À POPULAÇÃO DE CIDADES DA BAIXADA SANTISTA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *stricto sensu* em Saúde Coletiva da Universidade Católica de Santos, como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Saúde Coletiva

Orientador: Prof. Dr. Alfésio Luís Ferreira Braga

SANTOS/SP

2026

B277a Barroca Junior, Carlos Eduardo
Avaliação da contaminação por metais tóxicos na água fornecida
à população de cidades da baixada santista / Carlos Eduardo Barroca
Junior; orientador Alfésio Luis Ferreira Braga - 2026.
82 f.

Dissertação (mestrado) - Universidade Católica de
Santos, Programa de Pós-Graduação stricto sensu em
Saúde Pública, 2026.
Inclui bibliografia

1. Água Potável. 2. Baixada Santista. 3. Saúde Pública.
4. Saúde Coletiva. 5. Monitoramento. I. Braga, Alfésio Luis
Ferreira. II. Título.

CDU: Ed. 1997 -- 614(043.3)

CARLOS EDUARDO BARROCA JUNIOR

Relatório apresentado ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Saúde Coletiva da Universidade Católica de Santos como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Saúde Coletiva.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alfésio Luís Ferreira Braga (UNISANTOS)
Orientador

Prof. Dr. Marco Antônio Cismeyro Bumba (UNISANTOS)
Membro externo

Prof. Dr. Maurício Marques Pinto da Silva (FASB)
Membro externo

Santos, 28 de janeiro de 2026.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha esposa, Sophia, pelo amor, parceria e paciência incondicional ao longo desta jornada, e aos meus filhos, Enzo e Luigi, minha maior fonte de motivação e sentido.

Ao meu pai, Carlos Barroca, meu exemplo, meu ídolo profissional e referência de caráter, por tudo o que me ensinou dentro e fora da profissão.

Ao meu orientador, Prof. Alfésio Braga, pela paciência, confiança e orientação cuidadosa durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

E, de forma muito especial, à minha avó Neuza Barroca (in memoriam), por todo o amor, cuidado e valores que permanecem vivos em mim, e ao Dr. Alexandre Saul (in memoriam), pela amizade, generosidade e pelas valiosas orientações freireanas que marcaram profundamente esta trajetória.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Professor Dr. Alfésio Luís Ferreira Braga, pela orientação segura, olhar crítico e incentivo ao rigor científico durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Aos Professores membros da banca expresso minha sincera gratidão: Professor Dr. Maurício Marques Pinto da Silva, pela atenção, disponibilidade e contribuições importantes durante a qualificação; ao Professor Dr. Marco Antônio Cismeiro Bumba, agradeço especialmente pela parceria de longa data, pelas discussões sempre produtivas e pela amizade construída dentro e fora da Academia.

*A ausência de evidência não é evidência da
ausência.*

Carl Sagan, "O Mundo
Assombrado pelos Demônios"

BARROCA JUNIOR, Carlos Eduardo. *Avaliação da Contaminação por Metais Tóxicos na Água Potável Fornecida À População de Cidades da Baixada Santista*. 2026. 82 f Dissertação (Mestrado em Saúde Coletiva) – Universidade Católica de Santos, Santos, 2026.

RESUMO

A contaminação da água potável por metais tóxicos constitui um problema relevante de saúde coletiva, especialmente na Região Metropolitana da Baixada Santista (RMBS), marcada por intenso processo de industrialização, urbanização desordenada e histórico de degradação ambiental, o que gera preocupação quanto à exposição da população a metais tóxicos, como alumínio, cromo, manganês, chumbo e outros elementos químicos. O objetivo deste estudo foi avaliar a presença desses metais tóxicos na água fornecida pela concessionária, recentemente desestatizada, às populações dos municípios de Cubatão, Santos e São Vicente, por meio da determinação quantitativa da água potável distribuída pelo Sistema Integrado Cubatão, contribuindo com a geração de dados para a vigilância ambiental independente, para o Grupo de Avaliação de Exposição e Risco Ambiental da Universidade Católica de Santos, além de visar a proteção da saúde coletiva na região. Para isso, foram realizadas coletas de água em 30 pontos georreferenciados, distribuídos estrategicamente nas áreas de consumo, durante dois períodos distintos (verão e inverno). As amostras foram analisadas por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), técnica de alta sensibilidade reconhecida como padrão ouro pela Organização Mundial da Saúde, com uso de materiais de referência certificados e acessórios automatizados, visando reduzir a possível contaminação por manipulação das amostras. Os resultados obtidos indicaram a presença de alguns metais acima dos limites estabelecidos pela legislação, como alumínio, nos bairros Santa Maria, Vila Nova, Japuí e Parque das Bandeiras, na coleta de verão e Jockey Club e Jardim Rio Branco, na coleta de inverno. Os demais metais investigados apresentaram concentrações abaixo dos limites de quantificação ou dentro dos parâmetros legais, evidenciando a necessidade de vigilância contínua para garantir a segurança da água consumida pela população da Baixada Santista, especialmente diante de alterações sazonais e mudanças na gestão do saneamento.

Palavras-chave: Metais tóxicos. Água potável. Baixada Santista. Saúde coletiva. Monitoramento.

BARROCA JUNIOR, Carlos Eduardo. *Evaluation of Toxic Metal Contamination in Drinking Water Supplied to the Population of Cities in the Baixada Santista Region*. 2026. 82 f Dissertation (Master's Degree in Public Health) – Catholic University of Santos, Santos, 2026.

ABSTRACT

The contamination of drinking water by toxic metals constitutes a significant public health issue, especially in the Metropolitan Region of Baixada Santista (RMBS), characterized by intense industrialization, unplanned urbanization, and a history of environmental degradation, which raises concerns about the population's exposure to toxic metals such as aluminum, chromium, manganese, lead, and other chemical elements. This study aimed to evaluate the presence of these toxic metals in the water supplied by the recently privatized utility to the populations of the municipalities of Cubatão, Santos, and São Vicente, through quantitative determination of drinking water distributed by the Cubatão Integrated System. The study contributes data for independent environmental monitoring for the Exposure and Environmental Risk Assessment Group at the Universidade Católica de Santos, as well as aims to protect public health in the region. Water samples were collected at 30 georeferenced points, strategically distributed in consumption areas, during two distinct periods (summer and winter). The samples were analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), a highly sensitive technique recognized as the gold standard by the World Health Organization, using certified reference materials and automated accessories to minimize potential contamination during sample handling. The results indicated the presence of some metals above the limits established by legislation, such as aluminum, in the neighborhoods of Santa Maria, Vila Nova, Japuí, and Parque das Bandeiras in the summer collection, and Jockey Club and Jardim Rio Branco in the winter collection. The remaining metals investigated were found below quantification limits or within legal parameters, highlighting the need for continuous monitoring to ensure the safety of the water consumed by the population of Baixada Santista, especially considering seasonal variations and changes in water management.

Keywords: Toxic Metals. Drinking water. Baixada Santista. Public health. Monitoring.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Sistemas de abastecimento da RMBS	17
Figura 2 - Sistema Integrado de Água Cubatão da RMBS	18
Figura 3 - Intensidade de chuvas mensais e anuais na UGRHI 7 – 2023.....	29
Figura 4 - Pontos de coleta validados com GAERA.....	33
Figura 5 - Pontos de coleta GAERA x Pontos CETESB x Captação SABESP	34
Figura 6 - Fluxograma Sistema Adutor com região de coleta	35
Figura 7 - Cavalete com ponto de coleta	37
Figura 8 - Ponto de Coleta com Frasco	38
Figura 9 - Drenagem do ponto de coleta.....	38
Figura 10 - Frasco de coleta com Geolocalização.....	39
Figura 11 - Turbidímetro com série de padrões no momento da calibração.....	42
Figura 12 - Plasma ICP-MS	45
Figura 13 - Esquema do sistema de introdução de amostras - ICP-MS.....	46
Figura 14 - Esquema ICP-MS Agilent 7850.....	46
Figura 15 - Agilent 7850 ICP-MS com acessórios	47
Figura 16 - Tela de calibração Software MH 5.3.....	51
Figura 17- Pontos controle CETESB x Pontos com concentração acima da legislação	60

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo das Legislações.....	27
Tabela 2 - Resultados CETESB.....	28
Tabela 3 - Distribuição dos pontos de coleta em função da População.....	33
Tabela 4 - Regime de chuvas na semana anterior as coletas.....	35
Tabela 5 - Geolocalização dos Pontos de Coleta.....	39
Tabela 6 - Parâmetros de preservação das amostras.....	41
Tabela 7 - Parâmetros operacionais 7850 ICP-MS.....	48
Tabela 8 Parâmetros diluidor e válvula.....	49
Tabela 9 - Expectativa de Recuperação em Função da concentração.....	50
Tabela 10 - Curva de Calibração.....	52
Tabela 11 - Resultados <i>autotune</i>	54
Tabela 12 - Limites de detecção e quantificação.....	55
Tabela 13 - Material de Referência 200.8 Recuperação diluição 200X.....	56

ÍNDICE DE QUADROS E GRÁFICOS

Quadro 1 - Materiais de Referência.....	49
Quadro 2 - Especificação <i>Autotune Agilent 7850</i>	53
Gráfico 1 - Resultados Alumínio x Legislação Água Potável	57
Gráfico 2 - Resultados Manganês x Legislação Água Potável	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AOAC - (*Association of Official Analytical Collaboration*)

BDTD - Biblioteca Digital de Teses e Dissertações

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CF 88 - Constituição Federal de 1988

DPOC - Doença Pulmonar Obstrutiva Crônica

ETA – Estação de tratamento de água

GAERA/UNISANTOS – Grupo de Avaliação de Exposição e Risco Ambiental da Universidade Católica de Santos

GNCPA - Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICP-MS - Espectrômetro de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado

IPECI - Instituto de Pesquisas Científicas e Tecnológicas da Universidade Católica de Santos

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

MRC - Material de referência certificado

ODS - Objetivos de Desenvolvimento Sustentável

ONU – Organização das Nações Unidas

ORS - Sistema de Reação por Octopolo

PNRH - Política Nacional de Recursos Hídricos

RMBS - Região Metropolitana da Baixada Santista

SISAGUA - Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano

SMWW - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

UGRHI - Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo

UHMI - Ultra High Matrix Introduction

UNISANTOS – Universidade Católica de Santos

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
1.1.	METAIS TÓXICOS E DOENÇAS ASSOCIADAS	19
1.2.	LEGISLAÇÃO	25
1.3.	JUSTIFICATIVA	27
2.	OBJETIVO	31
2.1.	OBJETIVO GERAL	31
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	31
3.	METODOLOGIA	32
3.1.	Desenho do estudo	32
3.2.	Localização dos pontos de coleta das amostras.....	32
3.3.	Data das coletas e regime de chuvas	35
3.4.	Número de pontos de coleta	36
3.5.	Coleta e Identificação das amostras	37
3.6.	Preservação das amostras.....	41
3.7.	Verificação da turbidez	41
3.8.	Preparação das amostras para ensaio	42
3.9.	Análise química das amostras por ICP-MS	43
3.9.1.	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)..	44
3.9.2.	Acessórios acoplados ao <i>Agilent</i> ICP-MS 7850	47
3.9.3.	Condições Operacionais <i>Agilent</i> ICP-MS 7850.....	48
3.9.4.	Condições Operacionais Acessórios – SPS4, AVS e ADS2	48
3.9.5.	Materiais de Referência utilizados	49
3.9.6.	Recuperação do Material de Referência.....	50
3.9.7.	Curva de Calibração.....	50
3.9.8.	Limite de detecção e Limite de quantificação	52
3.9.9.	Teste de Performance ICP-MS – (<i>Autotune</i>).....	53
4.	RESULTADOS.....	54
5.	DISCUSSÃO	59
6.	Conclusão.....	67
7.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	69
8.	Referências.....	71
9.	Anexos.....	74

1. INTRODUÇÃO

A Região Metropolitana da Baixada Santista (RMBS), no final do século XIX e início do século XX, enfrentou graves problemas de Saúde Coletiva.

Em Santos, uma das cidades da referida região, a mortalidade por febre amarela chegou a 6,2% da população (Barata, 2000). Doenças associadas à falta de infraestrutura de saneamento básico e ao fornecimento de água potável se tornaram parte do cotidiano da época.

À medida que a RMBS se industrializou, com uma forte atuação do Estado, especialmente com o desenvolvimento do porto de Santos e a criação do polo industrial de Cubatão, com a instalação de grandes empresas estatais, como a Companhia Siderúrgica Paulista (COSIPA) e a Refinaria Presidente Bernardes, a urbanização acelerou-se, sem ser acompanhada por melhorias suficientes no saneamento básico.

Ainda, o déficit habitacional, principalmente nas classes de menor renda, que passaram a ocupar regiões periféricas e em grande parte em áreas de grande risco ambiental (Cunha, Jakob, & A., 2006), resultou em episódios recorrentes de contaminação ambiental e na degradação dos recursos hídricos, expondo e impactando diretamente a saúde da população.

Indiscutivelmente, a água é um recurso essencial para a vida humana e deve estar livre de substâncias químicas tóxicas. Além disso, o acesso a água potável de boa qualidade e livre de contaminantes químicos é um direito humano e, como tal, deve ser garantido a todos.

Entendendo a seriedade da questão, em 2010, a Assembleia Geral da ONU, na Resolução 64/292, reconheceu como direito humano o acesso à água potável limpa e segura. Ainda, a Meta 6.1 do Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS), estabelecida na Agenda 2030 (ONU, 2015), estabelece que todos tenham água potável confiável e de qualidade, reforçando seu caráter de direito humano essencial.

No contexto de saúde pública, a exposição à água contaminada representa um importante fator de risco para ocorrência de doenças. Em 2010, estimou-se que aproximadamente 60% das mortes por doenças diarreicas estavam associadas ao consumo de água contaminada. Globalmente, cerca de 2,4 milhões de mortes,

correspondente a 4,2% do total anual, poderiam ser evitadas com implementação de medidas básicas de saneamento e práticas adequadas de higiene (Ministério da Saúde - Secretaria de Vigilância em Saúde e Ambiente, 2023).

Estes dados reforçam a relevância do monitoramento da qualidade da água, principalmente quanto à contaminação por metais tóxicos, cuja ingestão prolongada pode provocar efeitos crônicos à saúde humana (Ministério da Saúde - Secretaria de Vigilância em Saúde e Ambiente, 2023).

A contaminação da água potável por metais tóxicos não é um fenômeno isolado no Brasil. Ao longo da história, diversos países enfrentaram crises associadas à falta de monitoramento adequado da qualidade da água. Um dos exemplos mais antigos vem de Londres, Inglaterra, no século XIX, onde surtos de cólera dizimaram parte da população devido à contaminação dos mananciais de água com esgoto não tratado. No Japão, entre 1950 e 1960, a poluição das águas por mercúrio na baía de Minamata desencadeou uma grave crise de saúde coletiva, conhecida como a "Doença de Minamata", resultando em sérios danos neurológicos a milhares de pessoas. Em Washington, D.C. e Flint, nos Estados Unidos, a contaminação por chumbo resultou em graves problemas de saúde coletiva (Edwards, 2014). Estes eventos históricos destacam a importância do controle rigoroso da qualidade da água e o monitoramento contínuo de contaminantes, especialmente em áreas industrializadas.

A grande maioria dos problemas de saúde relacionados à água potável são resultado de contaminação microbiana. Entretanto, um número considerável de problemas graves de saúde está associado à composição química da água potável e à contaminação por compostos químicos (WHO, 2022).

O monitoramento da contaminação de metais tóxicos na água potável é fundamental para a Saúde Coletiva, pois a exposição prolongada a contaminantes como chumbo, mercúrio, cádmio e arsênio, podem causar sérios danos à saúde humana, mesmo em baixas concentrações (Tchounwou, 2012). Ainda, podem resultar consequências severas e irreversíveis. Esta contaminação pode ocorrer tanto durante o processo de produção, quanto pela infiltração de resíduos dispostos de forma inadequada no solo e lençóis freáticos.

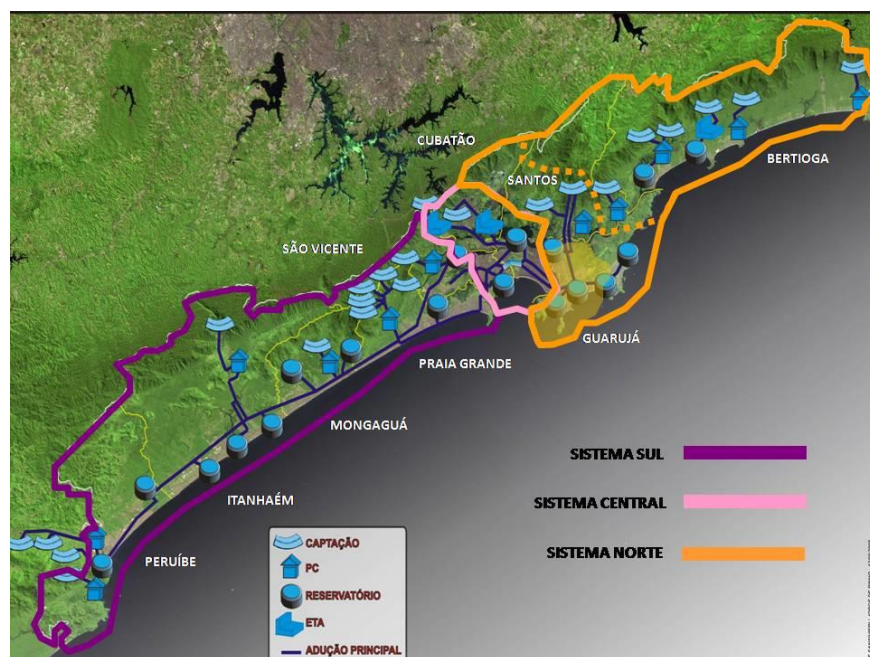
No Brasil, o Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (SISAGUA) fornece dados importantes como fonte de informação

para que a Meta 6.1 seja cumprida até 2030, ou seja, alcançar o acesso equitativo à água potável e segura para todos. Tal sistema tem o objetivo de auxiliar no gerenciamento de riscos à saúde associados ao abastecimento de água para consumo humano (Ministério da Saúde - Secretaria de Vigilância em Saúde e Ambiente, 2023).

A água potável fornecida à população da RMBS, é gerenciada por uma empresa concessionária, recentemente desestatizada no estado de São Paulo. Ela opera por meio de contratos de longo prazo com as prefeituras da região. Sendo o contrato atual válido até 2060. A área abrangida por este fornecimento é denominada 7ª Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo (UGRHI 07) e engloba a Bacia Hidrográfica da Baixada Santista. Os principais corpos hídricos da área são o Rio Cubatão, Rio Piaçabuçu, Rio Branco e Rio Mariana (ARSESP, 2024).

O abastecimento de água da RMBS é realizado pelo Sistema Produtor Mambu-Branco (Sistema Sul) e pelo Sistema Produtor Cubatão (Sistema Centro), que atendem 8 (oito) Municípios. Os Sistemas Integrados de Água da Baixada Santista estão ilustrados na Figura 1 a seguir.

Figura 1 - Sistemas de abastecimento da RMBS



Fonte: Anexo II – São Vicente

O Sistema Integrado Cubatão é composto por duas Estações de Tratamento de Água: ETA Cubatão e ETA Pilões, ambas localizadas no município de Cubatão. Ele atende aos três municípios da região central: Cubatão, Santos e São Vicente, além de Guarujá e Praia Grande por meio de adutoras que se interligam (ARSESP, 2024).

As adutoras permitem a transferência de água da ETA Cubatão até os principais reservatórios de água tratada de Santos e São Vicente Insular, além de possibilitar transferências para o município de Guarujá, por meio da travessia que passa pelo canal do estuário. Também há a transferência para a cidade de Praia Grande e São Vicente Continental por meio da Ponte do Mar Pequeno, conforme demonstrado na Figura 2 abaixo.

Figura 2 -Sistema Integrado de Água Cubatão da RMBS



Fonte: Anexo II – São Vicente

A captação de água para tratamento é efetuada a partir dos rios Pilões e Passareúva (ETA Pilões), Rio Cubatão e águas do canal de fuga da usina Henry Borden (ETA3 – Cubatão) (SABESP, 2023).

A análise da água de consumo coletada nestes rios, com o objetivo de avaliar a exposição aos metais tóxicos na RMBS, é de extrema importância uma vez já

identificada a presença em estudos epidemiológicos (Braga, 2009). Soma-se, ainda, um grande destaque de natureza histórica referente à degradação ambiental e poluição industrial desta região.

A amostragem e posterior análise da água proveniente dos pontos de consumo da população, sejam em cavaletes de entrada ou pontos de abastecimento disponíveis o mais próximo possível dos cavaletes, permitem quantificar a presença desses metais tóxicos na água fornecida à população atendida pelo Sistema Integrado Cubatão.

Ainda, a avaliação constante dos níveis de metais tóxicos na água de consumo distribuída pela concessionária, a partir do Sistema Integrado Cubatão, nas cidades da RMBS abastecidas por este sistema, é de importância prioritária em função dos aspectos econômicos envolvidos na privatização da empresa concessionária com contrato de longo prazo.

Importante salientar que a responsabilidade do monitoramento da água fornecida é da empresa concessionária, porém, a vigilância do abastecimento de água no Brasil é uma atribuição governamental. A vigilância independente também tem se mostrado extremamente eficaz, quando isento de conflito de interesses. E, neste ponto, a presença dos atores sociais, tais como centros de pesquisa e laboratórios independentes, atuando neste monitoramento, é um caminho importante para manter a boa qualidade no fornecimento de água potável isenta de contaminação por agentes químicos tóxicos.

A vigilância da qualidade da água potável de forma contínua e preventiva, com uma abordagem integrada entre todos os órgãos competentes é a abordagem preferencial para garantir a segurança e aceitabilidade do abastecimento de água potável (WHO, 2022).

1.1. METAIS TÓXICOS E DOENÇAS ASSOCIADAS

A relação da humanidade com os metais é ancestral e esteve intimamente ligada ao avanço tecnológico e à organização social. Desde a Idade dos Metais, período localizado na Pré-História, o desenvolvimento da metalurgia proporcionou ferramentas e recursos fundamentais para agricultura, defesa e progresso da vida cotidiana. No entanto, o uso intensivo de metais ao longo da história trouxe

consequências ambientais significativas, especialmente em relação à liberação de resíduos tóxicos.

Entre os poluentes ambientais mais preocupantes estão os metais alumínio, cromo, manganês, níquel, cobre, zinco, arsênio, cádmio, mercúrio, chumbo e urânio, entre outros, cujos efeitos adversos à saúde humana são amplamente documentados. Mesmo em concentrações muito baixas, esses elementos podem se acumular nos organismos e se magnificar nas cadeias alimentares.

E, em decorrência disso, salienta-se que a persistência desses contaminantes especificamente nos corpos d'água e sua distribuição ambiental refletem a necessidade de monitoramento contínuo, informação pública de qualidade e políticas eficazes para prevenir os impactos sobre a saúde coletiva. (Gamboa, 2021)

Elementos químicos estão presentes naturalmente na crosta terrestre, alguns inclusive como nutrientes essenciais à vida humana, porém, tais elementos, mesmo na forma de nutrientes, podem se tornar tóxicos dependendo da dose e da exposição.

Breves comentários sobre alguns desses metais:

Alumínio (Al): Embora o Alumínio seja o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre e utilizado em diversas aplicações, sua presença na água potável e os potenciais efeitos na saúde humana são objeto de investigação. A toxicidade do alumínio tem sido associada a efeitos neurotóxicos em exposições crônicas, com estudos explorando sua possível relação com doenças neurodegenerativas (World Health Organization, 2003). A contaminação da água por alumínio pode decorrer de processos de tratamento de água inadequados, onde compostos de alumínio são utilizados como coagulantes, ou da lixiviação de solos e resíduos industriais, presentes na região.

Em uma série de 13 estudos epidemiológicos, 9 mostraram correlação positiva entre a presença de alumínio na água potável e a doença de Alzheimer (Flaten, 2001).

Cromo (Cr): O cromo apresenta diferentes estados de oxidação, sendo o cromo trivalente - Cr(III) - considerado essencial em pequenas quantidades, enquanto o cromo hexavalente – Cr(VI) - é altamente tóxico e carcinogênico. A exposição ao Cr(VI) está ligada a danos renais, hepáticos e respiratórios, além de mutações genéticas. A presença de indústrias que utilizam cromo em seus processos pode ser

uma fonte de contaminação hídrica, exigindo rigoroso controle para prevenção de impactos na saúde coletiva.

O cromo hexavalente - Cr(VI) - pode estar presente na água potável por fontes naturais e antropogênicas, sendo amplamente reconhecido como carcinógeno respiratório humano. Embora os estudos epidemiológicos sobre sua ingestão ainda sejam limitados, experimentos com animais demonstraram efeitos carcinogênicos claros. Devido à sua absorção por transportadores celulares ubíquos e ao metabolismo por redutores amplamente presentes em todas as células, é esperado que o Cr(VI) cause danos ao DNA também no trato digestivo humano. A carcinogenicidade em múltiplas espécies e órgãos, aliada à sua genotoxicidade, sustenta a classificação da exposição oral ao Cr(VI) como provavelmente carcinogênica para humanos. Além disso, evidências apontam para um mecanismo mutagênico direto, o que justifica a extrapolação linear de risco em baixas doses (Zhitkovich, 2011).

Manganês (Mn): Essencial em baixas concentrações, o manganês torna-se um neurotóxico conhecido quando em excesso, produzindo efeitos semelhantes aos da doença de Parkinson e afetando o sistema nervoso central. A exposição prolongada pode levar a déficits cognitivos e motores. O manganês pode ser encontrado naturalmente em águas subterrâneas ou ser um subproduto de atividades industriais, ressaltando a necessidade de avaliação da sua concentração na água de consumo e seus potenciais impactos na população (Mitra, et al., 2022).

Níquel (Ni): O níquel é um metal abundante, com amplos usos industriais, com potencial carcinogênico e alergênico. A exposição a altos níveis de níquel pode causar problemas respiratórios, dermatite de contato e danos em diversos órgãos. A presença de indústrias petroquímicas e metalúrgicas eleva a preocupação com a contaminação por níquel na água, sendo fundamental investigar as fontes e avaliar a exposição populacional, considerando seus impactos na saúde coletiva.

Além de seu conhecido potencial carcinogênico e alergênico, a presença do níquel em sistemas biológicos está associada a processos complexos que envolvem desordens proteicas, com impacto direto na saúde humana (Zambelli, Uversky, & Ciurli, 2016).

Cobre (Cu): Embora essencial para o funcionamento do organismo, o cobre em excesso pode ser hepatotóxico e causar distúrbios gastrointestinais, além de danos neurológicos em casos extremos. A contaminação da água por cobre pode advir da corrosão de tubulações ou de despejos industriais.

A retenção excessiva de cobre causa a Doença de Wilson, condição hereditária que leva a anomalias neurocomportamentais semelhantes a esquizofrenia. Estudos indicam que o cobre pode potencializar a neurotoxicidade induzida pelo zinco (Mitra, et al., 2022).

Zinco (Zn): Essencial em baixas doses, o zinco em concentrações elevadas, entretanto, pode suprimir o sistema imunológico, causar deficiência de cobre e apresentar efeitos gastrointestinais adversos. A toxicidade do zinco depende da forma e da quantidade de exposição e, assim como o ferro e o cobre, pode atuar como impedimento ao neurodesenvolvimento, quando presentes em excesso no cérebro. A contaminação por zinco na água potável pode ser resultado da lixiviação de materiais galvanizados ou de efluentes industriais (Mitra, et al., 2022).

Arsênio (As): O arsênio é um metal tóxico comumente encontrado na água subterrânea, especialmente em áreas impactadas por atividades industriais como mineração, fundição e uso de pesticidas. Sua presença na água potável representa uma preocupação significativa para a saúde coletiva, devido à ampla exposição populacional, muitas vezes silenciosa, e ao difícil controle em regiões com infraestrutura precária de abastecimento e saneamento.

A exposição crônica ao arsênio está associada a uma série de agravos à saúde, incluindo cânceres de pele, pulmão, fígado, rim e bexiga. Também estão relacionados à exposição efeitos cardiovasculares, neurológicos, hepáticos e reprodutivos. Esses desfechos se manifestam de forma gradual, dificultando a associação direta entre exposição e adoecimento, o que reforça a necessidade de ações de vigilância ambiental e epidemiológica voltadas à população exposta (Mitra, et al., 2022).

Cádmio (Cd): O cádmio é um metal tóxico de relevante interesse em saúde coletiva, visto ser amplamente empregado em processos industriais, como a fabricação de baterias níquel-cádmio, pigmentos, ligas metálicas e estabilizantes plásticos. Sua presença em sistemas de água potável está frequentemente associada à contaminação decorrente de atividades industriais, descarte inadequado de

resíduos e uso excessivo de fertilizantes fosfatados na agricultura. Considerando sua longa meia-vida biológica no organismo humano (estimada entre 15 a 20 anos), a exposição contínua, mesmo em baixas concentrações, configura um risco significativo para a saúde de populações, em especial àquelas residentes em proximidade a áreas de mineração, fundição e aterros industriais.

As repercussões tóxicas do cádmio são sistêmicas, afetando múltiplos sistemas orgânicos, com destaque para os rins e os pulmões, como alvos primários. A exposição crônica ao cádmio pode desencadear nefropatias tubulares e glomerulares, manifestando-se como proteinúria e comprometimento da capacidade de filtração glomerular, podendo evoluir para doença renal crônica. Adicionalmente, há uma clara associação com alterações ósseas, incluindo osteomalácia e osteoporose secundária, decorrentes da interferência do cádmio no metabolismo do cálcio e da vitamina D. No sistema respiratório, a exposição ao cádmio está correlacionada com o desenvolvimento de Doença Pulmonar Obstrutiva Crônica (DPOC), bronquite crônica e, em contextos de exposição ocupacional elevada, um aumento substancial no risco de carcinomas pulmonares. Evidências crescentes também apontam para uma associação entre a exposição ao cádmio e o surgimento de doenças cardiovasculares, como hipertensão arterial e aterosclerose, além de potenciais efeitos deletérios na função reprodutiva e no sistema imunológico (Mitra, et al., 2022).

Mercúrio (Hg): O mercúrio configura-se como um dos metais tóxicos de maior preocupação global. Ele se apresenta em formas naturais e, mais criticamente, como um contaminante antropogênico. Sua liberação no ambiente, proveniente de atividades como a queima de combustíveis fósseis, a mineração e processos industriais, resulta em um aumento progressivo do mercúrio atmosférico. Este, por sua vez, entra em ciclos de distribuição complexos – atmosférico-solo-água – nos quais pode persistir e circular por anos. A particular relevância do mercúrio para a saúde coletiva reside na sua capacidade de ser transformado em metilmercúrio em ambientes aquáticos e de sofrer biomagnificação na cadeia alimentar. A principal via de exposição humana ao metilmercúrio ocorre amplamente pelo consumo de peixes e frutos do mar contaminados, que acumularam o metal ao ingerir organismos menores expostos.

A toxicidade do mercúrio e as doenças a ele associadas são moduladas pela sua forma química e pela rota de exposição. A literatura científica aponta que a

intoxicação por mercúrio e seus compostos pode induzir uma variedade de efeitos nocivos à saúde humana. Ainda, a toxicidade do metilmercúrio está fortemente associada a danos significativos ao sistema nervoso em adultos (Rice, Walker, Wu, Gillette, & Blough, 2014).

Chumbo (Pb): O chumbo é um metal tóxico amplamente disseminado no ambiente e de grande relevância para a saúde coletiva, caracterizado por sua capacidade de inibir o reparo do DNA e de atuar sinergicamente com outros mutagênicos, mesmo sendo considerado fracamente mutagênico.

Historicamente, a exposição humana ao chumbo tem sido um problema persistente, a exemplo de, no passado, trabalhadores de fundições e fábricas de baterias terem sido reconhecidos como grupos de alta exposição.

As doenças associadas à exposição ao chumbo são diversas e bem documentadas, especificamente em suas propriedades carcinogênicas. Em estudos com roedores, a administração de acetato de chumbo, independentemente da via, demonstrou causar câncer renal, câncer cerebral (gliomas) e câncer de pulmão.

No que tange aos seres humanos, estudos epidemiológicos com trabalhadores altamente expostos forneceram evidências de aumento no risco de câncer de pulmão e câncer de estômago. Embora os achados para câncer de pulmão apresentem alguma inconsistência entre os estudos e a possibilidade de viés por arsênio em um deles, o risco permanece. Adicionalmente, a maioria dos estudos citogenéticos em trabalhadores expostos ao chumbo revelou um aumento nas aberrações cromossômicas ou na troca de cromátides-irmãs, indicando o potencial genotóxico do metal (Steenland & Boffetta, 2000).

Urânio (U): O urânio, além de ser um elemento radioativo, apresenta toxicidade química que afeta primariamente os rins, podendo levar a insuficiência renal, fibrose pulmonar e efeitos neurológicos. Seus efeitos na saúde se devem principalmente à sua toxicidade química e não às suas propriedades radiológicas. Isso significa que os efeitos nocivos à saúde estão mais relacionados à forma como o urânio interage quimicamente com o corpo do que à radiação que ele emite. A exposição pode ocorrer naturalmente, pela lixiviação de rochas, ou por atividades relacionadas à mineração e indústrias nucleares (Keith, Faroon, & Fowler, 2015).

1.2. LEGISLAÇÃO

A regulação jurídica das águas no Brasil tem sido progressivamente reformada para responder às evidências alarmantes relacionadas a esse recurso natural, o que resultou na aprovação de um conjunto expressivo de normas. No âmbito internacional, o reconhecimento da água como direito humano fundamental foi um marco importante.

A Organização das Nações Unidas (ONU), através da Resolução A/RES/64/292 declarou a água limpa e segura e o saneamento como um direito humano essencial para o pleno gozo da vida e de todos os outros direitos humanos. Esses documentos, embora não vinculativos, incentivam os Estados a reconhecerem a água como um direito humano em seus ordenamentos jurídicos internos.

No Brasil, a Constituição Federal de 1988 (CF 88) estabelece as bases da proteção jurídica das águas, tratando da matéria em dispositivos esparsos. A CF 88 caracteriza a água como um bem público juridicamente tutelado, com divisão da titularidade entre a União e os Estados. A Lei nº 9.433/1997 instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH), reforçando a água como bem de domínio público, limitado e com valor econômico. Um dos fundamentos da PNRH é que, em situações de escassez, o uso prioritário da água é para consumo humano e dessedentação de animais.

Adicionalmente, um novo marco legal do saneamento, a Lei nº 14.026, de 15 de julho de 2020, trouxe mudanças importantes no cenário jurídico que tange este assunto, como metas de universalização, competência da Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico, incentivo a regionalização, entrada da iniciativa privada nas atividades, entre outros.

O Ministério da Saúde, por sua vez, é responsável por definir os parâmetros mínimos de potabilidade da água para abastecimento público. Nesse contexto, a Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021, do Ministério da Saúde, desempenha um papel fundamental, pois altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Esta portaria estabelece os valores máximos permitidos para diversas substâncias, incluindo metais tóxicos, e define a frequência de monitoramento, sendo

um instrumento legal direto para a avaliação da conformidade da água fornecida à população. Essas regulamentações são cruciais para a avaliação da contaminação por metais tóxicos na água potável, permitindo a correlação dos resultados obtidos nos ensaios com a legislação específica para a proteção da saúde coletiva na Baixada Santista.

É fundamental ressaltar a relevância do vasto arcabouço legal internacional que rege a qualidade e potabilidade da água. Diversas diretrizes, normas e acordos globais foram estabelecidos com o objetivo de salvaguardar a saúde pública e garantir o acesso à água segura.

Entidades como a Organização Mundial da Saúde (OMS), por exemplo, publicam regularmente guias e recomendações detalhadas para padrões de qualidade da água potável, incluindo limites para contaminantes como metais tóxicos.

Esses documentos servem como referência crucial para a formulação de legislações nacionais e políticas públicas, promovendo a harmonização de esforços e o aprimoramento contínuo das práticas de monitoramento e controle da contaminação da água em escala global.

Nesta dissertação, os metais tóxicos investigados serão comparados com os limites estabelecidos por um conjunto abrangente de legislações internacionais, nacionais e regionais.

A análise dos resultados obtidos no estudo de campo será confrontada com os parâmetros definidos nessas normativas, permitindo uma avaliação aprofundada da conformidade da água potável com os padrões de segurança.

A Tabela 1, a seguir, apresenta um resumo das principais legislações consideradas nesta análise comparativa, representada apenas com os elementos químicos tóxicos mais relevantes estudados neste estudo.

A legislação brasileira para água potável, no momento desta pesquisa, é a Portaria 888/2021, porém é relevante compará-la com as legislações de outros países para verificar as melhores práticas de vigilância e proteção a população exposta.

Tabela 1 - Resumo das Legislações

Legislação (mg.L ⁻¹)	<u>Al</u>	<u>Cr</u>	<u>Mn</u>	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>As</u>	<u>Cd</u>	<u>Hg</u>	<u>Pb</u>	<u>U</u>
Portaria 888/2021 Brasil	0,2	0,05	0,1	0,07	2	5	0,01	0,003	0,001	0,01	0,03
National Primary Drinking Water Regulations USA	0,05	0,1	0,05	0,1	1,3	5	0,01	0,005	0,002	0,015	0,03
Diretiva (UE) 2020/2184 União Europeia	0,2	0,05	0,05	0,02	2	-	0,01	0,005	0,001	0,005	0,03
Guidelines for Canadian Drinking Water Quality Canadá	0,05	0,05	0,12	0,02	2	5	0,01	0,007	0,001	0,005	0,02
Australian Drinking Water Guidelines Austrália	0,2	0,05	0,1	0,02	1	3	0,01	0,002	0,001	0,01	0,017
JAPAN Drinking Water Standard Japão	0,2	0,05	0,05	0,02	1	1	0,01	0,003	0,0005	0,01	0,002
Lei Geral de Saúde México	0,2	0,05	0,15	0,07	2	5	0,01	0,003	0,001	0,005	0,03
Guidelines for Drinking-water Quality OMS – ONU	0,2	0,05	0,05	0,07	2	3	0,01	0,003	0,006	0,005	0,03

Elaborado pelo autor com os valores mais restritivos de cada legislação pesquisada

1.3. JUSTIFICATIVA

A urbanização e industrialização da RMBS resultaram em sérios problemas ambientais, incluindo altos níveis de contaminação dos recursos hídricos, particularmente por metais tóxicos.

Os níveis destes metais em rios, mangues e sedimentos da região estão entre os mais preocupantes, o que resultou em diversos estudos realizados, com observância ao potencial de bioacumulação em peixes e na cadeia alimentar, oferecendo sérios riscos à saúde humana. Esses contaminantes podem ser ingeridos tanto pela alimentação com peixes contaminados, quanto pela ingestão de água comprometida, expondo a população a riscos que variam desde problemas hepáticos e renais até distúrbios no desenvolvimento físico e mental em crianças e outras condições graves de saúde (Braga, 2009).

Outro fator importante no impacto ambiental e consequente contaminação das áreas densamente populadas, em função da necessidade de mão de obra para atender a demanda produtiva crescente do polo industrial, foi a qualidade da

disposição de resíduos durante os anos 1980. Exemplos destes cenários foram os lixões a céu aberto e depósitos de resíduos organoclorados na região de São Vicente (Bumba, 2022).

Os dados publicados anualmente pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) em relatórios de monitoramento, indicam resultados não conformes com os padrões de qualidade para metais como alumínio, cádmio, manganês, níquel, mercúrio e zinco nos corpos de água que circundam a RMBS. Nestes relatórios a RMBS é referenciada pela unidade Hidrográfica de Gerenciamento de Recurso Hídricos número 7 (UGRH17) (CETESB, 2023) (Bumba, 2022).

No período de janeiro/2024 a junho/2025 a CETESB realizou coletas nos pontos indicados na Figura 5 (p.34) com resultados acima dos limites da Portaria 888/2021 para os elementos alumínio e manganês, conforme Tabela 2 abaixo.

Tabela 2 - Resultados CETESB

Código do Ponto - CETESB	Data coleta	Parâmetro	Resultado (ug.L ⁻¹)
ANCO02900	22/05/2024	Alumínio Total	610
ANCO02900	04/09/2024	Alumínio Total	270
ANCO02900	04/12/2024	Alumínio Total	770
ANCO02900	26/03/2025	Alumínio Total	140
CATA23850	12/03/2025	Alumínio Total	240
CATA23850	04/06/2025	Alumínio Total	200
CATA23850	12/03/2025	Manganês Total	200
CATA23850	04/06/2025	Manganês Total	120
CFUG02900	11/03/2025	Alumínio Total	250
CFUG02900	11/03/2025	Manganês Total	100
REIS02900	12/03/2025	Alumínio Total	540
REIS02900	04/06/2025	Alumínio Total	370
SABO22500	12/03/2025	Alumínio Total	400
SABO22500	04/06/2025	Alumínio Total	150
SABO22500	12/03/2025	Manganês Total	120

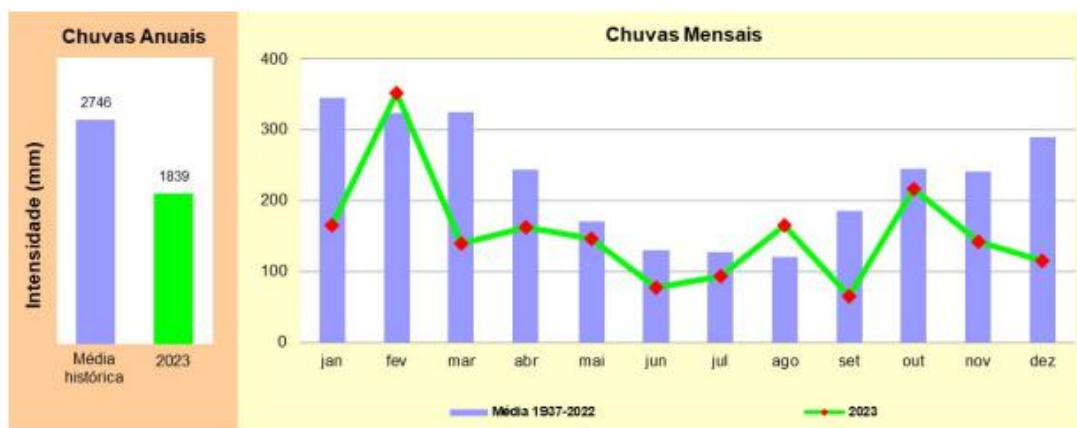
Elaborado pelo autor com base no acesso ao Sistema Infoaguas da CETESB

Os sedimentos do Rio Cubatão, corpo de água referência para o abastecimento da região, tem presença comprovada de metais tóxicos acima dos limites da

legislação brasileira e internacional para segurança da população. Estudo dos sedimentos também demonstraram que os períodos de chuva e estiagem tem impacto direto na biodisponibilidade dos metais tóxicos (Matamet, 2007).

O período de coleta das amostras - meses de janeiro e julho - foi escolhido em função da intensidade histórica de chuva mensais e anuais na UGRHI 7 conforme Figura 3 abaixo, de forma a verificar a influência direta da variação de chuvas e a presença de metais tóxicos na água potável.

Figura 3 - Intensidade de chuvas mensais e anuais na UGRHI 7 – 2023



Fonte: CETESB – Relatórios de Qualidade das Costeiras do Estado de São Paulo (2023)

Dado o histórico de contaminação da região e as evidências da correlação entre poluição ambiental e doenças crônicas, torna-se imprescindível a realização de estudos voltados ao monitoramento da qualidade da água e à avaliação da presença de metais tóxicos. Esta pesquisa justifica-se pela necessidade de mensurar os níveis atuais de contaminação por metais tóxicos na água fornecida à população pela concessionária local, que recentemente passou por um processo de desestatização, e avaliar os riscos à Saúde Coletiva.

Além disso, a pesquisa contribui com o fornecimento de dados primários para o Grupo de Avaliação de Exposição e Risco Ambiental (GAERA). Considerando o cenário de impacto das atividades industriais e o aumento do adensamento populacional, este estudo visa não apenas monitorar pontualmente, mas também propor estratégias de monitoramento por laboratórios de terceira parte que possam emitir laudos da presença dos metais tóxicos, com monitoramento constante e sem

qualquer conflito de interesse com a empresa de saneamento responsável, além de evitar crises sanitárias de grandes proporções, como observado em outros países.

No âmbito regional, especificamente na Baixada Santista, a avaliação de metais tóxicos na água potável assume relevância crítica, especialmente considerando recentes mudanças na gestão do saneamento. A privatização da empresa estatal paulista, responsável pelo abastecimento de água, levanta questionamentos pertinentes sobre a manutenção dos padrões de qualidade e a mitigação de riscos de contaminação.

O histórico de eventos nos Estados Unidos, como em Washington, D.C., onde a alteração do desinfetante resultou na liberação de chumbo na água, afetando a saúde de milhares de crianças, serve como um alerta. Tais precedentes demonstram que mudanças na química da água, como a substituição de coagulantes ou sistemas de remoção de arsênio, podem desencadear contaminação direta na água potável distribuída à população (Renner, 2009).

A experiência de Durham, Carolina do Norte, também relatada por Renner (2009) ilustra a disparidade entre os resultados dos testes de conformidade das empresas de água e a realidade da contaminação, onde a remoção do aerador da torneira pela empresa de água, impediu a detecção de partículas de chumbo liberadas pela corrosão da solda. Este caso ressalta a importância de protocolos de amostragem transparentes e alinhados com as condições reais de uso da água pelo consumidor. Diante disso, a transição para a gestão privada na Baixada Santista exige programas de monitoramento de metais tóxicos, garantindo que não apenas a conformidade regulatória seja alcançada, mas que a proteção efetiva da saúde coletiva seja a prioridade.

Este estudo propõe uma avaliação da concentração de metais tóxicos na água potável fornecida à Baixada Santista, utilizando a metodologia padrão ouro orientada pela Organização Mundial da Saúde.

2. OBJETIVO

2.1. OBJETIVO GERAL

A pesquisa visa analisar a presença de metais tóxicos na água potável fornecida pela concessionária de serviços de saneamento, via sistema integrado Cubatão, à população de cidades da Baixada Santista, em específico os municípios de Cubatão, Santos insular e São Vicente insular e continental.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Este estudo busca alcançar os seguintes objetivos específicos:

- quantificar, por espectrometria de massas ICP-MS, as concentrações de metais tóxicos na água potável fornecida pela concessionária, coletadas em dois períodos: chuvoso (verão) e seco (inverno);
- correlacionar os resultados obtidos nos ensaios com a legislação específica;
- fornecer dados reais para o Grupo de Avaliação de Exposição e Risco Ambiental (GAERA) sobre a contaminação por metais tóxicos na região estudada.

3. METODOLOGIA

3.1. Desenho do estudo

O desenho escolhido para o estudo é do tipo estudo de campo longitudinal, com coletas de amostras de água nas regiões atendidas pela concessionária. As amostragens foram realizadas nos pontos de fornecimento finais de distribuição à população, abrangendo o período seco (inverno) e período chuvoso (verão).

3.2. Localização dos pontos de coleta das amostras

A coleta das amostras foi conduzida de modo a contemplar diferentes pontos situados ao redor da Ilha de São Vicente, bem como na área continental do município, abrangendo, assim, todo o território atendido pelo Sistema Integrado Cubatão.

A localização dos pontos foi georreferenciada com uso do aplicativo Minhas coordenadas Versão 6.25 (382) para aparelho móvel celular, sistema Android 15.

Os pontos de coleta foram escolhidos de forma a abranger o entorno do sistema de distribuição nos períodos de chuvas e estiagem na região, verão e inverno, respectivamente. Salienta-se que o regime de precipitação tem influência direta na presença dos metais tóxicos disponíveis nos corpos de água da região (Matamet, 2007).

Ainda, as regiões dos pontos de coleta foram validadas com o GAERA, de forma a abranger a população potencialmente exposta e, assim, fornecer subsídio ao grupo para estudos futuros voltados à avaliação de Comportamento e Cognição de crianças possivelmente expostas.

A Figura 4 abaixo, ilustra os pontos de coleta ao redor dos locais de distribuição do sistema Cubatão, ETA 3 - Cubatão / ETA Pilões, que atende os três municípios: Santos, São Vicente insular e Cubatão.

Figura 4 - Pontos de coleta validados com GAERA



Elaborado pelo autor usando aplicativo Google Earth

A Tabela 3 abaixo, estratifica a população abrangida em cada região de coleta, com base nos dados públicos fornecidos pelo IBGE no censo de 2022:

Tabela 3 - Distribuição dos pontos de coleta em função da População

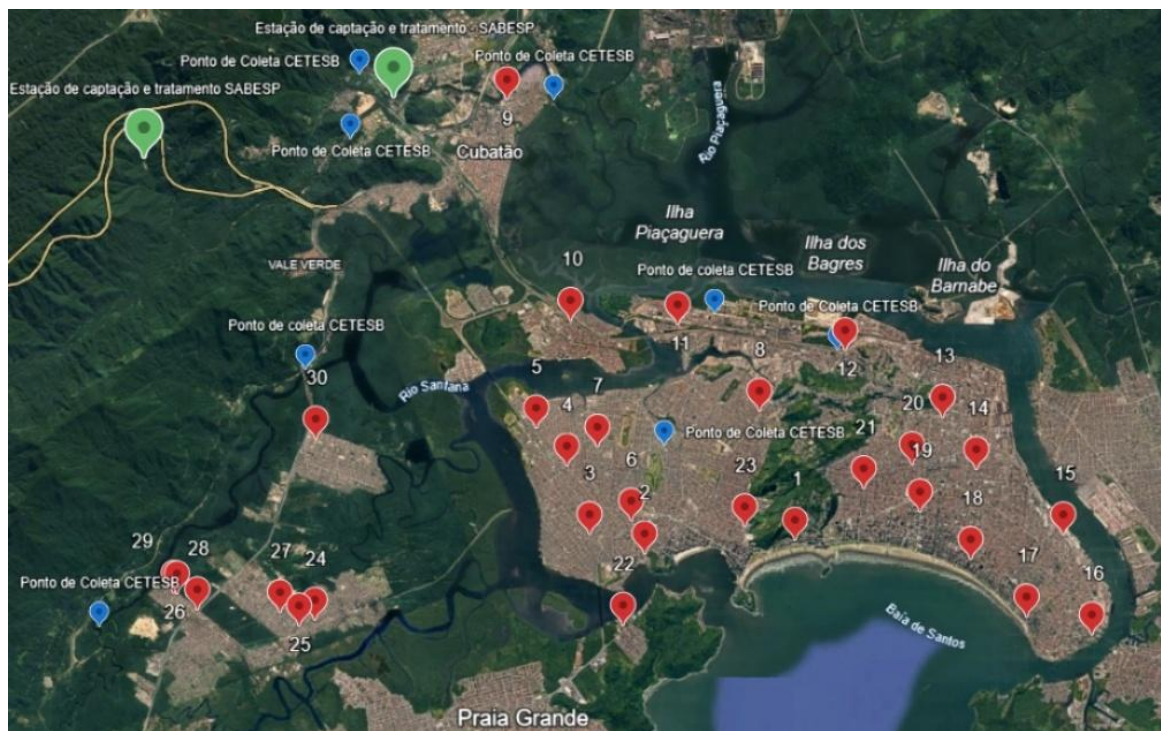
Ponto	Cidade	Bairro	População
1	São Vicente Insular	Itararé	8.792
2	São Vicente Insular	Parque Bitarú	14.351
3	São Vicente Insular	Vila Margarida	25.342
4	São Vicente Insular	Cidade Náutica	31.627
5	São Vicente Insular	Vila Nossa Senhora de Fátima	9.450
6	São Vicente Insular	Centro	8.870
7	São Vicente Insular	Jockey Club	28.265
8	Santos Insular	Santa Maria	5.795
9	Cubatão	Vila Nova	10.035
10	Cubatão	Jardim Casqueiro	10.825
11	Santos Insular	Alemoa	1.781
12	Santos Insular	Saboó	9.848
13	Santos Insular	Vila Mathias	9.399
14	Santos Insular	Macuco	17.461
15	Santos Insular	Estuário	5.643
16	Santos Insular	Ponta da Praia	34.898
17	Santos Insular	Aparecida	33.792
18	Santos Insular	Boqueirão	30.478
19	Santos Insular	Gonzaga	26.820
20	Santos Insular	Encruzilhada	14.077
21	Santos Insular	Pompéia	12.399
22	São Vicente Insular	Japuí	5.694
23	São Vicente Insular	Vila Voturuá	3.200
24	São Vicente Continental	Jardim Irmã Dolores	24.906
25	São Vicente Continental	Jardim Irmã Dolores II	24.906

26	São Vicente Continental	Jardim Rio Branco	21.497
27	São Vicente Continental	Jardim Rio Branco II	21.497
28	São Vicente Continental	Samaritá	11.148
29	São Vicente Continental	Parque das Bandeiras	11.988
30	São Vicente Continental	Humaitá	11.687

Elaborado pelo autor com base nos dados IBGE Censo 2022

A Figura 5 abaixo ilustra: em vermelho, os pontos de coleta validados pelo GAERA; em azul, os pontos de coleta da CETESB e, em verde, os pontos de captação de água para tratamento.

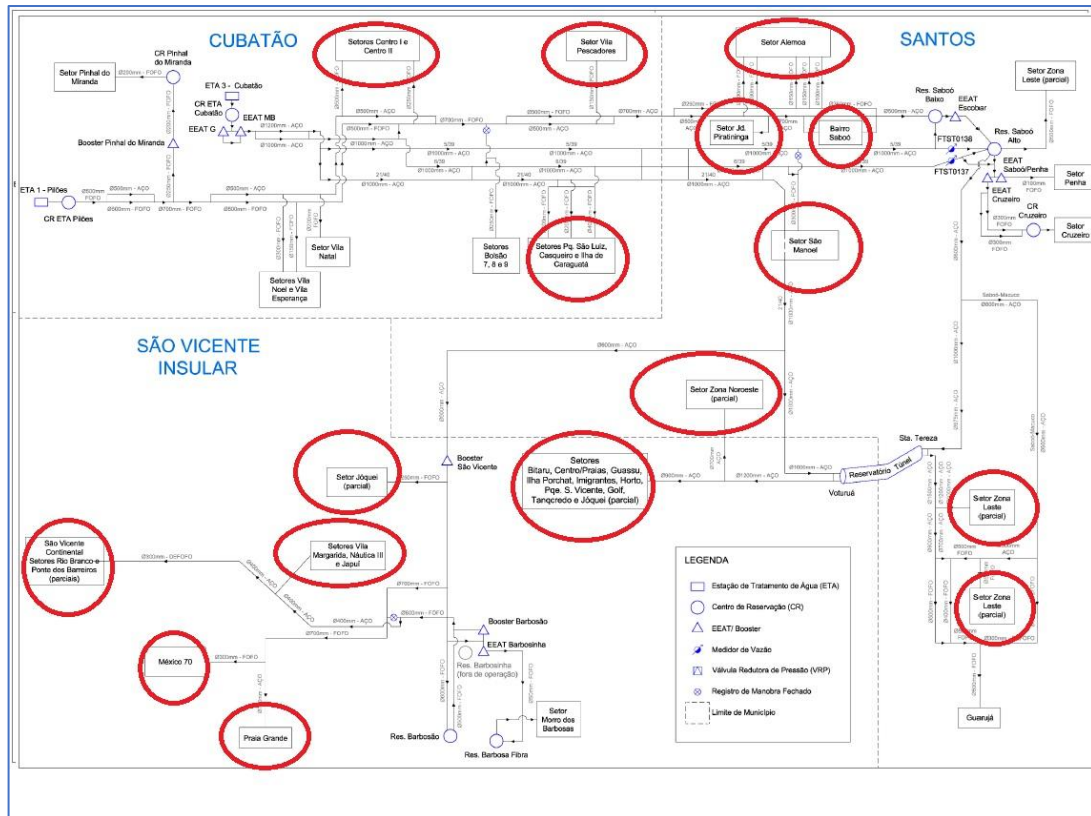
Figura 5 - Pontos de coleta GAERA x Pontos CETESB x Captação SABESP



Elaborado pelo autor usando aplicativo Google Earth

A Figura 6 abaixo ilustra, com destaque círculo vermelho, o material da composição da tubulação de distribuição e os pontos de coleta. Importante ressaltar que, na grande maioria dos sistemas de distribuição, o material de construção da tubulação é composto de aço carbono e ferro fundido (identificado no fluxograma como FOFO).

Figura 6 - Fluxograma Sistema Adutor com região de coleta



Adaptado pelo autor com base no Anexo técnico SABESP

3.3. Data das coletas e regime de chuvas

As coletas foram realizadas em dois períodos do ano: 01/02/2025 e 19/07/2025.

O índice pluviométrico na semana anterior das coletas está disponível na

Tabela 4 abaixo, elaborada com base nos relatórios de índice pluviométrico da Prefeitura Municipal de Santos, disponíveis no site da prefeitura.

Tabela 4 - Regime de chuvas na semana anterior as coletas

Semana	Índice Pluviométrico (mm)
25/01/2025 a 01/02/2025	287.8
13/07/2025 a 19/07/2025	0.00

Elaborado pelo autor com base nos dados disponibilizados pela PMS – disponíveis no site: <https://www.santos.sp.gov.br/?q=pluviometria-tabela> (acesso em 20/07/2025)

3.4. Número de pontos de coleta

A escolha do número de pontos de coleta foi efetuada de forma a circundar a Ilha de São Vicente e abranger também a área continental do município, ambas abastecidas pelo Sistema Integrado Cubatão, que atende às cidades de São Vicente e Santos, em suas porções insulares, bem como à região central de Cubatão.

De acordo com o Relatório R4 da Prefeitura Municipal de São Vicente, que apresenta a proposta do Plano Municipal de Saneamento Básico, a região metropolitana na Baixada Santista integra uma grande Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI-7). Esta unidade, por sua vez, é subdividida em 21 sub-bacias, nas quais se encontram os principais cursos d'água da região.

A sub-bacia "Ilha de São Vicente", que tem os municípios de São Vicente e Santos como área de abrangência, constitui a base principal deste estudo.

Como já anteriormente exposto, os pontos de coleta foram definidos em conjunto com o Grupo de Avaliação de Exposição e Risco Ambiental (GAERA), com a intenção de subsidiar futuros estudos de avaliação da possível exposição de crianças em idade escolar a metais tóxicos provenientes da água de abastecimento fornecido pela distribuidora.

Como base para a definição do número de pontos de coleta, utilizamos a Diretriz Nacional de Amostragem da Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano, que recomenda, para os parâmetros de potabilidade, uma amostra para cada 20 mil habitantes. Assim, identificando que a maioria dos bairros escolhidos pelo grupo tem uma população média de 16.000 habitantes, conforme Tabela 3 (página 33), totalizou-se o número final de pontos.

Já a Portaria nº 888, de 04 de maio de 2021, exige, no mínimo, uma amostra na saída do tratamento. Entretanto, se, para esta amostra o parâmetro não for detectado, fica dispensado monitoramento da água distribuída na rede, à exceção de substâncias que potencialmente possam ser introduzidas no sistema.

Dessa forma, diante dos parâmetros desta diretriz, identificamos que o Sistema Integrado de Água Cubatão ser composto por 2 Estações de Tratamento de Água: a ETA Cubatão e a ETA Pilões, ambas localizadas no município de Cubatão. O Sistema Cubatão atende os 3 municípios da região central: Cubatão, Santos e São Vicente,

além de Guarujá e Praia Grande, por meio de um conjunto de adutoras que se interligam (SABESP, 2023). Assim, neste cenário em estudo, para fins de atender a Portaria n° 888, haveria a necessidade de apenas 2 amostras para monitoramento.

Ressalta-se que as adutoras permitem a transferência de água da ETA Cubatão até os principais reservatórios de água tratada de Santos, São Vicente Insular e Continental, conforme mostrado na Figura 2 (p.18) e na Figura 6 (p.35). Desta forma, uma coleta de pontos, de forma a abranger o contorno da Ilha de São Vicente, em função da média da população exposta, foi um consenso no GAERA.

3.5. Coleta e Identificação das amostras

A coleta foi efetuada nos cavaletes de fornecimento da concessionária, em locais que dispunham de pontos de coleta instalados nestes cavaletes de medição de consumo ou em pontos de consumo (torneiras) acessíveis à população, conforme Figura 7 abaixo.

Figura 7 - Cavalete com ponto de coleta



Foto obtida pelo autor no momento da coleta

Foram coletadas em torno de 1,0 L de amostra em cada ponto de coleta, acondicionados em frascos plásticos descartáveis e novos, de polímero inerte. Tais frascos foram previamente rinsados com ácido nítrico 1+1, conforme método 1060 C - Standard Methods of Water and Waste Water (SMWW), tabela 1060:I.

A coleta da amostra considerou o ponto disponível mais próximo do cavalete de entrada do fornecimento da companhia de abastecimento, situado, em geral, na entrada das residências ou dos estabelecimentos comerciais, conforme Figura 8.

Figura 8 - Ponto de Coleta com Frasco



Foto obtida pelo autor no momento da coleta

O procedimento da coleta, em cada ponto, deu-se da seguinte forma: abertura da torneira, com descarte da água liberada nos primeiros 2 minutos. Este processo se deu com o intuito de eliminar a água parada na tubulação e evitar coletar e, por conseguinte, contaminar, amostras com resíduos das torneiras, conforme Figura 9 abaixo. (CETESB C. A., 2011).

Figura 9 - Drenagem do ponto de coleta



Foto obtida pelo autor no momento da coleta

Como apresentado acima, a coleta foi efetuada diretamente no frasco preparado para tal e este foi totalmente preenchido com a amostra.

As amostras foram identificadas com o número do ponto de coleta, de 1 a 30, usando caneta marcadora. Foi utilizado um aparelho celular com GPS para fotografar as amostras e registrar a identificação via GPS do ponto de coleta, conforme a Figura 10.

Figura 10 - Frasco de coleta com Geolocalização

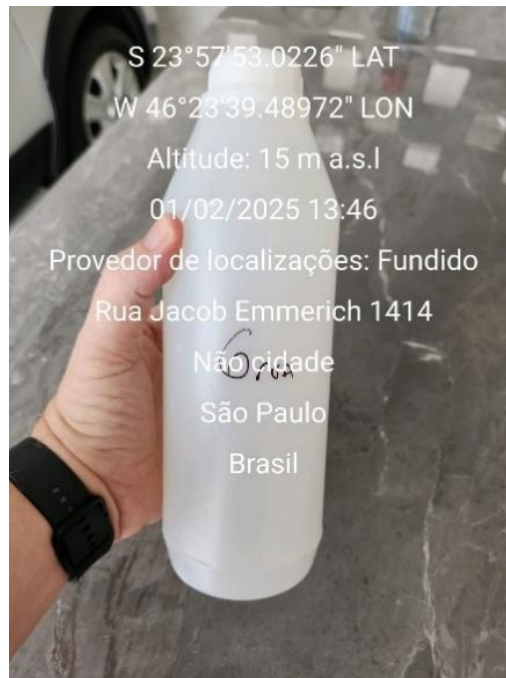


Foto obtida pelo autor no momento da coleta

A Tabela 5 mostra a geolocalização dos pontos de coleta de forma a referenciar e permitir que a coleta de inverno fosse realizada no mesmo local da coleta de verão.

Tabela 5 - Geolocalização dos Pontos de Coleta

Ponto	Cidade	Bairro	Localização
1	São Vicente Insular	Itararé	S 23°58'6.54528" W 46°21'32.61312"
2	São Vicente Insular	Parque Bitarú	S 23°58'16.19328" W 46°23'29.16096"
3	São Vicente Insular	Vila Margarida	S 23°58'2.58816" W 46°24'11.77344"
4	São Vicente Insular	Cidade Náutica	S 23°57'14.21568" W 46°24'29.30688"

5	São Vicente Insular	Vila Nossa Senhora de Fátima	S 23°56'47.28192" W 46°24'53.11872"
6	São Vicente Insular	Centro	S 23°57'53.0226" W 46°23'39.48972"
7	São Vicente Insular	Jockey Club	S 23°57'0.71424" W 46°24'5.6448"
8	Santos Insular	Santa Maria	S 23°56'35.2608" W 46°22'0.15744"
9	Cubatão	Vila Nova	S 23°52'54.99264" W 46°25'15.65184"
10	Cubatão	Jardim Casqueiro	S 23°55'31.05984" W 46°24'26.47296"
11	Santos Insular	Alemoa	S 23°55'34.18176" W 46°23'3.50592"
12	Santos Insular	Saboó	S 23°55'52.31424" W 46°20'53.82528"
13	Santos Insular	Vila Mathias	S 23°56'39.5808" W 46°19'38.3232"
14	Santos Insular	Macuco	S 23°57'16.56576" W 46°19'12.12672"
15	Santos Insular	Estuário	S 23°58'2.6688" W 46°18'4.71168"
16	Santos Insular	Ponta da Praia	S 23°59'13.4304" W 46°17'42.52416"
17	Santos Insular	Aparecida	S 23°59'0.78144" W 46°18'33.10848"
18	Santos Insular	Boqueirão	S 23°58'20.11584" W 46°19'16.48128"
19	Santos Insular	Gonzaga	S 23°57'46.52928" W 46°19'55.82208"
20	Santos Insular	Encruzilhada	S 23°57'13.03952" W 46°20'1.89312"
21	Santos Insular	Pompéia	S 23°57'30.05568" W 46°20'39.4368"
22	São Vicente Insular	Japuí	S 23°59'6.70848" W 46°23'45.79584"
23	São Vicente Insular	Vila Voturuá	S 23°57'57.04128" W 46°22'11.47008"
24	São Vicente Continental	Jardim Irmã Dolores	S 23°59'3.12144" W 46°27'44.67132"
25	São Vicente Continental	Jardim Irmã Dolores II	S 23°59'7.16928" W 46°27'56.82816"
26	São Vicente Continental	Jardim Rio Branco	S 23°58'44.01984" W 46°29'34.10304"
27	São Vicente Continental	Jardim Rio Branco II	S 23°58'57.6192" W 46°28'11.60832"
28	São Vicente Continental	Samaritá	S 23°58'55.70688" W 46°29'15.69408"
29	São Vicente Continental	Parque das Bandeiras	S 23°58'44.41152" W 46°29'31.5456"
30	São Vicente Continental	Humaitá	S 23°56'54.99456" W 46°27'43.85664"

Elaborado pelo autor com base nos dados de GPS no momento das coletas

3.6. Preservação das amostras

As amostras foram preservadas de acordo com o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (GNCPA) (CETESB C. A., 2011) e *Standard Methods of Water and Waste Water* (SMWW).

Foi adicionada solução de ácido nítrico 1+1 até que a amostra alcançasse pH < 2, conforme tabela 1060:I do SMWW e Apêndice A do GNCPA.

A verificação do pH foi efetuada utilizando papel tornassol no momento da coleta.

Foi utilizado ácido nítrico da marca Sigma-Aldrich número CAS 7697-37-2, lote Z0854152309, com validade até 28/02/2026 para a preparação da solução de ácido nítrico 1+1.

As amostras para ensaio de metais têm validade de 6 meses, exceto Hg que tem duração de 28 dias, após a coleta e preservação.

A Tabela 6 abaixo é uma adaptação das tabelas encontradas nos textos de referência que tratam sobre o tema:

Tabela 6 - Parâmetros de preservação das amostras

Determinação	Tipo de frasco	Tamanho mínimo de amostra (mL)	Preservação	Tempo máximo de estocagem
Metais	Plástico	1000	HNO ₃ para pH < 2	6 meses

Elaborado pelo autor adaptado da tabela 1060:I do SMWW e Apêndice A do GNCPA

3.7. Verificação da turbidez

As amostras, após coletadas e preservadas, foram submetidas ao ensaio de turbidez nas instalações do IPECI da UNISANTOS.

Foi utilizado um Turbidímetro com uma série de padrões de calibração. O equipamento foi calibrado no momento do ensaio com padrões de 0,1 a 1000 NTU e posteriormente verificado com padrão de 0,8 NTU para avaliar a faixa de interesse (< 1 NTU) conforme Figura 11.

Figura 11 - Turbidímetro com série de padrões no momento da calibração



Foto obtida pelo autor no momento da verificação da calibração com padrão de 0,8 NTU - ensaio de turbidez

Todas as 30 amostras coletadas, em ambas as coletas, foram submetidas ao ensaio de turbidez e apresentaram resultados abaixo de 1,0 NTU.

3.8. Preparação das amostras para ensaio

A preparação das amostras para análise de metais em água potável é uma etapa crucial para garantir a exatidão dos resultados, especialmente considerando a avaliação da contaminação por metais tóxicos.

Amostras incolores, transparentes, com turbidez inferior a 1 NTU, sem odor e em fase única, como é o caso da água potável em estudo, podem ser analisadas diretamente para "metais totais" por espectroscopia de plasma indutivamente acoplado (emissão atômica ou espectrometria de massa), sem a necessidade de digestão prévia.

Uma vez que as amostras de água potável coletadas para este estudo apresentaram resultados abaixo de 1,0 NTU no ensaio de turbidez, não houve

necessidade de preparação das mesmas (Alpha - American Public Health Association, 2023).

A decisão de analisar diretamente as amostras de água potável com baixa turbidez (< 1 NTU) sem digestão se baseia nas diretrizes que indicam que essa abordagem é suficiente para a determinação de metais totais nesses cenários. Esta metodologia minimiza o risco de contaminação e a perda de analitos voláteis que podem ocorrer durante processos de digestão mais rigorosos. A pureza dos ácidos reagentes utilizados para preservação, extração e digestão foi verificada e o uso de água isenta de metais foi rigorosamente mantido em todas as operações, a fim de mitigar qualquer fonte de contaminação.

A água utilizada para diluição, limpeza e preparação de curvas e padrões foi fornecida por equipamento da marca *Veolia*, modelo *PURELAB Chorus*, com resistividade a 25°C igual a 18.2 M Ω .cm, disponível no Centro de Excelência da empresa *Agilent Technologies*, localizado em Barueri/SP.

3.9. Análise química das amostras por ICP-MS

A análise química das amostras por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) representa o padrão ouro para a determinação de metais em água potável, especialmente na avaliação da contaminação por metais tóxicos. A técnica é reconhecida e recomendada pela Organização Mundial da Saúde para determinação de constituintes inorgânicos em amostras de água (WHO, 2022). Esta técnica é capaz de determinar a maioria dos elementos inorgânicos com limites de detecção da ordem de ng.L⁻¹ (ppt) a μ g.L⁻¹ (ppb), fornecendo um amplo intervalo dinâmico linear que abrange até dez ordens de magnitude.

A alta sensibilidade do ICP-MS permite a quantificação de metais em concentrações extremamente baixas, o que é crucial para o monitoramento da qualidade da água potável.

A seleção do ICP-MS para a análise das amostras coletadas de água potável se justifica pela necessidade de quantificar com precisão os níveis de metais tóxicos, muitos dos quais podem apresentar riscos à saúde, em função de serem bioacumulativos, mesmo em concentrações ínfimas. A técnica de ICP-MS minimiza

as interferências espectrais e não espectrais, que são comuns em outras metodologias, garantindo resultados mais confiáveis.

As possíveis interferências são controladas por meio de diluição do aerossol, no caso de amostras com teor de sólidos dissolvidos acima de 1%, uso de padrão interno e otimização dos parâmetros do plasma. Já as interferências espectrais, como as de isóbaros e poliatômicas, são mitigadas por meio de correções de equação, escolha de isótopos específicos e utilização de gases de colisão/reação.

Para cada corrida analítica de ICP-MS, uma curva de calibração foi estabelecida utilizando um mínimo de cinco padrões de calibração e um branco, cobrindo o intervalo de concentração dos analitos. Foi utilizado um diluidor automático online da Marca *Agilent Technologies* modelo ADS2 acoplado ao equipamento ICP-MS. Os resultados foram reportados na massa total do elemento, independentemente da forma química ou estado de oxidação e a calibração foi verificada usando Materiais de referência certificados (MRC).

As amostras digeridas foram ensaiadas conforme metodologia 3125B do SMWW - *Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry* (ICP–MS) em um ICP-MS marca *Agilent*, Japão, modelo 7850 no laboratório do Centro de Excelência da *Agilent Technologies*, em Barueri/SP.

Os resultados de ensaio das amostras foram acompanhados por materiais de referência internacionais acreditados pelo sistema ISO17024 e ISO17025.

3.9.1. Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)

A Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) é uma técnica analítica poderosa e versátil, amplamente empregada para a determinação elementar em amostras ambientais, como a de água potável.

O ICP-MS combina a capacidade de ionização de um plasma de argônio de alta temperatura com a precisão de um espectrômetro de massas. Isso permite a detecção e quantificação da maioria dos elementos da tabela periódica em concentrações extremamente baixas, atingindo limites de detecção da ordem de nanogramas por litro (ppt) a microgramas por litro (ppb). Sua alta sensibilidade, aliada à capacidade de analisar múltiplos elementos simultaneamente, a torna a técnica de escolha para o monitoramento de metais traço e tóxicos, especialmente em aplicações

onde baixos limites de quantificação são cruciais para a segurança e conformidade regulatória.

O princípio de funcionamento do ICP-MS envolve a introdução da amostra líquida em um nebulizador, que a converte em um aerossol fino. Este aerossol é então transportado para um plasma de argônio gerado por radiofrequência, que atinge temperaturas de aproximadamente 6.000 a 10.000 K, conforme Figura 12 abaixo. Nessas condições de alta energia, os elementos presentes na amostra são dessolvatados, vaporizados, atomizados e, finalmente, ionizados.

Figura 12 - Plasma ICP-MS

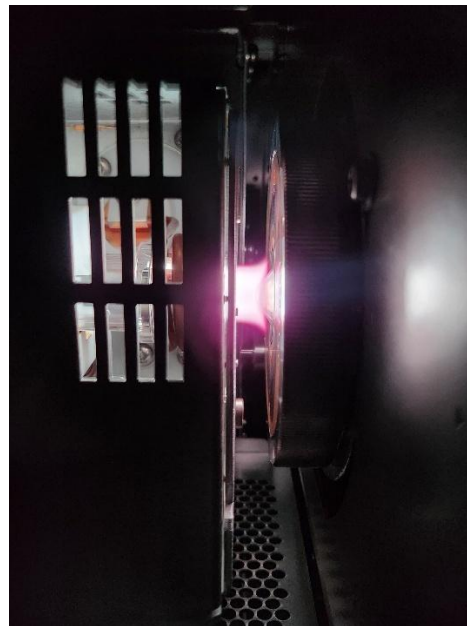
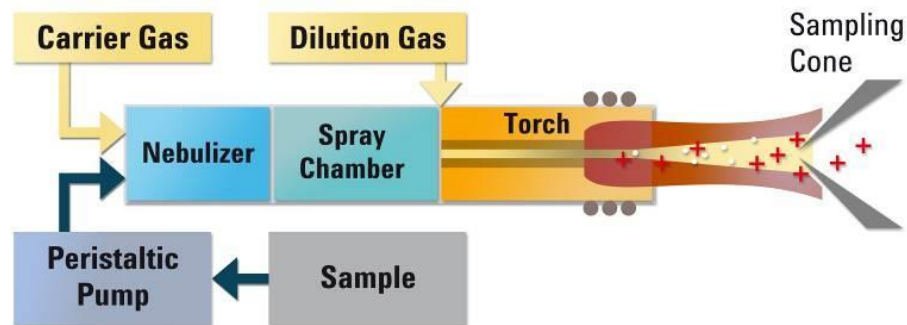


Foto do arquivo do autor

Os íons resultantes são extraídos do plasma e direcionados para o cone de amostragem e *skimmer*, onde ocorre uma expansão supersônica, seguida por um processo de focalização iônica, conforme Figura 13 abaixo.

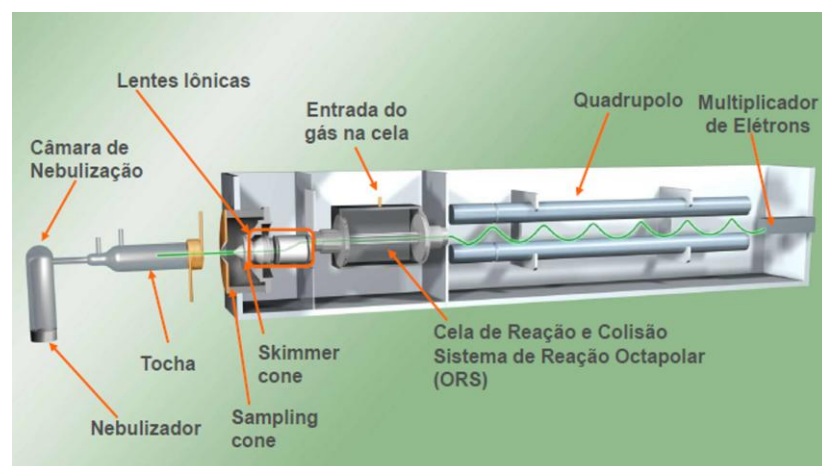
Figura 13 - Esquema do sistema de introdução de amostras - ICP-MS



Adaptado de *Agilent Technologies* – Curso de ICP-MS ministrado pelo autor

Após a focalização, os íons passam para o espectrômetro de massas, que atua como um "filtro" de massa. Em um espectrômetro de massas de quadrupolo, por exemplo, um campo eletromagnético oscilante separa os íons com base em sua razão massa/carga (m/z). Apenas os íons com uma m/z específica são capazes de atravessar o quadrupolo e alcançar o detector, conforme Figura 14 abaixo. A intensidade do sinal detectado é diretamente proporcional à concentração do elemento na amostra original, permitindo a quantificação precisa de cada analito. A calibração com padrões de concentrações conhecidas é essencial para a determinação quantitativa.

Figura 14 - Esquema ICP-MS Agilent 7850



Adaptado de *Agilent Technologies* – apresentação do autor sobre ICP-MS

Entre os equipamentos disponíveis no mercado, o espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado *Agilent 7850* é reconhecido por sua excelência e robustez, sendo frequentemente utilizado em estudos que demandam alta performance. O modelo oferece uma sensibilidade superior e possui recursos avançados de controle de interferências, como a tecnologia de célula de colisão/reação (ORS e UHMI), que minimiza ou elimina interferências isobáricas e poliatômicas.

3.9.2. Acessórios acoplados ao *Agilent ICP-MS 7850*

A utilização de acessórios de amostragem (autoamostrador) e diluição (diluidor automático) permitem que as amostras sejam ensaiadas com a mínima interferência do operador do equipamento, de forma a reduzir os impactos da variação na preparação dos padrões de calibração do equipamento advindos da preparação utilizando métodos manuais.

O sistema de auto amostrador SPS4 permite que as amostras sejam ensaiadas por ICP-MS sem o contato com o operador, desta forma mantendo um padrão de envio até o nebulizador e mantendo a taxa de carregamento da amostra constante durante o ensaio de toda a batelada de amostras.

O sistema de auto-diluição ADS2, *Agilent*, Japão, além de reduzir a manipulação das amostras e dos padrões por parte do operador, também reduz o risco de contaminação deles (padrões e amostras).

Figura 15 - *Agilent 7850 ICP-MS* com acessórios



Adaptado da nota de aplicação de análises automáticas da *Agilent Technologies*, Japão, utilizada pelo autor em apresentações sobre a técnica.

3.9.3. Condições Operacionais Agilent ICP-MS 7850

As condições de operação de um ICP-MS têm elevada relevância na determinação dos elementos químicos tóxicos avaliados neste estudo.

O uso de gás de colisão ou reação, as condições de vazão de nebulizador, bomba peristáltica e tensões aplicadas aos sistemas podem influenciar diretamente os resultados de ensaio, as condições utilizadas nos ensaios desta pesquisa têm seus parâmetros apresentados na Tabela 7 abaixo.

Tabela 7 - Parâmetros operacionais 7850 ICP-MS

<u>Parâmetros ICP-MS</u>	<u>Valor</u>
Modo Plasma	Low Matrix
RF Power (W)	1550
Temperatura da câmara de nebulização (°C)	2.0
Profundidade tocha (mm)	8.0
Vazão do nebulizador (L.min ⁻¹)	1.02
Lens Tune	Autotune
Fluxo de He (mL.min ⁻¹)	4.5
KED (V)	2.0

Elaborado pelo autor com dados do equipamento utilizado nos ensaios

3.9.4. Condições Operacionais Acessórios – SPS4, AVS e ADS2

As condições operacionais dos acessórios estão descritas na Tabela 8 (p.49). Os parâmetros de otimização dos sistemas de automação têm importância fundamental na realização dos ensaios para evitar contaminações e erros de diluição na preparação da curva de resposta/calibração do equipamento ICP-MS.

O sistema de diluição ADS2, combinado com a válvula de comutação AVS e o autoamostrador possibilitaram que toda a calibração do instrumento fosse realizada a partir de um material de referência certificado (estoque) de forma automática, as amostras que apresentaram resultados acima da faixa linear da curva de calibração, foram autodiluídas de forma a apresentarem resultados de ensaio dentro dos limites da faixa linear da curva de calibração.

O ADS 2 é um auto diluidor *inline*. O diluente é adicionado à solução da amostra enquanto ela flui através da tubulação para o instrumento. Esse arranjo supera a

diluição manual ou automática offline, que requer a retirada de uma alíquota do tubo da amostra, depositá-la em um tubo vazio e, em seguida, adicionar o diluente. A diluição *inline* é muito mais eficiente do que a diluição *offline*. Também reduz o risco de contaminação da amostra, pois nenhum tubo adicional é necessário para a análise da amostra. As amostras que não requerem diluição contornam o auto diluidor e são carregadas na válvula de comutação para análise pelo ICP-MS.

Tabela 8 Parâmetros diluidor e válvula

	Tempo (s)	AVS MS Velocidade (%)	Posição probe Amostrador	Posição Válvula
Carregamento amostra	17	50	Sample	Load
Estabilização	12	5	Rinse	Inject

Elaborado pelo autor com dados do equipamento utilizado nos ensaios

3.9.5. Materiais de Referência utilizados

Os ensaios de amostras de água potável requerem o uso de materiais de referência certificados, rastreados por organismos internacionais. Para esta dissertação foram utilizados materiais de referência fornecidos pela *Agilent Technologies*, com certificados ISO 9001:2015, ISO 17034 ANAB AR-1936 (certificado de produtor de materiais de referência acreditado). Os certificados originais utilizados encontram-se nos anexos desta dissertação.

Os materiais de referência certificados utilizados nesta pesquisa estão no Quadro 1 abaixo:

Quadro 1 - Materiais de Referência

Material de referência	Lote	Validade
EM 200.8	0006743322	30/06/2027
Inorganic Quality Control Standard	0006723676	31/03/2027
EM 200.8 Standard A	0006809032	30/09/2028
Calibration Mix 2A	10-18ELY2	31/03/2026
Calibration blank solution	1500418	26/08/2028

Elaborado pelo autor com dados dos padrões utilizados

3.9.6. Recuperação do Material de Referência

A recuperação de analitos a partir de materiais de referência certificados (MRC) é um dos critérios fundamentais para avaliação da exatidão de métodos analíticos. Ao medir a recuperação (Taylor, 1983), verifica-se a capacidade do método em quantificar corretamente a concentração de um elemento presente em uma matriz conhecida, após todas as etapas do processo analítico, incluindo digestão, diluição e ensaios no ICP-MS. Esse parâmetro é particularmente relevante em análises ambientais, como no controle de qualidade de águas potáveis, onde os analitos estão frequentemente em níveis traço (ppb) e pequenas perdas ou interferências podem comprometer a representatividade dos resultados.

As diretrizes da AOAC (*Association of Official Analytical Collaboration*) estabelecem critérios específicos de aceitação para percentuais de recuperação, levando em consideração a concentração do analito na amostra. Para concentrações na faixa de partes por bilhão (ppb), como no caso deste estudo, são considerados aceitáveis valores de recuperação dentro da faixa de 80% a 120%, com tolerâncias mais amplas para níveis extremamente baixos. Esses critérios são amplamente utilizados em validações de métodos laboratoriais e aceitos por agências reguladoras internacionais (AOAC, 2016).

A Tabela 9 a seguir mostra a faixa de recuperação ideal, de acordo com a concentração estudada:

Tabela 9 - Expectativa de Recuperação em Função da concentração

Unidade	Recuperação média (%)
10 ppm	80-110
1 ppm	80-110
100 ppb	80-110
10 ppb	60-115
1 ppb	40-120

Elaborado pelo autor com base Guidelines for Standard Method Performance Requirements - Appendix F

3.9.7. Curva de Calibração

A construção da curva de calibração é um passo crucial e indispensável na metodologia de quantificação de metais tóxicos por ICP-MS, especialmente no contexto desta dissertação que visa avaliar a contaminação da água potável.

Este procedimento analítico garante a confiabilidade e a acurácia dos resultados, estabelecendo a relação direta entre o sinal instrumental gerado pelo ICP-MS e a concentração real dos analitos nas amostras. Ao utilizar soluções padrão de concentrações conhecidas, preparadas a partir de materiais de referência certificados, a curva de calibração permite a determinação precisa das concentrações dos metais nas amostras de água potável, minimizando erros e assegurando que as conclusões sobre a contaminação estejam fundamentadas em dados analíticos robustos e rastreáveis.

A partir do material de referência certificado *Calibration Mix 2A* foi preparada uma solução estoque de concentração 1 mg.L^{-1} . Também foi preparado um branco a partir da solução *Calibration blank solution*. O valor da solução estoque foi adicionado no software *Mass Hunter 5.3* na aba “*calibration*”, conforme a Figura 16 abaixo.

Figura 16 - Tela de calibração Software MH 5.3

The screenshot shows the 'Batch - teste 1 dissertação.b' window in Mass Hunter 5.3. It displays a table for setting up calibration for various analytes. The table has columns for Name, ISTD, Min Conc., Units, and seven calibration levels (Level 1 to Level 7). Below the main table is a dropdown menu for selecting the ISTD (Internal Standard) for each analyte.

Analyte		Level									
Name	ISTD	Min Conc.	Units	Level 1	Level 2	Level 3	Level 4	Level 5	Level 6	Level 7	
2	Al	Sc <None>	0	ug/L	0	2.5	5	10	50	100	250
3	V	<None>	0	ug/L	0	2.5	5	10	50	100	250
4	Cr	<None>	0	ug/L	0	2.5	5	10	50	100	250
5	Mn	<None>	0	ug/L	0	2.5	5	10	50	100	250
6	Fe	<None>	0	ug/L	0	2.5	5	10	50	100	250
7	Co	<None>	0	ug/L	0	2.5	5	10	50	100	250
8	Ni	<None>	0	ug/L	0	2.5	5	10	50	100	250
9	Cu	<None>	0	ug/L	0	2.5	5	10	50	100	250
10	Zn	<None>	0	ug/L	0	2.5	5	10	50	100	250
11	As	<None>	0	ug/L	0	2.5	5	10	50	100	250
12	Se	<None>	0	ug/L	0	2.5	5	10	50	100	250
13	Cd	<None>	0	ug/L	0	2.5	5	10	50	100	250
14	Hg	<None>	0	ug/L	0	2.5	5	10	50	100	250
15	Tl	<None>	0	ug/L	0	2.5	5	10	50	100	250
16	Pb	<None>	0	ug/L	0	2.5	5	10	50	100	250
17	U	<None>	0	ug/L	0	2.5	5	10	50	100	250

ISTD
Name
1 Sc
2 Y
3 In
4 Bi

Elaborado pelo autor com informações do software de operação MH 5.3

E, por fim, utilizando o assistente de auto calibração, foi efetuada a distribuição dos pontos de calibração, conforme Tabela 10 a seguir. Ressalte-se que a distribuição dos pontos de calibração e a faixa linear especificada foi elaborada de forma a atender os parâmetros da legislação vigente.

Tabela 10 - Curva de Calibração

Ponto	Concentração (ug.L ⁻¹)
Level 1	0
Level 2	2.5
Level 3	5.0
Level 4	10
Level 5	50
Level 6	100
Level 7	250

Elaborado pelo autor com base nos dados do software MH 5.3

3.9.8. Limite de detecção e Limite de quantificação

Após a construção da curva de calibração, a determinação dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) é uma etapa fundamental para assegurar a confiabilidade dos resultados analíticos.

Os limites de detecção instrumentais (IDLs) para os elementos analisados por ICP-MS foram calculados como três vezes o desvio padrão da concentração determinada no branco de calibração (n=10).

Os baixos valores de LDs alcançados demonstram a adequação do ICP-MS para a determinação de elementos traço, enquanto os valores de regressão linear (R) próximos a 1 indicam a resposta linear do equipamento em uma ampla faixa de concentração, garantindo que mesmo pequenas quantidades de contaminantes sejam detectáveis e quantificáveis.

Os limites de quantificação foram calculados a partir da obtenção dos limites de detecção, utilizando a indicação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) (International Union of Pure and Applied Chemistry , 2025).

Vejamos a fórmula:

$$LD = \frac{3 \cdot \delta}{S} \quad LQ = \frac{10 \cdot \delta}{S}$$

Onde:

δ = desvio padrão de 10 leituras do branco

S = inclinação da curva de calibração

3.9.9. Teste de Performance ICP-MS – (*Autotune*)

O *autotune* nos equipamentos de ICP-MS é uma função crítica que otimiza automaticamente vários parâmetros do instrumento para garantir o desempenho ideal. Antes do início de operação e posterior análise de amostras, é prática comum e altamente recomendada executar um ciclo de *autotune*. Além de otimizar a sensibilidade e a estabilidade para as amostras reais, também é utilizado como um teste de performance preliminar abrangente para todo o sistema.

Ao monitorar os resultados do *autotune* – especificamente a intensidade de íons para as massas de calibração padrão (como lítio (7), ítrio (89) e tálio (205) - as relações óxido/duplamente carregado - como $\text{CeO}^+(156) / \text{Ce}^+(140)$ - a dupla carga gerada e a resolução, avaliamos a condição geral do plasma, o sistema de introdução de amostras e o caminho do íon. Desvios significativos dos valores de referência estabelecidos durante o *autotune* podem indicar problemas subjacentes, como contaminação, ineficiências na nebulização, obstruções na tocha ou até mesmo problemas eletrônicos, exigindo intervenção antes de desperdiçar tempo e reagentes em análises não confiáveis (Kilic, 2023).

Ao final do teste de *autotune* o sistema fornece um instantâneo do estado operacional do ICP-MS o que nos permite avaliar se o equipamento atende as especificações do fabricante para a operação e emissão de resultados analíticos confiáveis e reprodutíveis.

O

Quadro 2 abaixo mostra a especificação utilizada pela *Agilent Technologies* para o instrumento utilizado nos ensaios do presente estudo.

Quadro 2 - Especificação *Autotune Agilent 7850*

Parâmetro	Especificação Agilent 7850
Sensibilidade	7Li $\geq 30 \cdot 10^6$ cps.ppm ⁻¹ (<15%RSD) 89Y $\geq 100 \cdot 10^6$ cps.ppm ⁻¹ (<15%RSD) 205Tl $\geq 60 \cdot 10^6$ cps.ppm ⁻¹ (<15%RSD)
Óxido	156CeO ⁺ / 140Ce ⁺ $\leq 1.2\%$
Carga dupla	70Ce ²⁺ / 140Ce ⁺ $\leq 2.0\%$
Resolução	7Li 0.65 a 0.80 @10% 89Y 0.65 a 0.80 @10% 205Tl 0.65 a 0.80 @10%

Adaptado pelo autor com base no documento de instalação da *Agilent Technologies* (7800/7850 *Installation Performance Test Summary Sheet*)

4. RESULTADOS

A execução do procedimento de *autotune* é uma etapa fundamental para garantir o desempenho ideal do ICP-MS, assegurando a correta sensibilidade, estabilidade do sinal, alinhamento do sistema e baixos níveis de interferência.

Os resultados obtidos neste estudo para os parâmetros avaliados, como sensibilidade para os íons de massa 7 (Li), 89 (Y) e 205 (Tl) e razão CeO^+/Ce^+ , estão descritos na Tabela 11 abaixo e estiveram dentro dos limites especificados pela Agilent, confirmando que o instrumento operava em condições adequadas para as análises subsequentes.

A conformidade com os critérios de *autotune* também reflete a boa performance da interface, do sistema de nebulização, da célula de colisão e da bomba de vácuo, validando a qualidade dos dados gerados ao longo dos experimentos.

Tabela 11 - Resultados *autotune*

Parâmetro	Especificação Agilent 7850	Resultado
Sensibilidade	$7Li \geq 30 \cdot 10^6 \text{ cps.ppm}^{-1}$ $89Y \geq 100 \cdot 10^6 \text{ cps.ppm}^{-1}$ $205Tl \geq 60 \cdot 10^6 \text{ cps.ppm}^{-1}$ $7Li < 15\%RSD$ $89Y < 15\%RSD$ $205Tl < 15\%RSD$	$1,8 \cdot 10^9 \text{ cps.ppm}^{-1}$ $1,3 \cdot 10^8 \text{ cps.ppm}^{-1}$ $9,7 \cdot 10^7 \text{ cps.ppm}^{-1}$ 6,1 10,0 9,3
Óxido	$156CeO^+ / 140Ce^+ \leq 1.2\%$	1,15
Carga dupla	$70Ce^{2+} / 140Ce^+ \leq 2.0\%$	1,73
Resolução	$7Li \text{ 0.65 a 0.80 @10\%}$ $89Y \text{ 0.65 a 0.80 @10\%}$ $205Tl \text{ 0.65 a 0.80 @10\%}$	0,80 0,77 0,72

Elaborado pelo autor a partir dos resultados fornecidos pelo software MH 5.3 da Agilent Technologies

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados com base na metodologia estatística descrita no item 3.9.8 (p.52). Esses parâmetros são fundamentais para avaliar a adequação do método analítico frente aos requisitos de controle de qualidade de águas, especialmente no contexto da Portaria GM/MS nº 888/2021, que estabelece os padrões de potabilidade no Brasil. A determinação de LDs e LQs suficientemente baixos é crucial para assegurar a capacidade do laboratório em detectar e quantificar elementos tóxicos, mesmo em concentrações muito reduzidas, como exigido pela legislação.

A Tabela 12 abaixo apresenta os resultados obtidos para os elementos analisados. Também são apresentados os coeficientes de correlação (R) das curvas de calibração, todos acima de 0,998, evidenciando excelente linearidade. Os baixos valores de LD e LQ indicam que o ICP-MS é plenamente capaz de atender os limites de quantificação exigidos pela Portaria 888/2021, proporcionando segurança e confiabilidade na detecção desses contaminantes em amostras de água potável.

Tabela 12 - Limites de detecção e quantificação

Elemento – Massa	LD (ug.L ⁻¹)	LQ (ug.L ⁻¹)	R
Al 27	0.5600	1.6800	0.9999
Cr 52	0.0030	0.0090	0.9999
Mn 55	0.0370	0.1110	0.9994
Ni 60	0.0080	0.0240	0.9998
Cu 63	0.1000	0.3000	0.9987
Zn 66	0.4800	1.4400	0.9989
As 75	0.0030	0.0090	0.9987
Cd 111	0.0090	0.0270	0.9994
Hg 202	0.0860	0.2580	0.9992
Pb 208	0.0099	0.0297	0.9998
U 238	0.0010	0.0030	1.0000

Elaborado pelo autor com base nos resultados obtidos nos ensaios

Assim, ao analisar os números apresentados, podemos identificar que os resultados obtidos indicam que a metodologia apresenta sensibilidade adequada para quantificar os elementos regulados mesmo em concentrações abaixo dos valores máximos permitidos pela Portaria.

Elementos críticos, do ponto de vista toxicológico, como arsênio, chumbo e cádmio, apresentaram LQs significativamente inferiores aos limites legais (por exemplo, 0,01 µg·L⁻¹ de LD para As frente ao VMP de 10 µg·L⁻¹), o que reforça a aplicabilidade da técnica de ICP-MS para controle de metais tóxicos em água potável.

Outro fator de extrema importância é o material de referência certificado que irá validar a metodologia do ponto de vista de exatidão com os valores de recuperação esperados.

A validação da metodologia analítica empregada neste estudo foi realizada por meio da análise de um material de referência certificado (MRC) com rastreabilidade assegurada, segundo os requisitos da norma ISO 17034. Esse tipo de material é produzido sob rigoroso controle de qualidade e fornece valores certificados com incertezas conhecidas - vide Anexo 1 (p.74), Anexo 2 (p.76), Anexo 3 (p.78), Anexo 4 (p.80) - sendo essencial para verificar a exatidão do método e garantir a confiabilidade

dos resultados obtidos em amostras ambientais. Para a validação, o MRC correspondente à norma EPA 200.8 foi diluído 200 vezes, de modo a simular condições de concentração semelhantes às encontradas em amostras reais de água potável.

A Tabela 13 abaixo apresenta os valores certificados, os valores obtidos experimentalmente com o ICP-MS 7850 e os percentuais de recuperação calculados para os onze elementos analisados. As recuperações variaram de 92% a 108%, dentro da faixa aceita pelas normas de validação para análises ambientais, que consideram aceitáveis recuperações entre 80% e 120%, dependendo da concentração e da complexidade da matriz.

Tabela 13 - Material de Referência 200.8 Recuperação diluição 200X

Elemento	Valor Certificado ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Valor encontrado ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	%Recuperação
27 Al	10.0	10.8	108
52 Cr	10.0	9.3	93
55 Mn	10.0	9.4	94
60 Ni	10.0	9.2	92
63 Cu	10.0	9.8	98
66 Zn	10.0	9.7	97
75 As	10.0	9.7	97
111 Cd	10.0	9.8	98
202 Hg	10.0	9.5	95
208 Pb	10.0	10.1	101
238 U	10.0	10.1	101

Elaborado pelo autor com base no certificado do MRC 200.8 e nos resultados obtidos nos ensaios

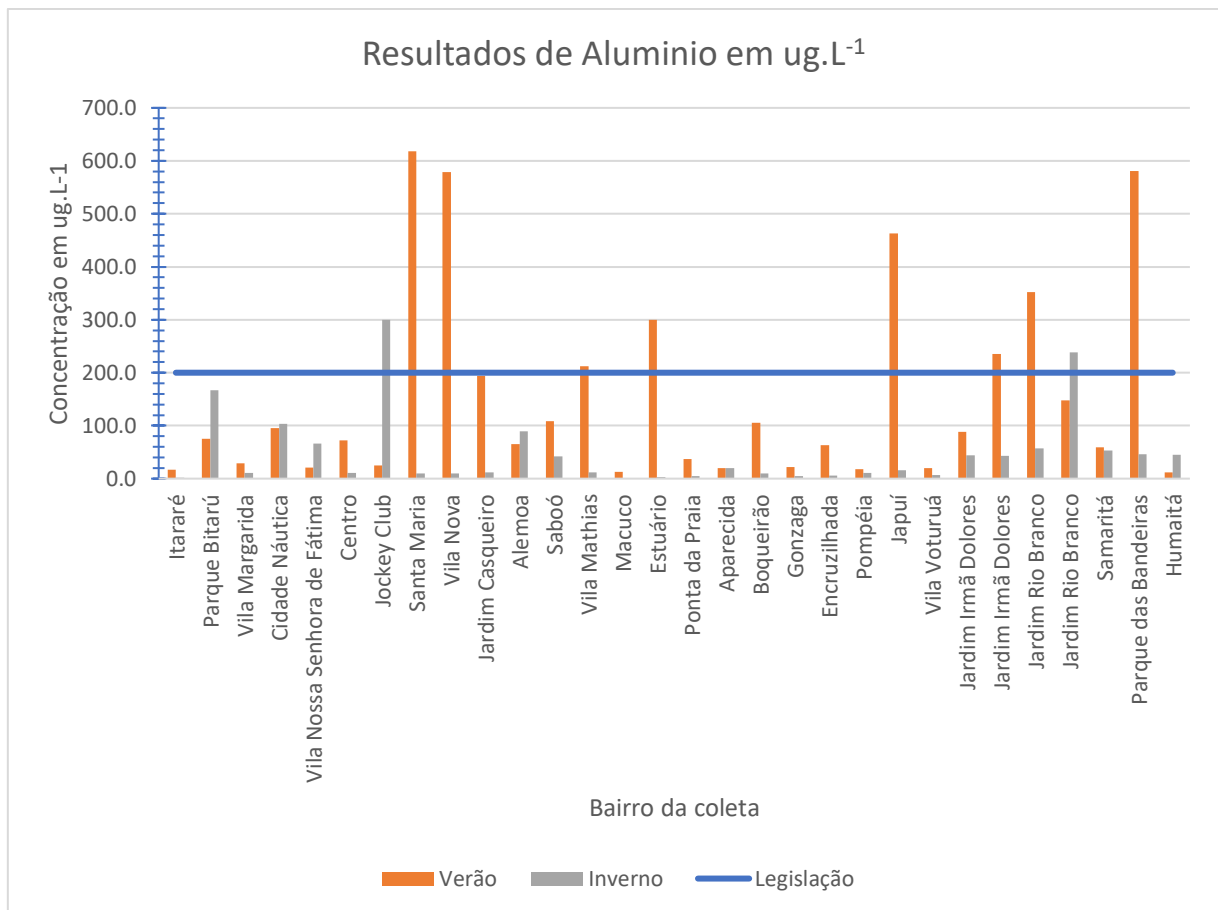
Dessa forma, a verificação das recuperações obtidas neste trabalho, com base em um MRC com rastreabilidade ISO 17034, permite validar a exatidão do método utilizado com o ICP-MS, assegurando que o sistema analítico responde adequadamente mesmo em níveis compatíveis com os limites de potabilidade exigidos pela Portaria GM/MS nº 888/2021. A conformidade com os critérios da AOAC, indicados na Tabela 9 (p.50) reforça a robustez do método para aplicações ambientais críticas.

Os resultados das análises para os metais pesquisados, com exceção do alumínio e do manganês, apresentaram concentrações abaixo dos limites máximos permitidos pela Portaria GM/MS nº 888/2021 ou ficaram inferiores aos respectivos

limites de quantificação do método utilizado. Esses dados indicam que, nas amostras avaliadas, não foram observadas concentrações relevantes desses elementos. As tabelas completas com os resultados individuais de cada metal nas campanhas de verão e inverno podem ser consultadas ao final deste estudo - Anexo 5 (p.81) e Anexo 6 (p.82).

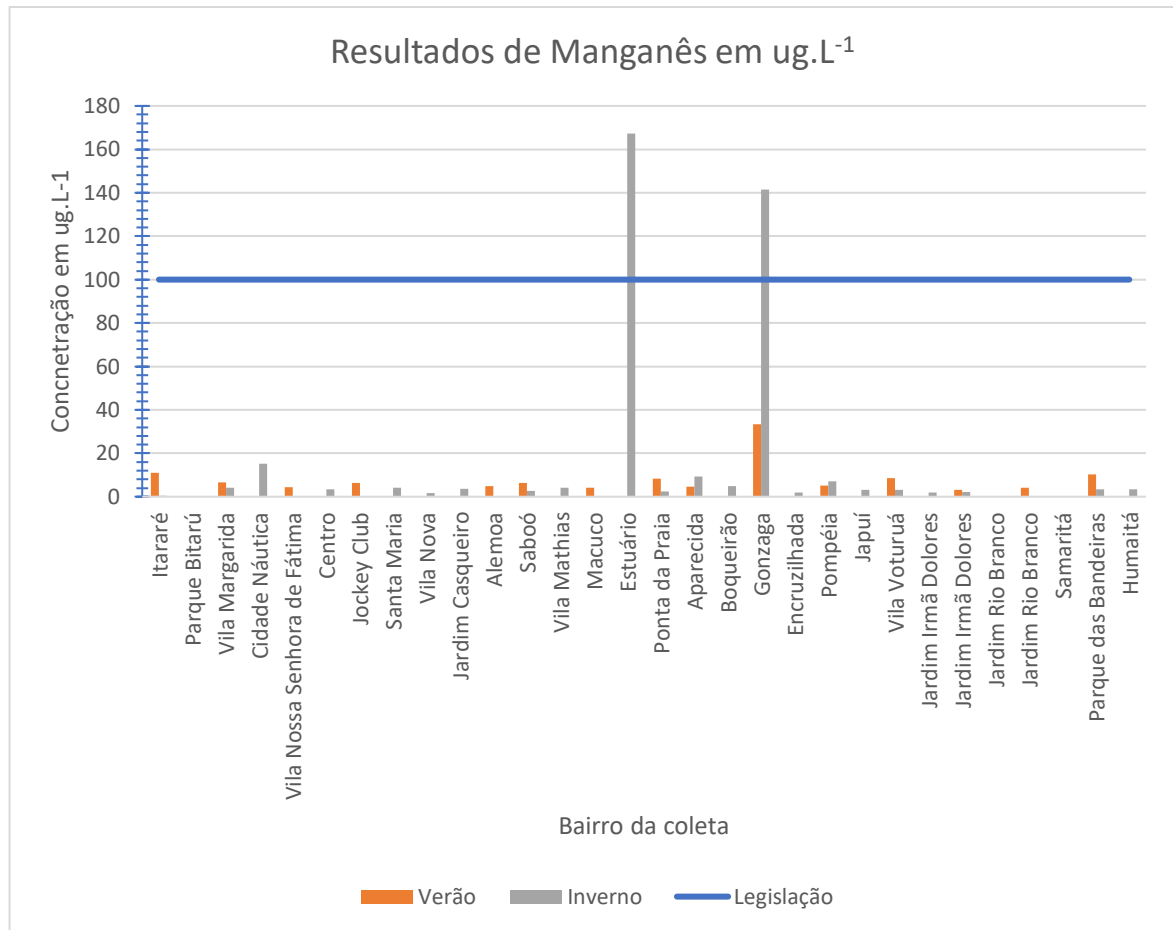
O Gráfico 1 e o Gráfico 2 apresentam os resultados das concentrações de alumínio e manganês (em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) nas amostras de água coletadas em diferentes bairros durante as duas campanhas: verão (representado pelas barras laranja) e inverno (barras cinza). O eixo horizontal mostra os bairros onde as coletas foram realizadas, enquanto o eixo vertical indica a concentração dos elementos nas amostras analisadas.

Gráfico 1 - Resultados Alumínio x Legislação Água Potável



Elaborado pelo autor com base nos resultados dos ensaios

Gráfico 2 - Resultados Manganês x Legislação Água Potável



Elaborado pelo autor com base nos resultados dos ensaios

A linha azul horizontal corresponde ao valor máximo permitido para os metais em água potável, de acordo com a Portaria GM/MS nº 888/2021, que estabelece o limite de $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para alumínio e manganês respectivamente. Essa linha serve como referência para verificar visualmente se os resultados obtidos estão dentro ou acima do valor estabelecido pela legislação vigente. Para cada bairro apresentado no gráfico, há duas barras que indicam os resultados das análises realizadas em diferentes estações do ano, permitindo a comparação entre os dados de verão e inverno.

5. DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste estudo demonstram a presença de alumínio em concentrações acima dos limites estabelecidos pela Portaria GM/MS nº 888/2021, especialmente nos bairros Santa Maria, Vila Nova, Japuí e Parque das Bandeiras, na coleta de verão. A mesma situação se dá nos bairros Jockey Club e Jardim Rio Branco na coleta de inverno.

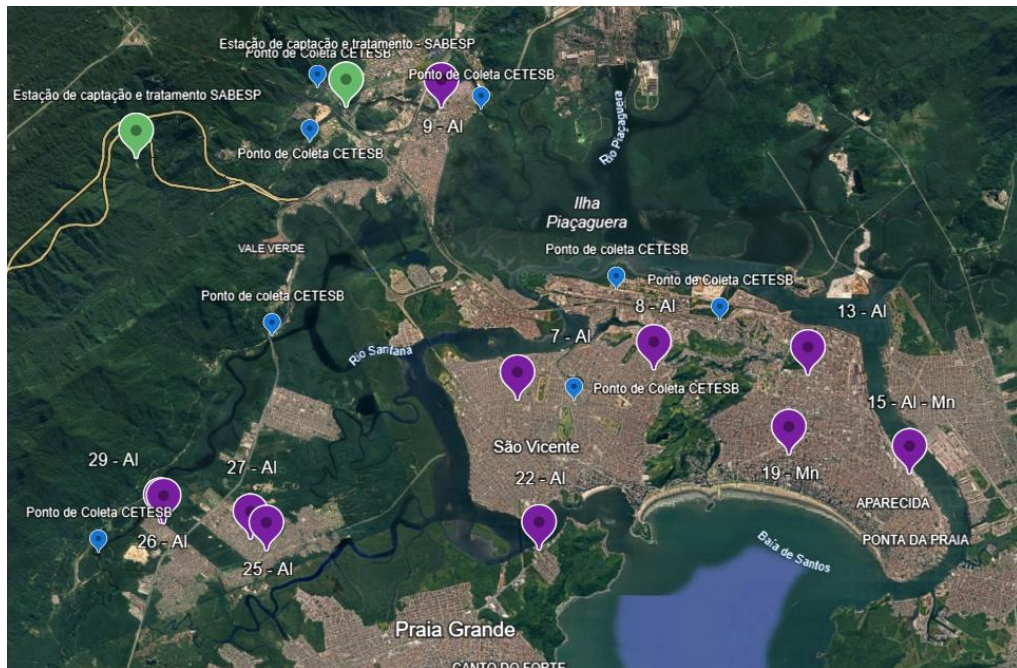
Tais achados indicam que o alumínio é o principal contaminante químico de interesse na água potável distribuída pelo Sistema Integrado Cubatão. A variação sazonal observada reforça a influência das chuvas e das condições hidrológicas sobre a mobilidade e biodisponibilidade de metais nos corpos hídricos da região, fenômeno já descrito por Matamet (2007) em estudos com sedimentos do Rio Cubatão.

A análise dos dados obtidos nas amostras também revelou que, com exceção dos elementos alumínio e manganês, os demais metais apresentaram concentrações abaixo dos limites máximos estabelecidos pela legislação vigente ou mesmo abaixo do limite de quantificação do método. Isto indica que, no contexto estudado, não foram identificadas concentrações preocupantes desses elementos. Esses achados estão devidamente documentados nos anexos com os dados detalhados das campanhas de verão e inverno, permitindo sua verificação completa.

Os gráficos apresentados para os elementos alumínio (Gráfico 1) e manganês (Gráfico 2) mostram variações entre as concentrações sazonais e evidenciam casos pontuais em que os valores ultrapassam os limites legais de $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Essas informações são fundamentais para identificar áreas críticas e possíveis sazonalidades na presença desses elementos na água distribuída.

A Figura 17 abaixo indica os pontos onde foram encontradas concentração acima do limite da legislação e a concordância dos dados obtidos pela CETESB, em seu monitoramento, conforme Tabela 2 (p.28), com os achados desta pesquisa.

Figura 17- Pontos controle CETESB x Pontos com concentração acima da legislação



Elaborado pelo autor usando aplicativo Google Earth

Os resultados obtidos neste estudo, que indicaram concentrações elevadas de alumínio e manganês em grande parte das amostras de água potável do Sistema Cubatão na Região Metropolitana da Baixada Santista (RMBS), corroboram com observações recentes, as quais expõem que tais elementos tendem a coexistir em sistemas de distribuição de água e a interagir entre si de forma a potencializar a contaminação.

Estudos demonstraram que óxidos de manganês e de ferro, formados a partir da oxidação desses metais nas superfícies internas das tubulações, possuem elevada capacidade de adsorver alumínio dissolvido, favorecendo o acúmulo de depósitos (Guiwei Li, 2024). Essa deposição contínua, associada à variação de outros parâmetros, tais como pH, e à presença de biofilmes, explica a recorrência de concentrações acima dos limites normatizados pela legislação, mesmo em sistemas de tratamento que operando dentro das especificações.

De acordo com os experimentos conduzidos por Guiwei Li (2024), a deposição de alumínio nas superfícies de tubulações de ferro ou aço é mínima quando o material está limpo, mas torna-se significativamente maior quando há formação prévia de camadas contendo óxidos de ferro e manganês. Isso sugere que a contaminação

observada em alguns pontos de coleta pode estar relacionada à natureza e ao estado de conservação destas tubulações e não apenas à eficiência do processo de tratamento na ETA.

Ressalta-se que na RMBS há coexistência de redes antigas e modernas, com segmentos de ferro fundido e aço, conforme Figura 6 (p.35). Assim, há indícios que do mesmo fenômeno descrito no estudo de Guiwei Li (2024): camadas de incrustação atuam como superfícies reativas capazes de reter alumínio dissolvido proveniente tanto da água tratada quanto de reações internas ao sistema de distribuição.

Outro aspecto relevante é o papel das condições operacionais na dinâmica desses metais. A presença de biofilmes potencializou a retenção de alumínio, sob condições sem desinfecção residual (não cloradas), devido à adsorção e imobilização promovidas pela matéria orgânica e pelos micro-organismos aderidos às paredes das tubulações (Guiwei Li, 2024). No contexto regional, oscilações na concentração de cloro residual, períodos de estagnação de água, variações de pressão e regime de chuvas podem favorecer fenômenos semelhantes, resultando na liberação intermitente de partículas metálicas e no aumento pontual das concentrações de alumínio e manganês em determinados bairros.

Além do impacto direto na qualidade da água, a interação entre esses metais também tem implicações estruturais e operacionais. O acúmulo contínuo de alumínio sobre depósitos de ferro, conforme descrito por Guiwei Li (2024), pode aumentar a taxa de liberação de ferro para a água, ampliando a turbidez e alterando o equilíbrio químico do sistema. Esse efeito de retroalimentação contribui para a degradação progressiva das redes, reduzindo a eficiência da desinfecção e criando microambientes favoráveis ao crescimento microbiológico.

As variações sazonais observadas nas concentrações de alumínio ao longo deste estudo, com valores mais elevados durante o período de verão, trazem indícios de estarem associadas ao aumento do regime de chuvas, característico da RMBS, o qual intensifica processos de erosão e carreamento de sedimentos para os mananciais de captação. Esse fenômeno é potencializado pela declividade acentuada e pela cobertura vegetal reduzida nas encostas da Serra do Mar, favorecendo o aporte de material particulado para os rios Pilões e Cubatão, principais fontes de abastecimento do sistema Cubatão, foco deste estudo.

Além disso, oscilações operacionais nas estações de tratamento durante períodos de maior turbidez podem demandar doses elevadas de coagulantes à base de sulfato de alumínio, contribuindo para o aumento dos teores de alumínio no produto final. Dessa forma, tanto fatores naturais quanto operacionais devem ser considerados na interpretação das diferenças sazonais observadas.

Os resultados obtidos em relação ao alumínio evidenciam valores significativamente acima dos parâmetros recomendados, o que reforça a importância de discutir seus possíveis efeitos sobre a saúde coletiva.

A literatura científica apresenta achados ambíguos sobre a associação entre alumínio em água potável e doenças neurodegenerativas, especialmente a Doença de Alzheimer. No estudo de coorte conduzido por Van Dyke (2021), envolvendo mais de 10 mil participantes do *Canadian Study of Health and Aging*, observou-se uma tendência de aumento do risco do desenvolvimento da doença quando se detecta concentrações mais elevadas de alumínio na água, embora sem significância estatística robusta.

Este e outros estudos de base epidemiológica têm enfrentado limitações relacionadas ao tamanho amostral, controle de fatores de confusão e ausência de dados sobre outras fontes de exposição, o que, por ora, dificulta estabelecer uma relação causal direta entre a exposição ao alumínio e o desenvolvimento, por exemplo, de doença de Alzheimer.

A Organização Mundial da Saúde (OMS) reconhece a complexidade dessa relação e adota uma postura cautelosa diante das evidências disponíveis. De acordo com o *Guidelines for Drinking-Water Quality* (WHO, 2022), a ingestão de alumínio por meio da água representa geralmente menos de 5% da exposição total, sendo os alimentos e aditivos alimentares as principais fontes de absorção.

A OMS afirma que, embora algumas pesquisas mostrem correlação positiva entre alumínio em água potável e Alzheimer, “reservas importantes sobre a inferência de causalidade são justificadas” (2022), sobretudo pela incapacidade de muitos estudos controlarem adequadamente fatores de confusão e pela imprecisão dos riscos relativos estimados, geralmente inferiores a 2,0. Assim, a Organização recomenda não estabelecer um valor-guia baseado em toxicidade, mas sim um limite prático de $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em grandes estações e $0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em pequenas, com foco na

otimização do processo de coagulação e na prevenção de efeitos estéticos e operacionais (WHO, 2022).

Dessa forma, a discussão sobre o alumínio na água potável deve ser conduzida sob uma perspectiva de precaução e vigilância contínua, considerando não apenas a toxicidade potencial, mas também as condições locais de abastecimento e a infraestrutura de tratamento e distribuição.

Ainda que a literatura apresente evidências inconsistentes sobre o papel etiológico do alumínio nas doenças neurodegenerativas, os valores observados neste estudo superam os níveis considerados otimizáveis pela OMS, o que justifica atenção redobrada das autoridades de saúde e ambientais.

Em especial, é necessário investigar o papel dos materiais das tubulações e dos coagulantes à base de alumínio como fontes de contaminação secundária, aspecto já discutido em estudos internacionais como um fator determinante para a variabilidade das concentrações em redes de distribuição (Van Dyke, et al., 2021). Essa abordagem é fundamental para assegurar a proteção da saúde coletiva e a qualidade da água distribuída à população da RMBS.

O manganês, assim como o alumínio, é um elemento amplamente distribuído na crosta terrestre e pode ser encontrado naturalmente em águas superficiais e subterrâneas. É considerado um micronutriente essencial ao metabolismo humano, participando de processos fisiológicos como a síntese de enzimas e a proteção contra o estresse oxidativo.

No entanto, quando presente em concentrações acima dos limites recomendados, o manganês pode se tornar tóxico e causar alterações neurológicas, principalmente em exposições crônicas. De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 2004), o consumo prolongado de água com concentrações de manganês acima de $0,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ está associado a potenciais efeitos adversos ao sistema nervoso central, com manifestações semelhantes a doença de Parkinson.

A própria agência reconhece, contudo, que os dados disponíveis sobre exposição oral ainda são limitados, o que reforça a necessidade de monitoramento preventivo e abordagem prudente frente a detecções acima dos valores de referência.

Estudos experimentais recentes também têm demonstrado que o manganês, em concentrações superiores às permitidas pela legislação, exerce efeitos citotóxicos e genotóxicos em modelos celulares. Francisco, et al., (2021), avaliando amostras com concentrações entre 0,1 e 3,0 mg·L⁻¹, observaram a formação de micronúcleos e danos no DNA em células de ovário de hamster, indicando potencial de instabilidade genômica, mesmo em faixas de concentração próximas às detectadas em águas subterrâneas utilizadas para consumo humano.

Embora o manganês seja essencial em pequenas quantidades, sua toxicidade está relacionada à capacidade de atravessar a barreira hematoencefálica e acumular-se em regiões cerebrais específicas, como o globo pálido, promovendo alterações neuroquímicas que comprometem funções motoras e cognitivas. Esses achados reforçam a importância de considerar não apenas os efeitos neurotóxicos clássicos associados à inalação, mas também os riscos decorrentes da exposição oral, sobretudo em populações vulneráveis como crianças e idosos.

Na RMBS, a presença de manganês na água potável pode estar associada tanto à composição natural dos solos e rochas quanto à lixiviação de materiais metálicos e resíduos industriais presentes no sistema adutor. Além disso, o regime pluviométrico característico da região e os processos de erosão podem contribuir para o carreamento de partículas contendo manganês para os mananciais de captação. A conjugação desses fatores naturais e antrópicos explica as variações sazonais observadas nas concentrações, conforme relatado nas coletas deste estudo.

Assim, a presença simultânea de alumínio e manganês em níveis acima dos valores recomendados legislação brasileira, sugere a necessidade de aperfeiçoamento dos processos de coagulação e filtração nas estações de tratamento, bem como de inspeções periódicas nos materiais das redes de distribuição, garantindo maior proteção à saúde coletiva.

O processo de coleta das amostras seguiu rigorosamente os protocolos nacionais e internacionais para amostragem e preservação de águas destinadas à análise de metais, garantindo a integridade e representatividade dos resultados. Todas as coletas foram realizadas em pontos georreferenciados, conforme o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (CETESB C. A., 2011) e o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Alpha - American Public

Health Association, 2023), utilizando frascos de material inerte, previamente lavados com solução de ácido nítrico 1+1 e enxaguados com a própria amostra. A preservação das amostras, com ácido nítrico até pH inferior a 2, visou assegurar a estabilidade dos metais dissolvidos e evitar assim adsorção nas paredes dos frascos. Além disso, as etapas de drenagem inicial dos pontos de coleta e a coleta direta no ponto de fornecimento público minimizaram o risco de contaminação externa e representaram fielmente a qualidade da água consumida pela população.

O transporte, armazenamento e preparo das amostras foram conduzidos de acordo com as melhores práticas internacionais recomendadas pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 2022). As amostras foram mantidas sob refrigeração e analisadas dentro do período máximo de validade estabelecido para ensaios de metais, assegurando a rastreabilidade e a comparabilidade com estudos internacionais de vigilância.

A execução bem-sucedida do *autotune* no ICP-MS indicou que o equipamento de análise estava operando dentro das condições ideais recomendadas pelo fabricante. A conformidade dos parâmetros como sensibilidade para os íons de lítio (${}^7\text{Li}$), ítrio (${}^{89}\text{Y}$) e tálio (${}^{205}\text{Tl}$), além da baixa razão CeO^+/Ce^+ e $\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}^+$, demonstra estabilidade instrumental e qualidade adequada dos sistemas de amostragem, nebulização e detecção. Esses resultados garantem que os dados gerados nas análises subsequentes são tecnicamente confiáveis e isentos de desvios significativos provocados por falhas operacionais ou interferências sistêmicas.

A metodologia empregada demonstrou excelente sensibilidade analítica, conforme evidenciado pelos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) obtidos para os elementos estudados. Todos os limites determinados foram compatíveis ou inferiores aos valores máximos permitidos pela Portaria GM/MS nº 888/2021. Destaca-se, por exemplo, o arsênio (As), cujo LQ de $0,009 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ está muito abaixo do valor legal de $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, evidenciando a capacidade do método em detectar níveis traço de contaminantes de alta toxicidade, reforçando seu potencial para uso em monitoramentos ambientais.

Além da sensibilidade, a exatidão do método foi validada por meio da análise de um material de referência certificado (MRC), diluído em condições semelhantes às das amostras ambientais. As recuperações dos onze elementos testados variaram de

92% a 108%, estando dentro da faixa aceitável para análises ambientais (80% a 120%), conforme critérios da AOAC. Isso confirma a capacidade do método em fornecer resultados consistentes e confiáveis, mesmo em níveis de concentração muito próximos aos limites de quantificação, o que é essencial para o controle de metais tóxicos em água potável.

A Organização Mundial da Saúde (WHO, 2022) destaca o uso da espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) como o método analítico de maior sensibilidade e confiabilidade para a determinação de metais em água potável. Essa técnica apresenta limites de detecção inferiores a 1/100 dos valores de referência estabelecidos pela própria organização, permitindo identificar concentrações extremamente baixas e, portanto, assegurar maior precisão na avaliação da conformidade da água com os padrões nacionais e internacionais de qualidade. A aplicação do ICP-MS neste estudo, com os limites demonstrados na Tabela 12 (p.55), reforça a robustez dos resultados obtidos e consolida a importância da vigilância laboratorial contínua como ferramenta essencial para a proteção da saúde coletiva e a prevenção de riscos associados à exposição a metais tóxicos.

6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo confirmam que a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é o método mais adequado para a determinação de metais tóxicos em água potável, atendendo plenamente ao primeiro objetivo específico da pesquisa.

A elevada sensibilidade do método, o uso de materiais de referência certificados e o controle rigoroso das etapas analíticas garantiram a confiabilidade dos dados e a rastreabilidade dos resultados. A metodologia adotada mostrou-se eficaz na detecção de metais em níveis muito abaixo dos limites de potabilidade, permitindo a identificação de variações sazonais e possíveis fontes de contaminação.

A correlação dos resultados com os limites estabelecidos pela Portaria GM/MS nº 888/2021 e com as diretrizes internacionais (OMS, União Europeia, EUA, Canadá e Japão) alcançou o segundo objetivo específico, revelando que, embora a maioria dos elementos analisados se mantenha dentro dos padrões de potabilidade, o alumínio e o manganês apresentaram concentrações acima dos valores permitidos em alguns pontos e períodos de coleta. Estes achados confirmam as observações da discussão, sugerindo que a origem da contaminação pode estar associada tanto aos processos de tratamento quanto à lixiviação e corrosão dos materiais das tubulações de distribuição. Além disso, as diferenças sazonais observadas indicam influência direta das condições pluviométricas e da mobilização de sedimentos nos corpos d'água utilizados para captação.

O terceiro objetivo, referente ao fornecimento de dados concretos ao Grupo de Avaliação de Exposição e Risco Ambiental (GAERA), também foi alcançado. Os resultados obtidos servirão de referência robusta para futuras pesquisas sobre exposição populacional e efeitos crônicos à saúde, relacionados à presença de metais na água potável da Baixada Santista. O mapeamento georreferenciado, aliado à caracterização dos pontos de coleta e ao controle analítico padronizado, fornece um banco de dados de base científica sólida para o planejamento de ações de vigilância independente e estudos epidemiológicos.

Desta forma, identificamos que os objetivos da pesquisa foram plenamente atendidos. Os resultados evidenciam a necessidade de fortalecimento da vigilância da qualidade da água potável, com monitoramento contínuo dos metais de interesse,

especialmente alumínio e manganês, cuja presença está relacionada a potenciais riscos à saúde coletiva e à integridade das redes de distribuição.

A metodologia e os dados apresentados reforçam o papel potente da pesquisa, sendo no meio acadêmico ou em laboratórios independentes, em relação à produção de conhecimento científico voltado à proteção da população e à garantia do direito humano à água segura e de qualidade.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo realizado reforça a importância de uma abordagem integrada entre ciência, gestão pública e vigilância ambiental. A constatação de níveis elevados de alumínio e manganês em determinados pontos do Sistema Integrado Cubatão, parte integrante da rede de abastecimento da Baixada Santista, não deve ser vista apenas como um resultado pontual, mas como um indicador de vulnerabilidades estruturais no sistema de distribuição e de possíveis deficiências nos processos de controle e manutenção.

Tais resultados evidenciam a necessidade de reavaliação dos materiais utilizados nas adutoras e conexões, considerando que as reações de corrosão e adsorção podem contribuir significativamente para a liberação de metais na água tratada. Recomenda-se que a concessionária responsável pelo abastecimento implemente programas periódicos de monitoramento químico e físico-químico, com foco em metais e subprodutos de corrosão, priorizando regiões historicamente afetadas por problemas de contaminação ambiental.

Dessa forma, os resultados desta pesquisa indicam que a contaminação por alumínio e manganês nas cidades da Baixada Santista traz indícios de uma origem não apenas no processo de tratamento, mas também em reações físico-químicas que ocorrem dentro das redes de distribuição. A substituição gradual de tubulações antigas, o controle rigoroso da corrosão e o monitoramento sistemático de metais dissolvidos são medidas fundamentais para mitigar esse problema. A incorporação de parâmetros de vigilância voltados às interações entre metais nas redes de abastecimento deve ser considerada em políticas públicas e nos planos de gestão do saneamento básico, assegurando maior proteção à saúde coletiva e à qualidade da água distribuída à população.

Do ponto de vista da saúde coletiva, os achados desta pesquisa contribuem para o entendimento dos riscos associados à exposição crônica a metais presentes na água potável e reforçam a importância de políticas públicas que priorizem a transparência dos dados e a fiscalização independente. E, indubitavelmente, afirmamos que a vigilância compartilhada entre poder público, universidades e sociedade civil é um instrumento essencial para assegurar o cumprimento das normas sanitárias e a efetividade das ações preventivas.

Como limitação, destaca-se que o estudo foi conduzido em dois períodos sazonais, o que, embora permita identificar variações significativas, não contempla a totalidade das oscilações climáticas e operacionais ao longo do ano. Recomenda-se, portanto, a continuidade do monitoramento em séries temporais mais longas, associadas a estudos epidemiológicos e de biomonitoramento populacional, de forma a estabelecer correlações mais robustas entre os níveis de metais e potenciais agravos à saúde.

Assim, o controle simultâneo de alumínio, manganês e ferro deve ser considerado uma estratégia integrada e contínua de manutenção da qualidade e segurança da água potável. A implementação de protocolos analíticos robustos, padronizados e validados internacionalmente, como os empregados neste estudo, não apenas aumenta a confiabilidade dos dados obtidos, mas também garante que os resultados reflitam de forma precisa as condições reais da água distribuída no momento das coletas. Além disso, a integração de monitoramento contínuo com análises epidemiológicas e de biomonitoramento populacional amplia a capacidade de correlacionar níveis de metais com possíveis impactos à saúde, fortalecendo a base científica para intervenções preventivas. Dessa forma, a adoção desses procedimentos contribui diretamente para a construção de uma vigilância mais eficaz, sustentada em dados confiáveis e replicáveis, e para a definição de estratégias de mitigação que preservem a saúde coletiva e a qualidade dos recursos hídricos na Baixada Santista.

A adoção desses protocolos robustos e validados internacionalmente reforça a confiabilidade dos dados obtidos e assegura que os resultados refletem com precisão as condições reais da água distribuída no momento das coletas, constituindo uma base sólida para a interpretação dos achados e para futuras ações de vigilância da qualidade da água na Baixada Santista.

Por fim, este trabalho reafirma o papel estratégico da ciência analítica de alta precisão, representada aqui pelo ICP-MS, como ferramenta essencial para o diagnóstico ambiental, a prevenção de agravos e o fortalecimento das políticas públicas de saneamento. Os resultados obtidos contribuem de forma efetiva para o conhecimento sobre a qualidade da água na Baixada Santista e constituem uma base sólida para ações de vigilância, planejamento e educação ambiental voltadas à proteção da saúde coletiva e à sustentabilidade dos recursos hídricos.

8. REFERÊNCIAS

- ALPHA - American Public Health Association. (2023). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington DC: Lipps WC, Braun-Howland EB, Baxter TE.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, A. W. (2023). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington DC: APHA Press.
- AOAC. (2016). AOAC Official Methods of Analysis. *Guidelines for Standard Method Performance Requirements - Appendix F, p. 18*. AOAC.
- ARSESP . (2024). Agência Reguladora de Serviços Públicos do Estado de São Paulo. *Contrato de concessão 01/2024 - Anexo II Cidades*. São Paulo, São Paulo, Brasil.
- BARATA, R. B. (2000). Cem anos de endemias e epidemias. *Ciência & Saúde Coletiva*, pp. 333-345.
- BOLDRINI, C. V. (1987). Metais Pesados na Baía de Santos e Estuários de Santos e São Vicente Bioacumulação. *Ambiente*, pp. 118-127.
- BRAGA, A. L. (2009). *Estudo Epidemiológico na População Residente na Baixada Santista – Estuário de Santos: Avaliação de Indicadores de Efeito e de Exposição a Contaminantes Ambientais*. Santos-SP.
- BUMBA, M. A. (2022). Perfil Epidemiológico dos municípios da Baixada Santista e sua relação com a contaminação ambiental. *Tese apresentada ao Programa de Doutorado em Saúde Coletiva*. Santos, SP, Brasil: Unisantos.
- CETESB. (2023). *QUALIDADE DAS ÁGUAS INTERIORES NO ESTADO DE SÃO PAULO*. São Paulo.
- CETESB, C. A. (2011). *Guia nacional de coleta e preservação de amostras*. Brasília: Athalaia Gráfica e Editora.
- CUNHA, J. M., Jakob, A. A., & A., Y. (2006). Dinâmica intrametropolitana na Região Metropolitana da Baixada Santista no período pós-1970. *Novas metrópoles paulistas: população, vulnerabilidade e segregação*.
- EDWARDS, M. (2014). Fetal Death and Reduced Birth Rates Associated with Exposure to Lead-Contaminated Drinking Water. *Environ. Sci. Technol.*, pp. 739-746.
- EPA, U. (2004). *Drinking Water Health Advisory for Manganese*. Washington, DC: EPA.
- FLATEN, T. P. (2001). Aluminium as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water. *Brain Research Bulletin*, pp. 187-196.
- FORTUNATO, J. M. (2012). Caracterização da Contaminação por Metais Pesados em Área de Mangueza, Município de Santos (SP). *Revista do Instituto Geológico, São Paulo*, pp. 57-69.

- FRANCISCO, L. F., Baldivia, D. d., Crispim, B., Klafke, S. M., Castilho, P. F., Viana, L. F., . . . Barufatti, A. (30 de 06 de 2021). Acute Toxic and Genotoxic Effects of Aluminum and Manganese Using In Vitro Models. *Toxics*, p. 13.
- GAMBOA, N. (30 de 09 de 2021). La presencia de los metales pesados en los corpos de aguas . *Revista de la sociedade Química do Perú*, pp. 193-194.
- GUIWEI LI, Q. C. (16 de 03 de 2024). Manganese and iron oxides on pipe surface promote dissolved aluminum accumulation in drinking water distribution systems. *Science of the Total Environment*, p. 8.
- INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY . (2025). *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. Online version: IUPAC.
- KEITH, L. S., Faroon, O. M., & Fowler, B. A. (2015). Handbook on the Toxicology of Metals . Academic Press.
- KILIC, M. (13 de 12 de 2023). Validation and measurement uncertainty of the determination of 24 elements in drinking water using ICP-MS. *Water Practice & Technology*, pp. 3300-3314.
- MATAMET, F. R. (2007). Biodisponibilidade de mercúrio e outros metais-traço em sedimentos do Rio Cubatão, Sistema Estuarino de Santos-Cubatão (SP). *Biodisponibilidade de mercúrio e outros metais-traço em sedimentos do Rio Cubatão, Sistema Estuarino de Santos-Cubatão (SP)*. Campinas, SP, Brasil.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE, Secretaria de Vigilância em Saúde e Ambiente. (2023). *Boletim Epidemiológico - Vigilância em Saúde Ambiental na Perspectiva da Agenda 2030*. Brasília- DF: MINISTÉRIO DA SAÚDE.
- MITRA, S., Chakraborty, A. J., Tareq, A. M., Emran, T. B., Nainu, F., Khusro, A., . . . Simal-Gandara, J. (14 de 01 de 2022). Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity. *Journal of King Saud University – Science*, p. 101865.
- RENNER, R. (12 de 2009). Out Of Plumb - When Treatment Causes Lead Contamination. *Environmental Health Perspectives*, pp. A542-A547.
- RICE, K. M., Walker, E. M., Wu, M., Gillette, C., & Blough, E. R. (21 de 03 de 2014). Environmental Mercury and Its Toxic Effects. *Journal of Preventive Medicine & Public Health*, pp. 74-83.
- SABESP. (2023). *Relatório Anual de Qualidade da Água* . Várias.
- STEENLAND, K., & Boffetta, P. (2000). Lead and Cancer in Humans:Where Are We Now? *American Journal of Industrial Medicine*, pp. 295-298.
- TAYLOR, J. K. (6 de Maio de 1983). Validation of Analytical Methods. *Analytical Chemistry*, pp. 600A - 608A.
- TCHOUNWOU, P. B. (2012). Heavy Metals Toxicity and the Environment. *EXS*, pp. 133-164.

VAN DYKE, N., Yenugadhati, N., Birkett, N. J., Lindsay, J., Turner, M. C., Willhite, C. C., & Krewski, D. (29 de 04 de 2021). Association between aluminum in drinking water and incident Alzheimer's disease in the Canadian Study of Health and Aging cohort. *Neurotoxicology*, p. 9.

WHO. (2022). *Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second*. Geneva: World Health Organization.

World Health Organization. (2003). Aluminium in Drinking-water. *Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, Suíça: World Health Organization.

ZAMBELLI, B., Uversky, V. N., & Ciurli, S. (17 de 09 de 2016). Nickel impact on human health: An intrinsic disorder perspective. *Biochimica et Biophysica Acta*, pp. 1714-1731.

ZHITKOVICH, A. (18 de 07 de 2011). Chromium in Drinking Water: Sources, Metabolism, and Cancer Risks. *Chemical Reserach in Toxicology*, pp. 1617-1625.

ANEXOS

Anexo 1 - Certificado de Material de Referência Certificado

Component Name	Concentration	Uncertainty	CAS#	Analyte Lot
aluminum nitrate nonahydrate (ICP grade) (as aluminum)	10.0 ±	0.1 µg/mL	007784-27-2	RM21726
antimony (ICP grade)	10.0 ±	0.1 µg/mL	007440-36-0	RM19157
arsenic (III) oxide (ICP grade) (as arsenic)	10.0 ±	0.1 µg/mL	001327-53-3	RM16346
beryllium acetate (ICP grade) (as beryllium)	10.0 ±	0.1 µg/mL	000543-81-7	RM22346
cadmium nitrate hydrate (ICP grade) (as cadmium)	10.0 ±	0.1 µg/mL	010022-68-1	RM07888
chromium (III) nitrate nonahydrate (ICP grade) (as chromium)	10.0 ±	0.1 µg/mL	007789-02-8	RM21527
cobalt nitrate hexahydrate (ICP grade) (as cobalt)	10.0 ±	0.1 µg/mL	010026-22-9	RM19789
copper (II) nitrate hydrate (ICP grade) (as copper)	10.0 ±	0.1 µg/mL	010031-43-3	RM20500
lead (II) nitrate (ICP grade) (as lead)	10.0 ±	0.1 µg/mL	010099-74-8	RM13361
manganese (II) nitrate (ICP grade) (as manganese)	10.0 ±	0.1 µg/mL	010377-66-9	RM19667
molybdenum (VI) oxide (ICP grade) (as molybdenum)	10.0 ±	0.1 µg/mL	001313-27-5	RM07695
nickel (II) nitrate hexahydrate (ICP grade) (as nickel)	10.0 ±	0.1 µg/mL	013478-00-7	RM21364
selenium (IV) oxide (ICP grade) (as selenium)	50.0 ±	0.3 µg/mL	007446-08-4	RM15710
thallium (I) nitrate (ICP grade) (as thallium)	10.0 ±	0.1 µg/mL	010102-45-1	RM21736
thorium oxide (ICP grade) (as thorium)	10.0 ±	0.1 µg/mL	007440-29-1	RM14606
uranium nitrate hydrate (ICP grade) (as uranium)	10.0 ±	0.1 µg/mL	013520-83-7	RM17084
ammonium metavanadate (ICP grade) (as vanadium)	10.0 ±	0.1 µg/mL	007803-55-6	RM14622
zinc nitrate hexahydrate (ICP grade) (as zinc)	10.0 ±	0.1 µg/mL	010196-18-6	RM12069

Matrix: water with dilute nitric and trace tartaric and hydrofluoric acids

Description:
This document is prepared in accordance with ISO 17034 and Guide 31. This analytical reference material (RM) was manufactured and verified in accordance with an ISO 9001 registered quality system. The analyte concentration(s) were prepared and verified by an ISO 17034 / ISO 17025 accredited laboratory and compared to calibration standards independently prepared using NIST SRM(s) when available. The certified value and uncertainty value at the 95% confidence level for each analyte is determined gravimetrically.

Traceability:
The balances used for these measurements are calibrated with weights traceable to NIST in compliance with ANSI/NCSL Z540.3, ISO 9001, ISO 17025, and ISO 17034. Calibrated Class A glassware is used for volumetric measurements. Thermometers are calibrated against a NIST traceable thermometer in accordance with NIST Special Publication 1088.

Page: 1 of 2

**Homogeneity:**

This analytical reference standard was unitized according to an in-house procedure and is guaranteed to be homogeneous. There is no minimum sub-sample size required.

Instructions for Use:

Sample aliquots for analysis should be withdrawn at 20°C to 25°C immediately after opening the container and should be processed without delay for the certified values to be valid within the stated uncertainties.

Safety:

Refer to the Safety Data Sheet on www.agilent.com for information regarding this analytical reference material.

Intended Use:

This analytical reference standard is intended for the preparation of working reference samples for use in routine laboratory analyses, calibration of instruments, validation of analytical methods, assessments of measurement methods, and continuing calibration verification.

Expiration of Certification:

The certification of this analytical reference standard is valid until the expiration date specified above, provided the material is handled and stored in accordance with the instructions given in this certificate. This certification is nullified if the material is damaged, contaminated, or otherwise modified.

Maintenance of Certification:

If substantive changes are noted that affect the certification before the expiration of this certificate, Agilent will notify the purchaser.

Sample lot approver:


Monica Bourgeois
QMS Representative



ISO 17034 Cert
No. AR-1936

RM was produced in accordance with the TUV/SUD registered ISO
9001:2015 Quality Management System. Cert# 951215321

Page: 2 of 2

www.agilent.com/quality/
CSD-QA-040.1

ISO 17025

Documento original fornecido pela Agilent Technologies

Anexo 2 – Certificado de Material de Referência Certificado



ISO 17034

Reference Material Certificate Product Information Sheet

Product Name: EM 200.8 Internal Standard

Lot Number: 0006743322

Product Number: ICM-810

Lot Issue Date: 08-May-2023

Storage Conditions: Store at Room Temperature (15° to 30°C).

Expiration Date: 30-Jun-2027

Component Name	Concentration	Uncertainty	CAS#	Analyte Lot
scandium oxide (ICP grade) (as scandium)	100.1 ±	0.5 µg/mL	012060-08-1	RM14824
yttrium oxide (ICP grade) (as yttrium)	100.2 ±	0.5 µg/mL	001314-36-9	RM14241
indium (ICP grade)	100.0 ±	0.5 µg/mL	007440-74-6	RM20445
terbium oxide (ICP grade) (as terbium)	100.0 ±	0.5 µg/mL	007440-27-9	RM14266
bismuth (ICP grade)	100.0 ±	0.5 µg/mL	007440-69-9	RM20230

Matrix: water with dilute nitric acid

Description:

This document is prepared in accordance with ISO 17034 and Guide 31. This analytical reference material (RM) was manufactured and verified in accordance with an ISO 9001 registered quality system. The analyte concentration(s) were prepared and verified by an ISO 17034 / ISO 17025 accredited laboratory and compared to calibration standards independently prepared using NIST SRM(s) when available. The certified value and uncertainty value at the 95% confidence level for each analyte is determined gravimetrically.

Traceability:

The balances used for these measurements are calibrated with weights traceable to NIST in compliance with ANSI/NCSL Z540.3, ISO 9001, ISO 17025, and ISO 17034. Calibrated Class A glassware is used for volumetric measurements. Thermometers are calibrated against a NIST traceable thermometer in accordance with NIST Special Publication 1088.

Homogeneity:

This analytical reference standard was unitized according to an in-house procedure and is guaranteed to be homogeneous. There is no minimum sub-sample size required.

Instructions for Use:

Sample aliquots for analysis should be withdrawn at 20°C to 25°C immediately after opening the container and should be processed without delay for the certified values to be valid within the stated uncertainties.

Safety:

Refer to the Safety Data Sheet on www.agilent.com for information regarding this analytical reference material.

Intended Use:

This analytical reference standard is intended for the preparation of working reference samples for use in routine laboratory analyses, calibration of instruments, validation of analytical methods, assessments of measurement methods, and continuing calibration verification.

**Expiration of Certification:**

The certification of this analytical reference standard is valid until the expiration date specified above, provided the material is handled and stored in accordance with the instructions given in this certificate. This certification is nullified if the material is damaged, contaminated, or otherwise modified.

Maintenance of Certification:

If substantive changes are noted that affect the certification before the expiration of this certificate, Agilent will notify the purchaser.

Sample lot approver:


Monica Bourgeois
QMS Representative



ISO 17034 Cert
No. AR-1936

RM was produced in accordance with the TUV/SUD registered ISO
9001:2015 Quality Management System. Cert# 951215321

Page: 2 of 2

www.agilent.com/quality/

CSD-QA-040.1

ISO 17025

Documento original fornecido pela Agilent Technologies

Anexo 3 - Certificado de Material de Referência Certificado



REFERENCE MATERIAL CERTIFICATE

Agilent Product Name: Calibration Blank Solution 5% HNO₃
Agilent Part No: 5190-7001
Lot No: 1500418
Volume: 500mL

Product Specifications

Matrix: 5% HNO₃

Storage Conditions: Store at Room Temperature (15°C to 30°C)

Intended Use: This solution is intended for use as a calibration blank solution or zero concentration standard for inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES), or atomic absorption spectroscopy (flame AAS or GFAAS), and other techniques for elemental analysis.

Certification & Traceability: This CRM was manufactured under a quality management system that is accredited to ISO 17034, ISO/IEC 17025, and registered to ISO 9001. This CRM was prepared using high purity nitric acid (HNO₃) and diluted with filtered (0.22µm), 18 M-ohm deionized water. The balances used in the preparation of this CRM are calibrated regularly with traceability to NIST. All volumetric dilutions are performed in Class A calibrated glassware.

Uncertified Values: Agilent ICP-MS was used to determine trace metal concentrations for this product (nd = not determined).

Trace Concentrations (µg/L)													
Ag	<0.02	Co	<0.01	Ge	<0.01	Lu	<0.01	P	<5	Sb	<0.02	Te	<0.05
Al	<0.2	Cs	<0.01	Hf	<0.01	Mg	<0.2	Pb	<0.02	Sc	<0.02	Ti	<0.02
As	<0.05	Cr	<0.05	Hg	<0.02	Mn	<0.01	Pd	<0.01	Se	<0.1	Tl	<0.02
Au	<0.01	Cu	<0.02	Ho	<0.01	Mo	<0.01	Pr	<0.01	Si	<5	Tm	<0.01
B	<0.2	Dy	<0.01	In	nd	Na	<1	Pt	<0.01	Sm	<0.01	V	<0.02
Ba	<0.02	Er	<0.01	Ir	<0.01	Nb	<0.01	Rb	<0.01	Sn	<0.01	W	<0.02
Bi	<0.01	Eu	<0.01	K	<1	Nd	<0.01	Re	<0.01	Sr	<0.05	Y	<0.01
Ca	<1	Fe	<0.5	La	<0.01	Ni	<0.02	Rh	<0.01	Ta	<0.01	Yb	<0.01
Cd	<0.01	Ga	<0.01	Li	<0.1	Os	<0.05	Ru	<0.01	Tb	<0.01	Zn	<0.05
Ce	<0.01	Gd	<0.01										

Instructions for Use: Agilent recommends that the solution be thoroughly mixed by repeated shaking or swirling of the bottle immediately prior to use. To achieve the highest accuracy the analyst should: (1) use only pre-cleaned containers and transferware, (2) avoid pipetting directly from the CRM's original container, (3) use a minimum sub-sample size of 500µL, (4) make dilutions using calibrated balances or certified volumetric class A flasks and pipettes, and (5) never pour used product back into the original container. The solution should be kept tightly capped. Store at controlled room temperature per USP 35 (10.30.60). Do not freeze, heat, or expose to direct sunlight. Minimize exposure to moisture or high humidity.

Period of Validity: Agilent ensures the accuracy of this solution until the expiration date shown below, provided the instructions for use are followed. During the period of validity, the purchaser will be notified if this product is recalled due to any significant changes in the stability of the solution.



Hazard Information: Refer to the Safety Data Sheet (SDS), which can be obtained at www.agilent.com/chem/sds.

Homogeneity: This solution was determined to be homogeneous by procedures consistent with the requirements of ISO 17034 and ISO Guide 35. Replicate samples of the finished solution were analyzed to confirm its homogeneity, in accordance with QSP 6-13 Assessment of Homogeneity and Stability. To ensure homogeneity, users should not take a smaller sub-sample than specified in the Instructions for Use, as doing so will invalidate the certified values and uncertainties.

Further Information: Please contact Agilent for further information about this CRM.

Quality Certifications: This CRM was prepared under a quality management system that is:

- Registered to ISO 9001:2015 – Quality Management Systems – Requirements (TUV SÜD America Certificate Number 951 24 6017)
- Accredited to ISO 17034– General Requirements for the Competence of Reference Material Producers (A2LA Cert. No. 2848.02)
 - ISO 17034 references additional requirements specified in ISO Guide 31 and ISO Guide 35.
- Accredited to ISO/IEC 17025 – General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories (A2LA Cert. No. 2848.01)
- LGC Standards, 276 Abby Road, Manchester, NH 03103

Date of Release:
16 September 2024

Date of Expiration:
Earlier of 26 August 2028 or 12 Months from Date opened.

Date Opened: _____

Sample lot approver:

A handwritten signature in black ink that reads "Chuck Goudreau".

Chuck Goudreau, Certifying Officer

Anexo 4 - Certificado de Material de Referência Certificado



Certificate of Analysis

Multi-element Calibration Standard 2A

Agilent Part Number: 8500-6940

Lot Number: 10-184ELY2

Analyte	CAS#	Labeled Conc.	Measured Conc.	SRM	Start Mat'l Formula	Start Mat'l Purity	Analyte	CAS#	Labeled Conc.	Measured Conc.	SRM	Start Mat'l Formula	Start Mat'l Purity
Ag	7440-22-4	10.0 µg/mL	9.92 µg/mL	3151*	AgNO ₃	99.99+	Li	7439-93-2	10.0 µg/mL	9.89 µg/mL	3129a*	Li ₂ CO ₃	99.99+
Al	7429-90-5	10.0 µg/mL	9.95 µg/mL	3101a*	Al	99.99+	Mg	7439-95-4	10.0 µg/mL	9.96 µg/mL	3131a*	Mg	99.99+
As	7440-38-2	10.0 µg/mL	9.98 µg/mL	3103a*	As	99.99+	Mn	7439-96-5	10.0 µg/mL	9.90 µg/mL	3132*	Mn	99.99+
Ba	7440-39-3	10.0 µg/mL	9.90 µg/mL	3104a*	Ba(NO ₃) ₂	99.99+	Na	7440-23-5	10.0 µg/mL	9.90 µg/mL	3152a*	NaNO ₃	99.99+
Be	7440-41-7	10.0 µg/mL	9.97 µg/mL	3105a*	Be ₂ O(CH ₃ COO) ₆	99.99+	Ni	7440-02-0	10.0 µg/mL	9.90 µg/mL	3136*	Ni	99.99+
Ca	7440-70-2	10.0 µg/mL	9.97 µg/mL	3109a*	CaCO ₃	99.99+	Pb	7439-92-1	10.0 µg/mL	9.92 µg/mL	3128*	PbO	99.99+
Cd	7440-43-9	10.0 µg/mL	9.98 µg/mL	3108*	CdO	99.99+	Rb	7440-17-7	10.0 µg/mL	9.90 µg/mL	3145a*	RbNO ₃	99.99+
Co	7440-48-4	10.0 µg/mL	9.94 µg/mL	3113*	Co	99.99+	Se	7782-49-2	10.0 µg/mL	9.98 µg/mL	3149*	Se	99.99+
Cr	7440-47-3	10.0 µg/mL	10.0 µg/mL	3112a*	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	99.99+	Sr	7440-24-6	10.0 µg/mL	9.85 µg/mL	3153a*	Sr(NO ₃) ₂	99.99+
Cs	7440-46-2	10.0 µg/mL	10.0 µg/mL	3111a*	CsNO ₃	99.99+	Tl	7440-28-0	10.0 µg/mL	9.94 µg/mL	3158*	TlNO ₃	99.99+
Cu	7440-50-8	10.0 µg/mL	9.95 µg/mL	3114*	Cu	99.99+	U	7440-61-1	10.0 µg/mL	9.89 µg/mL	3164*	UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	99.99+
Fe	7439-89-6	10.0 µg/mL	10.0 µg/mL	3126a*	Fe	99.99+	V	7440-62-2	10.0 µg/mL	9.97 µg/mL	3165*	NH ₄ VO ₃	99.99+
Ga	7440-55-3	10.0 µg/mL	9.96 µg/mL	3119a*	Ga	99.99+	Zn	7440-66-6	10.0 µg/mL	9.93 µg/mL	3168a*	Zn	99.99+
K	7440-09-7	10.0 µg/mL	9.93 µg/mL	3141a*	KNO ₃	99.99+							

* - indicates NIST SRM † - indicates CRM (when NIST SRM is not available)

Purity grades:

Starting Materials: Shown above

Matrix: 5% HNO₃; HNO₃ (CAS No. 7697-37-2) high purity grade

Traceability:

This standard has been produced gravimetrically and volumetrically using ISO 9001 quality procedures. Agilent ICP / ICP-MS Spectrometer was used to determine the concentration of the main elements via NIST SRMs shown above, as well as the impurities. Other reference standards used: CL51-323CR, CL51-350CR, CL51-286CR.

Trace Metallic Impurities in the Actual Solution, in µg/L, via Agilent ICP-MS Analysis, results are accurate to ±10%:

Element	Conc.	Element	Conc.	Element	Conc.	Element	Conc.	Element	Conc.	Element	Conc.
Au	<0.02	Gd	0.08	La	0.2	Pr	0.03	Si	<60	Tl	<0.01
B	<1	Ge	<0.4	Lu	<0.01	Pt	<0.06	Sm	0.2	Tm	<0.01
Bi	0.3	Hf	<0.01	Mo	<0.2	Re	<0.02	Sn	<0.2	W	<0.03
Ce	0.02	Hg	<0.01	Nb	<0.02	Rh	0.5	Ta	<0.01	Y	0.07
Dy	<0.01	Ho	<0.01	Nd	<0.02	Ru	0.2	Tb	<0.01	Yb	<0.02
Er	<0.01	In	<0.06	P	<80	Sb	0.4	Te	<0.2	Zr	0.07
Eu	<0.1	Ir	0.7	Pd	7	Sc	<0.2	Th	0.02		

Balances are calibrated regularly with weight sets traceable to NIST.

Density: 1.025 g/mL @ 20°C

Agilent reference standards are guaranteed stable and accurate to ±0.5% of measured analyte concentration. This uncertainty is at 95% confidence interval, a coverage factor of 2. For these solutions we use the highest purity acids applicable, 18 megohm double deionized water and acid-leached, triple rinsed bottles. All glassware used is class A. This standard was manufactured following the guidelines set forth under ISO 17025 and ISO 17034 regulations.

Date of release: September 15, 2024

Date of expiration: March 31, 2026

Brijender S Tonk
QC Coordinator

Visit Agilent on the world wide web: www.agilent.com/chem/supplies

Anexo 5 - Resultados de ensaio - Coleta Verão - ug.L⁻¹

Ponto de Coleta	Al	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb	U
1	16.7	0.3	11.1	1.6	8.9	119.2	0.1	<LQ	<LQ	1.1	0.009
2	74.8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
3	29.4	0.3	6.7	<LQ	6.7	86.1	0.1	<LQ	<LQ	0.3	0.007
4	95.3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
5	20.9	0.3	4.3	1.2	9.2	87.4	0.1	<LQ	<LQ	0.4	0.007
6	72.1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
7	25.1	0.4	6.3	1.2	1.6	99.5	0.1	<LQ	<LQ	1.5	0.011
8	618.5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
9	578.3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
10	193.9	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
11	65.4	0.4	4.9	1.1	3.0	128.5	0.1	<LQ	<LQ	0.4	0.007
12	108.8	0.4	6.4	1.1	1.1	69.5	0.1	<LQ	<LQ	0.1	0.007
13	212.0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
14	12.3	0.4	4.2	1.7	5.3	149.4	0.1	<LQ	<LQ	0.3	0.007
15	299.9	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
16	36.6	0.5	8.3	2.0	4.0	184.7	0.1	<LQ	<LQ	0.3	0.012
17	19.4	0.3	4.7	1.2	7.7	90.3	0.1	<LQ	<LQ	0.4	0.007
18	105.8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
19	21.6	0.5	33.3	0.5	5.4	136.1	2.7	<LQ	<LQ	0.7	0.096
20	63.4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
21	17.3	0.4	5.1	1.6	13.1	94.2	0.1	<LQ	<LQ	0.6	0.011
22	463.3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
23	19.7	0.3	8.5	2.3	5.7	135.3	0.1	<LQ	<LQ	0.4	0.011
24	88.2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
25	235.1	0.1	3.3	0.2	1.4	9.6	0.1	<LQ	<LQ	0.1	0.014
26	352.5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
27	147.8	0.3	4.1	0.9	14.1	18.9	1.6	<LQ	<LQ	0.8	0.031
28	59.3	0.1	0.2	0.3	0.9	6.2	0.1	<LQ	<LQ	0.2	0.003
29	580.9	0.3	10.3	0.3	0.6	5.7	0.1	<LQ	<LQ	0.2	0.036
30	12.2	<LQ	0.2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

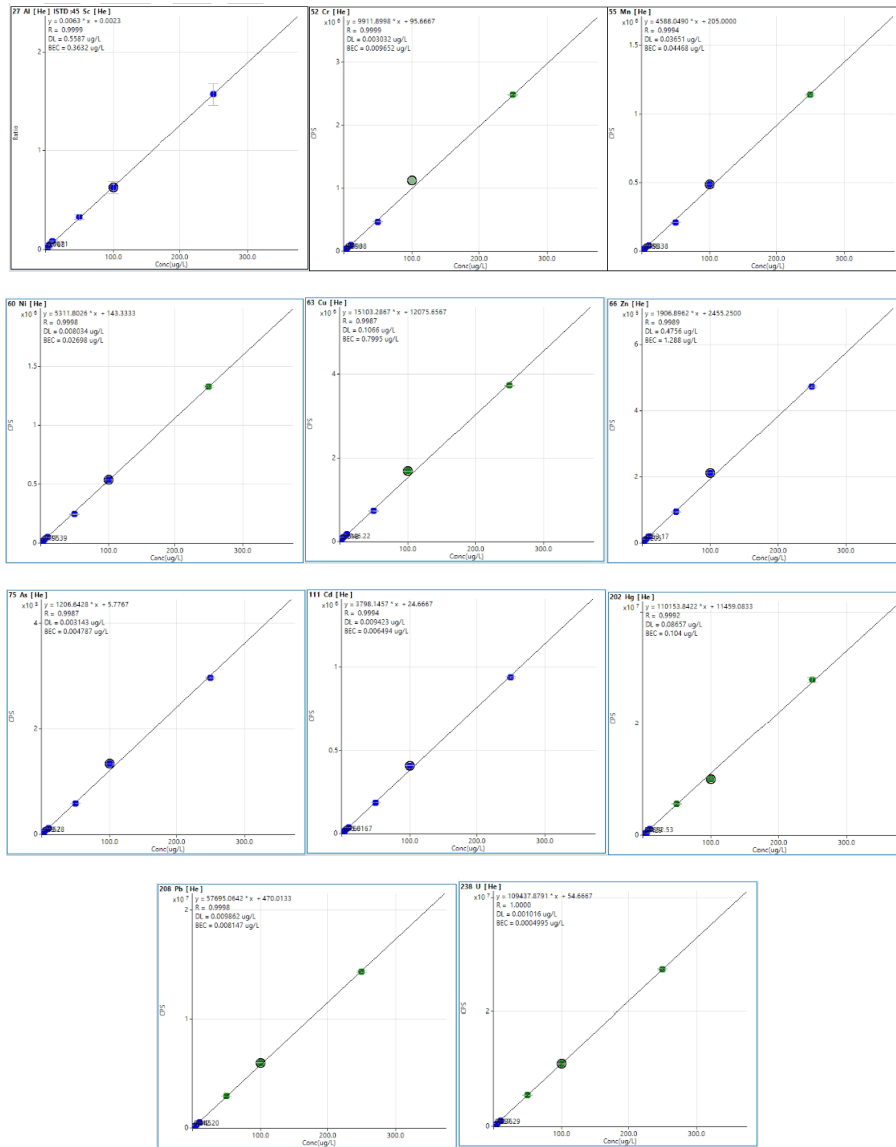
Elaborado pelo autor com dados do software Mass Hunter 5.3 da Agilent Technologies

Anexo 6 - Resultados de ensaio - Coleta Inverno - ug.L⁻¹

Ponto de Coleta	Al	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb	U
1	1.8	0.1	0.5	0.1	0.5	3.4	0.1	<LQ	<LQ	0.1	0.004
2	167.4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
3	10.9	0.2	4.0	0.4	0.9	10.1	0.2	<LQ	<LQ	0.1	0.011
4	103.2	0.6	15.2	0.4	8.0	12.1	1.2	<LQ	<LQ	0.7	0.459
5	66.4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
6	10.4	0.2	3.4	0.5	2.6	11.5	0.2	<LQ	<LQ	0.4	0.011
7	299.6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
8	10.0	0.2	4.2	0.5	0.6	20.8	0.2	<LQ	<LQ	0.1	0.011
9	9.9	0.2	1.8	0.5	1.9	10.0	0.2	<LQ	<LQ	0.2	0.009
10	11.3	0.2	3.7	0.5	1.0	11.2	0.2	<LQ	<LQ	0.1	0.010
11	89.2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
12	42.0	0.2	2.7	0.4	1.0	7.8	0.2	<LQ	<LQ	0.1	0.010
13	11.4	0.2	4.2	0.9	3.1	14.3	0.2	<LQ	<LQ	0.2	0.011
14	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
15	3.1	0.8	167.3	0.6	2.1	6.1	1.6	<LQ	<LQ	0.2	2.284
16	4.9	0.2	2.3	0.5	1.9	13.8	0.2	<LQ	<LQ	0.1	0.021
17	19.4	0.2	9.3	0.5	1.1	12.7	0.3	<LQ	<LQ	0.1	0.015
18	10.0	0.2	4.8	0.6	19.3	13.8	0.2	<LQ	<LQ	0.4	0.012
19	4.6	0.1	141.4	0.8	2.0	48.7	2.2	<LQ	<LQ	0.2	0.630
20	5.6	0.1	1.9	0.4	0.4	13.2	0.2	<LQ	<LQ	0.0	0.015
21	10.6	0.2	7.0	0.4	2.7	19.7	0.3	<LQ	<LQ	0.1	0.026
22	16.0	0.2	3.1	0.4	2.2	11.2	0.2	<LQ	<LQ	0.1	0.015
23	6.7	0.2	3.0	0.5	2.8	14.1	0.2	<LQ	<LQ	0.2	0.027
24	43.8	0.1	1.9	0.1	0.7	6.3	0.1	<LQ	<LQ	0.0	0.007
25	43.1	0.1	2.1	0.1	0.6	5.9	0.1	<LQ	<LQ	<LQ	0.006
26	57.6	0.1	0.1	0.3	1.0	5.6	0.1	<LQ	<LQ	0.2	0.004
27	238.0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
28	53.0	0.1	<LQ	0.3	0.9	5.8	0.1	<LQ	<LQ	0.2	0.004
29	46.2	0.1	3.5	0.1	0.6	4.7	0.1	<LQ	<LQ	0.0	0.007
30	45.4	0.1	3.5	0.1	0.5	4.7	0.1	<LQ	<LQ	0.0	0.007

Elaborado pelo autor com dados do software Mass Hunter 5.3 da Agilent Technologies

Anexo 7 - Curvas de Calibração



Elaborado pelo autor adaptado do software MH 5.3