

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DO *SOFTWARE*
HERisk PARA AVALIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DE
RISCOS: ESTUDO DE CASO DO RIO MONJOLINHO
E SUAS ÁGUAS TRATADAS COM MEMBRANAS DE
MATRIZ MISTAS**

Jordan Brizi Neris*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva

*** bolsista CNPq**

SÃO CARLOS

2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Jordan Brizi Neris, realizada em 27/03/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva (UFSCar)

Profa. Dra. Elaine Cristina Paris (EMBRAPA)

Prof. Dr. Diango Manuel Montalvan Olivares (UNITO)

Prof. Dr. Vinicius Camara Costa (Agrorobótica)

Prof. Dr. Guilherme Martins Grosseli (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

DEDICATÓRIA

**Dedico este trabalho aos meus pais,
Laura e Zezilton, pelo apoio
incondicional.**

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre estar ao meu lado e permitir atingir esse objetivo por mim tão almejado.

Aos meus familiares e amigos pelo apoio e incentivo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Caio Paranhos, por ter aceitado me orientar, pelo grande apoio as minhas ideias, pela disponibilidade e paciência em tirar minhas infinitas dúvidas e pelo companheirismo durante toda a pesquisa. Agradeço de coração!

Agradecimento especial à Profa. Dra. Roberta Urban, pelo grande apoio logo no começo do meu doutorado, além da contribuição significativa no meu conhecimento sobre química ambiental atmosférica.

À EMBRAPA – São Carlos pela realização das análises de caracterização de alguns materiais sintetizados.

À Floriatan Costa pela ajuda nas análises dos íons metálicos.

À Guilherme Grosseli pela ajuda nas análises da carbamazepina.

A todos que fazem ou fizeram parte do LabPol.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar pelo apoio durante todo o caminho do meu doutorado.

À CNPq pela bolsa concedida.

LISTA DE ABREVIATURAS

A_d	Área da membrana polimérica seca (m^2);
ADAF	Fator de ajuste relacionado a idade dos residentes expostos aos contaminantes, do inglês Age Dependent Adjustment Factor;
APTES	3-aminopropiltriétoxisilano;
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais, do inglês American Society for Testing and Materials;
AT	Tempo médio de exposição aos contaminantes (dias);
ATR-FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e refletância total atenuada, do inglês Attenuated Total Reflection Fourier-transform infrared spectroscopy;
ATSDR	Agência para o Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças, do inglês Agency for Toxic Substances and Disease Registry;
A_w	Área da membrana polimérica após absorção de água (cm^2);
BAF	Fator de biodisponibilidade da espécie química, do inglês Bioavailability Factor;
BTF	Fatores de biotransferência, do inglês Biotransfer Factor;
BTF_{soil-p}	Fator de biotransferência das espécies químicas presentes no solo para as frutas, grãos e tubérculos;
BW	Peso corporal, do inglês Body Weight (kg);
CA	Casca do arroz;
CCA	Cinzas das cascas de arroz;
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo;
C_0	Concentração inicial das EQTs ($mmol L^{-1}$ ou $\mu mol L^{-1}$);
$C_{A,0h}$	Concentração inicial das EQTs do lado de alimentação ($mmol L^{-1}$);
C_e	Concentração das EQTs no equilíbrio ($mmol L^{-1}$ ou $\mu mol L^{-1}$);
C_f	Concentração da espécie química no alimento ($mg kg^{-1}$);
CF_2	Ajuste de peso seco/úmido;
CF_m	Fator de contaminação;

ChemLoE	Linha de Evidência Química, do inglês Chemical Lines of Evidence;
C_m	Concentração da espécie química no compartimento ambiental m (mg kg^{-1});
C_{m_ref}	Concentração <i>background</i> da espécie química no compartimento ambiental m (mg kg^{-1});
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente;
C_p	Concentração das espécies químicas em frutas, grãos e tubérculos (mg kg^{-1});
$C_{P,24h}$	Concentração dos EQTs do lado permeado após 24 h (mmol L^{-1});
CR	Potencial risco carcinogênico;
C_s	Concentração da espécie química no solo (mg kg^{-1});
CTABr	Brometo de cetiltrimetilamônio;
D	Dose da espécie química ($\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$);
D_{ads}	Dose do adsorvente (g L^{-1});
DG	Desejabilidade global;
Di_i	Desejabilidade individual para a espécie química i ;
DO	Oxigênio dissolvido (mg L^{-1});
DPM	Desvio padrão da média;
DPR	Desvio padrão relativo;
DRX	Difração de Raio-X;
DSC	Calorimetria exploratória diferencial, do inglês Differential Scanning Calorimetry;
DSS	2,2-Dimetil-2-silapentano-5-sulfonato de sódio;
DTPA	Ácido dietilenotriaminopentacético;
EC	Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$);
ED	Número de anos que a exposição irá durar;
EF	Frequência de exposição (dias ano^{-1});
EQTs	Espécies químicas tóxicas;

ERA	Avaliação de risco ambiental, do inglês Environmental Risk Assessment;
ERM	Mediana do intervalo de efeito, do inglês Effects Range Median;
ETBA	Brometo de eicosanetrimetil amônio;
ETE	Estação de tratamento de efluentes;
FAAS	Espectrômetro de absorção atômica com chama, do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometer;
FAO	Organização de Agricultura e Alimentação das Nações Unidas, do inglês Food and Agriculture Organization;
FE	Fator de enriquecimento;
FI _f	Fração do alimento ingerido que está contaminado;
GFAAS	Espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite, do inglês Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometer;
HCA	Análise hierárquica de cluster, do inglês Hierarchical Cluster Analysis;
HDPE	Polietileno de alta densidade, do inglês High-Density Polyethylene;
HHRE	Avaliação de Riscos à Saúde Humana, do inglês Human Health Risk Evaluation;
HPDEC	Desacoplamento de alta potência, do inglês High-Power Decoupling;
HQ	Quociente de perigo não carcinogênico, do inglês Hazard Quotient;
I. C.	Intervalo de confiança;
IA	Idade inicial de exposição aos contaminantes;
IAEA	Agência Internacional de Energia Atômica; do inglês International Atomic Energy Agency;
IARC	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer, do inglês International Agency for Research on Cancer;
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística;

ICP OES	Espectrômetro de emissão óptica em plasma com acoplamento indutivo, do inglês Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer;
I_{geo}	Índice de geoacumulação;
IPI_{Th}	Índice de poluição de limiar integrado, do inglês Integrated Threshold Pollution Index;
$\text{IR}_{\text{ChemLoE}}$	Risco integrado para a linha de evidência química;
IR_f	Taxa de ingestão de alimento (kg d^{-1});
IRMA	Iniciativa para Garantia de Mineração Responsável, do inglês Initiative for Responsible Mining Assurance;
IV	Infravermelho;
K_{ps}	Constantes de produto de solubilidade;
LCT	Modelagem por cristal líquido, do inglês Liquid Crystal Templating;
L_d	Espessura da membrana polimérica seca (m);
L_w	Espessura da membrana polimérica após absorção de água (cm);
m-ERM-q	Quociente da faixa mediana dos efeitos médios;
m-PEL-q	Quociente do nível de efeito provável médio;
m_a	Massa do aditivo presente na membrana polimérica (g);
MAS	Rotação de ângulo mágico, do inglês Magic Angle Spinning;
mC_d	Grau de contaminação modificado, do inglês Modified Degree of Contamination;
M_d	Log do coeficiente de distribuição média, do inglês Mean Distribution Coefficient Log;
MEV-EDS	Microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia de energia dispersiva;
m_m	Massa da membrana polimérica seca (g);
MMFs	Materiais mesoporosos funcionalizados;
MMMs	Membranas de matriz mista;

mPI _{nem}	Índice de poluição Nemerov modificado;
mPLI	Índice de carga de poluição modificado, do inglês Modified Pollution Load Index;
MPTM	3-Mercaptopropiltrimetoxissilano;
MRI	Índice de Risco Ecológico Modificado, do inglês Modified Ecological Risk Index;
m _w	Massa da membrana polimérica após absorção de água (g);
n	Número de espécies químicas presentes no sistema multielementar;
NMP	N-metil-2-pirrolidona;
NMR-MAS	Ressonância magnética nuclear com rotação em torno do ângulo mágico, do inglês Nuclear Magnetic Resonance – Magic Angle Spinning;
NORM	Materiais radioativos de ocorrência natural, do inglês Naturally Occurring Radioactive Materials;
WHO	Organização Mundial da Saúde, do inglês World Health Organization;
P	Coefficiente de permeação (g Pa ⁻¹ h ⁻¹ m ⁻¹);
PEL	Limite de efeito provável, do inglês Probable Effect Limit;
PERI	Índice de risco ecológico potencial, do inglês Potential Ecological Risk Index;
PES	Polietersulfona;
PI _{Nem}	Índice de poluição Nemerov;
PLI	Índice de carga de poluição, do inglês Pollution Load Index;
Psf	Polissulfona;
Psf-Ac	Acrilato de polissulfona;
P _{SH}	Porcentagem de SH-MCM-41 incorporada nas MMM-S (%);
PTFE	Politetrafluoretileno;
PVP-K90	Polivinilpirrolidona K90;
Q _e	Capacidade de adsorção no equilíbrio (mmol m ⁻² ou μmol m ⁻²);

Q_i	Capacidade de adsorção da espécie química i (mmol m^{-2} ou $\mu\text{mol m}^{-2}$);
$Q_{\text{max},i}$	Maior capacidade de adsorção encontrada da espécie química i (mmol m^{-2} ou $\mu\text{mol m}^{-2}$);
R^2	Coefficientes de determinação;
R_{adj}^2	Coefficientes de determinação ajustados;
Rem	Capacidade de remoção das EQTs pela membrana polimérica (%);
RfD	Dose de referência de uma espécie química, do inglês Reference Dose ($\text{mg kg}^{-1} \text{d}^{-1}$);
ROS	Espécies reativas de oxigênio, do inglês Reactive Oxygen Species;
r_s	Coefficiente de correlação de Spearman;
SF	Fator de inclinação, do inglês Slope Factor ($\text{mg kg}^{-1} \text{dia}^{-1}$) ⁻¹ ;
SSE	Soma dos quadrados dos erros;
SQG	Diretrizes de qualidade do sedimento, do inglês Sediment Quality Guidelines;
HTPs	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo;
t	Tempo de contato (min);
TEL	Limite de efeito limiar, do inglês Threshold Effect Limit;
TEM	Microscópio eletrônico de transmissão, do inglês Transmission Electron Microscope;
TGA	Termogravimetria;
TOC	Carbono orgânico total, do inglês Total Organic Carbon;
TP	Taxa de permeação (%);
T_r^i	Fator de resposta tóxica da espécie química i ;
TRI	Índice de risco tóxico, do inglês Toxic Risk Index;
UPLC-MS	Cromatógrafo líquido de ultra-eficiência acoplado a um espectrômetro de massas, do inglês Ultra Performance Liquid Chromatograpers - tandem Mass Spectrometer;

U.S. EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, do inglês United States Environmental Protection Agency;
V_s	Volume da solução (L);
z	Número de vias de exposição usadas no cálculo dos riscos à saúde;
$\Delta P_v(T)$	Diferença de pressão de vapor da água na temperatura T (Pa);
Δt	Variação do tempo (anos);
ρ_w	Densidade da água (g cm^{-3}).

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – Aplicação do software HERisk em dados da literatura para validação dos cálculos realizados pelo programa computacional.....	18
TABELA 3.2 – Pontos de amostragem georreferenciados da coleta realizada por ANDRADE ¹²⁴ no entorno da mina de níquel “Santa Rita”, Itagibá-BA/Brasil. 30	30
TABELA 3.3 – Estatísticas descritivas das concentrações das EQTs nas amostras de solo e água da área de mineração.	35
TABELA 3.4 – Matriz de correlação das EQTs em amostras de solo e água da área de mineração.	39
TABELA 4.1 – Valores (codificados) e não codificados dos níveis estudados para cada variável independente.	93
TABELA 4.2 – Propriedades texturais e estruturais do MCM-41 puro e funcionalizado.	105
TABELA 4.3 – Valores das T_g da membrana controle de PES e das MMMs. 110	110
TABELA 4.4 – Resultados obtidos a partir das curvas TGA e DTGA das membranas poliméricas sintetizadas.	112
TABELA 4.5 – Composição química das membranas poliméricas determinada por MEV-EDS.	114
TABELA 4.6 – Comparação das capacidades de adsorção das membranas poliméricas para diferentes EQTs.	115
TABELA 4.7 – Análise de variância (ANOVA) para o modelo de regressão obtido para a D_G das MMM-S.	118
TABELA 4.8 – ANOVA para o modelo de regressão obtido para as Q_{CBZ} das MMM-S.	122
TABELA 4.9 – Valores de WVT e permeação (P) obtidos para as membranas poliméricas sintetizadas.	132
TABELA 4.10 – Graus de inchamento das membranas polimérica após o contato estático com água.	134

TABELA 5.1 – Estatística descritiva das características físico-químicas das amostras de água superficial coletadas na bacia do rio Monjolinho.....	149
TABELA 5.2 – Coeficientes de correlação de Spearman para as características físico-químicas das amostras de água superficial.	153
TABELA 5.3 – Valores dos coeficientes de ponderação associados a cada variável e componentes principais significativos.....	155
TABELA 5.4 – Níveis de poluição e riscos ecológicos calculados para amostras de água superficial da bacia do rio Monjolinho em diferentes períodos.	162
TABELA 5.5 – Comparação dos índices ecológicos calculados para as amostras de água P4 e P8 antes e após o processo de mitigação.	165

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – Interface gráfica do software HERisk.	14
FIGURA 3.2 – Fluxograma do código HERisk.	15
FIGURA 3.3 – Fluxograma mostrando as principais vias de exposição incorporadas no HERisk. Fonte: adaptado de NERIS et al. ⁷⁹	19
FIGURA 3.4 – Mapa com a localização dos pontos de amostragem no entorno da mina de níquel “Santa Rita”, Itagibá-BA/Brasil.	29
FIGURA 3.5 – Dendrogramas obtidos via HCA das concentrações das EQTs em amostras de (A) água superficial e (B) solo.	42
FIGURA 3.6 – Gráfico boxplot do fator de contaminação (CF) em (a) solos e (b) águas. As caixas apresentam o 25º, 50º (mediana) e 75º percentil, enquanto os whiskers indicam os valores máximos e mínimos. Valores médios (●). As linhas pontilhadas indicam as categorias de CF. Os valores de CF de Fe na água foram redimensionados dividindo por 10.	44
FIGURA 3.7 – Valores médios dos índices IPI_{Th} e PERI em cada local amostrado.	46
FIGURA 3.8 – Análise dos riscos à saúde humana na área de mineração “Santa Rita” do município de Itagibá (Bahia, Brasil). a) HI_{agg} para cada ponto de amostragem. b) Contribuição (%) de cada EQT para o valor total de HI_{agg} para cada faixa etária. c) Contribuição (%) de cada via de exposição para o valor total de HI_{agg} de cada faixa etária. d) HI_{tot} especificado para cada faixa etária e local. e) Análise espaço-temporal do HI_{tot} para exposição crônica (20 anos) para cada local. f) Risco carcinogênico final (após 20 anos de exposição ao Pb) para diferentes idades iniciais de exposição (IA) e locais. Faixas etárias: 1 (1 a 2 anos), 2 (2 a 3 anos), 3 (3 a 6 anos), 4 (6 a 11 anos), 5 (11 a 16 anos), 6 (16 a 18 anos), 7 (18 a 21 anos), 8 (21 a 65 anos) e 9 (> 65 anos).	48
FIGURA 3.9 – Variação dos valores das incertezas relativas para HI_{tot} e CR_{cum}	53
FIGURA 4.1 – Estrutura química da carbamazepina.	67

FIGURA 4.2 – Representação das morfologias dos materiais mesoporosos da família M41S. Fonte: adaptado de SCHWANKE et al. ²⁴⁵	71
FIGURA 4.3 – Mecanismo de síntese do material MCM-41 pela via de direcionamento por cristal líquido. Fonte: modificado de MARTÍNEZ-EDO et al. ²⁴⁹	72
FIGURA 4.4 – Esquema ilustrando os diferentes tipos de grupos silanóis: (i) livres (ii) vizinhos, (c) etéreos e (iv) geminais.....	73
FIGURA 4.5 – Representação gráfica dos métodos de modificação do MCM-41 (A) via co-condensação e (B) via pós-síntese.....	74
FIGURA 4.6 – Representação esquemática da estrutura do (a) APTES e do (b) MPTM.	75
FIGURA 4.7 – Esquema ilustrando o processo de preparação das MMMs utilizando o método de inversão de fase. Fonte: adaptado de ISMAIL et al. ²⁷⁹	78
FIGURA 4.8 – Tipos de morfologias de membranas poliméricas obtidas pelo método de inversão de fase. Fonte: adaptado de VEDOVELLO et al. ²⁸³	79
FIGURA 4.9 – Representação esquemática da estrutura polimérica do PES.....	80
FIGURA 4.10 – Fluxograma resumindo a metodologia realizada na segunda parte do trabalho.	82
FIGURA 4.11 – Autoclave utilizada para sintetizar o MCM-41. Fonte: extraída de COSTA ⁶⁵	83
FIGURA 4.12 – Curvas de calibração para os íons Cd^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} em sistema aquoso.....	89
FIGURA 4.13 – Curvas de calibração para a CBZ em sistema aquoso.	90
FIGURA 4.14 – Imagens em barra de escala de 100 nm obtidas por TEM dos materiais mesoporosos (A) MCM-41; (B) NH_2 -MCM-41; (C) SH-MCM-41. ..	98
FIGURA 4.15 – Padrões de DRX (wide-angle) dos materiais mesoporosos MCM-41, NH_2 -MCM-41 e SH-MCM-41.....	99
FIGURA 4.16 – Espectros de ATR-FTIR dos mesomateriais MCM-41, NH_2 -MCM-41 e SH-MCM-41.	100

FIGURA 4.17 – Curvas de TGA e DTGA obtidas para o MCM-41, NH ₂ -MCM-41 e SH-MCM-41.....	102
FIGURA 4.18 – Espectro de RMN de ²⁹ Si utilizando rotação de ângulo mágico com polarização cruzada dos mesomateriais sintetizados.	103
FIGURA 4.19 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para o mesomaterial (A) MCM-41, (B) NH ₂ -MCM-41 e (C) SH-MCM-41.	104
FIGURA 4.20 – Espectros de ATR-FTIR das membranas poliméricas sintetizadas.	106
FIGURA 4.21 – Padrões de DRX (wide-angle) das seis membranas poliméricas sintetizadas.	108
FIGURA 4.22 – Curvas de DSC do segundo aquecimento da membrana controle de PES e das MMMs.	109
FIGURA 4.23 – Curvas de (A) TGA e (B) DTGA obtidas para as membranas poliméricas.	111
FIGURA 4.24 – Imagens em barra de escala de 50 μm obtidas por MEV das seções transversais das membranas poliméricas de (A) PES puro; (B) MMM-M7; (C) MMM-N7; (D) MMM-S2; (E) MMM-S7; (F) MMM-S12.....	113
FIGURA 4.25 – Diagrama de Pareto para desejabilidade global do sistema tetraelementar.	119
FIGURA 4.26 – Superfícies de resposta quadráticas para a D _G calculada dos dados experimentais do planejamento de Doehlert para o sistema de adsorção tetraelementar (Cd ²⁺ , Cr ⁶⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺). Os fatores não apresentados nos eixos dos gráficos foram fixados no ponto central.....	120
FIGURA 4.27 – Diagrama de Pareto para capacidade de adsorção da CBZ....	124
FIGURA 4.28 – Superfícies de resposta quadráticas para as Q _{CBZ} das MMM-S obtidas a partir dos dados experimentais do projeto Doehlert. As variáveis independentes não apresentadas nos eixos dos gráficos foram fixadas no ponto central.	125

FIGURA 4.29 – Variação das capacidades de adsorção da (A) membrana PES pura; (B) MMM-M7; (C) MMM-N7; (D) MMM-S2; (E) MMM-S7; e (F) MMM-S12 para íons metálicos após vários ciclos de regeneração.....	127
FIGURA 4.30 – Porcentagem de dessorção da CBZ das superfícies das membranas poliméricas.....	129
FIGURA 4.31 – Evolução temporal da quantidade de água perdida nos sistemas montados para os ensaios de WVT das membranas de PES puro e PES/aditivos.	131
FIGURA 4.32 – Variação da porosidade e da permeabilidade em relação à porcentagem de SH-MCM-41 incorporado nas MMMs.....	133
FIGURA 4.33 – Variação do grau de inchamento das membranas em relação à porcentagem de SH-MCM-41 incorporado nas membranas poliméricas.....	135
FIGURA 5.1 – Fluxograma resumindo a metodologia realizada na terceira parte deste trabalho.....	141
FIGURA 5.2 – Climograma da região de São Carlos contendo as médias climatológicas. Fonte: INMET ³⁶⁶	143
FIGURA 5.3 – Geolocalização dos pontos de coleta na bacia do rio Monjolinho.	144
FIGURA 5.4 – Gráfico dos componentes principais (PC1 x PC2 x PC3) das características físico-químicas das águas superficiais da bacia do rio Monjolinho. → ordenamento das variáveis; ● ordenamento das amostras.....	156
FIGURA 5.5 – Diagrama de caixa dos índices CF e FE calculados para as amostras de água superficial. As caixas representam os percentis 25, 50 (mediana) e 75. Valores mínimos (\perp), máximos (\top) e médios (●).	158
FIGURA 5.6 – Índices ecológicos coletivos calculados para os locais avaliados ao longo da bacia do rio Monjolinho.	160
FIGURA 5.7 – Remoção das EQTs nas amostras de água (A) P4 e (B) P8 utilizando-se a MMM-N7 como material adsorvente.....	163

RESUMO

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DO SOFTWARE HERisk PARA AVALIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DE RISCOS: ESTUDO DE CASO DO RIO MONJOLINHO E SUAS ÁGUAS TRATADAS COM MEMBRANAS DE MATRIZ MISTAS

Este projeto propõe desenvolver um novo *software* para caracterização espaço-temporal de riscos radiológicos, ecológicos e à saúde humana, além de novas membranas de matriz mista (MMMs) baseadas em polietersulfona (PES) e materiais mesoporosos para remoção de íons metálicos (Cd^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} e Pb^{2+}) e carbamazepina (CBZ) de soluções aquosas. O software HERisk (*Human, Ecological and Radiological risk*) desenvolvido muda os valores dos parâmetros fisiológicos e comportamentais dos residentes conforme o passar dos anos, o que permite avaliar os riscos à saúde humana de forma mais realista. Para mostrar sua utilidade na avaliação da poluição ambiental e dos riscos à saúde humana, o software foi aplicado em dados da literatura referentes a uma área de mineração no município de Itagibá (Bahia). Os resultados obtidos revelaram um alto risco para a saúde humana em toda a área ao redor da mina, enquanto os índices ecológicos de poluição confirmaram a contaminação antrópica em torno da área de mineração, especialmente nos locais mais próximos da cava principal e dos rejeitos. As MMMs desenvolvidas neste estudo foram sintetizadas através do método de inversão de fase usando PES e material mesoporoso puro (MCM-41) ou funcionalizado (NH_2 -MCM-41 ou SH-MCM-41). Os mesomateriais e as MMMs foram caracterizadas e a quantificação dos íons metálicos e da CBZ foi realizada por ICP OES e UPLC, respectivamente. O estudo preliminar de adsorção mostrou que as MMMs baseadas em PES/SH-MCM-41 demonstraram o maior potencial para adsorção de CBZ, enquanto nenhuma das MMMs sintetizadas apresentou diferenças significativas para adsorção dos íons metálicos. Os resultados do *design* multivariado (matriz de Doehlert) indicaram que três variáveis independentes (tempo de contato, concentração inicial e a quantidade de

SH-MCM-41 incorporada na matriz polimérica) influenciam significativamente na capacidade de adsorção da MMMs para CBZ, enquanto apenas um fator (concentração inicial) afetou a remoção dos íons pelas MMMs. A aplicação do software HERisk e da MMM mais adequada para remoção de espécies químicas tóxicas (EQTs) foi realizada em amostras de água superficial coletadas na bacia do rio Monjolinho (São Carlos, SP). Os resultados indicaram a presença de fontes de enriquecimento naturais e antropogênicas ao longo da bacia. Os índices de poluição calculados antes dos testes de mitigação mostraram um elevado grau de contaminação das águas superficiais da bacia, principalmente nos pontos de amostragens localizados após a estação de tratamento de esgoto (ETE) de São Carlos. Apesar disso, não foram constatados riscos à fauna e flora deste ambiente aquático. Após o processo de mitigação utilizando-se a MMM contendo 7% de NH₂-MCM-41 (MMM-N7), a avaliação de riscos ecológicos apontou que os níveis de poluição das amostras de água decaíram. Por esses motivos, o *software* HERisk e a MMM-N7 apresentam um elevado potencial para a caracterização mais realística e rápida de riscos e a mitigação de sistemas hídricos contaminados por EQTs.

Palavras-chave: avaliação de riscos, tratamento de água, adsorção, contaminantes emergentes, substância recalcitrante.

ABSTRACT

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF THE HERisk SOFTWARE FOR SPATIO-TEMPORAL RISK ASSESSMENT: A CASE STUDY OF MONJOLINHO RIVER AND ITS WATER TREATED WITH MIXED MATRIX MEMBRANES

This project proposes to develop new software for the spatio-temporal assessment of radiological, ecological, and human health risks, in addition to new mixed matrix membranes (MMMs) based on polyethersulfone (PES) and mesoporous materials for the removal of metallic ions (Cd^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} , and Pb^{2+}) and carbamazepine (CBZ) from aqueous solutions. The new HERisk (*Human, Ecological and Radiological risk*) software changes the values of the residents physiological and behavioral parameters over the years, which makes it possible to assess risks to human health in a more realistic way. The software was applied utilizing data from the literature referring to a mining area in the municipality of Itagibá (Bahia, Brazil) to show its usefulness in assessing environmental and human health risks. The results indicate a high human health risk in the entire area around the mine, while the pollution indices confirmed anthropic contamination around the mining area, especially in the locations closest to waste dumps. The MMMs developed in this study were synthesized via the phase inversion method using PES and pure (MCM-41) or functionalized (NH_2 -MCM-41 or SH-MCM-41) mesoporous materials. The mesomaterials and MMMs were characterized and the metal ions and CBZ quantification was performed by ICP OES and UPLC, respectively. The preliminary adsorption study showed that PES/SH-MCM-41-based MMMs present the highest potential for CBZ adsorption, while MMMs did not show significant differences for metal ions adsorption. The multivariate design (Doehlert matrix) results indicated that three independent variables (contact time, initial concentration, and the amount of SH-MCM-41 incorporated in the polymer matrix) significantly influence the MMMs adsorption capacity for CBZ, while only one factor (initial concentration) affected the removal of ions by

MMMs. The application of the HERisk software and the most suitable MMM for removing toxic chemical species (TCS) was carried out in surface water samples collected in the Monjolinho river basin (São Carlos, SP). The results indicated the presence of natural and anthropogenic enrichment sources along the basin. The pollution indices calculated before the mitigation tests show a high contamination degree of the Monjolinho river basin, mainly at the sampling points located after the wastewater treatment plant (WWTP) of São Carlos. Despite this, there are no risks to the fauna and flora of the area. After the mitigation process using the MMM synthesized with 7% of NH₂-MCM-41 (MMM-N7), the ecological risk assessment indicated no pollution of the water samples. For these reasons, the HERisk software and the MMM-N7 show a high potential for a more realistic and faster characterization of risks and water systems mitigation contaminated by TCS.

Keywords: Risk assessment, water treatment, adsorption, emerging pollutants, recalcitrant substance.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO GERAL E JUSTIFICATIVA	1
2 - OBJETIVOS.....	8
2.1 - Objetivos gerais	9
2.2 - Objetivos específicos.....	9
3 - CAPÍTULO 1.....	10
3.1 - Revisão bibliográfica	11
3.2 - Estratégia metodológica 1	12
3.3 - Software HERisk (<i>Human, Ecological and Radiological risk</i>).....	13
3.3.1 Aspectos gerais.....	13
3.3.2 Avaliação de riscos à saúde humana.....	18
3.3.3 Avaliação de riscos ecológicos	23
3.3.4 Avaliação de riscos radiológicos.....	27
3.4 - Materiais e métodos.....	28
3.4.1 - Descrição da área de estudo.....	28
3.4.2 - Coleta e análise das amostras	30
3.4.3 - Análises estatísticas.....	31
3.4.4 - Metodologia para avaliação de riscos	32
3.5 - Resultados e discussão.....	34
3.5.1 - Concentração das EQTs nas amostras de solo e água superficial.....	34
3.5.2 - Identificação das fontes de poluição.....	38
3.5.3 - Níveis de poluição e avaliação de riscos ecológicos.....	42
3.5.4 - Avaliação de riscos à saúde humana.....	46
3.6 - Conclusões parciais	53
4 - CAPÍTULO 2.....	56
4.1 - Revisão bibliográfica	57
4.1.1 - Espécies químicas tóxicas (EQTs).....	57

4.1.1.1 - Chumbo	57
4.1.1.2 - Níquel	59
4.1.1.3 - Cádmio	61
4.1.1.4 - Cromo	63
4.1.1.5 - Carbamazepina (CBZ)	65
4.1.2 - Adsorção	68
4.1.3 - Materiais mesoporosos à base de sílica	70
4.1.4 - Membranas de matriz mista	76
4.2 - Materiais e métodos	81
4.2.1 - Estratégia metodológica 2	81
4.2.2 - Obtenção da sílica amorfa	83
4.2.3 - Síntese do MCM-41	83
4.2.4 - Funcionalização do MCM-41	84
4.2.5 - Síntese das membranas de matriz mista	85
4.2.6 - Caracterização dos materiais sintetizados	85
4.2.7 - Processos de adsorção em batelada	87
4.2.7.1 - Preparação das soluções estoque dos analitos	88
4.2.7.2 - Quantificação das EQTs	88
4.2.7.3 - Comparação preliminar da adsorção das MMMs	91
4.2.7.4 - Planejamento Doehlert	91
4.2.7.5 - Regeneração das membranas poliméricas	93
4.2.8 - Ensaio de transporte das membranas poliméricas	94
4.2.8.1 - Transporte de vapor de água (WVT)	94
4.2.8.2 - Sorção estática de água	95
4.2.9 - Tratamento estatístico	96
4.3 - Resultados e discussão	97
4.3.1 - Caracterização dos mesomateriais	97
4.3.2 - Caracterização das membranas poliméricas	105

4.3.3 - Ensaio de adsorção.....	114
4.3.3.1 - Resultados dos testes de adsorção preliminares.....	114
4.3.3.2 - Resultados matriz de Doehlert.....	117
4.3.3.3 - Recuperação e reutilização das membranas poliméricas.....	126
4.3.4 - Ensaio de transporte das membranas poliméricas.....	130
4.3.4.1 - WVT e permeabilidade das MMMs.....	130
4.3.4.2 - Grau de inchamento das membranas.....	133
4.4 - Conclusões parciais.....	135
5 - CAPÍTULO 3.....	137
5.1 - Revisão bibliográfica.....	138
5.2 - Materiais e métodos.....	140
5.2.1 - Estratégia metodológica 3.....	140
5.2.2 - Descrição da área de estudo.....	142
5.2.3 - Coleta e análises das amostras.....	143
5.2.4 - Análises estatísticas.....	146
5.2.5 - Metodologia da avaliação de riscos ecológicos.....	147
5.2.6 - Remoção das EQTs nas amostras de água superficial.....	147
5.3 - Resultados e discussão.....	148
5.3.1 - Características físico-químicas das amostras de água.....	148
5.3.2 - Identificação das fontes de contaminação.....	152
5.3.3 - Avaliação dos riscos ecológicos.....	157
5.3.4 - Remoção das EQTs utilizando-se a MMM-N7.....	163
5.4 - Conclusões parciais.....	165
6 - CONCLUSÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES.....	167
6.1 - Conclusões finais.....	168
6.2 - Recomendações para trabalhos futuros.....	170
7 - REFERÊNCIA.....	171
APÊNDICES.....	209

ANEXOS 243

1 - INTRODUÇÃO GERAL E JUSTIFICATIVA

A modernização da sociedade humana decorrente da revolução industrial, começada no século XVIII, incrementou drasticamente a produção de resíduos, cujos descartes inadequados podem desencadear uma vasta gama de problemas ambientais como a acidificação de solos e águas superficiais, a dispersão de espécies químicas tóxicas (EQTs) e o acúmulo de espécies químicas não-biodegradáveis no ambiente.^{1,2} Apesar disso, a modernização e o aumento das atividades antropogênicas são essenciais para a modernização e o crescimento de um país, gerando empregos e desenvolvimento econômico. A extração de recursos minerais e as atividades industriais, hospitalares, e agropecuárias encaixam-se nesse perfil, sendo de fundamental importância para obtenção de matérias-primas e produtos. No entanto, a poeira, as águas residuais e os rejeitos sólidos gerados por essas atividades são responsáveis pelo aumento das concentrações de poluentes nos recursos ambientais (água, solo e ar) e da degradação dos ecossistemas, gerando preocupações globais.³⁻¹¹

Os efeitos das atividades de mineração sobre a saúde e o ambiente dependem do tamanho da operação de mineração, da tecnologia adotada no local e do tipo de minérios extraídos da mina.¹² Vários estudos apontaram que a saúde de residentes que vivem em regiões de mineração correm maiores riscos de desenvolverem doenças renais, pulmonares e cardíacas, hipertensão, câncer e maiores taxas de mortalidade.¹³⁻¹⁷

De forma geral, concentrações significativas de elementos tóxicos normalmente encontradas em áreas afetadas por atividades antropogênicas (As, Cr, Cd, Cu, Hg, Fe, Ni, Pb, Zn) afetam, em diferentes proporções, os sistemas mais importantes do corpo humano, além de serem frequentemente contaminantes não-biodegradáveis, podendo resultar na destruição de um ecossistema inteiro através da elevada persistência dos mesmos na cadeia alimentar.^{18,19} Dentre os elementos mencionados anteriormente, os íons metálicos Cr^{6+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} destacam-se por serem altamente nocivos para maioria dos organismos, mesmo em concentrações muito baixas.²⁰⁻²² Além disso, essas espécies químicas também

costumam ser encontradas em concentrações significativas em reservatórios de água potável e aquíferos subterrâneos ao redor do mundo.²³ A absorção crônica por contato dérmico, ingestão ou inalação dessas substâncias pode resultar no desenvolvimento de vários tipos de câncer e prejudicar o sistema nervoso, urinário, esquelético, gastrointestinal, hemático e linfático, resultando em efeitos adversos como osteoporose, alergias dérmicas, náusea, vômito, diarreia, insuficiência renal, distúrbios sensoriais, lesões hepáticas, entre outros.^{20,24-27}

Um estudo realizado por HU et al.²⁸ apontou os efeitos epigenéticos de sistemas hídricos contaminados com metais traço por atividades de mineração. Os peixe-zebra, usado como um modelo biológico, sofreram efeitos epigenéticos significativos, dentre os quais destaca-se o estresse oxidativo nas células, o aumento significativo da metilação global do DNA no fígado e as alterações na metilação do DNA na região promotora. Em seres humanos, os contaminantes epigenéticos também desempenham um papel importante no desenvolvimento de enfermidades complexas, como síndrome metabólica, doenças cardiovasculares, deficiências neurológicas, doenças respiratórias e efeitos no desenvolvimento.^{29,30} Tais modificações epigenéticas ocorrem com diferentes intensidades dependendo da idade dos indivíduos, causando efeitos multigeracionais ligados a doenças neurodegenerativas, sobretudo na primeira e na terceira idade.³¹⁻³⁴

Além dos íons metálicos, uma vasta gama de contaminantes orgânicos como hormônios, fármacos, corantes, pesticidas entre outros estão também presentes nos efluentes provenientes de atividades industriais, agropecuárias, domiciliares e hospitalares.^{7,35} Uma classe de compostos orgânicos intensamente estudada nos últimos anos é a dos fármacos, os quais foram classificados como poluentes ambientais relevantes nas últimas décadas.³⁶ Dentre todos os medicamentos existentes, a carbamazepina (CBZ) é comumente encontrada em maiores concentrações nos corpos d'água em comparação aos demais fármacos devido ao seu caráter recalcitrante e ao seu consumo generalizado associado aos efeitos anticonvulsivantes, analgésicos e

antimaníacos.³⁷⁻³⁹ A CBZ é um antiepiléptico classificado como estabilizador do humor e muito utilizado no tratamento de esquizofrenia, convulsões parciais, transtorno bipolar, epilepsia, hiperatividade e outros tipos de neuropatias.^{40,41} Assim como outros contaminantes emergentes, a falta de conhecimento sobre os impactos no meio ambiente e na saúde humana é o grande problema relacionado a esse poluente.⁴² No entanto, estudos preliminares indicam que a CBZ afeta negativamente os organismos aquáticos e os humanos. O trabalho de BAALI e COSIO⁴³ apontou que, apesar de o modo de ação ainda não ser totalmente compreendido, a CBZ afeta o sistema neuroendócrino, a viabilidade celular, a reprodução, o crescimento, o comportamento celular e a homeostase de espécies reativas de oxigênio (ROS) de diferentes organismos aquáticos (peixes, bivalves e crustáceos). Por outro lado, a ingestão leve desse fármaco por humanos pode resultar em diversos efeitos adversos como reações distônicas, sonolência, nistagmo, vômitos, alucinações, entre outros.⁴⁴ Por esses motivos, é crucial caracterizar a probabilidade e magnitude da deterioração ambiental e dos efeitos na saúde decorrentes das EQTs e realizar a posterior remoção dos mesmos dos recursos hídricos contaminados.

Vários métodos químicos ou físicos podem ser utilizados para mitigação das regiões afetadas. A remoção de EQTs de águas contaminadas é um tópico amplamente pesquisado e muitas técnicas já foram desenvolvidas e estudadas para esse fim, sendo as mais comuns: coagulação, osmose reversa, sonicação, eletrólise, extração com solvente, degradação por microrganismos e adsorção.⁴⁵⁻⁴⁷ Entretanto, métodos que utilizam solventes ou eletricidade apresentam as desvantagens do alto custo agregado dos reagentes, energia elétrica e a formação de lamas residuais, enquanto tratamentos como a sonicação e a degradação por microrganismos costumam remover apenas as espécies químicas orgânicas da água.^{46,48}

Dentre os métodos apresentados anteriormente, a adsorção é um método preferível para a remoção de EQTs, sendo uma técnica de fácil

operabilidade e baixo custo agregado, além de evitar a formação de subprodutos indesejáveis e permitir a remoção das espécies químicas mesmo em concentrações traço.^{46,49}

Como alternativa de alta eficiência, vários trabalhos apontaram o potencial de estruturas mesoporosas à base de sílica para retirada de EQTs da água.^{50,51} Esses materiais são constituídos predominantemente de óxido de silício e costumam apresentar elevadas áreas superficiais e grupos funcionais reativos (silanol), os quais podem reagir com agentes funcionalizantes de modo a aumentar a capacidades de adsorção do mesomaterial.⁵² Além disso, a matéria-prima (sílica amorfa) para obtenção desses materiais mesoporosos funcionalizados (MMFs) pode ser extraída de resíduos agroindustriais, assim resultando em adsorventes de baixo custo de produção e elevada capacidade de remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos.^{50,53,54}

Uma possível fonte de sílica são as cinzas das cascas de arroz (CCA), as quais apresentam uma composição de 96% de sílica, podendo ser usadas como uma alternativa barata de sílica amorfa para produção dos materiais mesoporosos.^{55,56} Segundo a Organização de Agricultura e Alimentação das Nações Unidas (FAO)⁵⁷, a produção mundial de arroz foi superior a 769,9 milhões de toneladas em 2018. Considerando-se que cerca de 20% da massa de arroz produzida é da casca do arroz (CA), a obtenção de elevadas quantidade de matéria-prima para criação da MMFs seria simples e de baixo custo.

O trabalho desenvolvido por HEIDARI et al.⁵⁸ mostrou a melhora expressiva na capacidade de adsorção dos íons metálicos Ni²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ pelo material MCM-41 após o processo de modificação (NH₂-MCM-41) com o agente funcionalizante 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES). As capacidades de remoção para os íons Ni²⁺ (8,2%), Cd²⁺ (2,8%) e Pb²⁺ (29%) do mesomaterial puro em um sistema trielementar (C₀ = 50 mg L⁻¹; pH = 5; D_{ads} = 5 g L⁻¹) aumentaram consideravelmente após o enxerto dos grupos funcionais 3-aminopropil em sua superfície, resultando em capacidades de remoção de 92%,

93% e 95%, respectivamente. O $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ sintetizado por CAO et al.⁵⁹ também apresentou uma ótima capacidade de remoção para os íons tóxicos Cr^{6+} (98,7%) em um sistema monoelementar a 40 °C com concentração inicial do íon de 10 mg L⁻¹ em pH 3,5 e utilizando uma dose de adsorvente de 5 g L⁻¹.

De forma parecida, o estudo realizado por WU et al.⁶⁰ demonstrou a boa capacidade de remoção de várias espécies químicas pelo mesomaterial MCM-41 funcionalizado com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTM). Em condições de pH 5 e 30 °C as capacidades de adsorção do material modificado (SH-MCM-41) para os íons Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ e Cr^{3+} foram de 38,12; 66,04; 92,08 e 13,98 mg g⁻¹, respectivamente.

Os MMFs ainda podem ser usados como materiais de enchimento em membranas poliméricas com base em polietersulfona (PES), resultando na formação de membranas de matriz mista (MMMs), as quais combinam as propriedades dos materiais de preenchimento com as propriedades mecânicas, de transporte e de processamento dos polímeros.⁶¹⁻⁶³ Dentre as características mais notáveis das MMMs estão a fácil preparação, baixos custos, alta resistência mecânica, seletividade e boa eficiência energética, além de serem *eco-friendly* e recicláveis.⁶⁴ Nosso grupo de pesquisa investigou a utilização dos materiais mesoporosos da família *M41S* como materiais adsorventes para diferentes tipos de substâncias e como materiais de preenchimento em MMMs para fins de remediação ambiental e separação.^{53,54,63-68} Entretanto, os estudos sobre a aplicação de MMMs utilizando o material MCM-41 funcionalizado como aditivo para remoção de íons metálicos ou fármacos ainda são muito escassos, uma vez que a maioria dos estudos realizados com essas membranas são voltados para aplicações em separação de gases (CO_2 , CH_4 , N_2 e O_2) ou adsorção de outras espécies químicas orgânicas (HPAs).^{63,64,69-72}

Conforme o apresentado acima, surge a necessidade de desenvolver novos materiais que possibilitem a retirada de íons metálicos e fármacos de meios aquosos e viabilizem de forma eficiente e acessível à mitigação de corpos d'água

contaminados. O desenvolvimento de novas MMMs baseadas em PES e MMFs, sintetizados a partir de resíduos agroindustriais, resultaria na obtenção de materiais adsorventes sustentáveis com elevadas capacidades de remoção de EQTs, baixos custos de produção, fácil maneabilidade e mecanicamente resistentes. Os resultados dos estudos de adsorção em sistemas aquosos multielementares com diferentes características físico-químicas proveriam informações essenciais sobre a possível aplicabilidade e eficiência das MMMs em diferentes tipos de águas contaminadas (efluentes industriais, águas residuais domésticas, etc.). A utilização dessas MMMs para tratamento de recursos hídricos contaminados possibilitaria a mitigação de áreas poluídas, promovendo a diminuição de possíveis riscos ambientais e à saúde humana associados a concentrações elevadas de EQTs.

Para o cumprimento de todos os objetivos, o presente trabalho foi dividido em três partes (capítulos): 1) Desenvolvimento, verificação e aplicação do novo software HERisk, o qual permite realizar avaliações espaço-temporais de riscos radiológicos, ecológicos e à saúde humana; 2) Síntese das MMMs com base em PES e MMFs para remoção de EQTs de soluções aquosas com diferentes características físico-químicas; 3) Aplicação do HERisk e das MMMs para avaliação e mitigação dos riscos ecológicos de um sistema hídrico localizado em uma região urbana. Na seção “anexos” são apresentadas as primeiras páginas dos trabalhos já publicados em revistas científicas utilizando-se os dados obtidos neste estudo.

2 - OBJETIVOS

2.1 - Objetivos gerais

- Desenvolver um *software* para avaliação espaço-temporal de riscos e MMMs a base de PES e materiais mesoporosos, visando suas aplicações na mitigação da contaminação por EQTs em ecossistemas aquáticos.

2.2 - Objetivos específicos

- Desenvolver um *software* (HERisk) que permita a realização de avaliações espaço-temporais de riscos radiológicos, ecológicos e à saúde humana.
- Sintetizar e caracterizar as MMMs obtidas a partir da polietersulfona e dos materiais mesoporosos sintetizados utilizando-se casca de arroz.
- Analisar sob diferentes condições experimentais a capacidade de adsorção das MMMs para íons metálicos (Cd^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} e Pb^{2+}) e para o fármaco CBZ em sistemas multi e monoelementares, respectivamente.
- Avaliar a aplicabilidade do HERisk e das MMMs em amostras de água coletadas na bacia do rio Monjolinho.

3 - CAPÍTULO 1

HERisk: um software melhorado para avaliação espaço-temporal de riscos à saúde humana

3.1 - Revisão bibliográfica

Para realizar a caracterização dos riscos ambientais e à saúde humana, costuma ser necessário a utilização de procedimentos de várias etapas denominados Avaliação de Risco à Saúde Humana (HHRE) e Avaliação de Risco Ambiental (ERA), os quais incorporam dados científicos para estimar os riscos para o meio ambiente e os residentes de uma área de estudo. Ao longo dos anos, os pesquisadores adotaram esses métodos como uma ferramenta validada e confiável para determinar os perigos associados à poluentes em diferentes áreas afetadas por agentes antropogênicos.⁷³⁻⁷⁸ A utilização das HHRE e ERA resultam em um elevado impacto na saúde pública e níveis de poluição da região afetada, ajudando na tomada de decisões para o processo de mitigação das áreas contaminadas.

Com o rápido desenvolvimento da tecnologia, recursos de informática e soluções inteligentes foram criados para detectar zonas propensas à poluição e delinear regiões estáveis. A justificativa para a adoção de *softwares* para avaliação de risco envolve sobretudo a ocorrência de erros operacionais, considerando que diversas variáveis estão envolvidas.⁷⁹ Ao longo dos anos, os pesquisadores têm desenvolvido vários programas como o RIS, RBCA, RISC, BIOPLUME III, SADA, MT3D e BIOSCREEN com a finalidade de aprimorar as avaliações dos riscos, evitar erros operacionais e tornar os resultados mais precisos e confiáveis.⁸⁰⁻⁸⁵

Esses softwares podem simular rotas de exposição fundamentais através das quais as substâncias tóxicas podem chegar até o organismo humano.⁸⁴ O pacote BIOPLUME III considera em seus cálculos de riscos o processo de biodegradação e transporte de poluentes no meio ambiente, entretanto, requer uma quantidade enorme de dados para simular os padrões de fluxo da poluição em sistemas de água subterrânea.⁸⁵ Enquanto isso, o SADA incorpora recursos GIS (estatísticos e geoespaciais) para a avaliação de riscos ecológicos e à saúde humana.⁸³ Em geral, esses *softwares* produziram resultados notavelmente

benéficos para as HHRE e ERA, contudo, suas desvantagens e limitações residem na incapacidade de realizar avaliações de riscos à saúde dos residentes com diferentes fases etárias e concentrações variáveis dos contaminantes ao longo do tempo de exposição.

Com base nas informações acima, desenvolveu-se um novo *software* denominado HERisk (*Human, Ecological and Radiological risk*) o qual possibilita realizar avaliações espaço-temporais de riscos radiológicos, ecológicos e à saúde humana de forma padronizada. Esse tipo de avaliação permite que os cálculos dos riscos sejam ajustados ao regime de exposição variável de uma área de estudo, considerando a variação das concentrações das EQTs ao longo dos anos e as mudanças fisiológicas e comportamentais atreladas ao envelhecimento da população exposta, resultando em avaliações de riscos mais flexíveis e realísticas comparadas às de outros *softwares*. Os resultados dessas avaliações espaço-temporais proveem informações úteis sobre o período no qual a exposição passa a ser crítica para os residentes. Tais informações são essenciais para o monitoramento ambiental e à saúde, fornecendo a oportunidade de mitigar rapidamente os desafios da poluição em áreas e períodos onde os níveis de exposição ainda não são críticos. Avaliações de riscos ecológicos e à saúde humana realizadas próximas de áreas de mineração ou parques industriais nos últimos anos apontaram concentrações de EQTs preocupantes nos recursos hídricos dessas regiões, resultando em elevados riscos para o meio ambiente e os residentes.^{75,86-90}

3.2 - Estratégia metodológica 1

Para cumprir os objetivos estimados para a primeira parte deste trabalho, a seguinte lógica de intervenção foi aplicada:

- Desenvolvimento de um novo *software* (HERisk) capaz de realizar avaliações espaço-temporais de riscos radiológicos, ecológicos e a saúde humana;

- Verificação dos cálculos realizados pelo HERisk utilizando-se dados encontrados na literatura;
- Aplicação do novo programa computacional para avaliação dos impactos ambientais e riscos à saúde humana associados à exposição a EQTs em uma região de mineração.

3.3 - Software HERisk (*Human, Ecological and Radiological risk*)

3.3.1 Aspectos gerais

O *software* HERisk (FIGURA 3.1) foi desenvolvido para agilizar e facilitar o desempenho de cálculos de riscos derivados de uma ampla gama de espécies químicas (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - HPAs, hidrocarbonetos totais de petróleo - HTPs, poluentes orgânicos persistentes - POPs, espécies metálicas, etc.). Este novo *software* é uma versão aprimorada do código HHRISK ⁷⁹ e, diferentemente de outros programas, possibilita realizar avaliações espaço-temporais de riscos ecológicos, radiológicos e à saúde humana simultaneamente. Esta configuração permite ao usuário identificar e avaliar possíveis ameaças ao meio ambiente e à saúde pública ao longo do tempo, bem como auxiliar no gerenciamento dos riscos e remediação de áreas afetadas.

O fluxograma da estrutura do novo código HERisk é ilustrado na FIGURA 3.2. O programa usa um único arquivo de entrada Excel[®] (Input.xlsm), projetado para adaptar as ferramentas de código aos interesses do usuário. Este formato de arquivo é considerado mais interativo, facilita a manipulação dos dados de entrada e, simultaneamente, cria uma interface amigável para o *software*.

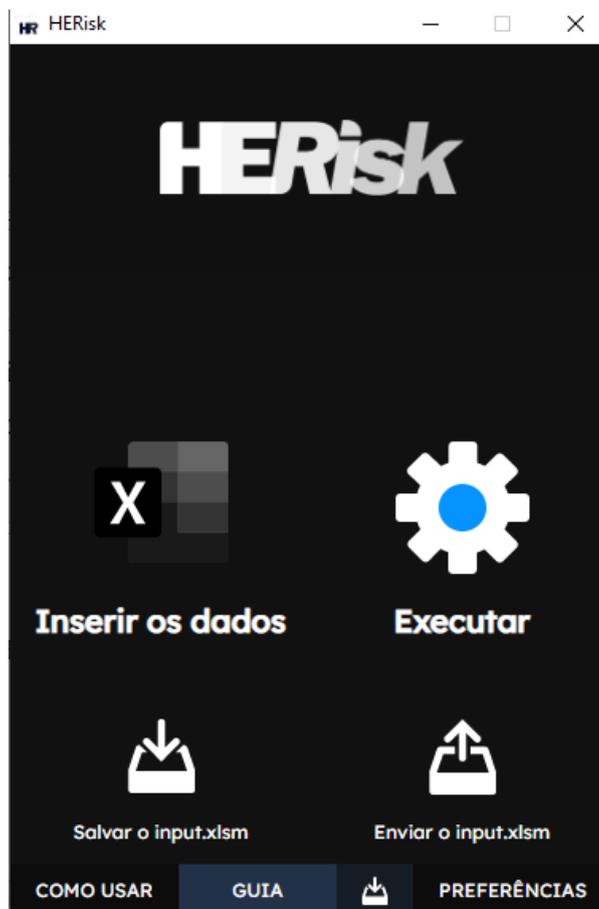


FIGURA 3.1 – Interface gráfica do *software* HERisk.

Este arquivo está dividido em várias planilhas, que incluem (i) o número de espécies químicas e suas concentrações em cada matriz estudada (ii) o número de locais e tempos considerados na análise, bem como os valores dos parâmetros de tempo de exposição. Neste arquivo, diferentes botões (chaves lógicas) foram criados para escolher as vias de exposição (KW: chave *Way*), o cenário (KS: chave *Scenary*), o tipo de exposição (KET: Chave *Exposure*) e as avaliações de risco (KHR: Chave de Risco à Saúde, KRR: Chave Risco Radiológico e KER: Chave Risco Ecológico) que o usuário deseja considerar em seus cálculos, como pode ser observado no Apêndice 1 desta Tese.

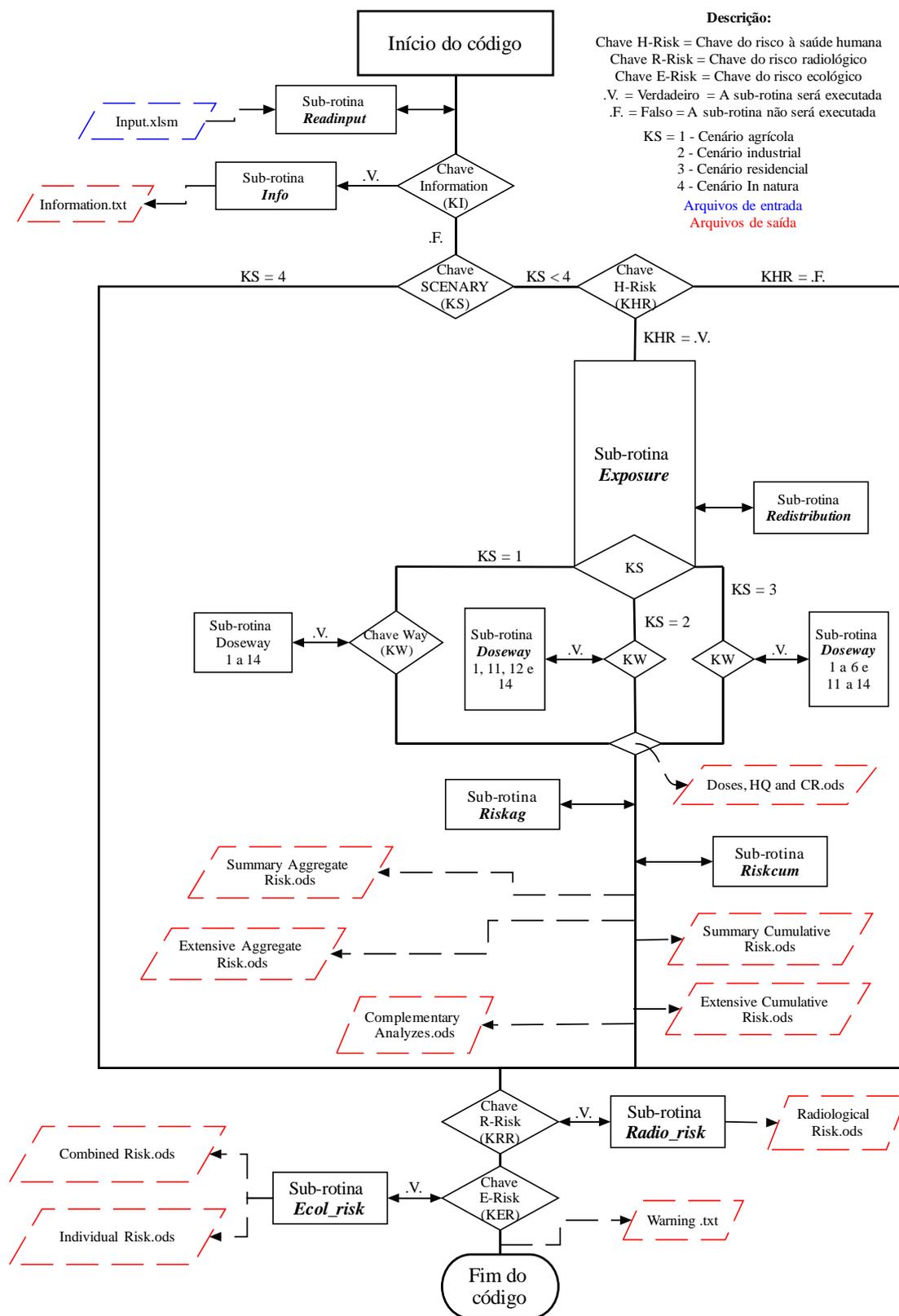


FIGURA 3.2 – Fluxograma do código HERisk.

Da mesma forma, usando a chave *Uncertainties* (KU), é possível calcular as incertezas para todos os parâmetros de saída, assim fornecendo

detalhes essenciais sobre a variabilidade e a sensibilidade dos resultados gerados. Além disso, a ativação da KI (chave *Information*) permite solicitar um arquivo de saída adicional (*information.txt*) com informações mais detalhadas sobre a estrutura e todos os parâmetros contidos no arquivo *Input.xlsm*.

Este arquivo de entrada também contém as planilhas *Dataecological* e *Datachemical*, as quais são bancos de dados que armazenam os valores de referência fornecidos por agências de proteção à saúde humana e de proteção ambiental, sendo usadas para realizar os cálculos dos riscos ecológicos e à saúde humana, respectivamente. Além disso, podem ser adicionadas a estas bases de dados quaisquer espécies químicas cujos parâmetros e valores de referência foram previamente definidos pelas instituições responsáveis, como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA), Agência para o Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças (ATSDR), Health Canada, entre outras.

Conforme mostrado na FIGURA 3.2, todos os valores contidos no arquivo de entrada são lidos e armazenados pelo programa por meio da sub-rotina *Readinput* e, com base nessas informações, o código realiza cálculos correspondentes ao tipo de avaliação de risco solicitada pelo usuário.

Para a avaliação de riscos à saúde humana, três sub-rotinas principais são usadas: *Exposure*, *Riskag* e *Riskcum*. A sub-rotina *Exposure* coordena a primeira parte do processo, selecionando as vias de exposição ativadas, os valores dos parâmetros relacionados ao cenário escolhido e, através das sub-rotinas *Doseways* (1 a 14), realiza os cálculos das doses individuais das espécies químicas absorvidas pelos residentes expostos. Em seguida, as outras duas sub-rotinas calculam os principais índices usados na avaliação de risco à saúde, o índice de perigo não-carcinogênico agregado (HI_{agg}), o índice de perigo não-carcinogênico total (HI_{tot}), o risco carcinogênico potencial agregado (CR_{agg}) e risco carcinogênico potencial cumulativo (CR_{cum}).

Os parâmetros calculados nessas rotinas são exibidos para o usuário em 5 arquivos de saída (ver FIGURA 3.2). Dois deles apresentam os resultados

de forma detalhada (*Extensive Aggregate Risk.ods* e *Extensive Cumulative Risk.ods*), enquanto os outros três exibem um formulário resumido que fornece apenas as principais informações (*Summary Aggregate Risk.ods*, *Summary Cumulative Risk.ods* e *Complementary analisys.ods*).

Este novo código também inclui duas novas rotinas: *Radio_risk* e *Ecol_risk*, as quais foram criadas para avaliar os riscos radiológicos e ecológicos. Essas funções podem ser ativadas no arquivo de entrada usando os botões KRR e KER, respectivamente. Conforme mostrado no fluxograma (FIGURA 3.2), *Radiological Risk.ods* é o único arquivo de saída associado à rotina de risco radiológico, enquanto os cálculos realizados pela rotina *Ecol_risk* são mostrados em dois arquivos separados: *Individual risk.ods* e *Combined risk.ods*. Os índices calculados em cada rotina serão descritos nas próximas seções. Antes de finalizar os cálculos, o *software* gera o arquivo *Warning.txt*, o qual fornece ao usuário um relatório de avisos essenciais informando sobre parâmetros com valores nulos (zero) e, conseqüentemente, possíveis cálculos não realizados pelo *software*.

Em geral, o cálculo do programa não excede 10 segundos, tornando o HERisk uma ferramenta muito útil para realizar avaliações radiológicas, ecológicas e de risco à saúde humana com extrema rapidez e exatidão. Especificamente, a precisão dos cálculos dos riscos foi verificada aplicando-se o código em estudos previamente publicados e comparando-se os resultados obtidos (TABELA 3.1). Vale ressaltar que em todos os casos, os valores dos desvios percentuais não ultrapassaram 0,7%, implicando em uma grande concordância entre os resultados obtidos pelos métodos convencionais e o programa HERisk.

Informações mais detalhadas sobre a validação e outras características do código, bem como a metodologia utilizada para calcular as incertezas, podem ser encontradas em NERIS et al.⁷⁹. Antes de prosseguir com a descrição das principais partes do código, vale ressaltar que todas as equações implementadas no HERisk estão listadas no Apêndice 2 desta Tese.

TABELA 3.1 – Aplicação do software HERisk em dados da literatura para validação dos cálculos realizados pelo programa computacional.

EQTs	Rotas de exposição	HI		CR		Referências
		Reportado	HERisk	Reportado	HERisk	
Cd, Cu, Pb	Ingestão de peixes	8,50E-3	8,50E-3	–	–	AMIRAH et al. ⁹¹
Cd, Cr, Hg, Pb	Contato dérmico com amostras de cosméticos *	4,49E-4	4,46E-4	1,32E-7	1,33E-7	ALAM et al. ⁹²
As	Ingestão de água **	1,53E+1	1,53E+1	6,90E-3	6,91E-3	RASOOL et al. ⁹³

* Resultados da amostra cosmética D; ** Resultados das amostras de água potável de Sargana.

3.3.2 Avaliação de riscos à saúde humana

A avaliação dos riscos à saúde humana pode ser realizada em três cenários possíveis: agrícola, industrial e residencial, os quais consideram rotas e parâmetros de exposição específicos para cada um deles.⁷⁹ Dependendo do cenário selecionado, o código calcula os riscos à saúde através de até 14 diferentes vias de exposição (FIGURA 3.3): 10 associadas à ingestão de solo, água ou alimentos (carne, leite, ovos, vegetais, frutas e grãos), 2 associadas à inalação (partículas ou gases), e 2 para contato dérmico (solo ou água).

O HERisk diferencia o resultado da avaliação de riscos em duas categorias, conforme definido pela U.S. EPA ⁹⁴; os riscos não-cancerígenos com efeitos não cumulativos e os riscos cancerígenos com efeitos cumulativos. Além disso, o código utiliza as fórmulas fornecidas pela U.S. EPA ⁹⁴⁻⁹⁶ com alguns ajustes para realizar a avaliação espaço-temporal dos riscos. Isto implica que as limitações da nova abordagem empregada pelo software sejam as mesmas dos métodos convencionais de avaliação de riscos. Dentre elas, destaca-se a necessidade e disponibilidade de um grande conjunto de parâmetros essenciais para os cálculos dos riscos. Apesar disso, o software não apresenta restrições quanto ao número de espécies químicas, locais ou tempos para os quais os cálculos dos riscos simultâneos podem ser realizados.

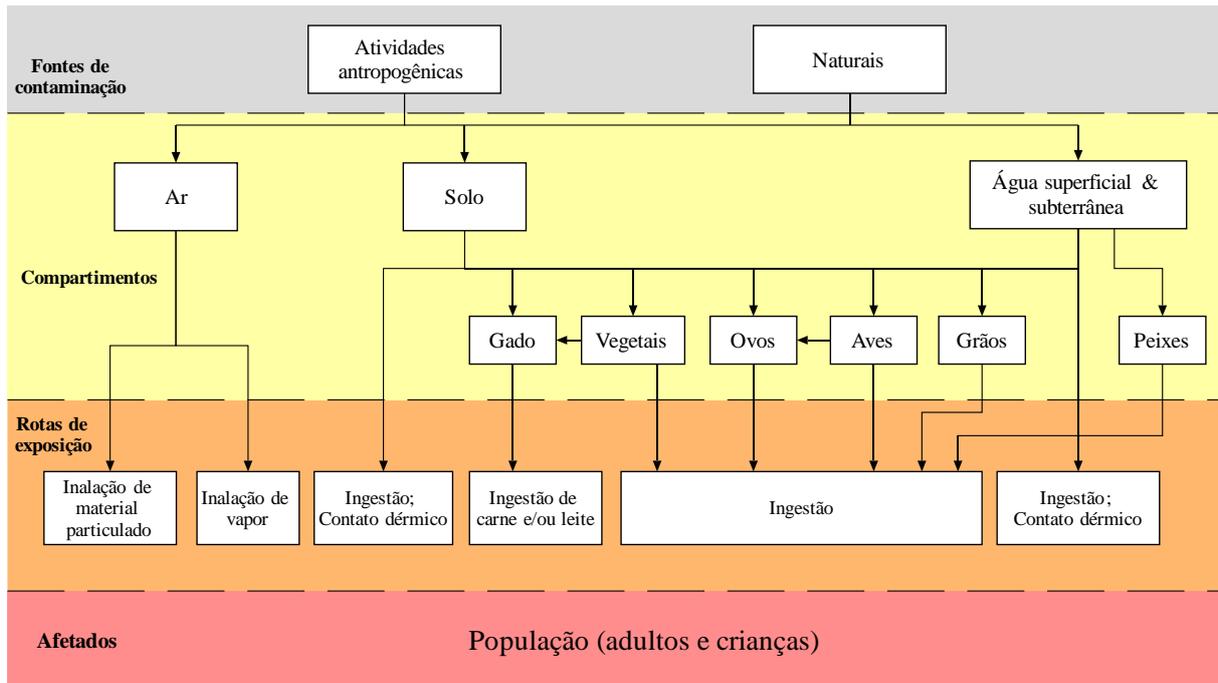


FIGURA 3.3 – Fluxograma mostrando as principais vias de exposição incorporadas no HERisk. Fonte: adaptado de NERIS et al. ⁷⁹.

A metodologia sugerida pela U.S. EPA começa com o cálculo da dose diária de ingestão e da dose diária absorvida, as quais representam a quantidade dos contaminantes que entra no organismo pelas vias de ingestão e contato dérmico, respectivamente. Para as contaminações por inalação, o código calcula a concentração de exposição, a qual exprime a média ponderada das concentrações das EQTs presentes no ar.

Essas quantidades dependem de parâmetros químicos intrínsecos das espécies químicas (concentração, permeabilidade dérmica, fração de absorção dérmica, biodisponibilidade, etc.), parâmetros de duração da exposição (frequência de exposição, período de exposição, etc.) e parâmetros fisiológicos (peso corporal, área superficial da pele, etc.) conforme mostrado na Equação 1, utilizada para calcular as doses diárias de espécies químicas que adentram o organismo via ingestão alimentar. As equações usadas para o cálculo das doses por outras rotas de exposição são descritas nas Equações A1-A5 no Apêndice 2.

$$D_{ing_f}^{IA}(t) = \sum_{t=\Delta t}^{ED} \frac{C_f(t) \cdot IR_f(i) \cdot FI_f \cdot EF(i) \cdot \Delta t}{BW(i) \cdot AT} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde, $C_f(t)$ é a concentração da EQT no alimento no tempo t (mg kg^{-1}), $IR_f(i)$ é a taxa de ingestão de alimento para a faixa etária i (kg d^{-1}), FI_f é a fração do alimento ingerido que está contaminada, $EF(i)$ é a frequência de exposição para a faixa etária i (dias ano^{-1}), $BW(i)$ é o peso corporal para a faixa etária i (kg), AT é o tempo médio de exposição (dias), Δt é a variação do tempo (anos) e ED é o número de anos que a exposição irá durar.

Dependendo da duração e frequência da exposição dos residentes ao perigo, o risco pode ser classificado como agudo, subcrônico e crônico. Os períodos associados a cada tipo de exposição variam conforme a agência reguladora, portanto, na configuração padrão do HERisk foi implementada a classificação definida pela ATSDR ⁹⁷, a qual caracteriza uma exposição de até 14 dias como aguda, de 15 a 364 dias como subcrônica e maior que 365 dias como crônica.

Considerando-se que o constante desenvolvimento humano resulta em severas mudanças fisiológicas e alimentares, torna-se necessário realizar a HHRE considerando-se estas variações. Neste novo programa, a sub-rotina *Redistribution* foi implementada com o objetivo de tornar a avaliação de risco espaço-temporal mais realista, incluindo parâmetros dependentes da idade para os diferentes estágios do desenvolvimento humano. Com base na diretriz da U.S. EPA ⁹⁸ e nos dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) ⁹⁹, o código permite fornecer diferentes valores para os parâmetros relacionados a idade para as seguintes faixas etárias (i): 1 a < 2 anos ($i=1$), 2 a < 3 anos ($i=2$), 3 a < 6 anos ($i=3$), 6 a < 11 anos ($i=4$), 11 a < 16 anos ($i=5$), 16 a < 18 anos ($i=6$), 18 a < 21 anos ($i=7$), 21 a < 65 anos ($i=8$) e > 65 anos ($i=9$).

Como os parâmetros relacionados à idade variam com o tempo e assumem diferentes valores dependendo da faixa etária dos residentes, é

necessário saber a idade inicial na qual os residentes da área contaminada começam a ser expostos às EQTs. O HERisk realiza os cálculos dos riscos à saúde humana para nove idades iniciais (IA = 1, 2, 3, 6, 11, 16, 18, 21 e 65 anos), separadamente. Portanto, o programa calcula os riscos considerando que a exposição pode iniciar em diferentes fases da vida, o que nos permite realizar cálculos de risco de forma mais realista.

No caso específico do cálculo da dose por ingestão de alimentos (Equação 1), o *software* permite realizar a avaliação de riscos sem necessariamente ter que saber a concentração dos contaminantes nos alimentos (carnes, leite, ovos, peixes, frutas, grãos, tubérculos e vegetais). O código usa equações fornecidas pela agência HEALTH CANADA ¹⁰⁰ para modelar o transporte de contaminantes presentes em matrizes ambientais para os receptores biológicos que fazem parte da cadeia alimentar humana. A relação entre as concentrações das espécies químicas no solo e na água com as dos alimentos é estabelecida por fatores de biotransferência (BTF), específicos para cada espécie química e tipo de alimento. A Equação 2 mostra como a concentração das EQTs em frutas, grãos e tubérculos (C_p) pode ser estimada utilizando as concentrações das espécies químicas no solo. As demais equações usadas para modelar as concentrações de EQTs em receptores biológicos são descritas nas Equações A6-A9 do Apêndice 2.

$$C_p(t) = C_s(t) \cdot BTF_{soil-p} \cdot CF_2 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde, $C_s(t)$ é a concentração no solo no tempo t (mg kg^{-1}), BTF_{soil-p} é o fator de biotransferência da espécie química presente no solo para as frutas, grãos e tubérculos e CF_2 é o ajuste de peso seco/úmido (85% de umidade vegetal).

Uma vez que as doses para cada via de exposição e EQT são conhecidas, o risco potencial carcinogênico (CR) e o quociente de perigo não carcinogênico (HQ) são calculados. Uma novidade do *software* HERisk é a inclusão do fator de biodisponibilidade (BAF) e do fator de ajuste relacionado a

idade (ADAF) no cálculo desses índices (Equações 3-4), conforme recomendado pela U.S. EPA ^{101,102}.

$$HQ^{IA}(t) = \frac{D(t) \cdot BAF}{RfD} \quad (\text{Equação 3})$$

$$CR^{IA}(t) = D(t) \cdot SF \cdot BAF \cdot ADAF \quad (\text{Equação 4})$$

O termo $D(t)$ representa a dose da EQT no tempo t para a idade inicial IA ($\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$), o RfD a dose de referência para EQT definida pelas agências de proteção à saúde ($\text{mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$), e o SF ao fator de escala utilizado para transformação da dose absorvida na probabilidade dos residentes desenvolverem câncer ao longo da vida ($\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$)⁻¹. Por outro lado, os BAFs permitem definir a dose da espécie química efetivamente absorvida pelo corpo humano através das diferentes vias de exposição, enquanto os ADAFs são aplicados quando uma espécie carcinogênica apresenta modos de ação mutagênicos ou faltam dados sobre a susceptibilidade de crianças a essas espécies nocivas. Nestes casos, ADAFs = 10 para crianças menores de 2 anos, ADAFs = 3 para crianças entre 2 e 16 anos e ADAFs = 1 para residentes com mais de 16 anos ou para espécies carcinogênicas que não têm modos de ação mutagênicos.¹⁰³

Esta parte do código usa o banco de dados *Datachemical*, onde são armazenados os valores de RfD , SF e BAF usados para o cálculo dos CR e HQ . Os valores de referência (RfD e SF) presentes no banco de dados foram retirados de agências internacionais de proteção à saúde humana (U.S. EPA, ATSDR, Health Canada, etc.) e assumem valores diferentes dependendo da duração da exposição (aguda, subcrônica ou crônica). Por outro lado, os valores BAF são derivados de uma vasta revisão bibliográfica, sendo específicos para cada substância, rota de exposição e tipo de matriz.^{96,104-107}

Após a determinação do HQ e CR para cada EQTs e cada rota de exposição calcula-se o índice de risco agregado (HI_{agg}) e o potencial risco cancerígeno agregado (CR_{agg}) (Equações 5-6). Esses índices fornecem as somas

dos riscos não carcinogênicos (HQ) e carcinogênicos (CR) resultantes de múltiplas vias de exposição (z).

$$HI_{agg}^{IA}(t) = \sum_{w=1}^z HQ_w(t) \quad (\text{Equação 5})$$

$$CR_{agg}^{IA}(t) = \sum_{w=1}^z CR_w(t) \quad (\text{Equação 6})$$

Finalmente, para obter o risco geral incorporando todas as rotas de exposição e todas as espécies químicas (n), o código calcula o índice de risco total (HI_{tot}) e o potencial risco carcinogênico cumulativo (CR_{cum}) através das Equações 7 e 8, respectivamente.

$$HI_{tot}^{IA}(t) = \sum_{j=1}^n HI_{agg,j}(t) \quad (\text{Equação 7})$$

$$CR_{cum}^{IA}(t) = \sum_{j=1}^n CR_{agg,j}(t) \quad (\text{Equação 8})$$

Os valores CR_{agg} , CR_{cum} , HI_{agg} e HI_{tot} calculados com suas incertezas são fornecidos integralmente nos dados de saída, “*Extensive Aggregate Risk.ods*” e “*Extensive Cumulative Risk.ods*” e resumidos nos arquivos de saída “*Summary Aggregate Risk.ods*” e “*Summary Cumulative Risk.ods*”. Além disso, o programa gera outros arquivos de saída denominado “*Complementary analysis.ods*”, o qual é responsável por fornecer as contribuições (%) de cada espécie química e de cada rota de exposição para os valores de HI_{tot} e CR_{cum} .

3.3.3 Avaliação de riscos ecológicos

A sub-rotina *Ecol_risk* foi implementada para avaliar o nível de poluição ambiental e os possíveis efeitos tóxicos sobre a fauna e a flora associados à presença de EQTs em vários compartimentos ambientais (água, sedimento e solo) das áreas estudadas. Uma vez que alguns estudos ecológicos podem ser

realizados em regiões desabitadas, este código incluiu um novo cenário denominado “*In Natura*”, o qual considera que a área contaminada avaliada está desprovida de habitantes, mas não necessariamente livre de atividades ou interferências antrópicas.

Este cenário pode ser usado para investigar as ocorrências naturais de radionuclídeos ou outras substâncias nas áreas de interesse e para avaliar os riscos ecológicos decorrentes de atividades antrópicas. Para esta sub-rotina também foi criada a banco de dados *Dataecological*, onde são armazenados os valores de referência ou *background* utilizados para o cálculo dos índices ecológicos. Esta base de dados modificável contém os valores das diretrizes estabelecidas pela legislação ambiental regional, nacional ou internacional para vários tipos de matrizes (águas, solos e ar). Para a realização dos cálculos, o *software* seleciona automaticamente os valores de referência correspondentes ao cenário estudado.

A metodologia de avaliação de riscos ecológicos adotada no HERisk é o resultado de uma vasta revisão bibliográfica, cujas principais referências usadas são: JENSEN e MESMAN ¹⁰⁸, OGUNKUNLE e FATOBA ¹⁰⁹, PAGLIARINI et al. ¹¹⁰, HAKANSON ¹¹¹, MULLER ¹¹², entre outros trabalhos relevantes. Dentre todos os índices reportados, os 15 mais utilizados na literatura foram incluídos no código. Esses índices são as ferramentas mais eficazes para avaliar a qualidade da água, do solo e dos sedimentos de uma área estudada, determinando seus respectivos níveis de contaminação e riscos para o ecossistema.

Os índices de poluição foram agrupados em três categorias diferentes: individuais, coletivos e integrados. Os índices individuais são usados para avaliar, de forma individual, a poluição decorrente de uma EQT com base em suas concentrações nas matrizes analisadas e os valores de referência (concentrações geológicas e/ou *background* regionais e/ou internacionais, etc.) fornecidos no banco de dados (ver Equações A11 e A12 no Apêndice 2). Este

grupo inclui o fator de contaminação (CF, Equação 9), o índice de geoacumulação (I_{geo}) e o fator de enriquecimento (FE) os quais são usados basicamente para avaliar interferências antrópicas na concentração de espécies químicas no meio ambiente.¹¹³

$$CF = \frac{C_m}{C_{ref}} \quad (\text{Equação 9})$$

Onde, C_m é a concentração da EQT no compartimento ambiental m (mg kg^{-1}) e C_{ref} é a concentração de referência da EQT no compartimento ambiental m (mg kg^{-1}). Os índices coletivos são calculados com base nos índices individuais e servem para avaliar o grau de contaminação em diferentes matrizes devido à presença simultânea de várias espécies químicas (consulte as Equações A13-A18 no Apêndice 2). A maioria desses índices pode ser usada para caracterizar os riscos associados a qualquer matriz desejada. Por exemplo, o índice de carga de poluição (PLI, Equação 10) e o grau de contaminação modificado (mC_d) são ambos calculados a partir do fator de contaminação para os elementos j considerados (CF_j), permitindo avaliar diretamente a qualidade dos diferentes compartimentos ambientais de uma área estudada.¹¹⁴

$$PLI = \sqrt[n]{\prod_{j=1}^n CF_j} \quad (\text{Equação 10})$$

Por outro lado, o índice de poluição de limiar integrado (IPI_{Th}) também permite quantificar o nível de poluição de uma determinada matriz, mas usando como base os valores limites definidos pelas diretrizes da legislação nacional. Da mesma forma, o índice de poluição Nemerov (PI_{Nem}) avalia o estado de poluição total, especificamente para solos e sedimentos, com base nos valores dos índices de poluição únicos (IP), os quais são calculados da mesma forma que o índice CF.^{76,111,113,115}

Além disso, o código avalia o efeito da toxicidade das espécies químicas sobre a fauna e a flora de um determinado ecossistema. Com este objetivo são calculados o índice de risco ecológico potencial (PERI, Equação 11), o índice de risco tóxico (TRI), o quociente médio de provável (m-PEL-q), e o quociente médio de efeitos intermediário (m-ERM-q). O PERI informa a vulnerabilidade ecológica da área estudada e permite a determinação do risco ecológico com base nos valores dos fatores de resposta tóxica (T_r^i) associados a cada EQTs.⁷⁶

$$PERI = \sum_{j=1}^n T_r^j \cdot CF_j \quad (\text{Equação 11})$$

Os outros três índices utilizam as diretrizes de qualidade do sedimento (SQG), como o nível de efeito limiar (TEL), o nível de efeito provável (PEL) e o nível de efeito intermediário (ERM) sendo, portanto, aplicáveis apenas à análise de sedimentos. Esses índices delineiam intervalos, os quais apontam a incidência de efeitos adversos em organismos aquáticos com base nas concentrações das espécies químicas encontradas no sedimento.^{76,116,117}

Os índices integrados (Equações A19-A24, Apêndice 2) fornecem uma expressão abrangente para analisar as inter-relações entre as diferentes matrizes e caracterizar o valor de risco do local estudado usando um único índice. Este terceiro grupo inclui dois índices principais: o Log do coeficiente de distribuição média (M_d_MPI) e o risco integrado para a linha de evidência química ($IR_{ChemLoE}$).

O primeiro parâmetro permite estimar as transferências de EQTs em ambientes aquáticos, especificamente entre água e sedimentos. Por outro lado, o $IR_{ChemLoE}$ avalia a extensão do risco ecológico total usando a abordagem baseada na comparação das concentrações totais de cada poluente nos locais de estudo com valores de triagem individuais relatados para cada matriz, conhecida como Linha de Evidência Química (ChemLoE).¹¹⁸ Os parâmetros calculados na sub-

rotina *Ecol_risk* são fornecidos em dois arquivos de saída diferentes, o “*Individual Risk.ods*” no qual são apresentados os índices individuais calculados para cada espécie química e o “*Combined risk.ods*” onde são fornecidos os índices coletivos (separados por compartimentos) e os índices integrados.

3.3.4 Avaliação de riscos radiológicos

A implementação da sub-rotina *Radio_risk* no HERisk permite avaliar o risco radiológico associado à exposição a Materiais Radioativos de Ocorrência Natural (NORM), visto que, as fontes de radiação natural constituem quase 80% da exposição cumulativa à dose por radiação da população mundial. Por esse motivo, a radiação de fundo terrestre devido a radionuclídeos naturais (^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{40}K , etc.) representa a principal fonte externa de radiação ao corpo humano.

A avaliação de risco radiológico implementada no HERisk é baseada nas metodologias estabelecidas pela Comissão Internacional de Proteção Radiológica (ICRP) ¹¹⁹, Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) ¹²⁰ e Comitê Científico das Nações Unidas sobre os Efeitos da Radiação Atômica (UNSCEAR) ¹²¹. Esta rotina permite o cálculo de índices radiológicos previamente validados (Equações A25-A34, Apêndice 2) que estimam o risco potencial à saúde associado à exposição radiológica e verifica se os valores da taxa de dose estão dentro dos limites permitidos. Para realizar esses cálculos, a sub-rotina *Radio_risk* usa um banco de dados interno onde são armazenados parâmetros específicos para cada radionuclídeo, como pesos atômicos e tempos de meia-vida.

Primeiramente, o código calcula a atividade específica (Equação A25) a partir das concentrações dos radionuclídeos naturais informadas no arquivo de entrada. Este parâmetro constitui a base para os cálculos das outras grandezas de radiação, como a atividade equivalente de rádio (Ra_{eq}), a qual é a soma ponderada das atividades dos radionuclídeos ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K e fornece

informações sobre a atividade gama resultante da exposição simultânea a esses radionuclídeos.¹²²

Outros índices dosimétricos calculados pelo programa, como a dose absorvida (AD) e a dose anual efetiva (H_{eff}), expressam a taxa de dose recebida devido à radiação gama resultante da exposição a radionuclídeos naturais. Da mesma forma, os índices de perigo externo (H_{ex}) e interno (H_{in}), que medem, respectivamente, o risco radiológico externo e interno para os órgãos, são determinados a partir das atividades específicas dos radionuclídeos. Por último é calculado o índice de risco carcinogênico ao longo da vida (ELCR), o qual estima a probabilidade de desenvolver câncer devido à exposição ao longo da vida aos radionuclídeos naturais.^{122,123}

3.4 - Materiais e métodos

3.4.1 - Descrição da área de estudo

Para mostrar a aplicabilidade e utilidade do HERisk foi realizada uma parceria com o grupo de pesquisa do Centro de Pesquisas em Ciências e Tecnologias das Radiações (CPqCTR) da Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC). Essa parceria visa usar os dados experimentais publicados na Tese de ANDRADE¹²⁴ referentes a uma área de mineração como base para realização de uma avaliação espaço-temporal dos riscos utilizando-se o HERisk.

O local em questão trata-se de uma área de mineração de níquel, pertencente ao município de Itagibá (Bahia, Brasil). A região é caracterizada por uma temperatura média anual que varia entre 22 - 26 °C, precipitações anuais de aproximadamente 1100 mm e umidade relativa de 85%. A temporada de maior precipitação dura aproximadamente oito meses (novembro a julho), enquanto os meses de agosto a outubro são os mais secos.

A mina Santa Rita é a terceira maior mina de sulfeto de níquel a céu aberto do mundo, com um volume de minérios exploráveis de aproximadamente 167,8 Mt.¹²⁵ A mina está em operação desde abril de 2009 e está localizada na

fazenda “Santa Rita”, em uma área de aproximadamente 10 km² com 50 a 400 m de largura.¹²⁶ A operação da mina foi paralisada em 2016 devido às condições macroeconômicas e retomada desde o final de 2019. Além disso, segundo a CBPM ¹²⁷, a operação da mina pode ser estendida por mais 20 anos.

Aproximadamente 83% das rochas extraídas no processo de mineração são descartadas próximas ao poço de mineração sem destinação específica, classificadas como estéreis e podendo gerar drenagem ácida.¹²⁸ Os rejeitos são bombeados através da tubulação da planta de processamento para a bacia de rejeitos na forma de polpa com cerca de 55% de sólidos e 45% de solução aquosa.¹²⁸ Além disso, no lado oeste da mina encontra-se o córrego Oncinha, enquanto a leste está um denso sistema de recursos hídricos formado pelos rios Contas, Formiga e Peixe (FIGURA 3.4).

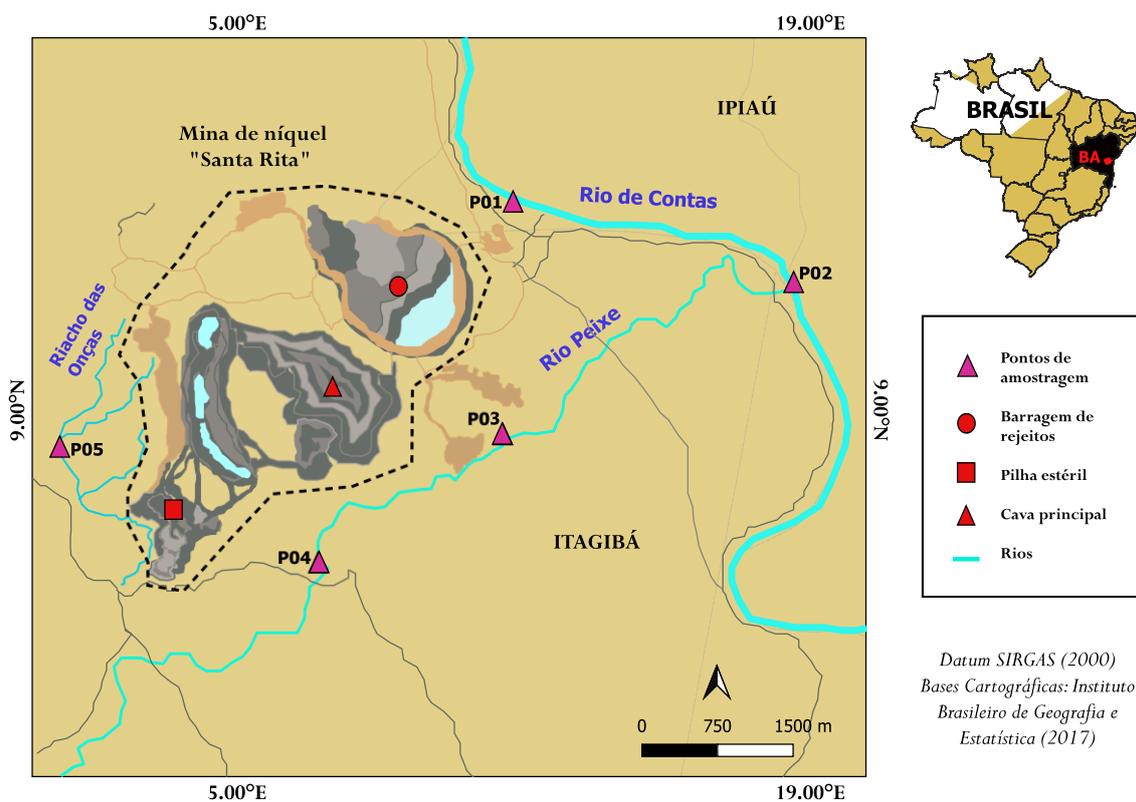


FIGURA 3.4 – Mapa com a localização dos pontos de amostragem no entorno da mina de níquel “Santa Rita”, Itagibá-BA/Brasil.

Esses rios são de extrema importância para os habitantes da região, visto que são usados para atividades essenciais como agricultura, pecuária e pescaria. A mina também atinge indiretamente uma área de aproximadamente 480 mil hectares, utilizados pelos moradores (população: 14.579) para atividades de pecuária, cacau e fruticultura.¹²⁹ Mais especificamente, na região localizada entre os municípios de Ipiaú e Itagibá (BA), existem várias fazendas produtoras de banana, mandioca, feijão, milho, laranja e cana-de-açúcar.^{128,130}

3.4.2 - Coleta e análise das amostras

Conforme descrito por ANDRADE ¹²⁴, as amostras de água superficial e solo foram coletadas em cinco locais diferentes ao redor da mina "Santa Rita", seguindo um esquema de amostragem semicircular, respeitando o contorno da mina, com distância entre 500 e 700 m do centro da cava principal.¹³¹ Esses pontos de amostragem foram escolhidos por apresentarem localizações críticas e por serem os mais suscetíveis a riscos ecológicos e à saúde humana, por estarem próximos da mina, das principais fontes de água e das áreas povoadas. Na FIGURA 3.4 e na TABELA 3.2 são apresentados os pontos de amostragem georreferenciados (P01-P05), nos quais as coletas ocorreram no período de seca (agosto), por três anos consecutivos.

TABELA 3.2 – Pontos de amostragem georreferenciados da coleta realizada por ANDRADE ¹²⁴ no entorno da mina de níquel “Santa Rita”, Itagibá-BA/Brasil.

Pontos de amostragem	Localizações	Coordenadas geográficas	
		Latitude	Longitude
P01	Rio Contas	14°10'35,36"S	39°41'17,87"O
P02	Rios Peixe e Contas	14°11'3,84"S	39°39'53,48"O
P03	Rio Peixe	14°11'50,98"S	39°41'21,75"O
P04	Rio Peixe	14°12'38,40"S	39°42'25,07"O
P05	Rio Oncinha	14°11'53,74"S	39°43'48,43"O

A descrição do preparo das amostras de água e solo pode ser encontrado no trabalho de ANDRADE ¹²⁴. Resumidamente, as amostras de solo foram realizadas em triplicada a uma profundidade de 20 cm e embaladas em plástico impermeável. No laboratório, as amostras de solo foram inicialmente secas, moída e peneirada e posteriormente digeridas em um bloco digestor utilizando HNO₃ (68%) e HCl (37%) conforme definido pelo U.S. EPA ¹³². Por outro lado, as amostras de águas superficiais foram coletadas na coluna d'água correspondente à deposição de sedimentos finos no leito do rio, conforme recomendação pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – Agência Nacional de Águas (CETESB-ANA) ¹³³. As amostras foram armazenadas e conservadas adequadamente e, conforme recomendado pela CETESB-ANA ¹³³, antes da digestão ácida, as amostras de água superficial foram filtradas. A digestão das amostras de água foi realizada conforme recomendado pela Organização Internacional de Normalização (ISO) ¹³⁴ e U.S. EPA ¹³⁵ utilizando-se tubos de digestão contendo alíquotas das amostra e soluções concentradas de HNO₃ (68%) e HCl (37%).

Para a determinação dos metais Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn nas amostras de água e solo, ANDRADE ¹²⁴ utilizou um espectrômetro de absorção atômica SpectrAA 240FS (Varian). Os coeficientes de determinação (R^2) encontrados para todos os metais ultrapassaram 0,9900. Todas as amostras foram medidas em triplicata e os desvios padrões relativos (DPR) não excederam 10%. Mais informações sobre os parâmetros usados para quantificação das espécies metálicas usando o FAAS podem ser encontradas em ANDRADE ¹²⁴.

3.4.3 - Análises estatísticas

O conjunto de dados obtido foi analisado com parâmetros clássicos da estatística descritiva, como valores mínimo e máximo, média, desvio padrão da média (DPM), assimetria e curtose (curtose excessiva).

A fim de avaliar as possíveis origens e correlações dos metais analisados foi realizada a análise hierárquica de cluster (HCA) e a correlação de Spearman utilizando-se o software STATISTICA 10. A correlação de Spearman foi preferida à correlação de Pearson devido aos dados analisados não apresentarem uma distribuição normal. A correlação de Spearman é frequentemente usada para avaliar relações monotônicas envolvendo variáveis ordinais, diferentemente da correlação de Pearson, a qual exige que o conjunto de dados siga uma distribuição normal e a relação entre duas variáveis contínuas seja linear. As correlações encontradas através dos coeficientes de Spearman (r_s) foram classificadas como: excelentes ($r_s > \pm 0,75$), boas ou moderadas ($0,50 \pm \leq r_s \leq \pm 0,75$), baixas ($0,25 \pm \leq r_s \leq \pm 0,50$) e nulas ($0,00 \leq r_s \leq \pm 0,25$).^{136,137} Para encontrar as relações entre os metais estudados e determinar possíveis fontes comuns de poluição foi realizada a análise da correlação nos níveis de significância de $p < 0,05$ e $p < 0,01$.

Para a HCA, a distância euclidiana foi usada como medida de similaridade associada à origem das espécies químicas nas amostras. Estas ferramentas estatísticas permitiram distinguir as origens naturais e antropogênicos dos elementos encontradas nas amostras de águas superficiais e solos, melhorando a análise e interpretação dos resultados obtidos.

3.4.4 - Metodologia para avaliação de riscos

Para realizar as avaliações de risco ecológico e à saúde humana foram consideradas todas às sete espécies químicas (Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) quantificadas por ANDRADE¹²⁴. A avaliação de riscos à saúde foi estimada para um cenário agrícola considerando-se sete rotas de exposição (Equações 1 e A1-A4, Apêndice 2). As vias associadas ao solo (ingestão acidental e contato dérmico) e ao consumo de alimentos contaminados foram consideradas vias de exposição crônica, enquanto a ingestão acidental e o contato dérmico com a água durante a natação foram consideradas exposições agudas. Como a região estudada

possui intensa atividade agrícola e pecuária, sendo as culturas representativas: banana, laranja, goiaba, abacate, coco, feijão, mandioca, carne e leite bovino, os riscos associados ao consumo desses alimentos foram considerados na avaliação do risco à saúde humana. As concentrações das espécies químicas nesses alimentos foram estimadas usando as Equações 2 e A6-A9 presentes no Apêndice 2 desta Tese.

O risco à saúde humana foi avaliado considerando-se um tempo de exposição de 20 anos após os planos de operação da mina “Santa Rita”. Durante os três primeiros anos de exposição, foram utilizadas as concentrações experimentais encontradas nas matrizes de água superficial e solo, enquanto nos demais anos foram utilizados os valores médios das concentrações experimentais de cada metal em cada ponto amostrado. Esta aproximação permite realizar uma estimativa dos riscos à saúde humana durante todos os 20 anos de operação da mina.

Os riscos cancerígenos e não cancerígenos com suas incertezas foram obtidos por meio das Equações 3-8 e A10, respectivamente. Todos os valores dos parâmetros utilizados para o cálculo dos riscos são apresentados nos Apêndices 3-8 sendo extraídos principalmente dos dados fornecidos pelo IBGE e CETESB. Os valores dos riscos não cancerígeno foram classificados conforme os critérios da U.S. EPA⁹⁴: insignificante ($HI_{tot} < 0,1$), baixo ($0,1 \leq HI_{tot} < 1,0$), médio ($1,0 \leq HI_{tot} < 4,0$) e alto ($HI_{tot} \geq 4,0$), enquanto, de acordo com LI et al.¹³⁸, o risco carcinogênico é insignificante quando a probabilidade de um residente desenvolver câncer é inferior a 1 em 1.000.000 ($CR_{cum} < 1 \cdot 10^{-6}$), baixo quando $1 \cdot 10^{-6} \leq CR_{cum} < 1 \cdot 10^{-4}$ e alto quando $CR_{cum} \geq 1 \cdot 10^{-4}$. As classificações dos riscos ecológicos e da poluição ambiental são apresentadas no Apêndice 9.

Na avaliação dos riscos ecológicos, os índices CF_{soil} e I_{geo} foram calculados utilizando-se as concentrações de referência regional determinada nos solos por BIONDI et al.¹³⁹ e DA SILVA et al.¹⁴⁰. Por outro lado, os CF_{water} foram calculados utilizando-se os valores de referência nacionais definidos pelo

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) ¹⁴¹. Da mesma forma, o cálculo do IPI_{Th} para as matrizes de solo e água foram realizados utilizando-se os valores limites estipulados pela legislação brasileira através das Resoluções CONAMA 420/2009 e CONAMA 357/2005, respectivamente.^{141,142} Os valores dos índices ecológicos individuais e coletivos foram obtidos por meio das Equações 9-11 e Equações A11-A14.

3.5 - Resultados e discussão

3.5.1 - Concentração das EQTs nas amostras de solo e água superficial

A análise estatística descritiva associada às concentrações dos elementos (Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) medidas nas amostras está resumida na TABELA 3.3, com os valores de referência regionais e nacionais definidos pela legislação ambiental brasileira para solos e águas superficiais. Além disso, os Apêndices 10-11 fornecem informações mais detalhadas sobre os valores das concentrações específicas das EQTs em cada local amostrado.

As concentrações médias das espécies químicas nos solos apresentam a seguinte ordem decrescente: Fe > Mn > Ni > Co > Cu > Zn > Pb. As maiores concentrações médias foram encontradas para Fe (176 mg kg⁻¹) e Mn (125 mg kg⁻¹), sendo esse um resultado esperado, uma vez que ambos os metais estão entre os elementos mais abundantes da crosta terrestre.¹⁴³ Por outro lado, Zn e Pb foram os metais com as menores concentrações encontradas em todos os locais, com médias de 1,29 mg kg⁻¹ e 0,85 mg kg⁻¹, respectivamente. Os coeficientes de variância (CV), os quais indicam o grau de variabilidade das concentrações de um dado metal nos locais avaliados, exibiram valores entre 50% e 100%. Isso reflete uma distribuição não homogênea das espécies químicas, sugerindo a presença de fontes locais de enriquecimento.¹⁴⁴

Os altos valores positivos de assimetria e curtose para Cu, Pb e Zn (TABELA 3.3) indicam uma distribuição assimétrica inclinada para direita e leptocúrtica, ou seja, esses elementos seguem uma distribuição com uma cauda longa à direita e os valores extremos de *outlier* têm maior probabilidade quando comparados a uma distribuição normal. Por outro lado, as espécies Co, Fe e Ni seguem igual uma distribuição inclinada para direita, mas platicúrtica, indicando uma baixa probabilidade de valores extremos. Os valores de assimetria e curtose para o Mn sugerem ser o único elemento nas amostras de solo que pode ser considerado normalmente distribuído.

TABELA 3.3 – Estatísticas descritivas das concentrações das EQTs nas amostras de solo e água da área de mineração.

Solo (mg kg ⁻¹)	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Intervalo	1,63-19,3	0,10-33,9	14-359	9-216	2,00-17,1	< LD-2,98	0,19-7,45
Mediana	4,59	1,35	161	133	5,80	0,71	0,52
Média	7,63	3,43	176	125	7,69	0,85	1,29
DPM	1,72	2,44	30,6	14,5	1,45	0,23	0,58
CV (%)	80	97	67	52	69	96	98
Assimetria	1,01	3,84	0,69	-0,59	0,74	1,80	2,55
Curtose	-0,57	14,8	-1,37	-0,42	-1,01	3,11	6,17
C _{TL} ^a	25	60	-	-	30	72	300
C _{ref} ^b	3,1	5,9	-	173,4	7,6	19,5	45,4
Água (mg L ⁻¹)	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Intervalo	0,03-7,93	< LD-1,05	2-423	< LD-33,0	0,03-3,62	0,03-1,05	0,21-1,45
Mediana	1,54	0,67	151	1,02	1,00	0,73	0,62
Média	2,33	0,67	164	6,10	1,42	0,60	0,64
DPM	0,54	0,39	33,5	3,04	0,27	0,08	0,08
CV (%)	85	82	82	92	68	52	57
Assimetria	1,81	-	0,52	2,07	1,13	-0,66	1,38
Curtose	3,84	-	-0,41	3,80	0,86	-0,95	3,28
C _{TL} ^c	0,05	0,01	0,3	0,1	0,03	0,01	0,18
IRMA ¹⁴⁵	-	1,0	0,3	0,1	0,04	0,01	3,0

Fonte: Os dados experimentais usados para realização destas análises estatísticas foram extraídos de ANDRADE¹²⁴; LD: Limite de detecção; ^a Concentração limite da EQT para o solo¹⁴²; ^b Concentração de referência regional da EQT^{139,140}; ^c Concentração limite da EQT para águas doces¹⁴¹.

Em geral, as maiores concentrações de metais nos solos foram identificadas nos pontos de amostragem mais próximos da área de mineração (P03, P04 e P05). No local P03 foram observados os valores máximos das concentrações de Co ($19,30 \text{ mg kg}^{-1}$), Ni ($17,15 \text{ mg kg}^{-1}$), Pb ($2,98 \text{ mg kg}^{-1}$) e Zn ($7,45 \text{ mg kg}^{-1}$), enquanto o local P04 apresentou as maiores concentrações para o Cu ($33,90 \text{ mg kg}^{-1}$) e Fe (359 mg kg^{-1}). Além disso, altos valores de Co, Mn e Ni foram encontrados neste ponto de amostragem. No caso do P05 foi encontrada a maior concentração de Mn (216 mg kg^{-1}) e altas concentrações de Fe e Pb. De acordo com os dados, o solo do local P01 apresenta as menores concentrações das EQTs analisadas.

Ao se comparar as concentrações das espécies químicas com os valores limites estabelecidos pelo CONAMA ¹⁴² percebe-se que todos ficaram abaixo das diretrizes nacionais, apesar dos valores médios de Co e Ni excederem os valores de fundo regionais de $3,1 \text{ mg kg}^{-1}$ e $7,6 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. Além disso, em alguns locais específicos durante as três campanhas de amostragem, as concentrações de Mn foram encontradas acima da concentração de fundo regional: $186,3 \text{ mg kg}^{-1}$ (P01 - primeira campanha) e $216,0 \text{ mg kg}^{-1}$ (P05 - terceira campanha). Da mesma forma, a concentração de Cu ($33,90 \text{ mg kg}^{-1}$) encontrada no ponto P04 (terceira campanha) superou o valor de referência regional e da crosta terrestre superior (28 mg kg^{-1}).¹⁴⁶

A TABELA 3.3 também mostra o resultado da análise das concentrações das EQTs nas amostras de água superficial. Os resultados obtidos mostram que as concentrações médias totais seguiram uma ordem decrescente semelhante à observada para as amostras de solo, com exceção do Co, o qual ficou como terceiro maior (Fe > Mn > Co > Ni > Cu > Zn > Pb).

O Fe e Mn apresentaram concentrações extremamente variáveis na região de estudo, exibindo valores de CV de 82% e 92%, respectivamente. Conforme os valores de assimetria e curtose, o Fe segue uma distribuição normal, enquanto o Mn uma distribuição distorcida à direita e leptocúrtica. A

concentração máxima de Fe (423 mg L^{-1}) foi encontrada no ponto de amostragem P04, enquanto para o Mn (33 mg L^{-1}) foi detectada no local P03, ambos no trecho do rio Peixe mais próximo da mina. Além disso, todos os locais exibiram concentrações de ambos os elementos superiores aos limites permitidos pela legislação brasileira.¹⁴¹

As concentrações de Co e Ni nas águas superficiais apresentaram comportamento semelhante, variando de $0,03$ a $3,62 \text{ mg L}^{-1}$ para Ni e de $0,03$ a $7,93 \text{ mg L}^{-1}$ para Co nos locais P03 e P02, respectivamente. Assim como o Mn, as concentrações de Co e Ni não seguiram uma distribuição normal, uma vez que os valores médios calculados foram maiores que as respectivas medianas e os valores de assimetria e curtose foram positivos. Das amostras analisadas, 93% apresentaram valores acima dos limites permitidos pelo CONAMA para Co ($2,33 \text{ mg L}^{-1}$) e Ni ($1,42 \text{ mg L}^{-1}$).

Diferentemente das outras EQTs, o Cu foi detectado apenas em dois pontos de amostragem (P01 e P04) em campanhas diferentes e, mesmo assim, apresentou a quinta maior concentração média ($0,67 \text{ mg L}^{-1}$), com um valor de CV de 82%. Embora a maior concentração tenha sido encontrada no ponto de amostragem P01 ($1,05 \text{ mg L}^{-1}$), os dois locais exibiram concentrações de Cu superiores ao limite estipulado pelo CONAMA.

Zn e Pb foram as espécies metálicas menos abundantes na área estudada, com concentrações médias de $0,64 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,60 \text{ mg L}^{-1}$ e valores de CV de 57% e 52%, respectivamente, os quais continuam indicando uma alta variabilidade por permanecem acima de 50%. As concentrações de Zn seguem uma distribuição torcida para direita e leptocúrtica, enquanto os valores de assimetria e curtose do Pb indicam uma distribuição assimétrica de cauda esquerda e platicúrtica. A maior concentração de Zn ($1,45 \text{ mg L}^{-1}$) foi identificada no ponto P05, enquanto P01 apresentou a concentração máxima de Pb ($1,05 \text{ mg L}^{-1}$). Além disso, 100% das amostras de água coletadas durante às três campanhas

de amostragem exibiram concentrações dessas espécies químicas acima dos limites do CONAMA.

Em geral, os valores obtidos mostram possível contaminação dos recursos hídricos regionais, uma vez que as concentrações médias para todas as espécies químicas são pelo menos três vezes maiores que os valores limites recomendados pelo CONAMA. Da mesma forma, as concentrações médias na água (exceto Cu e Zn) estão acima dos valores de segurança propostos pela Iniciativa para Garantia de Mineração Responsável (IRMA) (TABELA 3.3), uma coalizão de organizações não governamentais e empresas de mineração, a qual verifica se as mineradoras alcançam as melhores práticas, melhorando seu nível social e desempenho ambiental.¹⁴⁵

Esses resultados preliminares indicam um possível impacto sobre os solos e recursos hídricos associados à atividade de mineração na região. As altas concentrações dos metais analisados observadas na área estudada, principalmente nos pontos de amostragem P03-P05, podem ser causadas pela atividade mineradora e pela presença de pilhas de rejeitos, as quais estão localizadas próximas a esses locais.

3.5.2 - Identificação das fontes de poluição

A correlação de Spearman e a HCA foram usadas para identificar as inter-relações entre diferentes elementos e as fontes comuns de poluição na área estudada. Do ponto de vista estatístico, altos coeficientes de correlação ($r_s \geq 0,75$) indicam que os metais têm origens semelhantes, ou seja, provem de uma fonte comum. Por outro lado, coeficientes de correlação muito baixos ou negativos sugerem nenhuma correlação, ou uma origem oposta. Os coeficientes de correlação de Spearman (r_s) calculados para as amostras de solo e água superficial são mostrados na TABELA 3.4.

Nas amostras de solo coletadas na área de mineração, foi observada uma forte correlação positiva a um nível de significância $p < 0,01$ entre Co e Ni

($r_s = 0,9068$). Da mesma forma, ambos os metais apresentaram correlação positiva moderada com o Cu (Co-Cu: $r_s = 0,5806$ e Cu-Ni: $r_s = 0,5795$, ao nível de significância $p < 0,05$), indicando uma origem compartilhada para esses três elementos.

TABELA 3.4 – Matriz de correlação das EQTs em amostras de solo e água da área de mineração.

Amostras de solo							
	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Co	1,000						
Cu	0,581 *	1,000					
Fe	0,336	0,481	1,000				
Mn	-0,282	0,136	0,818 †	1,000			
Ni	0,907 †	0,579 *	0,471	-0,366	1,000		
Pb	0,236	0,436	-0,222	0,128	0,344	1,000	
Zn	0,007	0,459	-0,075	-0,025	0,068	0,776 †	1,000
Amostras de água							
Co	1,000						
Cu	-	1,000					
Fe	0,043	-	1,000				
Mn	0,630 *	-	0,494	1,000			
Ni	0,717 †	-	0,330	0,688 *	1,000		
Pb	-0,637 *	-	0,122	-0,664 †	-0,215	1,000	
Zn	0,311	-	0,309	0,283	0,271	0,624 *	1,000

* Coeficiente de correlação significativo em $p < 0,05$; † Coeficiente de correlação significativo em $p < 0,01$.

Segundo o *British Geological Survey*, os minérios com importâncias econômicas para extração de níquel ocorrem como sulfetos e em lateritas.¹⁴⁷ Como a mina de níquel “Santa Rita” é uma das maiores minas de sulfureto de níquel a céu aberto, minerais como Pentlandita ($[\text{Fe}, \text{Ni}]_9\text{S}_8$), Siegenita ($[\text{Ni}, \text{Co}]_3\text{S}_4$) e Carrollita ($\text{Cu}[\text{Co}, \text{Ni}]_2\text{S}_4$) podem compor uma parte das rochas

regionais.^{147,148} O estudo realizado por DA MATTA ¹⁴⁹ apontou que: (1) os resíduos sólidos da mina “Santa Rita” contêm altas concentrações de óxidos de ferro e elementos traços como Co, Cr, Cu, Ni, Ti e V; e (2) as rochas nas pilhas de estéril são altamente suscetíveis ao intemperismo. Além disso, foi relatado que as frações de Co, Cu e Ni podem ser removidas dos resíduos sólidos por biolixiviação (processo de lixiviação realizado por bactérias sob pressão atmosférica e condições de temperatura normal).¹⁴⁷ Com base nessas informações e a proximidade dos pontos de amostragem com as pilhas de estéril, os teores de Co, Cu e Ni encontrados nos solos podem ser atribuídos à atividade de mineração na região.

Uma forte correlação positiva também foi observada entre Fe e Mn ($r_s = 0,8178$; $p < 0,01$). Apesar da maioria dos minerais contendo níquel e os resíduos sólidos associados ao processamento do mesmo conterem altas concentrações de Fe (até 12%), a eficiência de lixiviação desse elemento é menor em comparação com a de outros metais, como Ni, Cu e Co.¹⁵⁰ Além disso, o conteúdo de Mn nas pilhas de rejeitos é muito inferior a 1% ($\sim 0,165\%$).¹⁴⁹ Estas podem ser as razões pelas quais nem o Fe, nem o Mn exibiram correlações significativas com os outros metais. Vale ressaltar que minerais de sulfeto de níquel em depósitos minerais ocorrem em rochas máficas e ultramáficas, as quais são rochas ígneas ricas em ferro e também possuem alto conteúdo de Mn.¹⁴⁷ Por esse motivo, as altas concentrações de ambos os metais encontradas nos solos podem estar ligadas a uma fonte geogênica.

Finalmente, Pb e Zn apresentaram uma correlação positiva elevada entre eles ($r_s = 0,7756$; $p < 0,01$), mas correlações negativas com Fe e Mn, excluindo assim possíveis associações a fontes naturais. Entretanto, essas duas espécies químicas também exibiram correlações positivas fracas ($0,0071 \leq r_s \leq 0,4588$) com os demais metais, sugerindo uma origem antropogênica diferente da mineração. Segundo MARRUGO-NEGRETE et al. ¹⁵¹, a aplicação de fertilizantes minerais (principalmente os fosfatados) e estrume animal podem aumentar os

níveis de Pb e Zn nos solos. Portanto, a presença desses metais nas amostras de solo pode estar associada às atividades agrícolas e pecuárias que ocorrem na região.

No caso das águas superficiais, o Cu não foi incluído nas análises estatísticas por ter sido quantificado em apenas 13% das amostras. A maior correlação positiva foi observada para Co e Ni ($r_s = 0,7171$; $p < 0,01$), os quais também foram moderadamente correlacionados com Mn (Co-Mn: $r_s = 0,6296$ e Mn-Ni: $r_s = 0,6877$; $p < 0,05$). Isso pode estar associado à presença de Aplowite [(Co, Mn, Ni)SO₄·4H₂O], um mineral tetra-hidratado que pode ocorrer em depósitos de sulfetos contendo cobalto e níquel.¹⁵² No entanto, foi relatado que essa associação de EQTs é comumente encontrada em ambientes aquáticos poluídos, onde o excesso de Co, Mn e Ni tende a se fundir em torno de pequenos fragmentos de detritos e materiais orgânicos.¹⁴⁷ Por esse motivo, a possibilidade de o processo de mineração afetar negativamente esses recursos é grande, dada a proximidade das pilhas de estéril aos corpos d'água.

O chumbo foi negativamente correlacionado com Mn ($r_s = -0,6645$; $p < 0,01$) e Co ($r_s = -0,6368$; $p < 0,05$), enquanto apresentou correlação positiva moderada com Zn ($r_s = 0,6239$; $p < 0,05$). A associação entre essas espécies metálicas reforça a hipótese de que o Pb e o Zn possuem origem comum em atividades antrópicas distintas da mineração, como a agricultura.

A análise de agrupamento hierárquico (HCA) também foi aplicada para identificar grupos de associação entre os metais. Os dendrogramas das concentrações dos elementos nas amostras de solo e água são apresentados na FIGURA 3.5. Em geral, a HCA identificou dois *clusters* principais que confirmaram as inter-relações entre os elementos, previamente identificadas na análise de correlação. O primeiro inclui Fe e Mn (para amostras de solo) e apenas Fe (para águas superficiais), os quais sugerem que o alto teor desses metais pode ser proveniente de fontes naturais (geogênicas). O segundo *cluster* para amostras de solo é formado por dois grupos (Co-Ni e Pb-Zn) e Cu, os quais são metais

produzidos principalmente por fontes antropogênicas, como mineração e agricultura. O fato de o Cu estar associado aos grupos Co-Ni e Pb-Zn sugere que sua presença nos solos regionais não está associada apenas à mineração, mas também às atividades agrícolas, nas quais é comum a utilização de pesticidas e fungicidas à base de Cu.¹⁵¹ No caso das águas superficiais, o segundo *cluster* inclui Co, Mn, Ni, Pb e Zn. Conforme mencionado, as atividades de mineração e agricultura podem ser responsáveis pelo enriquecimento de EQTs nas fontes de água regionais.

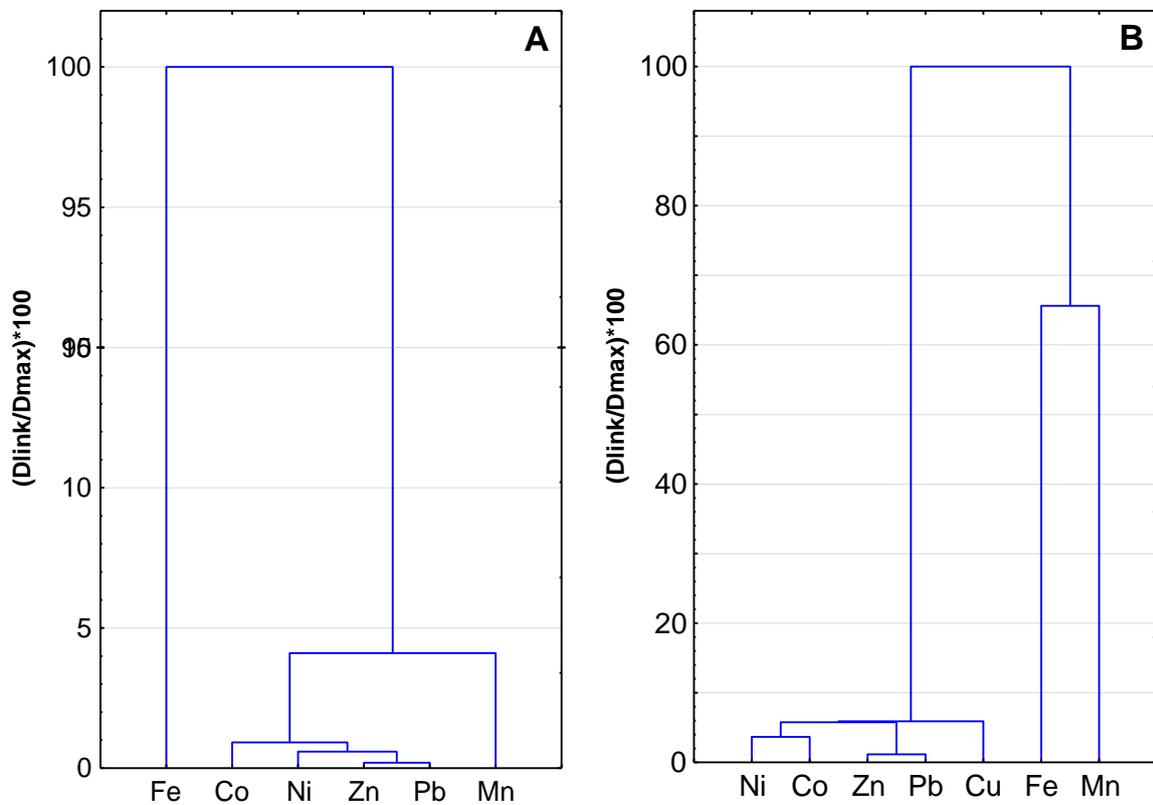


FIGURA 3.5 – Dendrogramas obtidos via HCA das concentrações das EQTs em amostras de (A) água superficial e (B) solo.

3.5.3 - Níveis de poluição e avaliação de riscos ecológicos

A partir da concentração dos metais nas amostras de solo e água foram calculados os índices de poluição individuais e coletivos através da sub-rotina “*Ecol_Risk*”, a nova sub-rotina incluída no código HERisk (ver Seção

3.2.3). Como referido anteriormente, estes índices indicam o nível de poluição baseando-se nas concentrações encontradas nos solos e águas superficiais, permitindo avaliar a qualidade de ambas as matrizes ambientais, bem como o potencial risco ecológico derivado.

Os valores de CF para as amostras de solos e águas superficiais foram resumidos na FIGURA 3.6. Para os solos analisados, a faixa de CF para cada metal foi: Co (0,47-5,51), Cu (0,02-5,72), Fe (0,001-0,022), Mn (0,05-1,25), Ni (0,26-2,25), Pb (0,001-0,153) e Zn (0,004-0,164). Os valores médios de CF_{solo} para todos os elementos seguem a ordem crescente Fe (0,01) < Zn (0,03) < Pb (0,04) < Cu (0,58) < Mn (0,72) < Ni (1,01) < Co (2,18), podendo-se verificar uma contaminação moderada dos solos para Co e Ni ($1 \leq CF < 3$). Entretanto, ao se analisar ponto a ponto os valores de CF_{solo} para Co percebe-se que 40% dos locais (P01 e P02) apresentaram um nível de poluição moderado, enquanto outros 40% (P03 e P04) exibiram uma contaminação elevada ($3 \leq CF < 6$). Esses dois últimos locais também mostraram poluição moderada de Cu e Ni. Por outro lado, o ponto de amostragem P05 exibiu uma poluição moderada associada apenas a Mn. Esses resultados evidenciaram que os pontos de amostragem mais próximos da cava principal e dos rejeitos apresentaram os maiores níveis de contaminação.

Corroborando com o resultado apontado pelos fatores de contaminação (CF), os valores negativos de I_{geo} obtidos para Cu, Fe, Mn, Pb e Zn também sugerem que não existe contaminação dos solos por essas EQTs. É importante salientar que o índice I_{geo} usa um fator de ajuste (valor de 1,5) para corrigir a variabilidade das concentrações dos metais decorrente de influências litogênicas, assim avaliando o aumento dos níveis dos elementos nas matrizes ambientais resultante apenas de atividades antrópicas.¹¹² Novamente, o Co apresentou o maior fator de acumulação nos solos, especificamente no P03, onde seu valor I_{geo} (1,15) revelou poluição moderada ($1 \leq I_{\text{geo}} < 2$). Além disso, o ponto de amostragem P04 exibiu um nível de poluição baixo a moderado para Co ($I_{\text{geo}} = 0,67$) e Ni ($I_{\text{geo}} = 0,39$).

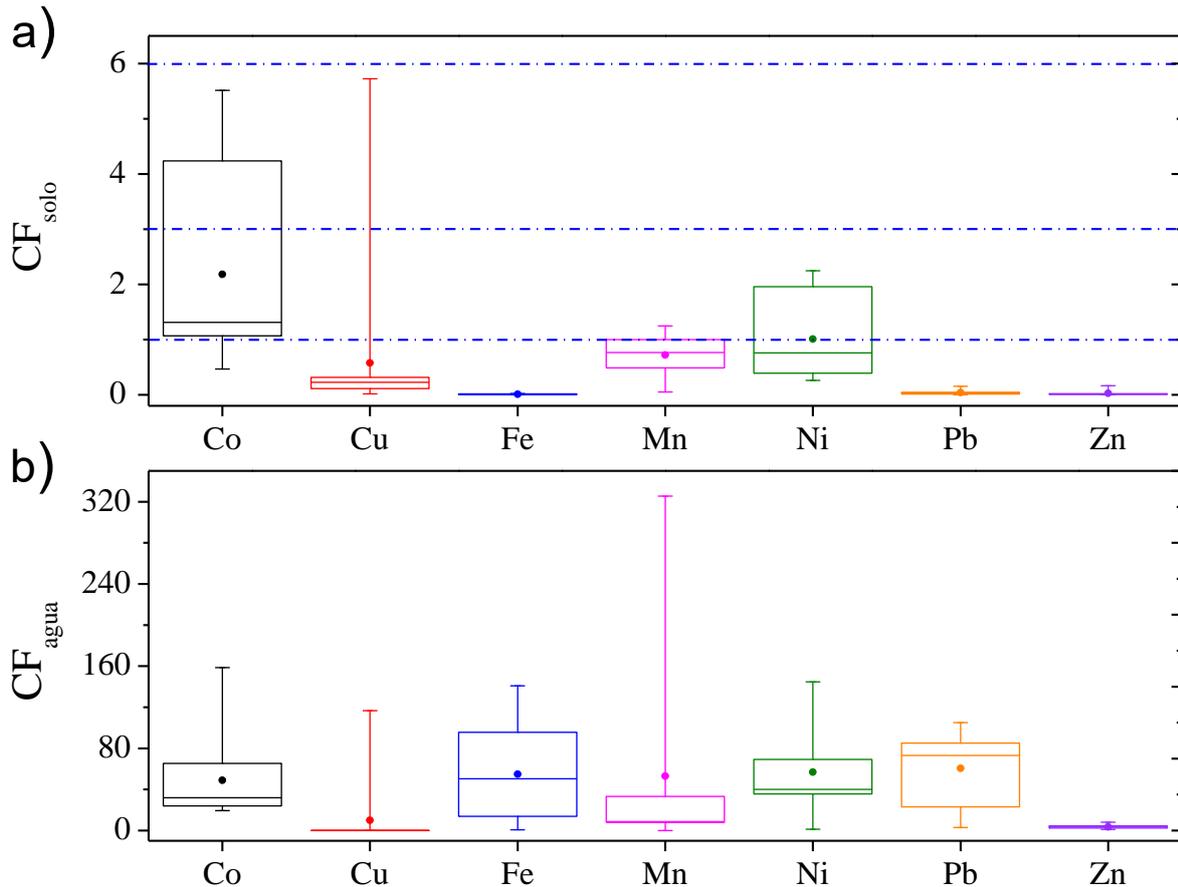


FIGURA 3.6 – Gráfico *boxplot* do fator de contaminação (CF) em (a) solos e (b) águas. As caixas apresentam o 25°, 50° (mediana) e 75° percentil, enquanto os *whiskers* indicam os valores máximos e mínimos. Valores médios (●). As linhas pontilhadas indicam as categorias de CF. Os valores de CF de Fe na água foram redimensionados dividindo por 10.

Os valores de $CF_{\text{água}}$ calculados usando-se os valores de referência estipulados pelo CONAMA para os metais em águas doces também são mostrados na FIGURA 3.6. De modo a mostrar os valores de $CF_{\text{água}}$ para todos os elementos na mesma escala, os valores de $CF_{\text{água}}$ para Fe foram redimensionados dividindo-os por 10. A média dos valores de $CF_{\text{água}}$ para cada EQT foi: Co (48,9), Cu (9,85), Fe (547), Mn (52,9), Ni (56,8), Pb (60,5) e Zn (3,53). Como pode ser observado, 100% dos locais onde foram detectados Co, Cu, Fe, Mn, Ni e Pb apresentaram níveis de poluição extremos desses elementos ($CF > 6$), sugerindo um forte impacto das atividades humanas sobre os recursos hídricos da região. Além disso,

80% dos pontos de amostragem apresentaram poluição elevada por Zn ($3 \leq CF < 6$), enquanto no local P01 uma poluição moderada.

Para avaliar os níveis de poluição em solos e águas superficiais considerando a presença simultânea de todas as espécies químicas, foram calculados os índices coletivos de poluição (PLI, mC_d , IPI_{Th} e PI_{Nem}) para cada ponto de amostragem. As médias dos índices PLI (0,15), mC_d (0,66), IPI_{Th} (0,07) e PI_{Nem} (0,36) calculados para as amostras de solos revelaram um grau muito baixo de contaminação da área total estudada. Novamente, o ponto P04 foi o local mais poluído como sugerido pelos valores máximos de mC_d (1,84) e PI_{Nem} (0,90), os quais indicaram níveis de poluição baixos a moderados (Apêndice 9).

Por outro lado, os índices calculados para as amostras de águas superficiais apresentaram um cenário de poluição totalmente diferente do encontrado para os solos. Os valores de $PLI_{\text{água}}$ foram todos superiores a 1 (média: 39,4) e variaram de 13,3 a 86,7, sugerindo um nível de poluição extrema das águas dos rios localizados nas proximidades da mina. A FIGURA 3.7 mostra os valores médios dos índices IPI_{Th} e PERI calculados em cada ponto de amostragem para as matrizes de água superficial e solo. O IPI_{Th} variou no intervalo de 78 a 153, com valor médio de 111 para as amostras de água superficial. Em geral, todos esses índices indicam que os recursos hídricos podem ser classificados como extremamente poluídos, enquanto os solos da região como não poluído.

Os riscos ecológicos, associados à presença de diferentes elementos, foram avaliados por meio do PERI, o qual variou de 9 a 37 (média de 20) para as amostras de solo, implicando em um baixo risco para a flora e a fauna terrestre ($PERI \leq 90$). Por outro lado, os valores do PERI para as amostras de águas superficiais variaram entre 712 e 992, com um valor médio de 876, implicando em risco ecológico extremo para o ecossistema aquático. Conforme os resultados obtidos, os pontos de amostragem P03 e P04 (os mais próximos da cava principal e dos rejeitos) exibiram os maiores valores de IPI_{Th} e PERI, sendo os mais impactados pela atividade mineradora.

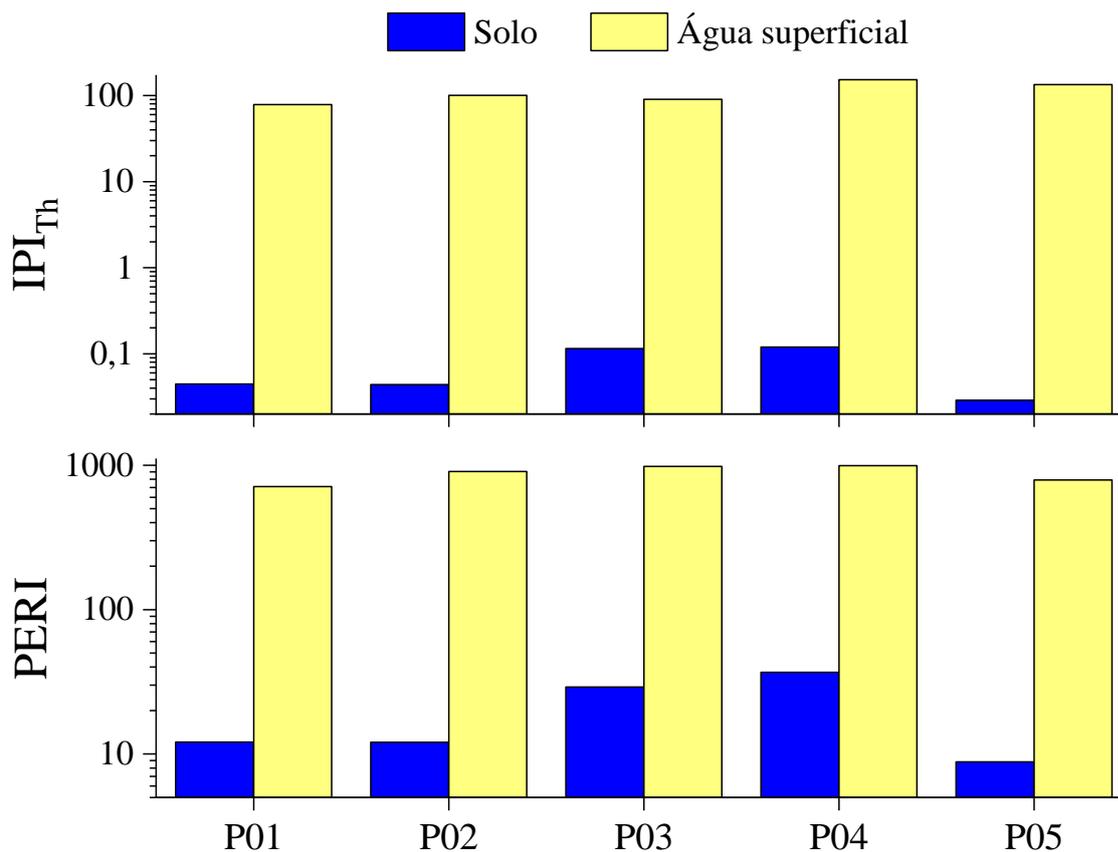


FIGURA 3.7 – Valores médios dos índices IPI_{Th} e PERI em cada local amostrado.

3.5.4 - Avaliação de riscos à saúde humana

Três principais índices foram usados para avaliar os riscos à saúde humana: o índice de perigo agregado (HI_{agg}), o índice de perigo total (HI_{tot}), ambos para avaliar o risco não cancerígeno e o potencial risco carcinogênico cumulativo ao longo da vida (CR_{cum}). Toda a análise foi realizada com o novo código HERisk, o que nos permitiu realizar uma avaliação espaço-temporal, ou seja, uma análise mais detalhada dos possíveis riscos carcinogênicos e não-carcinogênicos para os residentes da área estudada.

O índice de risco agregado (HI_{agg}) representa a soma dos quocientes de risco (HQ) calculados para cada substância nociva e cada via de exposição. A FIGURA 3.8a mostra que os valores de HI_{agg} associados aos metais quantificados diminuíram na seguinte ordem: $Co > Ni > Fe > Cu > Mn > Zn > Pb$. Como pode ser observado, o Co é o metal que apresentou os maiores HI_{agg} , cujos valores

variaram entre 2,4 e 5,1. Esses resultados indicam que as concentrações de Co encontradas resultam em altos riscos não carcinogênicos à saúde da população, principalmente os que residem nos locais P03 e P04. Para Cu, Fe, Ni, Mn e Zn, os valores ficaram abaixo de 1, sugerindo baixos riscos associados a eles. Como os valores de HI_{agg} de Pb para todos os locais foram inferiores a 0,1, nenhum risco não cancerígeno está associado a este elemento.

O gráfico ilustrado na FIGURA 3.8b mostra uma análise semelhante, mas trocando os pontos de amostragem pelas faixas etárias dos residentes, assim relacionando os valores de HI_{tot} para cada espécie química e faixa etária. Novamente, o cobalto é o maior contribuinte para os riscos não carcinogênicos para todas as faixas etárias, responsável por mais de 91% dos valores de HI_{tot} para crianças de até 16 anos e aproximadamente 85% para os maiores de 18 anos.

O Ni é o segundo elemento que mais contribui para os valores de HI_{tot} , com influência crescente ao longo do desenvolvimento humano: 2,6% (1 a 2 anos) < 3% (2 a 3 anos) < 3,8% (3 a 6 anos) < 4,5% (6 a 11 anos) < 5,8% (11 a 16 anos) < 11,7% (16 a 21 anos) < 12% (21 a 65 anos) < 12,5% (>65 anos). O Fe foi a outra espécie química cuja contribuição superou 1%, mantendo-se relativamente constante em 2% do HI_{tot} para todas as faixas etárias.

Conforme mencionado na Seção 3.2.2, o índice de risco total (HI_{tot}) foi avaliado considerando-se a exposição as EPTs por sete diferentes vias de exposição: ingestão de solo e água contaminados, contato dérmico com solo e água contaminados, bem como exposição alimentar, ou seja, ingestão de alimentos vegetais (frutas, raízes e sementes) e ingestão de alimentos de origem animal (carne e leite). Com base nos resultados obtidos pelo HERisk, foi possível identificar que a ingestão de carne contaminada é a principal via de exposição que ameaça a saúde dos habitantes da região, independentemente da faixa etária na qual se encontram (FIGURA 3.8c).

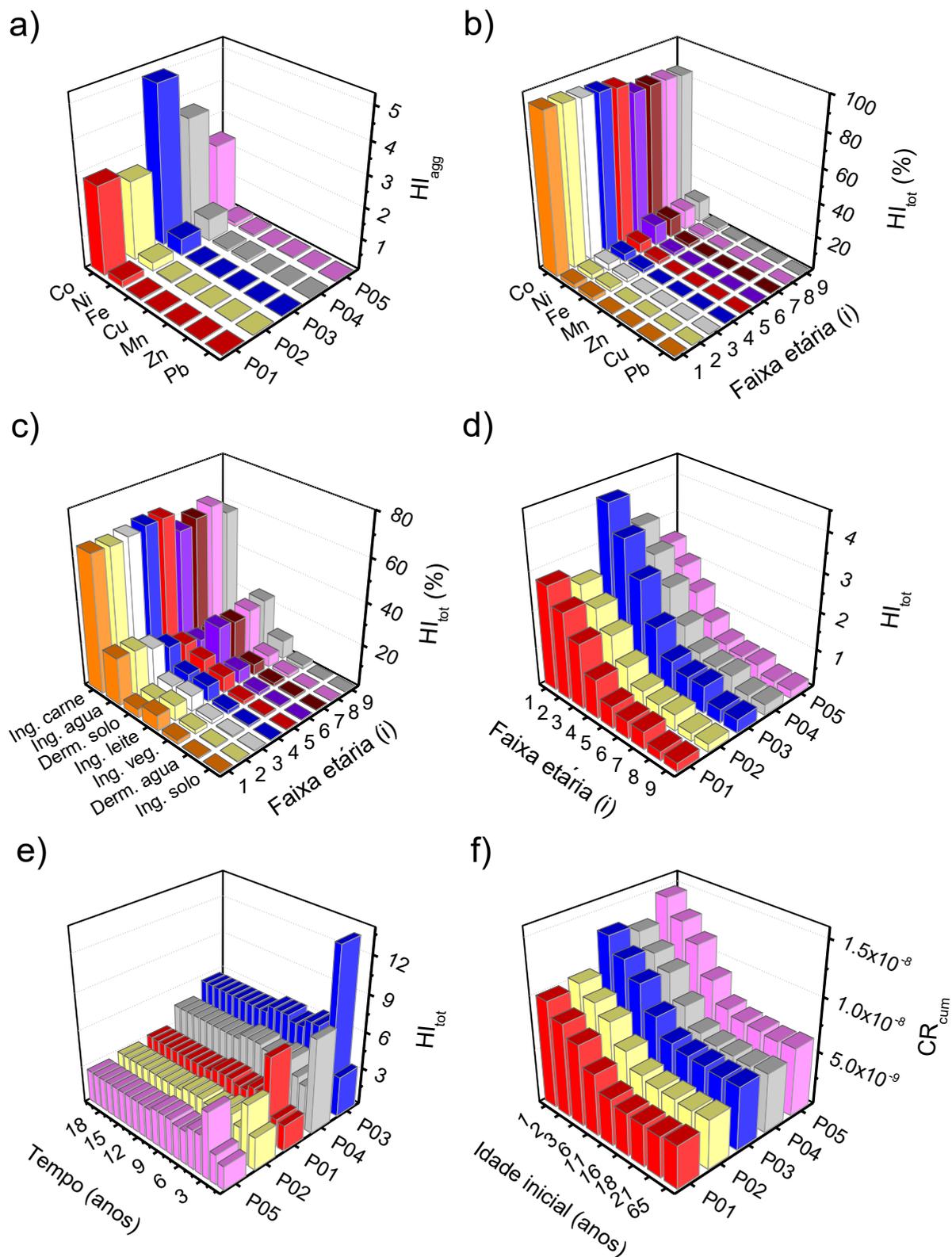


FIGURA 3.8 – Análise dos riscos à saúde humana na área de mineração “Santa Rita” do município de Itagibá (Bahia, Brasil). **a)** HI_{agg} para cada ponto de amostragem. **b)** Contribuição (%) de cada EQT para o valor total de HI_{agg} para cada faixa etária. **c)** Contribuição (%) de cada via de exposição para o valor total

de HI_{agg} de cada faixa etária. **d)** HI_{tot} especificado para cada faixa etária e local. **e)** Análise espaço-temporal do HI_{tot} para exposição crônica (20 anos) para cada local. **f)** Risco carcinogênico final (após 20 anos de exposição ao Pb) para diferentes idades iniciais de exposição (IA) e locais. Faixas etárias: **1** (1 a 2 anos), **2** (2 a 3 anos), **3** (3 a 6 anos), **4** (6 a 11 anos), **5** (11 a 16 anos), **6** (16 a 18 anos), **7** (18 a 21 anos), **8** (21 a 65 anos) e **9** (> 65 anos).

Essa rota de exposição representa mais de 55% do risco não carcinogênico total para qualquer faixa etária, sendo as crianças de até 16 anos as mais suscetíveis aos riscos, com uma contribuição de 65,7% (valor médio) do HI_{tot} . O consumo de leite fresco foi a segunda via de exposição alimentar (a quarta no total) que mais contribuiu para os riscos não carcinogênicos, representando entre 5% e 8,7% do HI_{tot} . O maior valor foi observado para os idosos (> 65), seguidos pelas crianças (1 a < 16 anos) e, por fim, os jovens entre 18 e 21 com o menor valor de contribuição. O risco associado ao consumo de alimentos vegetais não ultrapassou os 2%, assim não representando uma ameaça aos residentes da área estudada.

Como os recursos hídricos estudados são voltados principalmente para atividades econômicas e recreativas, a ingestão (acidental) e o contato dérmico (banhos recreativos) com a água contaminada foram consideradas exposições agudas. Mesmo com a baixa frequência desse evento, a ingestão acidental de água contaminada ficou em segundo lugar entre as rotas de exposição mais perigosas, contribuindo entre 6,3% (18 a <21 anos) e 22% (1 a <2 anos) para o valor de HI_{tot} (ver FIGURA 3.8c), enquanto o risco relacionado ao contato dérmico (por exemplo, durante a natação) foi inferior a 1%.

Por outro lado, observou-se um comportamento contrário para as vias de exposição associadas ao solo, onde o contato dérmico representou um risco maior do que a ingestão acidental. Levando-se em consideração que a agricultura é uma atividade econômica razoavelmente difundida na região, o contato dérmico com solo contaminado foi considerado uma exposição crônica. Os resultados

exibidos na FIGURA 3.8c indicaram que essa via de exposição desempenha um papel mais decisivo para as faixas etárias acima de 16 anos, sendo responsável por até 24% do HI_{tot} , e abaixo de 10% para crianças (1 a <16 anos). No caso de ingestão de solo contaminado, a contribuição para o risco total ficou abaixo de 0,2% para qualquer faixa etária.

Conforme descrito na Seção 3.2.2, o código HERisk considera que parâmetros como peso corporal (BW), frequência de exposição (EF), taxas de ingestão (IR), área de superfície cutânea (SA), entre outros, mudam com o passar da idade, assim permitindo avaliar os riscos à saúde humana de forma mais realista.

A FIGURA 3.8d mostra o HI_{tot} considerando-se apenas as vias de exposição agudas: ingestão acidental e contato dérmico com água contaminada. Este gráfico visa explorar mais detalhadamente a variação do índice de perigo para às nove faixas etárias consideradas no código. Como pode ser observado, os valores médios de HI_{tot} para toda a área avaliada diminuem com a idade dos habitantes: 3,0 (1 a 2 anos) > 2,5 (2 a 3 anos) > 1,9 (3 a 6 anos) > 1,2 (6 a 11 anos) > 0,6 (11 a <16 anos) > 0,5 (16 a <21 anos) > 0,3 (> 21). Esse resultado indica que o risco não carcinogênico associado à exposição as EQTs é maior em crianças, principalmente em idades precoces (1-11 anos), o que está relacionado às diferenças nas áreas da pele disponíveis para contato, nos pesos corporais de cada faixa etária e outras propriedades fisiológicas.

As informações fornecidas na FIGURA 3.8d também enfatizam o nível de poluição dos recursos hídricos regionais, bem como o risco que representam para a saúde humana. Para crianças até 11 anos, o HI_{tot} variou entre 1,01 e 3,29, sugerindo riscos moderados à saúde ($1 \leq HI_{tot} < 4$), com exceção da faixa etária de 1 a 2 anos para o local P03, onde o valor de HI_{tot} foi acima de 4 (risco elevado). Para as demais faixas etárias, o HI_{tot} variou no intervalo 0,1-1,0, sugerindo baixos riscos para os residentes que ingerem ou entram em contato com as águas dos rios Peixe, Conta e Oncinha. Vale ressaltar que esses valores

corresponderam a exposições agudas, podendo ser consideravelmente maiores caso exposições subcrônicas ou crônicas fossem consideradas.

A análise espaço-temporal dos riscos crônicos não cancerígeno, ou seja, detalhada ano por ano para cada local da região estudada, é ilustrada na FIGURA 3.8e. Esta análise foi realizada considerando um tempo total de exposição de 20 anos, o qual corresponde ao tempo esperado de operação da mina. Como um cenário semelhante foi obtido para todas as faixas etárias, foram apresentados no gráfico apenas os valores de HI_{tot} para a faixa etária de 11 a 16 anos, a qual é uma faixa etária intermediária. Como esperado, os maiores valores de HI_{tot} foram encontrados para os três primeiros anos, os quais correspondem exatamente aos anos de amostragem. Os locais P01 e P05 apresentaram comportamento semelhante, sendo o terceiro ano aquele com maior valor de HI_{tot} : 6,9 e 5,4, respectivamente, enquanto para o ponto de amostragem P02 o maior valor (4,9) foi observado na segunda campanha. Todos esses valores são considerados de alto risco para a saúde humana ($HI_{tot} \geq 4$). A partir do quarto ano, os valores estimados de HI_{tot} para essas três localidades (P01, P02 e P05) variaram de 1 a 4, sugerindo risco moderado para os residentes.

Os locais P03 e P04 apresentaram os maiores riscos à saúde humana, concordando com as análises anteriores, visto que esses dois locais apresentaram também os maiores níveis de poluição. O valor máximo de HI_{tot} no ponto de amostragem P03 (13,3) corresponde à segunda campanha, enquanto para o P04 foi observado na primeira campanha (7,6). Diferente das outras três localidades, os valores HI_{tot} estimados para esses dois locais a partir do quarto ano são todos maiores do que 4, apontando altos riscos não carcinogênicos para a saúde humana. Como essa avaliação foi realizada considerando-se a média das concentrações para cada metal em cada local, a situação da área de estudo não é considerada irreversível. Entretanto, caso medidas adequadas não sejam aplicadas, a atividade prolongada da mina “Santa Rita” pode causar graves danos aos ecossistemas e à população da região.

Uma vez que a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) ¹⁵³ classificou o Pb como um "provável carcinógeno humano", possivelmente associado a gliomas e cânceres de pulmão e estômago ¹⁵⁴, o CR_{cum} foi calculado para esta EQT considerando as mesmas vias de exposição do risco não cancerígeno. A FIGURA 3.8f mostra os valores de CR_{cum} após 20 anos de exposição ao Pb para residentes com diferentes idades iniciais de exposição (IA) em cada local. Os maiores valores de CR_{cum} foram observados no ponto de amostragem P05, o qual foi o local com a maior concentração média de Pb nos solos e nas águas superficiais (Apêndice 10 e Apêndice 11). Em geral, os riscos carcinogênicos encontrados para crianças são maiores que para os adultos, resultado consistente com outros estudos.^{114,144} Todos os valores de CR_{cum} calculados estão entre $3,98 \cdot 10^{-9}$ e $1,48 \cdot 10^{-8}$, sugerindo que os riscos carcinogênicos associados a essa espécie química são insignificantes ($CR_{cum} < 10^{-6}$).

Conforme já mencionado, o código HERisk contém instruções específicas para calcular as incertezas das grandezas calculadas a fim de caracterizar a avaliação de risco à saúde humana de forma adequada. Conforme descrito em NERIS et al. ⁷⁹, o programa calcula as incertezas como uma combinação das incertezas-padrão dos parâmetros envolvidos em cada cálculo.

A FIGURA 3.9 mostra a variação dos valores das incertezas relativas para HI_{tot} e CR_{cum} . Os valores de σ_R para HI_{tot} de todas as faixas etárias chegaram até 35%, enquanto para CR_{cum} os valores ficaram abaixo de 10%. Os σ_R encontrados estão de acordo com as incertezas esperadas em avaliações de riscos à saúde, as quais costumam ser elevadas (na faixa de pelo menos uma ordem de magnitude ou superior).¹⁵⁵ Para identificar os parâmetros que mais afetaram as incertezas dos resultados do HI_{tot} , foi realizado o "budget das incertezas".^{79,156} Esta análise revelou que as incertezas dos BAFs, as quais podem chegar até ~ 90% do valor do parâmetro (e.g., para Fe na ingestão de leite; $BAF = 0,195 \pm 0,173$), contribuíram mais para as incertezas dos valores finais de HI_{tot} . Essa alta

contribuição não é observada nas incertezas associadas aos valores de CR_{cum} , uma vez que o Pb foi a única espécie química considerada neste cálculo, e os valores máximos das incertezas associadas aos BAFs chegam a ~ 35%.

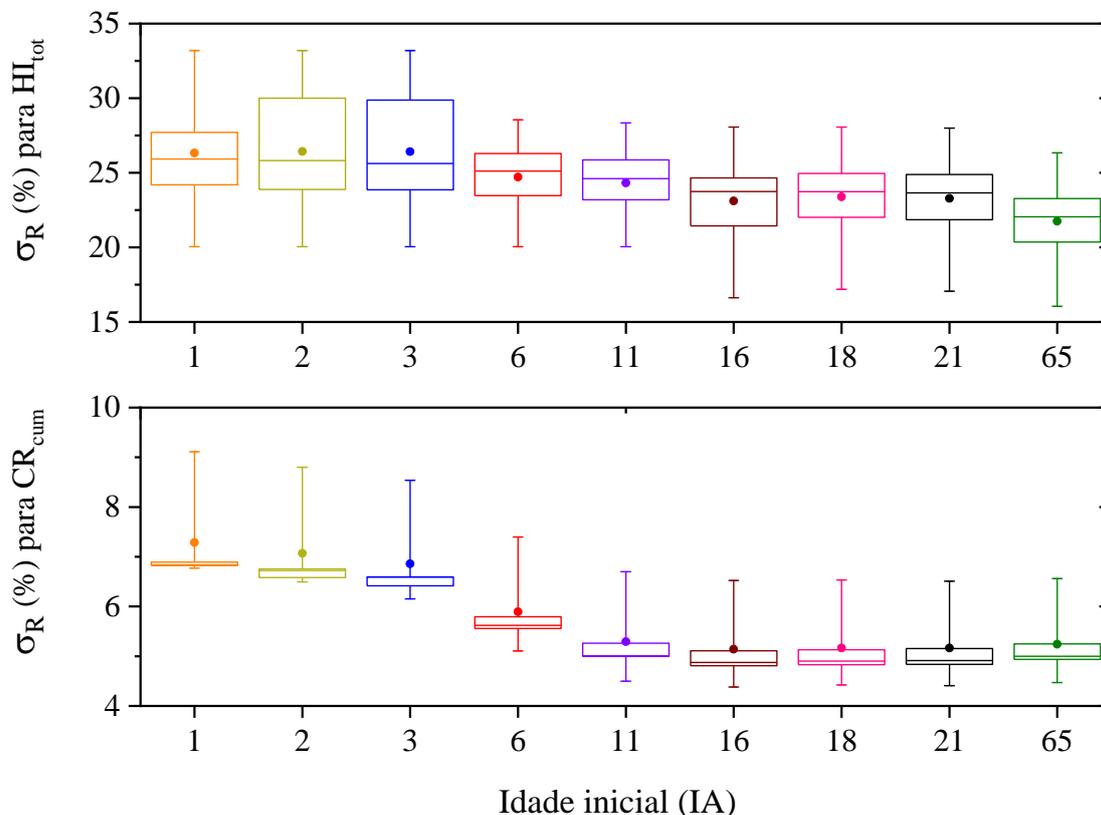


FIGURA 3.9 – Variação dos valores das incertezas relativas para HI_{tot} e CR_{cum} .

3.6 - Conclusões parciais

Este trabalho teve como objetivo mostrar a “aplicabilidade” do novo *software* HERisk e seu potencial como ferramenta computacional na avaliação dos riscos ecológicos e à saúde humana associados à presença de elementos nocivos. Dentre as novidades desse novo programa, destacam-se: um arquivo de entrada versátil (.xslm) e adaptável às necessidades do usuário, a inclusão de um novo cenário (*in natura*) e duas novas sub-rotinas (“*Radio_risk*” e “*Ecol_risk*”), as quais são destinadas à avaliação dos riscos radiológicos e ecológicos, respectivamente. O HERisk também considera a variação de parâmetros de exposição cujos valores dependem da idade dos residentes e diferentes tipos de

exposições (aguda, subcrônica e crônica), o que permite avaliar o risco à saúde humana de forma mais realista.

Como caso de estudo, foram estudadas as concentrações de EQTs (Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) em solos e águas superficiais da área de mineração de níquel no município de Itagibá (Bahia, Brasil). Os resultados obtidos mostram que os metais apresentam uma distribuição não homogênea, sugerindo a presença de fontes locais de contaminação, principalmente relacionadas às atividades humanas. Os valores médios das concentrações de Co e Ni nos solos excederam os valores de referência regionais, enquanto os teores dos elementos analisados nas águas superficiais indicam uma contaminação significativa dos recursos hídricos regionais, uma vez que as concentrações médias de todas as EQTs foram pelo menos três vezes maiores do que os valores de referência nacionais. As análises estatísticas realizadas revelaram importantes inter-relações das espécies químicas, indicando que as atividades de mineração e agricultura podem ser responsáveis pelos teores de Co, Cu, Ni, Pb e Zn nos solos e nas águas superficiais. Por outro lado, os conteúdos de Fe e Mn parecem estar relacionados a uma fonte geogênica.

Os índices de poluição calculados confirmaram a poluição antrópica no entorno da área de mineração, principalmente nos pontos de amostragem mais próximos da cava principal e rejeitos. Em geral, os solos apresentaram baixo grau de contaminação para a maioria dos elementos analisados, exceto para Co e Ni que exibiram poluição moderada. Um quadro diferente foi observado para as águas superficiais, onde todos os índices indicaram uma poluição extrema dos recursos hídricos.

Os resultados da HHRE revelaram que: (1) Co é a espécie química com maior risco associado em toda a região avaliada; (2) a ingestão de carne e água contaminada são as principais vias de exposição dessas EQTs para a população local; (3) Riscos elevados ($HI_{tot} \geq 4$) foram observados em pelo menos uma campanha em todos os locais e os valores estimados após 20 anos de

exposição indicaram que os locais mais próximos da cava principal (P03 e P04) devem ser considerados de alto risco à saúde humana; (4) os riscos carcinogênicos para crianças e adultos (associados ao Pb) pode ser considerado desprezível.

Por fim, o *software* HERisk tem se mostrado uma ferramenta importante para caracterizar o risco associado a EQTs e estimar sua variação em períodos específicos. A sua aplicação na área de mineração em Itagibá revelou a urgência de se atentar à contaminação por espécies metálicas nesta região. Caso não forem tomados os devidos cuidados, a atividade mineradora contínua pode se tornar uma ameaça ao equilíbrio do ecossistema e à saúde da população local.

4 - CAPÍTULO 2

Síntese e aplicação de membranas de matriz mistas à base de PES e materiais mesoporosos para remoção de íons metálicos (Cd^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} e Pb^{2+}) e carbamazepina de soluções aquosas

4.1 - Revisão bibliográfica

4.1.1 - Espécies químicas tóxicas (EQTs)

Espécies químicas como os íons metálicos e os fármacos são utilizadas a anos pelo ser humano para o desenvolvimento de tecnologias e o combate a doenças. Entretanto, essas substâncias podem ser tóxicas para o ser humano e o ambiente. De forma geral, a toxicidade dessas espécies químicas está diretamente ligada as suas características físico-químicas, contudo, elementos químicos considerados essenciais também podem se tornar nocivos para os organismos, uma vez que elevadas concentrações desses elementos no meio também podem afetar de forma negativa o funcionamento do corpo humano e de organismos aquáticos.^{20,21,157}

4.1.1.1 - Chumbo

Os íons Pb^{2+} destacam-se dentre as EQTs por serem altamente nocivos para a maioria dos organismos vivos, mesmo em concentrações muito baixas.¹⁵⁸ O chumbo apresenta uma massa molar de $207,20 \text{ g mol}^{-1}$, raio iônico de $1,20 \text{ \AA}$, raio iônico hidratado de $4,01 \text{ \AA}$, eletronegatividade de 1,87 e dureza de Pearson de 8,46.¹⁵⁹⁻¹⁶² Suas características físico-químicas permitem que esses íons interfiram nos processos bioquímicos fundamentais dos organismos, tornando-os nocivos. O tamanho similar dos raios iônicos do Pb^{2+} com os dos íons Ca^{2+} resulta em uma desestabilização do funcionamento celular do corpo humano, uma vez pode ocorrer a substituição de íons caso o organismo apresente deficiência de cálcio.^{20,163}

Os sistemas do corpo humano mais afetados pelos íons Pb^{2+} são o nervoso central, hematológico, gastrointestinal e urinário, causando sintomas como dor de cabeça, tontura, manifestação de conduta violenta, perda de memória e problemas nos músculos extensores, anemia, inflamação gastrointestinal, vômito, diarreia e insuficiência ou falência renal.^{164,165} Estudos efetuados pela

Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) e pela U.S. EPA não apresentaram resultados concretos sobre os efeitos carcinogênicos de tais íons, os quais foram classificados como “prováveis cancerígenos para humanos”.^{163,165}

Além de prejudiciais para os humanos, os compostos de chumbo também apresentam uma elevada nocividade para organismos aquáticos e plantas, podendo causar disfunções fisiológicas, morfológicas e bioquímicas.^{166,167} Segundo ALMEIDA et al.¹⁶⁸, o Pb pode reduzir o conteúdo de água, a transpiração e a pressão osmótica da seiva celular, o potencial de água no xilema e a absorção de nutrientes minerais, assim comprometendo o desenvolvimento e germinação das plantas. Para as espécies aquáticas, espécies inativas redox como o Pb interagem covalentemente com as principais enzimas antioxidantes das células, resultando na produção de ROS como H_2O_2 , $\cdot OH$ ou O_2^- , responsáveis pela destruição do conteúdo de lipídios, proteínas e DNA e redução das defesas antioxidantes inerentes às células.¹⁶⁹

Suas principais fontes antropogênicas são a combustão de carvão, óleos ou gasolina e a fabricação de cerâmicas, tintas e plásticos.^{170,171} O descarte inadequado de resíduos contendo Pb (baterias, munições, equipamentos médicos, etc.) em lixões ou corpos d’água podem agravar a contaminações dessa espécie química no meio ambiente.¹⁷² Além disso, efluentes industriais ou domésticos não tratados adequadamente também podem ser fontes significativas de contaminação de chumbo em sistemas aquosos. O estudo realizado por DE MELO GURGEL et al.¹⁷³ sobre as águas do estuário do rio Jundiaí (RN) mostraram que as concentrações de Pb encontradas (valor máximo = $0,100 \text{ mg L}^{-1}$) superaram abundantemente os valores máximos permitidos pelo CONAMA ($0,010 \text{ mg L}^{-1}$). O rio em questão recebe efluentes industriais pré-tratados da cidade de Macaíba (RN), os quais, segundo os pesquisadores envolvidos, são os possíveis responsáveis pelas elevadas concentrações de Pb e outras EQTs encontrados nas águas do rio.

Outro estudo realizado nas águas do trecho entre Petrolina (PE) e Juazeiro (BA) do submédio Rio São Francisco também mostrou que os valores de Pb encontrados (valor máximo = $0,048 \text{ mg L}^{-1}$) foram maiores que os permitidos pelo CONAMA. Essa elevada concentração de chumbo também foi atribuída ao processo de urbanização e industrialização das áreas pelas quais o rio São Francisco percorre.¹⁷⁴ Por fim, à aplicação de esterco de gado ($0,1$ até $112 \text{ mg de Pb kg}^{-1}$), lodo de esgoto (13 até $221 \text{ mg de Pb kg}^{-1}$), fertilizantes inorgânicos ($1,9$ até $13 \text{ mg de Pb kg}^{-1}$) e fungicidas ($< 1150 \text{ mg de Pb kg}^{-1}$) em solos agrícolas pode contribuir, em menor escala, para a contaminação de Pb em sistemas hídricos, uma vez que o processo de lixiviação causados pela chuva resulta no transporte dos insumos agrícolas até os corpos d'água da região.¹⁷⁵

4.1.1.2 - Níquel

Os íons de níquel apresentam uma massa molar de $58,70 \text{ g mol}^{-1}$, raio iônico de $0,69 \text{ \AA}$, raio iônico hidratado de $4,04 \text{ \AA}$, eletronegatividade de $1,91$ e dureza de Pearson de $8,50$.¹⁵⁹⁻¹⁶² A solubilidade dos compostos de níquel varia significativamente e, diferentemente dos íons Pb^{2+} , a sua essencialidade ou nocividade está diretamente interligada à concentração presente nos compartimentos ambientais e no organismo humano.^{176,177} O principal efeito adverso associado a exposição crônica aos íons Ni^{2+} são as dermatites alérgicas, as quais podem causar erupções cutâneas decorrentes do contato com água e solos contaminados ou uso prolongado de acessórios contendo níquel.^{176,178}

Segundo SHEN e ZHANG¹⁷⁹, os íons de níquel podem afetar o sistema imunológico dependendo do tipo e nível de exposição, suprimindo a atividade de células NK e a produção de Interferon, responsáveis pela apoptose de células danificadas, neoplásicas e contaminadas por vírus ou bactérias e evitar a proliferação de antígenos. Os mesmos autores¹⁷⁹ também apontaram o potencial mutagênico desse elemento em testes *in vitro* e *in vivo*, uma vez que as interações dos íons Ni^{2+} com o DNA e proteínas nucleares promovem a inibição do reparo

do DNA, a transição helicoidal de B-DNA para Z-DNA, a replicação incorreta do DNA e a quebra de filamentos e ligações cruzadas do DNA.

De acordo com a IARC ¹⁸⁰, os compostos de níquel são classificados como cancerígenos para humanos (Grupo 1) com base nas evidências em seres humanos e animais laboratoriais. Vários estudos apontaram que a exposição ocupacional de trabalhadores industriais (mineração, moagem, fundição e refino) a vapores, poeiras e névoas contendo níquel resultou em maiores riscos de câncer de pulmão, da cavidade nasal e seios paranasais, enquanto estudos em animais evidenciaram o aparecimento de sarcomas locais após a injeção (intrapleural, subcutânea, intramuscular e intraperitoneal) em ratos, camundongos e coelhos.¹⁸⁰ Apesar disso, não há evidências da carcinogenicidade dos compostos de níquel em exposições por vias orais, uma vez que animais laboratoriais expostos a diferentes concentrações de compostos de níquel através de água potável ou soluções aquosas não desenvolveram tumores ao longo da vida.^{181,182}

Apesar de não ser uma espécie química necessária para o corpo humano, o Ni é um micronutriente essencial para o funcionamento e crescimento das plantas, sendo absorvido e distribuído por mecanismos de difusão passiva (sistema de transporte de cátions) ou por transporte ativo, dependendo da espécie da planta, dos tipos de compostos de níquel absorvido e da concentração de Ni e nutrientes no solo.¹⁸³ Apesar disso, em concentrações altas, o Ni pode apresentar uma elevada fitotoxicidade para as plantas, inibindo o crescimento, diminuindo o conteúdo de água, causando estresse oxidativo e induzindo murchamento, clorose, necrose e mudanças na atividade de enzimas antioxidantes como peróxidos de ascorbato, superóxido dismutase e catalase.¹⁸⁴ Alguns desses efeitos colaterais associados a elevadas concentrações de Ni também foram constatados em organismos aquáticos encontrados em áreas contaminadas, os quais apresentam reações alérgicas no epitélio respiratório, estresse oxidativo e interrupção do metabolismo energético.¹⁸⁵

Segundo a ATSDR ²⁵ e a Organização Mundial da Saúde (WHO) ¹⁸², possíveis fontes de contaminação antropogênicas de compostos de níquel para o meio ambiente são: os processos industriais como operações de mineração e fundição, lixiviação de aterros sanitários, águas residuais domésticas, atividades agropecuárias e efluentes industriais. O estudo realizado por DOS SANTOS et al. ¹⁸⁶ mostrou que todas as amostras de água coletadas no Rio Ivinhema (MS) apresentaram concentrações de Ni duas vezes superiores aos valores máximos permitidos pela legislação brasileira para águas doces (0,025 mg L⁻¹). Segundo os autores, a utilização de insumos agrícolas e pesticidas em áreas agrícolas localizadas em volta dos locais de coleta podem ser os principais responsáveis pelas concentrações de Ni na água. De forma parecida, todas as amostras de águas superficiais coletadas por DOURADO et al. ¹⁸⁷ no córrego da Água Boa (MS) apresentaram concentrações de Ni acima dos definidos como seguros, variando entre 0,082 e 0,374. Neste caso, as principais fontes de contaminação apontadas pelos autores foram o descarte de efluentes por indústrias localizadas rio acima.

4.1.1.3 - Cádmio

Assim como os íons Pb²⁺ e Ni²⁺, os íons de Cd²⁺ não são essenciais para o funcionamento do corpo humano, além de serem considerados nocivos para maioria dos organismos.^{20,21} Esse metal apresenta uma massa molar de 112,41 g mol⁻¹, raio iônico de 0,97 Å, raio iônico hidratado de 4,26 Å, eletronegatividade de 1,69 e dureza de Pearson de 10,29.¹⁵⁹⁻¹⁶² Essas características físico-químicas tornam os íons Cd²⁺ perigosos para o corpo humano, uma vez que interferem nas atividades essenciais dos íons Ca²⁺ e Zn²⁺ devido às similaridades entre os raios iônicos efetivos e as forças de ligação com ligantes doadores de nitrogênio e enxofre.^{20,188} Segundo BERNHOFT ¹⁸⁹, além de perturbarem o metabolismo mineral, os íons Cd²⁺ também apresentam mecanismos patológicos que induzem a depleção da glutatona, a distorção estrutural das proteínas (por ligações Cd-

grupos sulfidrila), inibem as vias de transporte e a síntese de heme e comprometem a função mitocondrial, podendo induzir apoptose das células.

Exposições crônicas a baixas doses de cádmio prejudicam os rins, ossos, fígado, e o sistema imunológico.^{190,191} Além disso, a geração de radicais livres (H_2O_2 e $\cdot OH$) induzida pela presença de Cd^{2+} leva a criação de estresse oxidativo, resultando em lesões teciduais, alterações epigenéticas na expressão do DNA, inibição do reparo de DNA danificado e, possivelmente, a formação de tumores.^{191,192} A IARC ¹⁹³ classificou o cádmio e seus compostos como carcinogênicos para humanos (Grupo 1) por encontrar evidências suficientes associando a exposição dietética ou respiratória desses compostos ao desenvolvimento de cânceres nos pulmões, rins e próstata.

Os efeitos dos íons Cd^{2+} nas plantas são extensos, afetando tanto os processos de crescimento, como de desenvolvimento. Efeitos adversos como clorose, perda de folhas, atrofia, deficiência de fósforo e redução do transporte de Mn são comuns, além de induzirem a peroxidação lipídica, estresse oxidativo, inibir a biossíntese de clorofila, interferir na captação, transporte e uso de íons essenciais (Mg, Ca, K e P) e inibir o funcionamento de enzimas responsáveis pela fixação de CO_2 , resultando no comprometimento do metabolismo do cloroplasto.^{194,195} Da mesma forma, o cádmio é considerado um elemento não essencial e altamente tóxico para biota aquática, uma vez que ocorre a bioacumulação de cádmio em peixes e camarões, resultando na produção de ROS, estresse oxidativo e peroxidação lipídica em pulmões, eritrócitos e fígado.²³

Segundo RAHIMZADEH et al. ¹⁹⁶, as concentrações de cádmio encontradas no meio ambiente são consideráveis e decorrentes de atividades antropogênicas como queima de resíduos, minérios ou combustíveis fósseis, descarte inadequado de tintas, baterias de níquel-cádmio e resíduos de processos de galvanoplastias e produção de plásticos de cloreto de polivinila. Além disso, os mesmos autores reforçam que o vazamento de lodo de esgoto para solos agrícolas pode resultar na contaminação de plantas e, conseqüentemente, levar a

contaminação da cadeia alimentar, resultando na acumulação de compostos de cádmio em órgãos humanos. Por outro lado, DA ROCHA et al. ¹⁹⁷ reportaram concentrações de Cd até 5 vezes acima dos limites definidos pelo CONAMA (0,01 mg L⁻¹) em amostras de água coletadas no córrego Água Boa (MS) e sugeriram que tais concentrações foram consequência do descarte inadequado de efluentes industriais e, sobretudo, da lixiviação de produtos agroquímicos utilizado nos solos agrícolas.

4.1.1.4 - Cromo

Os íons de cromo costumam estar presentes na maioria dos resíduos industriais gerados por indústrias têxteis, galvanicas, metalúrgicas e de curtumes, podendo afetar negativamente a saúde humana o meio ambiente, com ênfase na biota aquática.¹⁹⁸ Diferentemente do níquel e do cádmio, os quais apresentam apenas o estado de oxidação 2+, o do cromo pode variar de -2 até +6, sendo as espécies Cr³⁺ e Cr⁶⁺ as mais estáveis e encontradas em concentrações significativas no ambiente.^{20,198,199}

A toxicidade do cromo está diretamente relacionada com o seu estado de oxidação, uma vez que os íons Cr³⁺ são considerados essenciais para o corpo humano em baixas concentrações, enquanto os íons Cr⁶⁺ são altamente nocivos, genotóxicos e cancerígenos.^{199,200} A principal diferença no potencial nocivo encontra-se na capacidade dos íons Cr⁶⁺ de serem absorvidos pelas células do corpo humano via sistema de transporte aniônico, o que não ocorre para os íons Cr³⁺.²⁰¹ Uma vez dentro das células, as espécies Cr⁶⁺ são reduzidas por diferentes agentes antioxidantes não enzimáticos e enzimáticos (ascorbato, cisteína, glutathione reduzida, citocromo P450 redutase, aldeído oxidase, glutathione redutase, etc.), dependendo dos quais é definido o processo de redução direto ou indireto (formação de intermediários) para o estado de oxidação Cr³⁺.²⁶ Esses processos de redução podem levar a formação de ROS, as quais causam estresse

oxidativo e resultando na danificação do DNA, lipídios e proteínas.²⁰² Além disso, as espécies Cr^{3+} formadas dentro das células reagem com macromoléculas celulares formando um complexo ternário com a estrutura de fosfato do DNA e uma molécula redutora intracelular (ácido ascórbico, GSH ou cisteína).^{201,203} Esses processos são considerados os principais mecanismos de genotoxicidade e carcinogenicidade dos íons Cr^{6+} , podendo ocorrer dentro e fora das células. Entretanto, os íons Cr^{3+} fora das células após os processos de redução dos íons Cr^{6+} são considerados quase inertes e de baixa nocividade por não conseguirem adentrar significativamente as células humanas.²⁶

A IARC ²⁰⁴ classificou os íons Cr^{6+} como cancerígenos para os humanos (Grupo 1) devido as evidências no aumento de câncer nos pulmões, decorrente da inalação desses íons em exposições ocupacionais. Além disso, também foram constatadas associações positivas com o desenvolvimento de câncer no nariz e seios nasais, enquanto evidências mais fracas e menos consistentes indicaram que o Cr^{6+} pode causar câncer no sistema gastrointestinal (com ênfase no estômago) e outros órgãos como bexiga, próstata e pâncreas. A diferença da carcinogenicidade nos pulmões com a de outros órgãos pode estar associada à absorção desigual dos íons Cr^{6+} pelas células pulmonares (~11,0%) e gastrointestinais ($\text{Cr}^{6+} = 2,5\%$ e $\text{Cr}^{3+} = 1,3\%$) e pela redução do estado de oxidação ($\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$) que ocorre no estômago, dificultando a entrada do cromo nas células do corpo e, conseqüentemente, diminuindo drasticamente a possível danificação do DNA.^{26,96,205}

Além dos efeitos neoplásicos, evidências em humanos e animais apontaram que a absorção crônica de íons Cr^{6+} por ingestão ou contato dérmico também pode afetar a pele (sensibilidade, dermatites e ulcerações), o sangue (anemia microcítica e hipocrômica), o sistema gastrointestinal (irritação, ulceração e lesões no estômago e intestino delgado) e o sistema reprodutivo masculino (alteração histopatológica do epidídimo e diminuição da contagem de espermatozoides).^{206,207}

Nas plantas, o acúmulo de íons Cr^{6+} concentra-se principalmente nas raízes, cujas células reduzem os íons cromato a Cr^{3+} . Entretanto, uma pequena parte de Cr^{6+} dissolvido pode atingir as partes superiores das plantas, podendo causar alterações estruturais, acúmulo de biomassa e redução do crescimento.^{208,209} Além disso, os íons de cromo hexavalente que conseguirem passar podem interferir diretamente ou indiretamente (produção de ROS) no metabolismo do amido e do nitrogênio, nos mecanismos de captação de águas e minerais, e nos processos de respiração e de fotossíntese.^{208,210} As ROS resultantes da ação do Cr^{6+} também podem causar estresse oxidativo na planta, uma vez que interagem e danificam os lipídios das membranas e o DNA das células.²¹¹

As duas espécies de cromo mais abundantes no meio ambiente (Cr^{3+} e Cr^{6+}) também são prejudiciais para organismos aquáticos, pois, nos peixes, interferem na alimentação, causando trombocitopenia, anemia, diminuição da hemoglobina, hipertrofia e paraplegia no epitélio das guelras, além de afetarem o sistema nervoso. Em outros organismos, diminuem os níveis de APT e desaceleram a taxa de fotossíntese de fitoplâncton, desaceleram a taxa de evolução de oxigênio em molusco e interferem no crescimento e diferenciação do blastema regenerativo em diferentes espécies de vertebrados e invertebrados.^{23,212}

Segundo BREIDA et al.²¹³, a presença de íons Cr(VI) no ambiente pode ser decorrente de fontes naturais, como a lixiviação de minérios ou solos contendo esses íons, ou fontes antropogênicas, como indústrias farmacêuticas, galvânicas, cimenteiras, eletrônicas, madeireiras, vidreiras, de mineração e, sobretudo, indústrias de curtumes, cujos efluentes podem apresentar concentrações de Cr(VI) entre 0,1 e 200 mg L^{-1} .

4.1.1.5 - Carbamazepina (CBZ)

A contaminação de corpos hídricos por substâncias orgânicas possivelmente nocivas à saúde humana e ao ambiente é um problema que afeta a humanidade juntamente com as espécies químicas metálicas. Uma classe de

compostos orgânicos que vem sendo estudada intensamente na última década é a dos fármacos, os quais foram classificados como poluentes ambientais de relevância no decorrer da última década.³⁶ Os fármacos fazem parte de um conjunto de espécies químicas definidas como contaminantes emergentes, as quais são substâncias não comumente monitoradas em compartimentos ambientais, mas que apresentam potencial nocivo conhecido ou suspeito para o ambiente, ou à saúde humana.²¹⁴ Essa falta de conhecimento sobre os efeitos a curto ou longo prazo é o grande problema relacionado a esses poluentes.⁴²

As principais fontes de fármacos em corpos hídricos são os esgotos domiciliares e as águas residuais provenientes de hospitais e outras instalações médicas, uma vez que os fármacos são expelidos majoritariamente pela urina (sistema renal), fezes (sistema intestinal) ou ambos.^{215,216}

Dentre a vasta gama de fármacos existentes, a carbamazepina (CBZ) é a mais comumente encontrada em diferentes tipos de águas (superficiais, potáveis, residuais, etc.) por ser amplamente consumida devido aos seus efeitos anticonvulsivos. Além disso, a CBZ é um composto recalcitrante, sendo assim extremamente resistente aos métodos de tratamento de águas residuais mais utilizados, como lodo ativado e filtração biológicas, resultando em remoções de no máximo 10% em sistemas aquosos.²¹⁷

A carbamazepina é uma molécula orgânica tricíclica muito pouco solúvel em água (205 mg L^{-1}), de massa molar $236,26 \text{ g mol}^{-1}$, fórmula molecular $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ e composta por 2 anéis benzênicos condensados a um anel heterocíclico de sete membros, o qual apresenta uma função amida ligada ao átomo de nitrogênio do anel heterocíclico (FIGURA 4.1). Esse composto é um antiepilético classificado como estabilizante de humor e altamente utilizado para tratamento de esquizofrenia, crises convulsivas parciais, transtorno bipolar, epilepsia, hiperatividade e várias outras formas de neuropatias.^{40,41} A estrutura da CBZ permite que essa substância aja diretamente nos canais de sódio das células

neurais, o que impede a entrada dos íons Na^+ e estabiliza as membranas neuronais devido à inibição das descargas neuronais repetitivas.²¹⁸

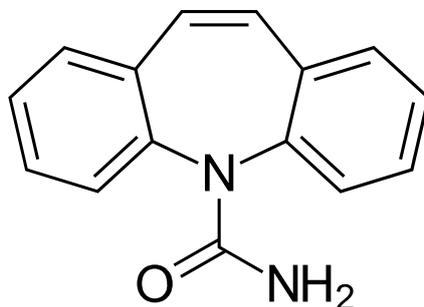


FIGURA 4.1 – Estrutura química da carbamazepina.

Apesar disso, aproximadamente 70% dos pacientes que utilizam fármacos antiepiléticos desenvolvem pelo menos um dos vários efeitos adversos associados a esses medicamentos.²¹⁹ O estudo realizado por TOMSON et al.²²⁰ mostrou o potencial teratogênico da CBZ em mulheres grávidas, enquanto CHUNG et al.²²¹ relataram que indivíduos portadores do antígeno leucocitário HLA-B*1502 são mais suscetíveis a reações graves de hipersensibilidade (síndrome de Stevens–Johnson) quando expostos a este fármaco. Além disso, essa molécula pode levar ao desenvolvimento de hiponatremia em alguns pacientes, o que pode resultar em um desequilíbrio na liberação de vários hormônios como a ocitocina, a vasopressina e o peptídeo natriurético atrial, os quais são importantes para o equilíbrio osmótico de fluidos corporais fundamentais para o funcionamento do organismo.²²² No trabalho realizado por VERNOUILLET et al.²²³ foram reportados efeitos nocivos da CBZ também em organismos aquáticos como algas verdes (*Pseudokirchneriella subcapitata*), crustáceos (*Thamnocephalus platyurus*) e cnidários (*Hydra attenuata*). Os autores ainda reportaram o caráter de bioacumulação da CBZ nas algas e crustáceos, resultando em fatores de bioacumulação de 2,2 e 12,6, respectivamente.

Apesar do que foi elucidado até o momento, as concentrações de CBZ presentes em corpos hídricos ou águas residuais costumam ser muito

inferiores (na ordem de ng L^{-1}) às ministradas durante tratamentos médicos, devido à baixa solubilidade dessa molécula em água.³⁶ Um estudo realizado por CAMPANHA²²⁴ sobre a ocorrência e distribuição de vários fármacos em diferentes tipos de águas da cidade de São Carlos (SP) mostrou que as concentrações de CBZ em esgoto bruto variaram entre 500 e 1000 ng L^{-1} .

Dito isso, o conhecimento sobre os riscos ambientais e à saúde humana da CBZ ainda é limitado, sendo necessários mais estudos para o entendimento completo dos efeitos adversos a curto e longo prazo.²¹⁵ Devido à falta dados toxicológicos sobre a maioria dos contaminantes emergentes, a resolução nº 357 do CONAMA¹⁴¹ e outras agências internacionais de proteção ambiental não estipula concentrações limites de CBZ para águas doces.

4.1.2 - Adsorção

Como já evidenciado anteriormente, o processo de adsorção é um método preferível para remoção de espécies químicas. O processo de adsorção (sólido-líquido) se baseia na interação entre a superfície de um sólido (adsorvente) e as espécies químicas dissolvidas no meio líquido (adsorvatos). A interação entre o adsorvente e os adsorvatos pode ser de caráter físico (fisissorção) ou químico (quimissorção), nas quais as espécies químicas são retiradas na superfície do sólido por interações fracas e ligações químicas, respectivamente.²²⁵

No processo de quimissorção, a adsorção apresenta uma alta seletividade devido às ligações químicas que são formadas entre as espécies químicas e os grupos funcionais (sítios ativos) presentes na superfície do adsorvente. Além disso, por não ocorrerem ligações adsorvato-adsorvato cria-se apenas uma camada de moléculas na superfície do material (monocamada), sendo normalmente um processo exotérmico e muito dificilmente reversível.^{226,227} Por outro lado, no processo de fisissorção pode ocorrer a sobreposição de camada de adsorvatos (multicamada) possibilitada pelas interações físicas envolvidas no processo. A grande diferença entre esse tipo de adsorção e a quimissorção é a não

ocorrência da transferência de elétrons entre as partes envolvidas, implicando em uma adsorção mais fraca e reversível.^{226,228}

Por ser um processo físico-químico, a capacidade de adsorção de um determinado material é afetada por vários fatores, sendo os principais a concentração inicial do adsorvato no meio aquoso, o tempo de contato entre o adsorvente e a solução contaminada, a presença de várias EQTs no meio reacional, a temperatura e o pH do sistema.^{229,230} Um dos fatores que mais influenciam o processo de adsorção de espécies ionizáveis é a concentração de íons H_3O^+ presentes no sistema de adsorção (pH).^{231,232} O estudo deste fator é fundamental, uma vez que a concentração dos íons hidrônio afeta a carga superficial e o grau de ionização dos grupos funcionais do adsorvente responsáveis pelo processo de adsorção. Além disso, caso o adsorvato seja uma espécie química ionizável, o pH da solução também irá definir o seu estado de oxidação ou o grau de ionização.^{233,234}

Em pH baixos a concentração de íons hidrônio é elevada, o que gera uma competição entre eles e os adsorvatos carregados positivamente pelos sítios ativos do adsorvente.²³⁵ Ao contrário, em pH altos, as concentrações elevadas dos íons hidroxila (OH^-) podem proporcionar a formação de hidróxidos sólidos estáveis com as espécies químicas presentes na solução, causando a remoção desses contaminantes do meio aquoso e impedindo que o processo de adsorção ocorra.²³⁶

O tempo de contato entre as espécies químicas presentes no meio aquoso e o material adsorvente influencia no processo de adsorção também. Isso deve-se ao fato de os contaminantes presentes na água precisarem encontrar sítios ativos livres e de energia adequada na superfície do material para que o processo de adsorção ocorra.^{237,238} Por fim, a concentração inicial das espécies químicas na solução também afeta o desempenho do material adsorvente, uma vez que estes apresentam um número de sítios ativos limitados para interação com as moléculas de adsorvatos.²³⁹

4.1.3 - Materiais mesoporosos à base de sílica

Dentre a vasta gama de adsorventes existentes, os materiais mesoporosos à base de sílica vem ganhando bastante atenção dos pesquisadores por apresentarem propriedades físico-químicas que os tornam materiais adsorventes promissores.²⁴⁰ A IUPAC classifica os materiais porosos dependendo do diâmetro dos poros: macroporosos (diâmetro > 50 nm), mesoporosos ($50 \text{ nm} \geq \text{diâmetro} > 2 \text{ nm}$) e microporosos ($2 \text{ nm} \geq \text{diâmetro}$).²⁴¹ Além de apresentarem poros com tamanhos bem definidos, esses materiais costumam ter elevadas áreas superficiais e elevadas concentrações de sítios ativos em suas superfícies, os quais possibilitam a interação com diversas substâncias ou agentes funcionalizantes, permitindo que ocorram os processos de adsorção ou modificações das propriedades superficiais.^{242,243}

A síntese desses materiais costuma ocorrer através da automontagem dos precursores inorgânicos (fonte de sílica) em soluções aquosas com um agente surfactante. A morfologia da mesoestrutura sintetizada irá depender do pH, temperatura, quantidade de água, tipo de agente surfactante e concentração de sílica presente no sistema de reação.²⁴⁴ Um material mesoporoso amplamente estudado para processos de adsorção é o MCM-41, o qual pertence à família de materiais mesoporosos *M41S* com outros dois materiais de silicato e aluminossilicato (MCM-48 e MCM-50).

Como mostra a FIGURA 4.2, os mesomateriais da família *M41S* apresentam diferentes arranjos de poros, onde o MCM-41 exibe uma estrutura hexagonal bidimensional (2D) com simetria de grupo espacial $P6mm$, o MCM-48 é formado por um sistema cúbico tridimensional (3D) com simetria de grupo espacial $Ia3d$, enquanto o MCM-50 apresenta uma estrutura lamelar sem simetria de grupo espacial.⁵⁰

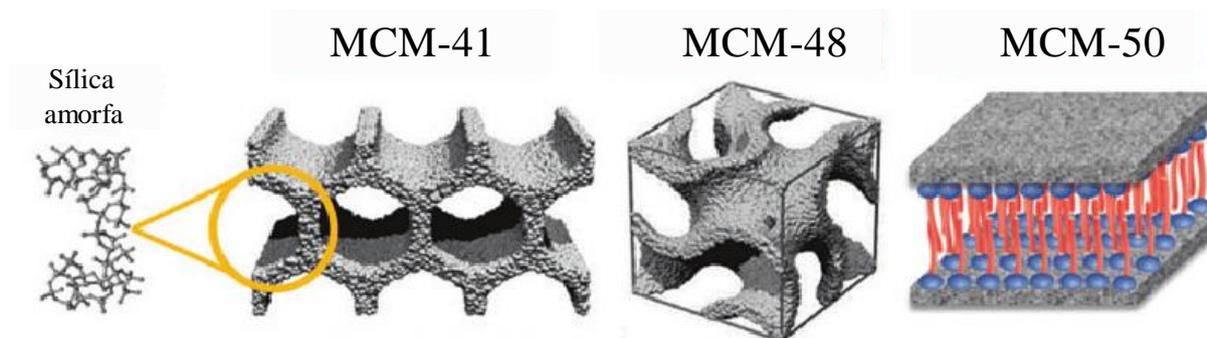


FIGURA 4.2 – Representação das morfologias dos materiais mesoporosos da família *M41S*. Fonte: adaptado de SCHWANKE et al.²⁴⁵.

Comparado com os outros dois materiais, o MCM-41 costuma possibilitar sínteses de estruturas com: 1) maior controle sobre o tamanho dos poros; 2) superfícies internas mais uniformes; 3) maiores áreas superficiais, volume de poros, estabilidade mecânica e térmica, tornando-o um material adsorvente mais promissor comparado ao MCM-48 e MCM-50.⁶⁵

Como mencionado anteriormente, o MCM-41 costuma ser sintetizado através de um processo de automontagem realizado entre a fonte de sílica (tetraetilortossilicato, cinzas de casca de arroz, sílica fumada, etc.) e um agente direcionador (brometo de cetiltrimetilamônio, brometo de hexadeciltrimetilamônio, etc.) em solução aquosa básica ou ácida.^{246,247} Os agentes direcionadores costumam ser surfactantes cujas estruturas anfífilas levam à formação de micelas em determinadas condições do sistema operacional.

A FIGURA 4.3 mostra o mecanismo de síntese do material MCM-41 pela via de direcionamento por cristal líquido (LCT), o qual apresenta 4 principais estágios: (1) formação das micelas cilíndricas pelo surfactante catiônico; (2) alinhamento hexagonal bidimensional (2D) das micelas para formação de cristais líquidos; (3) adição da fonte de sílica para criação das moléculas de silicatos aniônicos, as quais interagem com o surfactante catiônico para formação da estrutura silicato/micelar; (4) remoção do surfactante por calcinação ou extração com solventes, resultando na sílica mesoporosa.²⁴⁸

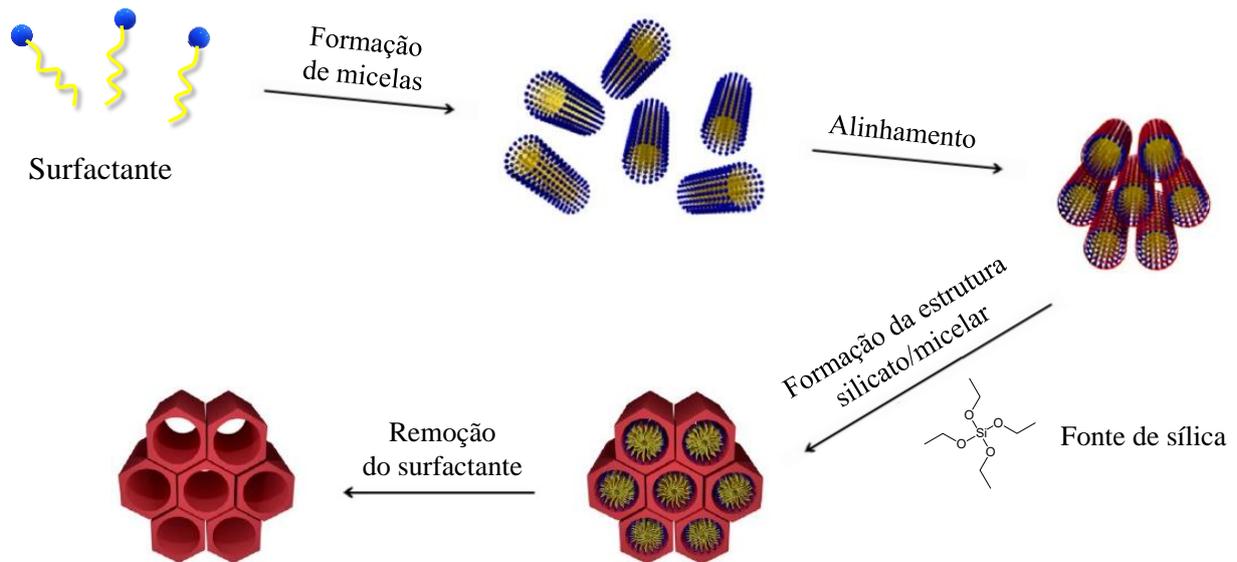


FIGURA 4.3 – Mecanismo de síntese do material MCM-41 pela via de direcionamento por cristal líquido. Fonte: modificado de MARTÍNEZ-EDO et al. 249.

Conforme mencionado anteriormente, os materiais mesoporosos à base de sílica possuem características que os tornam altamente versáteis e úteis nas mais diversas abordagens. Uma das características que se destaca é a alta concentração de sítios ativo nas superfícies, os quais costumam se resumir a quatro diferentes tipos de grupos silanol: (i) simples (isolado), (ii) vizinhos, (iii) etéreos e (iv) geminal, como mostra a FIGURA 4.4.^{50,250}

Entretanto, esses sítios ativos não apresentam uma elevada afinidade para interação direta com EQTs, o que limita as possíveis aplicações desses materiais como materiais adsorventes.²⁵¹ Como solução, muitos estudos realizaram as modificações desses sítios ativos adicionando diferentes tipos de ligantes (grupos orgânicos, compostos de coordenação, nanopartículas, etc.), assim melhorando a capacidade de adsorção dos mesomateriais à base de sílica e viabilizando suas aplicações como materiais adsorventes de elevada capacidade de adsorção.^{252–255}

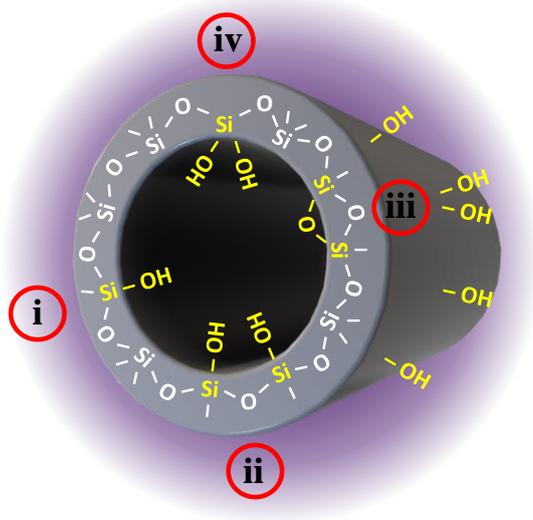


FIGURA 4.4 – Esquema ilustrando os diferentes tipos de grupos silanóis: (i) livres (ii) vizinhos, (c) etéreos e (iv) geminais.

A funcionalização desses materiais é possível predominantemente devido à reatividade e concentração de grupos silanóis (Si–OH), tornando-os ótimos pontos de ancoragem para os agentes modificadores.⁵⁰ Para funcionalização desses sítios ativos existem duas principais vias de modificação, os métodos de co-condensação e pós-síntese (FIGURA 4.5).

No método de co-condensação os agentes modificadores são adicionados durante o processo de formação da estrutura do material, obtendo-se mesopartículas funcionalizadas em uma única etapa e, geralmente, com alta carga de ligante.^{256,257} Nos materiais formados por esse método ocorre a formação de ligações covalentes entre a matriz inorgânica e os agentes funcionalizantes orgânicos ou a incorporação dos agentes modificadores inorgânicos (e.g., nanopartículas metálicas) em zonas específicas devido a interações físicas.²⁵⁸

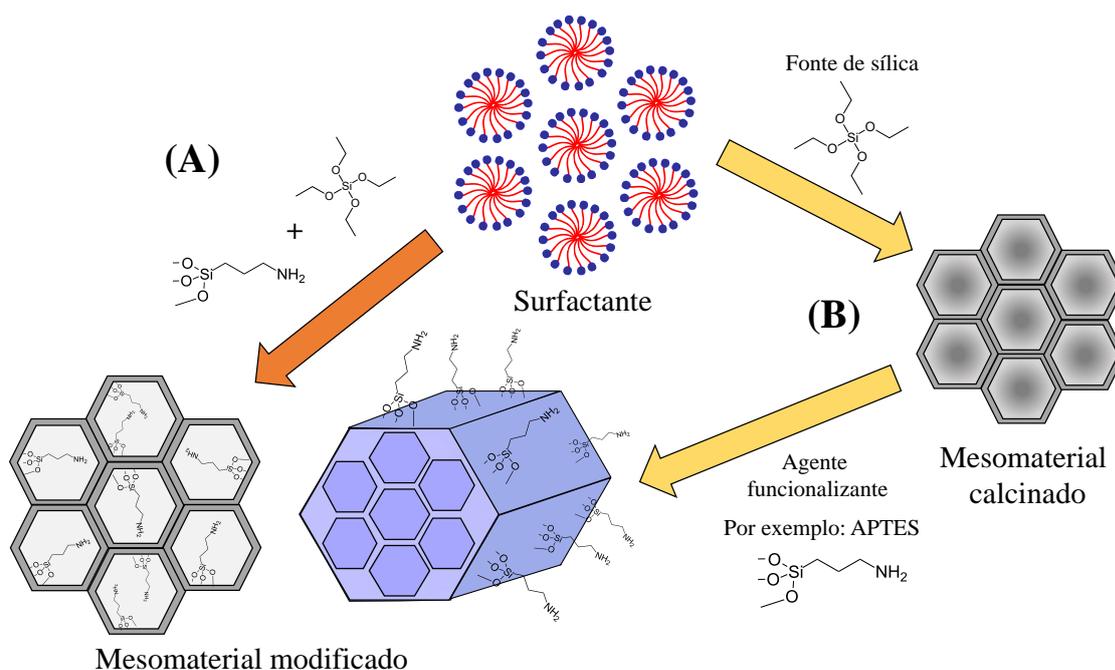


FIGURA 4.5 – Representação gráfica dos métodos de modificação do MCM-41 (A) via co-condensação e (B) via pós-síntese.

Por outro lado, o método pós-síntese consiste na modificação da superfície das mesopartículas após o processo de formação da matriz inorgânica, onde o material puro sintetizado é misturado com agentes funcionalizantes em atmosfera inerte, sob refluxo por 24 a 72 h e sob temperatura controlada, podendo-se utilizar diferentes solventes como meios reacionais.^{259–261} Diversamente dos materiais obtidos através da síntese por co-condensação, os materiais modificados obtidos via pós-síntese não exibem alterações no ordenamento estrutural da base inorgânica, uma vez que não ocorre a incorporação dos agentes funcionalizantes na mesoestrutura e as modificações dos sítios ativos ocorrem predominantemente na superfície externa das partículas (fora dos mesoporos).²⁶²

Vários estudos apontaram as elevadas capacidades de adsorção dos materiais da família *M41S* modificados para íons metálicos ou fármacos. Dentre a vasta gama de compostos orgânicos utilizáveis como agentes funcionalizantes, os tiocompostos e os ligantes nitrogenados destacam-se devido as suas propriedades atreladas ao par de elétrons não compartilhados dos átomos de nitrogênio e enxofre, tornando-os bons doadores de elétrons (bases de Lewis).^{263–}

²⁶⁶ Um agente modificador amplamente utilizado para modificação da superfície do MCM-41 é o APTES (FIGURA 4.6a), cujo grupo trietoxissilano interage com as superfícies do mesomaterial, enquanto o grupo funcional amina presente na outra extremidade interage com as espécies químicas presentes no sistema aquoso.

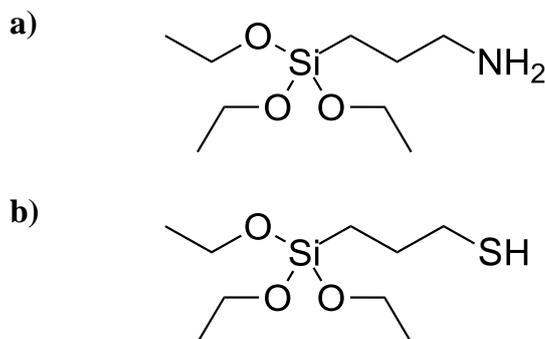


FIGURA 4.6 – Representação esquemática da estrutura do (a) APTES e do (b) MPTM.

Estudos de adsorção realizados por GANG et al. ²⁶⁷ e HE et al. ²⁶⁸ utilizaram o MCM-41 puro para adsorver íons Pb^{2+} e Ni^{2+} em sistemas de adsorção monoelementares com diferentes características físico-químicas, respectivamente. Entretanto, as mesopartículas sintetizadas não apresentaram capacidades máximas de adsorção (Q_{max}) elevadas, sendo inferiores a $35,0 \text{ mg g}^{-1}$ e $2,5 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. Por outro lado, HEIDARI et al. ⁵⁸ modificaram a superfície do MCM-41 com moléculas de APTES ($\text{NH}_2\text{-MCM-41}$) com a finalidade de melhorar a adsorção dos íons Cd^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} para um sistema trielementar. O $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ obtido demonstrou capacidades máximas de adsorção consideravelmente superiores às encontradas para o MCM-41 puro, mesmo em um sistema de adsorção multielementar mais complexo ($Q_{\text{max,Cd}} = 18,25 \text{ mg g}^{-1}$; $Q_{\text{max,Ni}} = 12,32 \text{ mg g}^{-1}$ e $Q_{\text{max,Pb}} = 64,21 \text{ mg g}^{-1}$). Resultados parecidos foram reportados por DINH DU et al. ²⁶⁹, cuja aplicação do adsorvente $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ em sistemas de adsorção monoelementares contendo íons Cd^{2+} e Pb^{2+} resultaram em valores de Q_{max} de $14,08$ e $64,21 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente.

Outro agente funcionalizante amplamente utilizado para modificação da superfície do material MCM-41 é o 3-Mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTM), o qual apresenta a mesma estrutura química do APTES, mas substituindo-se o grupo funcional amina (-NH₂), presente no final da cadeia carbônica, com o grupo funcional tiol (-SH) (FIGURA 4.6a).

No trabalho desenvolvido por WU et al.⁶⁰, o MCM-41 foi funcionalizados com moléculas de MPTM via pós-síntese (SH-MCM-41) e aplicado para remoção dos íons Ag⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ e Cr³⁺ em sistemas aquosos. Os resultados mostraram que as capacidades de adsorção no equilíbrio (Q_e) do SH-MCM-41 para os quatro íons foram 4,8; 3,1; 3,0 e 1,6 vezes maiores que as encontradas para o MCM-41 puro.

Outros trabalhos encontrados na literatura mostraram que as modificações das mesopartículas também influenciam nas capacidades do material em remover fármacos de soluções aquosas.^{270,271} SURIYANON et al.⁴⁶ modificaram o silicato mesoporoso hexagonal (HMS) com APTES (A-HMS) e MPTM (M-HMS) por método de co-condensação, e avaliaram as capacidades de adsorção dos novos materiais sintetizados para os contaminantes emergentes diclofenaco (DFC) e carbamazepina (CBZ). O M-HMS apresentou um aumento de 26% (Q_e = 34,79 μg g⁻¹) e 11% (Q_e = 35,59 μg g⁻¹) nas capacidades de adsorção da CBZ e do DFC, respectivamente, quando comparado ao mesomaterial puro. Por outro lado, a modificação do HMS com as moléculas de APTES causou um efeito contrário ao proporcionado pelo MPTM, resultando em um decréscimo substancial de 81% (Q_{e,CBZ} = 5,36 μg g⁻¹) e 82% (Q_{e,DCF} = 5,89 μg g⁻¹) nas capacidades de adsorção do material funcionalizado comparado ao HMS puro. Esses resultados mostram que a modificação química da superfície dos materiais mesoporosos pode resultar no aumento ou diminuição significativa do processo de adsorção de íon metálicos e fármacos.

4.1.4 - Membranas de matriz mista

Apesar dos materiais mesoporos funcionalizados da família *M41S* apresentarem elevadas capacidades de adsorção para EQTs, a sua aplicação direta para tratamento de água pode apresentar adversidades, sobretudo relacionadas à dificuldade em manter uniforme a suspensão de partículas em um reator de grandes dimensões e os custos adicionais atrelados ao pós-tratamento (filtração, centrifugação, etc.) necessário para a separação das partículas sólidas do sistema aquoso.^{272,273} Uma possível solução para esse problema é a incorporação dessas micro ou mesopartículas de composição híbrida (inorgânica-orgânica) em uma matriz polimérica, resultando na síntese de membranas de matriz mistas (MMMs) as quais combinam as propriedades físico-químicas da fase dispersa (aditivo ou enchimento) com as propriedades mecânicas dos polímeros selecionados.^{63,274} Neste caso, a incorporação de MMF em membranas poliméricas pode propiciar a fácil fabricação de filmes poliméricos, os quais podem incorporar quantidades variáveis de mesomateriais em sua estrutura, possibilitando a criação de MMMs com as propriedades mecânicas e físico-químicas mais adequadas ao uso desejado.²⁷⁵

Segundo TETALA et al.²⁷⁶, a utilização de MMMs apresenta vantagens como fácil aumento de escala, elevada capacidade de incorporação de micro/mesopartículas, elevada área superficial, alta transferência de massa e interação firme entre a membrana e os grânulos incorporados, possibilitando uma capacidade de adsorção eficiente do aditivo incorporado. Entretanto, essa eficiência está diretamente interligada ao grau de porosidade das MMMs sintetizadas, uma vez que interfere na área superficial do adsorvente disponível para adsorção das EQTs.

Por esse motivo, as MMMs de estrutura porosa são mais adequadas para fins de adsorção comparadas as MMMs densas, as quais costumam ser largamente empregadas para permeação e separação de gases (CO₂, CH₄, O₂, N₂, etc.).^{69,273,277} Nas MMMs porosas, a matriz polimérica costuma servir apenas como suporte para o enchimento adsorvente, uma vez que os macroporos da

membrana possibilitam a fácil dispersão e interação das espécies químicas com os sítios ativos das partículas de enchimento sem que ocorram entupimentos ou incrustações das cavidades.²⁷³

Um dos métodos mais utilizados e simples para síntese de MMMs é a aplicação da técnica de mistura (*blending technique*) seguida pelo processo de inversão de fase molhada. A técnica da mistura pode ser realizada por três diferentes métodos: (1) dispersão do aditivo em um solvente (para o polímero) e posterior adição do polímero-base à mistura; (2) dissolução do polímero em um solvente e posterior adição do aditivo à mistura; e (3) dispersão e dissolução do aditivo e do polímero em um solvente em recipientes separados e posterior junção das duas misturas.²⁷⁸ Em seguida é realizado o processo de inversão de fase, o qual pode ser dividido em duas etapas (FIGURA 4.7).

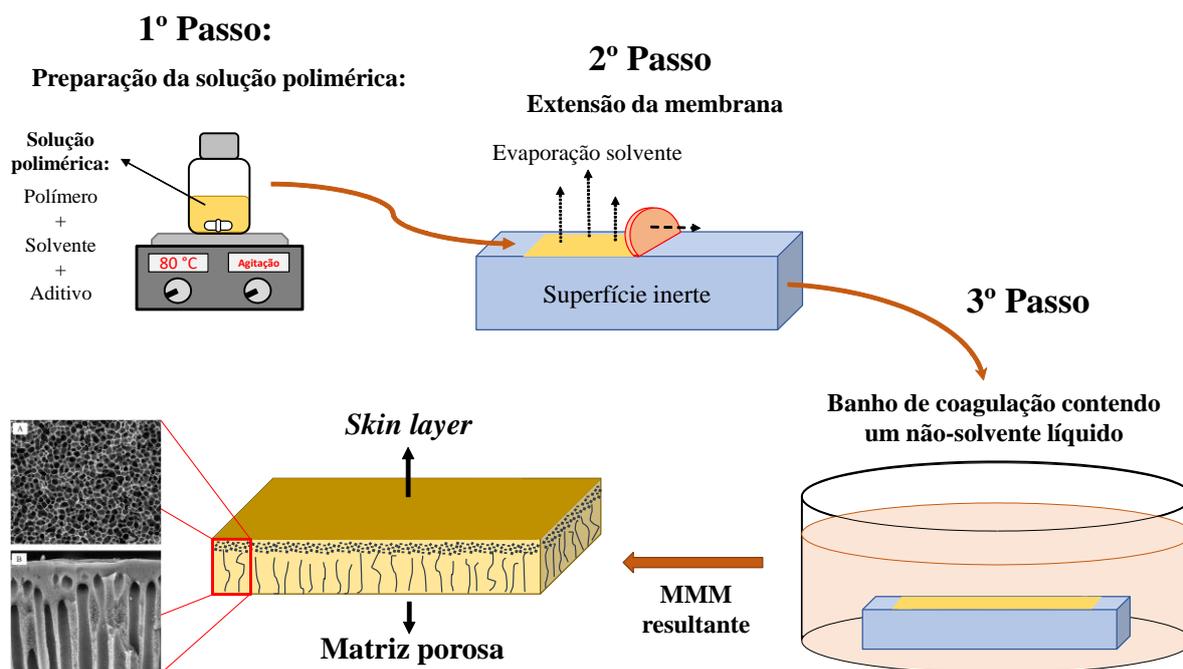


FIGURA 4.7 – Esquema ilustrando o processo de preparação das MMMs utilizando o método de inversão de fase. Fonte: adaptado de ISMAIL et al. ²⁷⁹.

Na primeira, a solução polimérica preparada pela técnica de mistura é espargida em cima de uma superfície inerte com uma espessura desejada.²⁸⁰ Logo nos primeiros instantes o solvente presente no topo da mistura começa a evaporar, resultando na formação de uma fina camada sólida nanoporosa ou densa

(não porosa).²⁷⁹ A segunda etapa consiste na imersão do conjunto (superfície inerte/mistura polimérica) em um banho de coagulação contendo um não-solvente líquido (para o polímero), o qual irá desestabilizar termodinamicamente a mistura polimérica (processo de transferência de massa solvente/não-solvente) culminando na solidificação do polímero.²⁸¹

Através da utilização desse método são obtidas membranas anisotrópicas, as quais consistem em uma fase porosa assimétrica (com micro e nanoporos) inteiramente revestida por uma fina camada sólida (*skin layer*) densa ou nanoporosa (FIGURA 4.8), sendo a mesma responsável pela permeabilidade e seletividade da membrana, enquanto a fase porosa define a força mecânica da MMM.^{279,282,283}

A força mecânica também está associada ao tipo de estrutura porosa formada durante a síntese da MMM, uma vez que estruturas do tipo esponja apresentam maiores resistências mecânicas comparadas às do tipo dedo, que por sua vez são mais adequada para tratamento de água devido ao maior fluxo de solução permeada.²⁷⁹

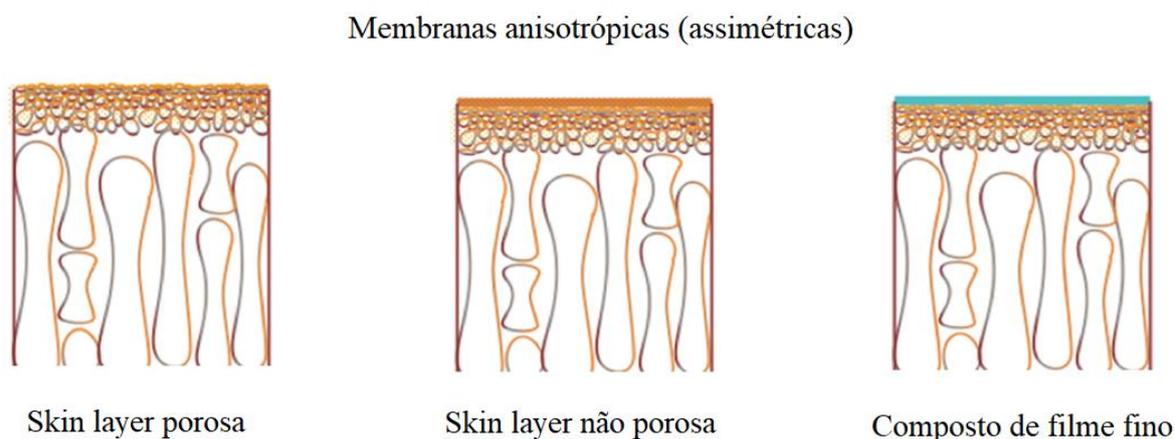


FIGURA 4.8 – Tipos de morfologias de membranas poliméricas obtidas pelo método de inversão de fase. Fonte: adaptado de VEDOVELLO et al.²⁸³.

Alguns trabalhos reportados na literatura mostraram que uma possível aplicação para as MMMs porosas contendo MMF como aditivos é a

remoção de íons metálicos de soluções aquosas contaminadas. Na pesquisa desenvolvida por LADHE et al. ²⁸⁴ foram sintetizadas MMMs pelo método de inversão de fase com base em polissulfona ou acetato de celulose e partículas de sílica modificadas com MPTM. Os autores reportaram uma elevada seletividade e capacidade máxima de captura de íons Ag^+ para as MMMs de tiol-sílica-polissulfona (1,5 mmol Ag^+ /g de sílica) quando acopladas a um sistema SEPA ST com agitação e baixas pressão transmembrana.

Outro trabalho realizado por TETALA et al. ²⁷⁶ demonstrou a elevada capacidade de adsorção de íons Cu^{2+} por MMMs porosas a base do copolímero de álcool etileno vinílico e grânulos de quitosana como fase dispersa. Em sistemas estáticos e dinâmicos a capacidade de adsorção das MMMs foi de aproximadamente 225,7 mg de Cu^{2+} por g da membrana, correspondendo a uma capacidade de adsorção de 410,5 mg de Cu^{2+} por g de grânulos de quitosana incorporado. Além disso, a MMM desenvolvida pelos autores apresentou uma capacidade de adsorção maior que as esferas/flocos controle e de outras MMMs ou hidrogéis contendo quitosana.

Esses trabalhos também mostram que é possível sintetizar uma vasta gama de diferentes MMMs combinando-se diferentes matrizes poliméricas e aditivos. Um estudo realizado por LAGHAEI et al. ²⁷⁷ mostrou que a matriz polimérica PES (FIGURA 4.9) apresenta uma regular, compacta e rígida, além de uma boa interação com o mesomaterial MCM-41 puro ou funcionalizado.

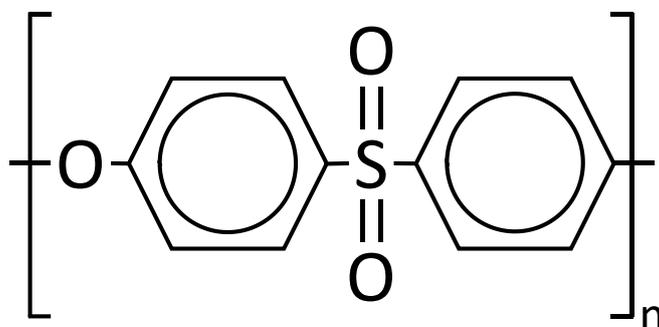


FIGURA 4.9 – Representação esquemática da estrutura polimérica do PES.

Neste estudo foram sintetizadas MMMs à base de PES e materiais mesoporoso (MCM-41, NH₂-MCM-41 e SH-MCM-41) sintetizadas da casca de arroz do tipo agulhinha, cujas aplicações para remoção de simultânea de íons metálicos (Cd²⁺, Cr⁶⁺, Ni²⁺ e Pb²⁺) em sistema multielementar ou de CBZ em sistema monoelementar nunca foram realizadas. Além disso, foi avaliado o comportamento das capacidades de adsorção dessas MMMs em sistemas de adsorção aquosos com diferentes características físico-químicas, variando-se o pH das soluções, as concentrações iniciais das EQTs, o tempo de contato e a quantidade de mesomaterial incorporado nas MMMs.

4.2 - Materiais e métodos

4.2.1 - Estratégia metodológica 2

Para cumprir os objetivos estimados para a segunda parte deste trabalho, a seguinte lógica de intervenção foi aplicada (FIGURA 4.10):

- Síntese do material mesoporoso MCM-41;
- Modificação do MCM-41 utilizando-se os agentes funcionalizantes APTES (NH₂-MCM-41) e MPTM (SH-MCM-41);
- Síntese das MMMs à base de PES e dos materiais mesoporosos;
- Caracterização dos mesomateriais e das membranas poliméricas sintetizadas;
- Aplicação do planejamento de Doehlert para estudo da remoção de EQTs de soluções aquosas com diferentes características físico-químicas;
- Regeneração das membranas poliméricas;
- Ensaio de transporte das membranas poliméricas.

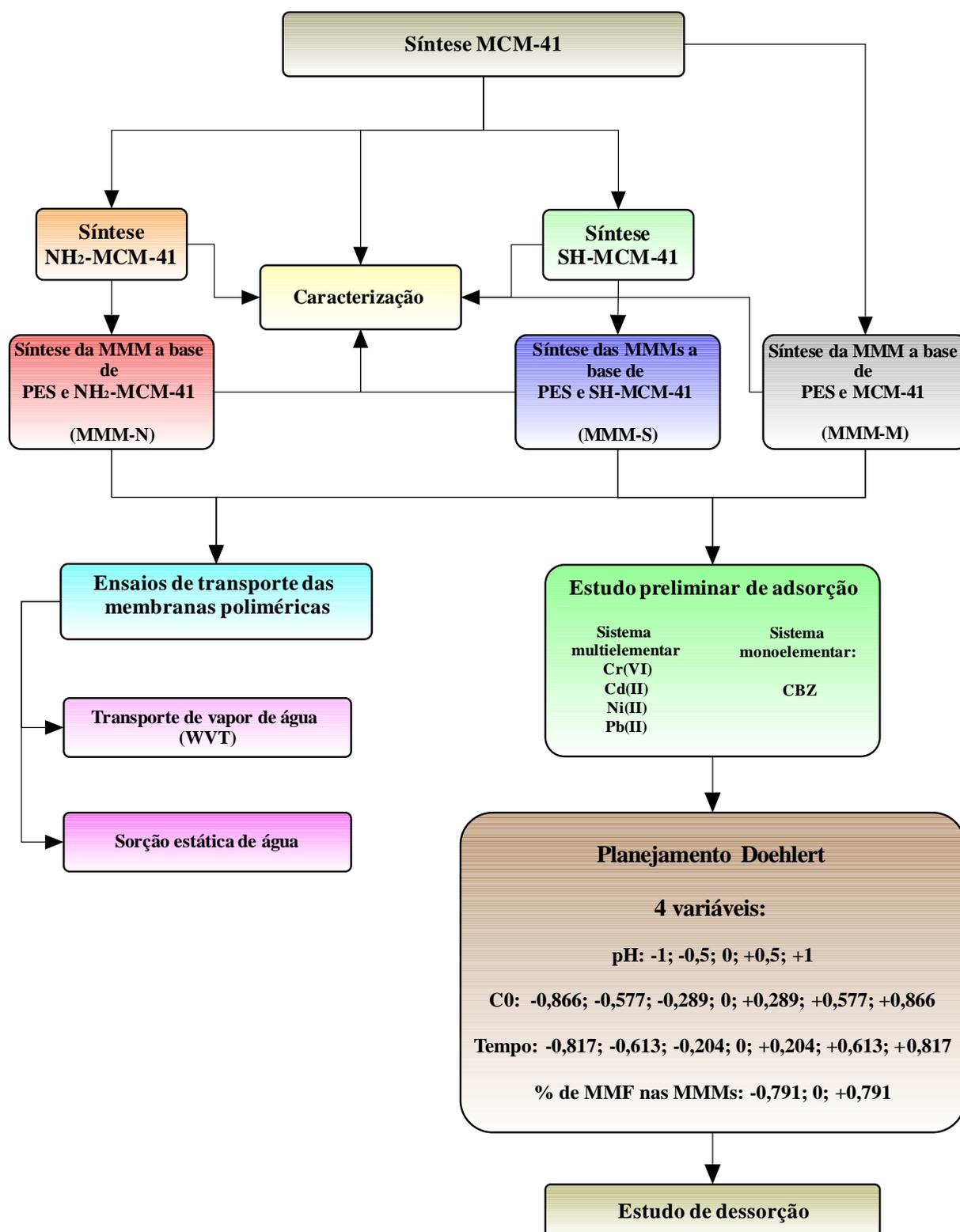


FIGURA 4.10 – Fluxograma resumindo a metodologia realizada na segunda parte do trabalho.

4.2.2 - Obtenção da sílica amorfa

A sílica amorfa extraída da casca de arroz do tipo agulhinha utilizada neste estudo para síntese do MCM-41 foi obtida por COSTA ⁶⁵ por um processo de lixiviação. A descrição detalhada de todo o processo de extração e a caracterização da sílica amorfa obtida podem ser encontradas em COSTA et al. ²⁸⁵.

4.2.3 - Síntese do MCM-41

O material mesoporoso MCM-41 foi sintetizado seguindo a metodologia proposta por APPATURI et al. ²⁸⁶ e modificada por COSTA ⁶⁵, a qual consiste em uma síntese hidrotérmica convencional em um reator de aço inox composto por um frasco de politetrafluoretileno (PTFE) acoplado a uma autoclave de aço inox (FIGURA 4.11).



FIGURA 4.11 – Autoclave utilizada para sintetizar o MCM-41. Fonte: extraída de COSTA ⁶⁵.

A síntese do MCM-41 começa com a dissolução de 3 g de brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) em 24 mL do catalisador $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ concentrado e a adição de 54 mL de H_2O e 50 mL da solução de silicato de sódio preparada anteriormente por COSTA et al. ²⁸⁵. A mistura resultante foi deixada sob agitação em temperatura ambiente durante 24 h e transferida para o reator de aço inox, o qual foi aquecido a 100 °C em uma estufa a vácuo (Tecnal modelo TE-395) por 48 h. O mesomaterial MCM-41 obtido deste processo foi filtrado, lavado com água deionizada e seco em estufa a vácuo a 60 °C por 12 h.

A remoção do surfactante dos poros do MCM-41 foi realizada através de um processo de extração por refluxo em solução de $\text{HCl}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ a 1 mol L^{-1} por 48 h, conforme descrito por COSTA et al. ²⁸⁷. Finalmente, o sólido obtido foi filtrado, lavado com água deionizada e seco em estufa (60 °C) por 12 h.

4.2.4 - Funcionalização do MCM-41

As sínteses dos mesomateriais funcionalizados NH_2 -MCM-41 e SH-MCM-41 foram realizadas a partir da modificação do MCM-41 com os grupos funcionais amino do APTES e tiol do MPTM, respectivamente. O processo de modificação foi realizado via pós-síntese por métodos de enxertia propostos por COSTA et al. ⁵⁴ e HORCAJADA et al. ²⁸⁸, respectivamente. De forma geral, 0,5 g de MCM-41 foi seco em estufa a 150 °C por 8 h e adicionado a 50 mL de tolueno sob agitação a 80 °C por 30 min. Para síntese do NH_2 -MCM-41, 0,80 mL de APTES (3,39 mmol) foi adicionado à mistura, a qual foi colocada em refluxo a 110 °C por 12 h em atmosfera inerte de N_2 . Por outro lado, a síntese do SH-MCM-41 foi realizada adicionando-se 0,98 mL de MPTS (5,00 mmol) à mistura, sob refluxo a 80 °C por 12 h em atmosfera inerte de N_2 . Os materiais mesoporosos funcionalizados obtidos foram filtrados a vácuo, lavados com acetona e secos em estufa a 80 °C por 12 h.

4.2.5 - Síntese das membranas de matriz mista

A membrana controle obtida neste estudo foi sintetizada utilizando-se 20% de polietersulfona (PES; Radel[®] A300) fornecida pela Rhodia Brasil LTDA, 3% de polivinilpirrolidona K90 (PVP-K90), responsável pela formação dos poros e 77% do solvente N-metil-2-pirrolidona (NMP) (m/m). Para a síntese das membranas de matriz mista à base de PES e MCM-41 (MMM-M7) ou NH₂-MCM-41 (MMM-N7) foram adicionados à mistura anterior os materiais MCM-41 e NH₂-MCM-41 na proporção de 7% (m/m), respectivamente, enquanto para as MMMs à base de PES e SH-MCM-41 foi adicionado o mesomaterial SH-MCM-41 nas proporções: 2% (MMM-S2); 7% (MMM-S7) e 12% (MMM-S12) (m/m).

Os materiais sólidos PES, PVP, MCM-41 e MMF utilizados foram previamente secos a 110 °C em uma estufa durante 12 h. As misturas (PES/PVP/NMP com ou sem mesopartículas) foram solubilizadas a 60°C por 5 h para garantir uma dissolução completa do polímero e deixadas esfriar a temperatura ambiente durante 12 h para liberação das bolhas criadas durante o processo de agitação. Com as soluções poliméricas resultantes foi realizado o processo de *casting*, o qual consiste na extensão das soluções sobre placas de vidro com o auxílio de um extensômetro de espessura fixa de 200 µm (espessura úmida). O conjunto foi rapidamente imergido em um banho de coagulação de água deionizada (FIGURA 4.7) e as membranas formadas foram deixadas em banhos estáticos de água deionizada por 48 h para remoção do solvente residual e do agente formador de poros. Após a lavagem, as MMMs foram secas em uma estufa a 60°C por 48 h.

4.2.6 - Caracterização dos materiais sintetizados

Os materiais mesoporosos sintetizados foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e refletância total atenuada (ATR-FTIR), espectroscopia de ressonância magnética

nuclear (RMN), análise termogravimétrica (TGA), difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de Transmissão (TEM) e adsorção/dessorção física de nitrogênio. Para as membranas poliméricas, além da caracterização por ATR-FTIR, TGA e DRX, também foram realizadas análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análises de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS).

Os espectros de ATR-FTIR foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} utilizando-se um espectrofotômetro Bruker VERTEX, a temperatura ambiente, com resolução de 2 cm^{-1} e número de varreduras igual a 32. Para confirmar a funcionalização dos mesomateriais foram realizadas TGA empregando um equipamento TA Instruments, modelo Q500 em atmosfera de ar sintético na faixa de 40 a 800 $^{\circ}\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, utilizando-se uma massa das amostras de aproximadamente 5 mg.

Os espectros de ressonância magnética nuclear com rotação em torno do ângulo mágico (RMN-MAS) de ^{29}Si foram obtidos com um espectrômetro Bruker Avance III HD a 79,49 MHz, equipado com uma sonda Bruker MAS de 4 mm e um rotor de zircônia (ZrO_2) com frequência de rotação de 10,0 kHz. Neste estudo foi empregada a técnica de polarização direta com desacoplamento de alta potência (HPDEC). O 2,2-dimetil-2-silapentano-5-sulfonato de sódio (DSS) foi usado como padrão de referência externa para deslocamento químico, sendo o sinal do silício referenciado para 1,6 ppm.

As análises de DRX foram realizadas utilizando-se um equipamento XDR-6000 (Shimadzu) usando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com uma tensão de 30 kV e corrente elétrica de 30 mA. Foram avaliados ângulos de difração (2θ) entre 5° e 80° , em modo de varredura contínuo com uma taxa de varredura de $1^{\circ} \text{ min}^{-1}$.

As isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas a uma temperatura de $-196,15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ usando o equipamento NOVA 1200. Os materiais mesoporosos passaram por um processo de degaseificação antes das análises, o

qual foi realizado durante 1 h a uma temperatura de 150 °C. O método de Brunauer–Emmett–Teller (BET) na faixa de variação de pressão relativa entre 0,01–0,95 foi utilizado para calcular a área superficial do MCM-41 e do MCM-41 modificado. Por outro lado, os volumes dos poros foram determinados a partir do volume de N₂ adsorvido a uma pressão relativa de cerca de 0,95. Por fim, o método de Barrett–Joyner–Halenda (BJH) foi aplicado às isotermas de adsorção de N₂ para obtenção das curvas da distribuição dos tamanhos dos poros.

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em um equipamento da NETZSCH DSC 200 F3 sob fluxo de N₂ de 50 mL min⁻¹. Foram utilizados ciclos de aquecimento e resfriamento entre 20 e 250 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A temperatura de transição vítrea (T_g) das membranas foi definida pelo método do ponto de inflexão utilizando-se a segunda varredura de aquecimento como base.

As imagens em escala micrométrica das seções transversais das membranas poliméricas foram obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo FEG–XL30 (Philips) com acessório de análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da marca Bruker, operando a 3 KV usando elétrons secundários (SE), atingindo uma resolução de 3 nm. Por sua vez, as imagens em escala nanométrica dos poros dos materiais mesoporosos foram obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão (TEM) modelo Tecnai G² F20 da marca FEI Company operante a 200 kV, conseguindo atingir uma resolução de 0,24 nm no modo TEM e 0,10 nm no modo STEM.

4.2.7 - Processos de adsorção em batelada

Todos os experimentos de adsorção em batelada foram realizados a uma temperatura de 26 ± 1 °C e sob agitação (300 rpm). O pH das soluções foi ajustado utilizando-se soluções 0,1 mol L⁻¹ de HNO₃ (Sigma Aldrich, 65%) e NH₄OH (Synth, 25%), e um medidor de pH (BEL Engineering) calibrado com soluções tampão padrão de pH 4,00 ± 0,02 e 7,00 ± 0,02 (GEHAKA). As

capacidades de adsorção das membranas poliméricas após um tempo t de contato (Q_e ; mmol m^{-2} ou $\mu\text{mol m}^{-2}$) com as soluções contaminadas foram calculadas com base nas áreas das membranas conforme mostra a Equação 12.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V_s}{A_m} \quad (\text{Equação 12})$$

Sendo: C_0 e C_e a concentração inicial e no equilíbrio das EQTs (mmol L^{-1} ou $\mu\text{mol L}^{-1}$), V_s o volume da solução contaminada (L) e A_m a área da membrana seca (m^2).

4.2.7.1 - Preparação das soluções estoque dos analitos

A solução estoque multielementar dos íons Cd^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} de concentração $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ foi preparada dissolvendo-se os sais CdSO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ fornecidos pelas Sigma-Aldrich (> 99% de pureza) em água ultrapura ($14,0 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) obtida por um sistema de purificação Synergy (Merck). Por outro lado, a solução estoque monoelementar aquosa de carbamazepina ($23 \mu\text{mol L}^{-1}$) foi obtida após o processo de extração da CBZ de comprimidos farmacêuticos (marca Medley). O processo de extração consistiu na moagem de um comprimido e meio do fármaco até a obtenção de um pó fino, seguida pela adição de 25 mL de metanol (JT Baker, grau HPLC) e agitação constante durante 30 min. Após o processo de extração, a mistura foi filtrada utilizando-se papel filtro quantitativo e uma alíquota de 100 μL foi diluída em um balão volumétrico de 500 mL com água ultrapura. Para preservação adequada das soluções e descontaminação adequada das vidrarias utilizadas foi aplicada a metodologia reportada pela CETESB-ANA ¹³³ no guia nacional de coleta e preservação de amostras.

4.2.7.2 - Quantificação das EQTs

As concentrações das espécies químicas Cd^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} nas soluções aquosas foram confirmadas utilizando-se um espectrômetro de emissão

óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) modelo iCAP 6500 (Thermo Fisher Scientific). Gás argônio com pureza de 99,998% (White Martins) foi utilizado na geração do plasma/nebulização com sistema de introdução de amostra composto por um nebulizador tipo concêntrico (Meinhard) acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica. No Apêndice 12 são apresentadas as demais condições instrumentais do ICP OES utilizadas para quantificar as espécies metálicas nas soluções aquosas.

Quatro curvas de calibração aquosas variando de 0,01 até 10,00 mg L⁻¹ (FIGURA 4.12) foram preparadas para viabilizar a quantificação dos elementos químicos. As curvas de calibração foram preparadas a partir de uma solução estoque (1000 mg L⁻¹, Merck) em HNO₃ (1% v v⁻¹), o qual foi obtido em sistema de sub-destilação. Os R² das curvas obtidas foram de 0,9999; 0,9983; 0,9999 e 0,9999 para os íons Cd²⁺, Cr⁶⁺, Ni²⁺ e Pb²⁺, respectivamente.

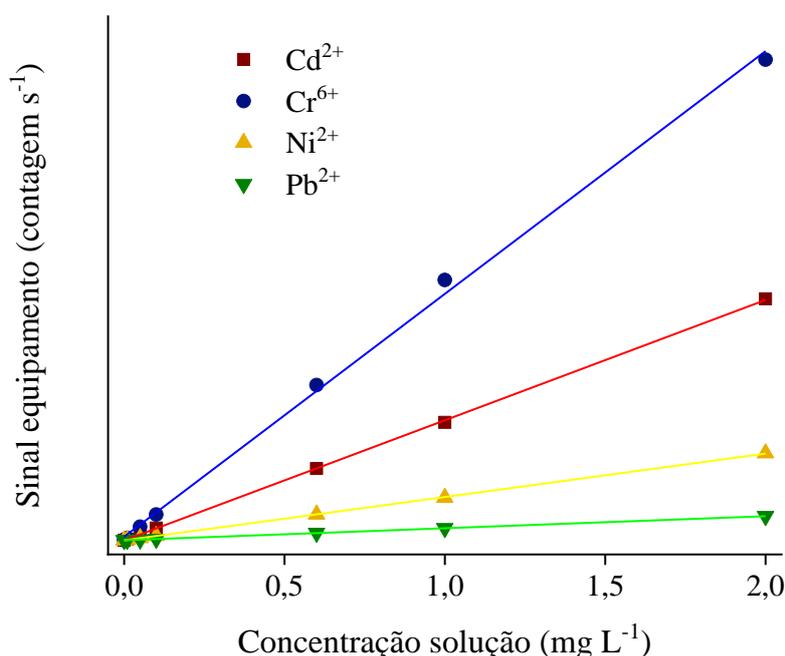


FIGURA 4.12 – Curvas de calibração para os íons Cd²⁺, Cr⁶⁺, Ni²⁺ e Pb²⁺ em sistema aquoso.

Por outro lado, a quantificação da CBZ nas soluções aquosas foi realizada utilizando-se um cromatógrafo líquido de ultra eficiência acoplado a um espectrômetro de massas com analisador triploquadrupolo (UPLC-MS/MS) do

modelo TQD da Waters. O equipamento foi provido com uma fonte de ionização de amostras do tipo *eletrospray* (ESI), além de uma válvula seletora de solvente, bomba binária, degaseificador de membrana e auto-injetor. Os Apêndices 13 e 14 apresentam as demais condições instrumentais do cromatógrafo e do espectrômetro de massas utilizadas nas análises de CBZ.

A curva de calibração para CBZ variou de 5 até 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ (FIGURA 4.13), sendo preparada a partir da diluição do padrão analítico de carbamazepina (> 96%, Dr. Ehrenstorfer) em água ultrapura, utilizando-se a carbamazepina-d10 (CBZ-d10, CDN Isotopes) como padrão interno. O ajuste linear da curva de calibração apresentou um valor de R^2 de 0,9987.

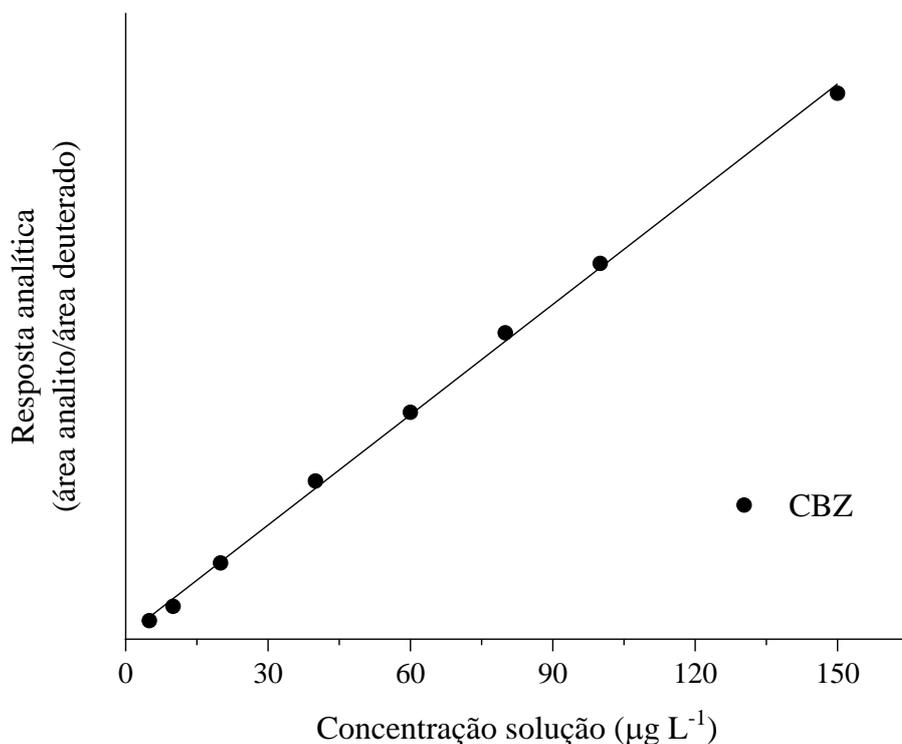


FIGURA 4.13 – Curvas de calibração para a CBZ em sistema aquoso.

Todas as curvas de calibração foram validadas conforme estabelecido pela IUPAC (THOMPSON et al., 2002) enquanto os limites de detecção e quantificação foram calculados utilizando-se a Equações 13 e 14 respectivamente.²⁹⁰

$$LD = 3 \cdot \frac{DP}{I} \quad (\text{Equação 13})$$

$$LQ = 10 \cdot \frac{DP}{I} \quad (\text{Equação 14})$$

Sendo: LD o limite de detecção (mg L^{-1} ou $\mu\text{g L}^{-1}$), LQ o limite de quantificação (mg L^{-1} ou $\mu\text{g L}^{-1}$), DP o desvio-padrão do branco instrumental e o I o coeficiente angular da curva analítica. Os limites de detecção e quantificação calculados para a CBZ foram de $0,001 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,005 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, enquanto para os íons metálicos, todos os LD e LQ foram inferiores a $0,0007 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,0093 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

4.2.7.3 - Comparação preliminar da adsorção das MMMs

Para avaliar de forma preliminar a capacidade de adsorção das membranas poliméricas sintetizadas, uma área de $2,25 \text{ cm}^2$ das mesmas foi colocada em contato com 10 mL das soluções contaminadas e deixadas sob agitação a 300 rpm. Para o estudo com os íons metálicos, as membranas foram colocadas em contato durante 1 h com uma solução tetraelementar (Cd^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} e Pb^{2+}) de $0,285 \text{ mmol L}^{-1}$ de cada íon e pH 5. Por outro lado, os ensaios com a CBZ foram realizados utilizando-se um tempo de contato de 2 h e uma solução monoelementar de $1,900 \mu\text{mol L}^{-1}$ e pH 3. Todos os experimentos foram realizados em triplicata e as capacidades de adsorção das membranas poliméricas obtidas foram comparadas. Com base nos resultados, foi escolhida a membrana polimérica mais promissora para retiradas das EQTs da água e executados testes de adsorção mais aprofundados utilizando-se a técnica de *design* experimental.

4.2.7.4 - Planejamento Doehlert

Baseando-se nos resultados obtidos dos testes preliminares de adsorção, decidiu-se aprofundar os estudos de adsorção das MMMs contendo SH-

MCM-41 como aditivo (MMM-S). Os estudos sobre as variações das Q_{EQTs} das MMM-S em sistemas de adsorção com diferentes características físico-químicas foram realizados utilizando-se planejamentos experimentais, os quais permitiram, através de uma quantidade reduzida de dados experimentais, obter conclusões válidas e objetivas mediante aplicação de métodos estatísticos.²⁹¹ Neste trabalho foram aplicados planejamentos do tipo Doehlert para estudo de quatro variáveis independentes: pH da solução (X_1), concentração inicial das EQTs (X_2), tempo de contato (X_3) e quantidade de SH-MCM-41 incorporada nas MMMs (X_4) (Apêndice 15).

Uma das grandes vantagens desse planejamento é a possibilidade de usar um número de níveis diferenciado para cada um dos fatores estudados, onde as variáveis com maiores importâncias podem apresentar até 7 níveis.²⁹² Neste caso, as variáveis X_2 (concentração inicial; C_0) e X_3 (tempo de contato; t) foram estudadas em 7 níveis diferentes, a variável X_1 (pH) em 5 níveis e a variável X_4 (% de SH-MCM-41 na MMM; P_{SH}) em três níveis, resultando em um total de 25 e 30 experimentos com três repetições no ponto central e a adição de dois e sete pontos experimentais não presentes originalmente na matriz Doehlert para os sistemas multi (íons) e monoelementar (CBZ), respectivamente. Esses pontos adicionais foram extraídos dos estudos preliminares ou outros testes prévios já realizados e que se encaixavam nos níveis definidos para a matriz de Doehlert.

Os valores reais correspondentes aos níveis codificados utilizados para os estudos de adsorção dos íons metálicos e da carbamazepina são mostrados na TABELA 4.1. Todos os experimentos foram realizados a 26 ± 1 °C colocando-se 10 mL das soluções contaminadas em contato e sob agitação (300 rpm) com uma área de $2,25 \text{ cm}^2$ das membranas poliméricas.

TABELA 4.1 – Valores (codificados) e não codificados dos níveis estudados para cada variável independente.

Fator	Cód.	Valores (codificados) e reais correspondentes						
		Íons metálicos						
pH	X ₁	1	3	5	7	9		
		(-1)	(-0,5)	(0)	(0,5)	(1)		
C ₀ (mmol L ⁻¹)	X ₂	0,015	0,098	0,181	0,265	0,348	0,431	0,515
		(-0,866)	(-0,577)	(-0,289)	(0)	(0,289)	(0,577)	(0,866)
tc (min)	X ₃	1	10	30	40	50	70	80
		(-0,817)	(-0,613)	(-0,204)	(0)	(0,204)	(0,613)	(0,817)
P _{SH}	X ₄		2	7	12			
			(-0,791)	(0)	(0,791)			
Carbamazepina								
pH	X ₁	1	3	5	7	9		
		(-1)	(-0,5)	(0)	(0,5)	(1)		
C ₀ (μmol L ⁻¹)	X ₂	0,065	0,412	0,760	1,110	1,455	1,803	2,150
		(-0,866)	(-0,577)	(-0,289)	(0)	(0,289)	(0,577)	(0,866)
tc	X ₃	1	15	45	60	75	105	120
		(-0,817)	(-0,613)	(-0,204)	(0)	(0,204)	(0,613)	(0,817)
P _{SH}	X ₄		2	7	12			
			(-0,791)	(0)	(0,791)			

4.2.7.5 - Regeneração das membranas poliméricas

Os testes de dessorção para o sistema multielementar contendo os íons metálicos foram realizados utilizando-se as membranas poliméricas contaminadas resultantes dos testes preliminares de adsorção, uma vez os resultados do planejamento de Doehlert apontaram o ponto central como mais

favorável para o processo de adsorção dos íons. A tentativa de recuperação foi realizada colocando-se as membranas mencionadas em contato com 10 mL de uma solução de HNO_3 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), durante 24 h, sob agitação constante (400 rpm).^{58,60}

Nos testes de dessorção para CBZ também foram utilizadas as membranas contaminadas resultantes dos testes preliminares de adsorção, uma vez que as características físico-químicas dos sistemas aquosos utilizados nos testes preliminares são próximas das condições ideais apontadas pelo modelo quadrático obtido pelo planejamento de Doehlert. Por esse motivo, as membranas contaminadas foram lavadas com água deionizada e secas em uma estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h. O processo de recuperação foi realizado sob agitação (500 rpm) colocando-se as membranas em contato (24 h) com 10 mL de uma solução de NH_4OH a $0,125 \text{ mol L}^{-1}$.²⁹³

Após os processos de dessorção as membranas foram secas na estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h, enquanto as concentrações dos íons metálicos e da CBZ nas soluções residuais foram quantificadas utilizando-se o ICP OES e o UPLC-MS/MS, respectivamente. Esse processo foi realizado 4 vezes para o sistema multielementar e uma vez para o sistema monoelementar em triplicata, de modo a avaliar a durabilidade e regenerabilidade das membranas sintetizadas.

4.2.8 - Ensaios de transporte das membranas poliméricas

4.2.8.1 - Transporte de vapor de água (WVT)

Os testes de transporte de vapor de água nas MMMs sintetizadas foram realizados seguindo a norma ASTM E96 estabelecida pela Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM)²⁹⁴. Para realização dos ensaios, as MMMs foram cortadas em formato circular com diâmetro de 30 mm e foram medidas as espessuras em três diferentes pontos usando um micrômetro digital (Mitutoyo). As membranas cortadas foram colocadas em copos de Payne contendo água deionizada até a metade de sua capacidade, assim evitando o

contato direto da água com as MMMs após a vedação dos copos. O começo do teste ocorreu com a pesagem inicial dos conjuntos copo/membrana, os quais foram rapidamente colocados em um dessecador contendo pentóxido de fósforo (P_2O_5) como agente dessecante, visando garantir que o ambiente não saturasse com vapor de água.

O experimento foi realizado em um banho ultratermostático SL 152 (Solab) mantendo a temperatura constante a $25,0 \pm 0,5$ °C, enquanto a pesagem dos conjuntos foi realizada 8 vezes durante o primeiro dia do experimento e três vezes no decorrer dos outros 6 dias, totalizando um período de 7 dias. O valor do transporte de vapor de água (WVT; $g\ h^{-1}\ m^{-2}$) foi encontrado a partir da regressão linear da variação temporal da massa corrigida pela área da membrana polimérica, assim como mostra a Equação 15.

$$WVT = \frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot \frac{1}{A_m} \quad (\text{Equação 15})$$

Onde $\Delta m/\Delta t$ é a inclinação da reta ($g\ h^{-1}$). Utilizando-se o valor de WVT e a Primeira Lei de Fick (proporcionalidade entre o fluxo de matéria e o gradiente de concentração) foi possível calcular o coeficiente de permeação (P; $g\ Pa^{-1}\ h^{-1}\ m^{-1}$) utilizando a Equação 16.

$$P = \frac{WVT}{\Delta P_v(T)} \cdot L_d \quad (\text{Equação 16})$$

Sendo L_d a espessura da membrana seca (m) e $\Delta P_v(T)$ a diferença de pressão de vapor da água nos testes realizados (Pa).

4.2.8.2 - Sorção estática de água

Os testes de sorção estática de água foram realizados colocando-se uma área de aproximadamente $2,25\ cm^2$ das membranas poliméricas em contato estático com água deionizada durante um período de 15 dias. As membranas foram pesadas antes e após o período de imersão na água e o cálculo da

porcentagem de inchamento das membranas poliméricas foi realizado utilizando-se a Equação 17.

$$\% \text{ Inchamento} = \frac{m_w - m_m}{m_m} \cdot 100 \quad (\text{Equação 17})$$

Onde, m_m e m_w são as massas seca e molhada das membranas poliméricas (g), respectivamente. A partir dos dados obtidos deste experimento também foram calculadas as porcentagens de porosidade das membranas sintetizadas conforme descrito na Equação 18.⁶⁸

$$\varepsilon = \frac{m_w - m_m}{A_w \cdot L_w \cdot \rho_w} \cdot 100 \quad (\text{Equação 18})$$

Onde, A_w e L_w são a área e a espessura da membrana polimérica após absorção de água, respectivamente, enquanto ρ_w é a densidade da água a 26°C (0,9968 g cm⁻³).

4.2.9 - Tratamento estatístico

Os tratamentos estatísticos dos dados experimentais associados aos planejamentos de Doehlert foram realizados utilizando-se o *software* Statistica versão 12. No planejamento de Doehlert realizado para o sistema de adsorção multielementar (íons metálicos), utilizou-se o conceito de desejabilidade global para possibilitar o cálculo de um modelo de regressão único que represente as melhores condições para o sistema estudado, assim permitindo avaliar os efeitos gerais de cada fator nas capacidades de adsorção das MMM-S.²⁹⁵ Os cálculos dos valores de desejabilidade individual (Di_i) consistiram na conversão de todos os valores de Q para um determinado íon i (Q_i) em valores entre 0 e 1 (normalização), sendo o valor 1 a maior capacidade de adsorção encontrada ($Q_{i,max}$), conforme mostrado na Equação 19.

$$Di_i = \left\{ \frac{Q_i}{Q_{i,max}} \right\} \quad (\text{Equação 19})$$

Em seguida, para cada ponto experimental calculou-se a desejabilidade global (D_G) do sistema tetraelementar ($n=4$) utilizando-se a Equação 20.

$$D_G = \sqrt[4]{Di_1 \cdot Di_2 \cdot Di_3 \cdot Di_4} \quad (\text{Equação 20})$$

Com base nos valores de D_G para o sistema multielementar e nos valores de Q_{CBZ} para o sistema monoelementar, aplicou-se a metodologia de superfície de resposta, a qual permite realizar previsões estatísticas sobre um conjunto de dados utilizando-se técnicas matemáticas e estatísticas para ajustar equações polinomiais aos dados experimentais dos planejamentos executados.²⁹⁶ Para verificar os ajustes dos modelos obtidos, realizou-se a análise de variância (ANOVA) com nível de confiança de 95%, enquanto os testes F foram obtidos para o nível de significância $P < 0,05$.

4.3 - Resultados e discussão

4.3.1 - Caracterização dos mesomateriais

Para averiguar a devida obtenção do MCM-41 foram realizadas imagens em escala nanométrica obtidas pelo TEM, as quais possibilitaram caracterizar a estrutura típica dos poros do MCM-41 para os materiais puros e modificados (FIGURA 4.14).

As imagens obtidas mostram que todos os materiais apresentam poros com estruturas presumivelmente hexagonais bidimensionais (2D) típicas do MCM-41, sugerindo que o processo de funcionalização do mesomaterial não resultou na desestruturação das mesopartículas. A estrutura hexagonal é a mais favorável energeticamente para esse tipo de material, uma vez que maximiza as interações das moléculas de surfactante com as de silicato enquanto mantém constante a espessura das paredes dos poros.²⁹⁷

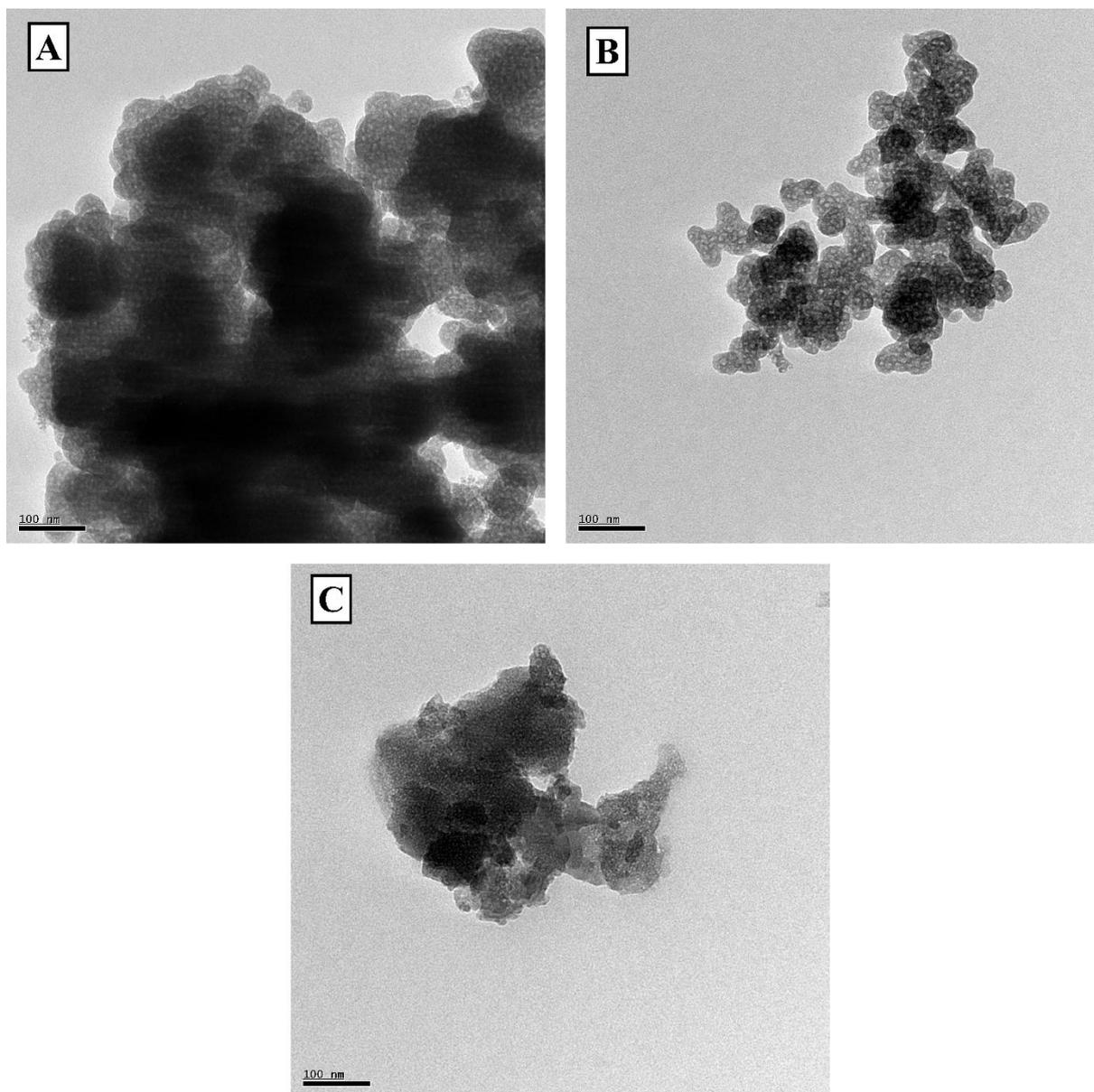


FIGURA 4.14 – Imagens em barra de escala de 100 nm obtidas por TEM dos materiais mesoporosos (A) MCM-41; (B) NH_2 -MCM-41; (C) SH-MCM-41.

O estudo da cristalinidade da sílica presente nas mesopartículas foi realizado utilizando-se os difratogramas de raios-X ilustrados na FIGURA 4.15. Os padrões de DRX (*wide-angle*) para os três materiais apresentaram bandas largas com máximos em $22,6^\circ$ associadas à natureza amorfa da sílica formadora das paredes dos mesoporos.^{64,298}

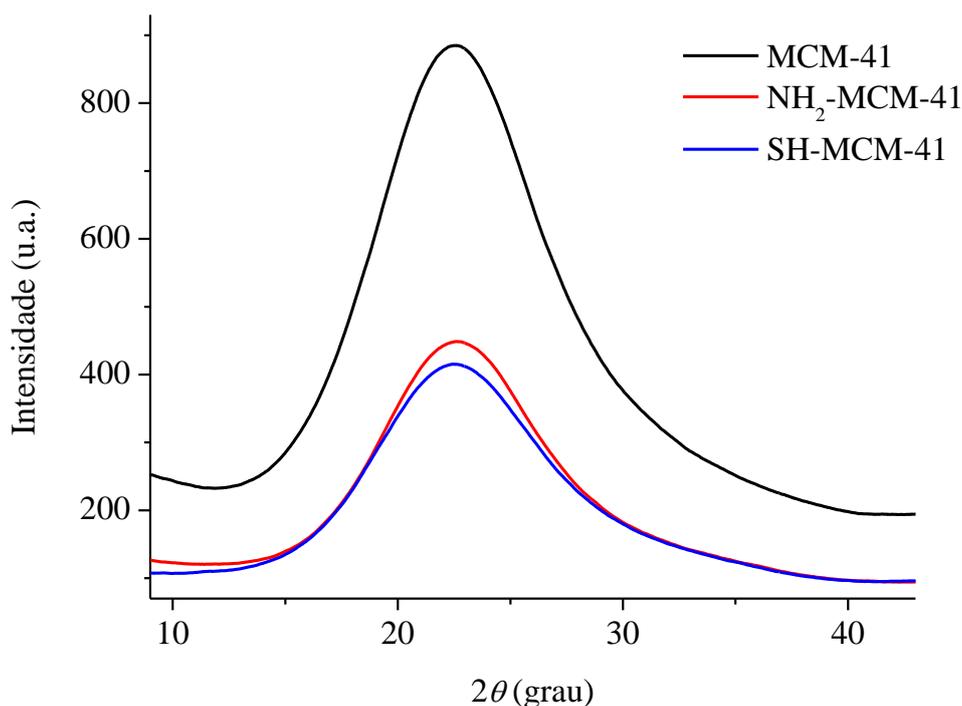


FIGURA 4.15 – Padrões de DRX (wide-angle) dos materiais mesoporosos MCM-41, NH₂-MCM-41 e SH-MCM-41.

O fato dos três difratogramas apresentarem os mesmos padrões com os máximos no mesmo grau de 2θ ($22,6^\circ$) também sugere que, como esperado, o processo de pós-funcionalização não afetou a mesoestrutura do MCM-41.⁶⁵ Além disso, padrões de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) obtidos previamente pelo nosso grupo de pesquisa (COSTA⁶⁵) para o MCM-41 puro e funcionalizado (obtidos através das mesmas metodologias) indicaram uma sintetização bem sucedida dos materiais com mesoestruturas hexagonais ($P6mm$).

Uma vez confirmada a síntese do MCM-41, os mesomateriais foram analisados no ATR-FTIR para caracterização dos grupos funcionais, sendo os espectros de reflectância apresentados na FIGURA 4.16. Todos os materiais apresentaram bandas intensas com máximos em 1055, 795 e 445 cm^{-1} relacionadas aos estiramentos das ligações Si–O–Si e Si–O, e as deformações angulares das ligações Si–O–Si, respectivamente.^{58,269} Com menores intensidades, as bandas com máximos em 3340 e 1634 cm^{-1} estão associadas aos

estiramentos O–H do grupo silanol e as vibrações de deformação das moléculas de água adsorvidas no material, respectivamente.^{59,60,269}

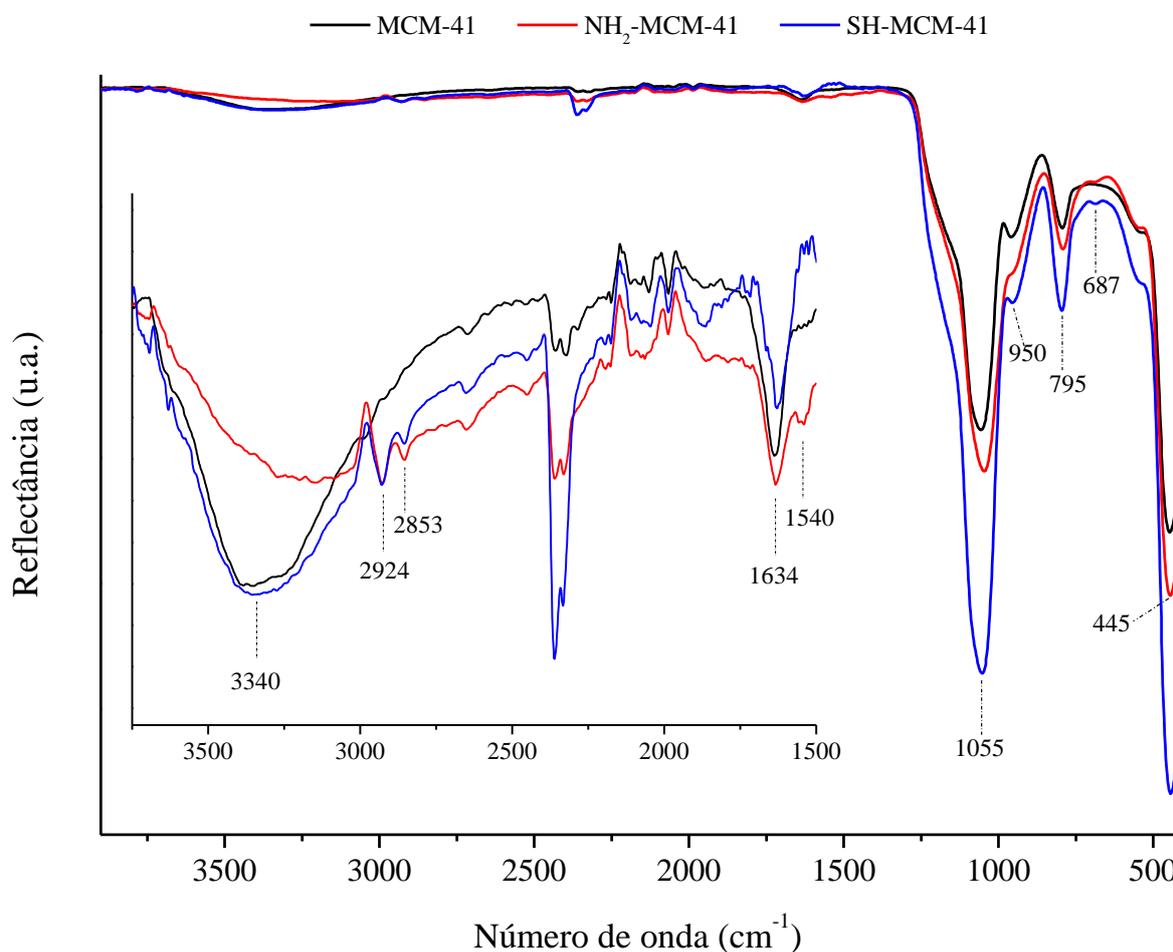


FIGURA 4.16 – Espectros de ATR-FTIR dos mesomateriais MCM-41, NH₂-MCM-41 e SH-MCM-41.

Os processos de funcionalização via pós-síntese aplicados resultaram nas alterações de alguns grupos funcionais presentes nas superfícies das mesopartículas. Nos espectros de ATR-FTIR dos materiais modificados observou-se o aparecimento de uma banda de baixa intensidade entre 700 e 650 cm⁻¹. Segundo DAI et al.²⁹⁹, LI et al.³⁰⁰ e SOCRATES³⁰¹, estas bandas estão relacionadas aos estiramentos das ligações C–S e as deformações angulares das ligações N–H nos materiais SH-MCM-41 e NH₂-MCM-41, respectivamente. Além disso, o material NH₂-MCM-41 também apresentou uma banda com

máximo em 1540 cm^{-1} representando as deformações angulares das ligações N–H do APTES enxertado na superfície do MCM-41.^{54,59}

Por outro lado, a banda típica dos estiramentos S–H ($2600\text{--}2550\text{ cm}^{-1}$) não apareceu no espectro do material SH-MCM-41. Segundo SOCRATES³⁰¹, essa banda costuma apresentar uma intensidade fraca (ou até muito fraca) em situação de concentrações médias ou baixas, podendo não aparecer no espectro de ATR-FTIR do material estudado. Apesar disso, a aparição de duas bandas localizadas entre 3000 e 2800 cm^{-1} relacionadas aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C–H da cadeia *n*-propil do MPTM, sugere a obtenção do material SH-MCM-41.^{301,302} Além disso, a não aparição das bandas relacionadas aos estiramentos das ligações C–N ($1230\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$) e N–H (3500 e 3200 cm^{-1}) nos espectros do NH₂-MCM-41 pode ser atribuída a sobreposição pelos sinais dos estiramentos das ligações Si–O–Si, Si–O e Si–OH.^{58,303}

Para confirmar a presença dos agentes funcionalizantes APTES e MPTM na superfície do MCM-41 também foram realizadas análises termogravimétricas, cujos resultados são ilustrados na FIGURA 4.17. A perda significativa de massa que ocorre para os três materiais antes dos 170 °C é decorrente da evaporação das moléculas de água e solventes residuais adsorvidas fisicamente nas superfícies dos materiais.^{54,304} Por outro lado, as perdas que ocorrem entre $170\text{--}450\text{ °C}$, $450\text{--}600\text{ °C}$ e $> 600\text{ °C}$ podem ser associadas à decomposição das cadeias carbônicas dos funcionalizantes (APTES e MPTM), a combustão do material orgânico residual e a evaporação de moléculas de água formadas na condensação dos grupos silanol vizinhos, respectivamente.^{54,305,306}

Segundo VUNAIN et al.³⁰⁷ e LUO et al.²⁹⁸, a maior perda de massa observada para o NH₂-MCM-41 entre 200 e 600 °C em relação ao MCM-41 implicam na ancoragem bem-sucedida das cadeias orgânicas funcionalizantes do APTES nos poros do mesomaterial. De forma parecida, DÍAZ et al.^{306,308} reportaram que a perda relevante de massa observada em aproximadamente 350 °C pode ser atribuída a decomposição dos grupos orgânicos propiltiol do MPTM.

Com base nisso, a porcentagem de massa associada aos grupos funcionais enxertados nas superfícies dos materiais SH-MCM-41 e NH₂-MCM-41 pode ser estimada na perda de massa entre as temperaturas de 170 e 450 °C, correspondendo a 4,38% e 4,12%, respectivamente.

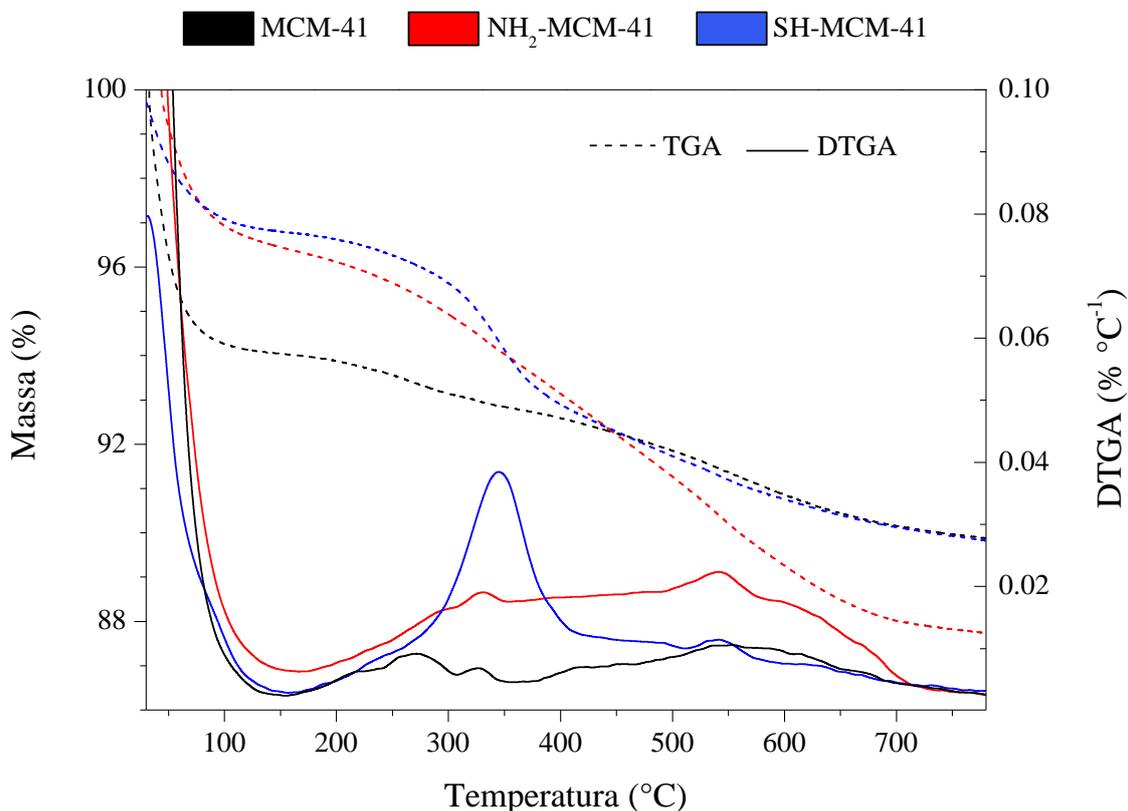


FIGURA 4.17 – Curvas de TGA e DTGA obtidas para o MCM-41, NH₂-MCM-41 e SH-MCM-41.

As análises de RMN realizadas forneceram informações interessantes sobre os tipos de grupos silanóis presentes nas superfícies dos materiais sintetizados e a funcionalização do MCM-41. Nos três espectros de RMN obtidos (FIGURA 4.18) são visíveis picos de alta intensidade em -101 e -110 ppm e baixa intensidade em -92 ppm.

De acordo com ZHAO et al.³⁰⁹, os picos em -92 ppm correspondem aos átomos de silício superficiais que apresentam duas ligações de siloxano (–OSi) e duas ligações com grupos silanol (Q²), ou seja, é o sinal associado aos grupos silanóis geminais (FIGURA 4.4). Por outro lado, o sinal com a segunda

maior intensidade (-101 ppm) indica que a maior parte dos possíveis sítios ativos para remoção de EQTs são os grupos silanóis isolados, uma vez que esse sinal está atrelado a átomos de silício superficiais que apresentam três ligações com grupos siloxanos e uma com o grupo silanol (Q^3).³¹⁰ O pico mais intenso por volta dos -110 ppm corresponde aos sinais dos átomos de silício superficiais inertes que apresentam quatro ligações com grupos siloxanos (Q^4).³¹¹

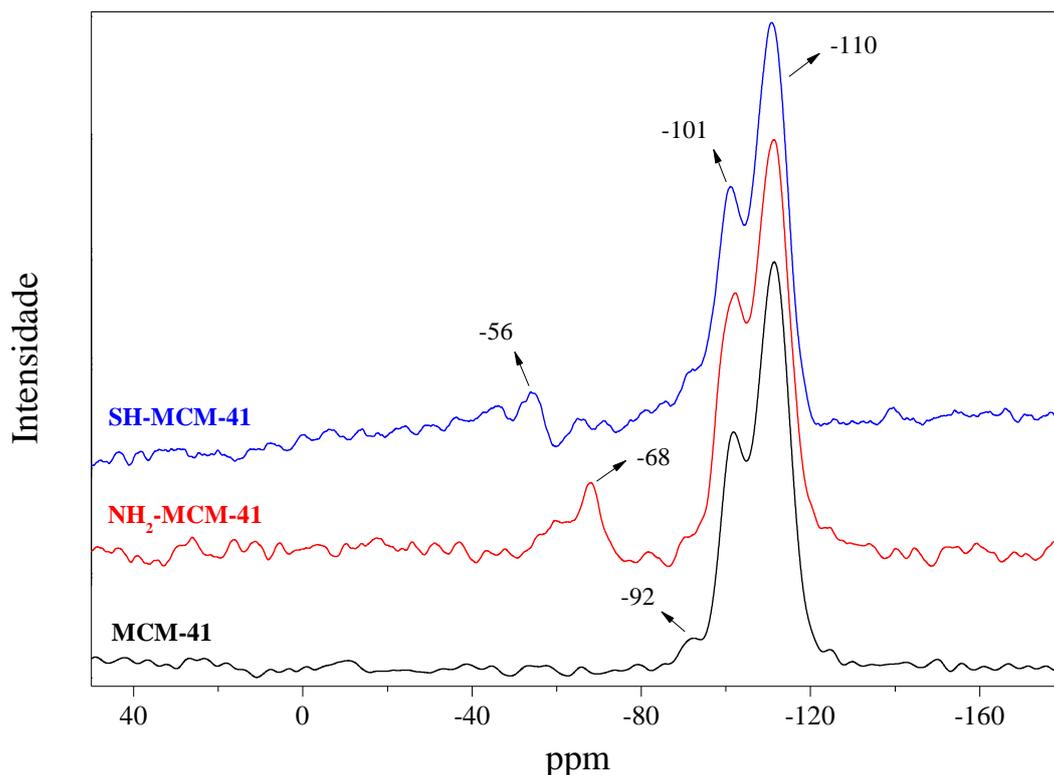


FIGURA 4.18 – Espectro de RMN de ^{29}Si utilizando rotação de ângulo mágico com polarização cruzada dos mesomateriais sintetizados.

A aparição de picos em -56 e -68 ppm nos espectros de RMN dos mesomateriais funcionalizados comprova que alguns átomos de Si formaram ligações químicas com átomos de carbono, sugerindo que a ancoragem dos agentes modificadores APTES e MPTM foi realizada com sucesso.³¹² Segundo MELLO et al.³¹³, o sinal em -56 ppm corresponde a átomos de silício superficiais com duas ligações a grupos siloxanos, uma ligação com o grupo silanol e uma ligação com átomo de carbono (T^2), enquanto o sinal em -68 ppm corresponde a átomos de silício superficiais com três ligações a grupos siloxano e uma ligação com um átomo de carbono (T^3). Com base nessas informações e nos espectros de

RMN obtidos, pode-se deduzir que a ancoragem dos grupos APTES ocorreu predominantemente pela interação dos três grupos silanóis do agente modificador com a superfície do MCM-41, enquanto apenas dois grupos silanóis do MPTM interagiram com a superfície do material mesoporoso.

Por fim, as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (FIGURA 4.19) e as propriedades texturais e estruturais dos mesomateriais sintetizados são apresentadas na TABELA 4.2. Os resultados mostraram que os materiais sintetizados apresentam isotermas do tipo IV com histerias do tipo H_1 e poros com diâmetros quase uniformes de aproximadamente 5 nm.

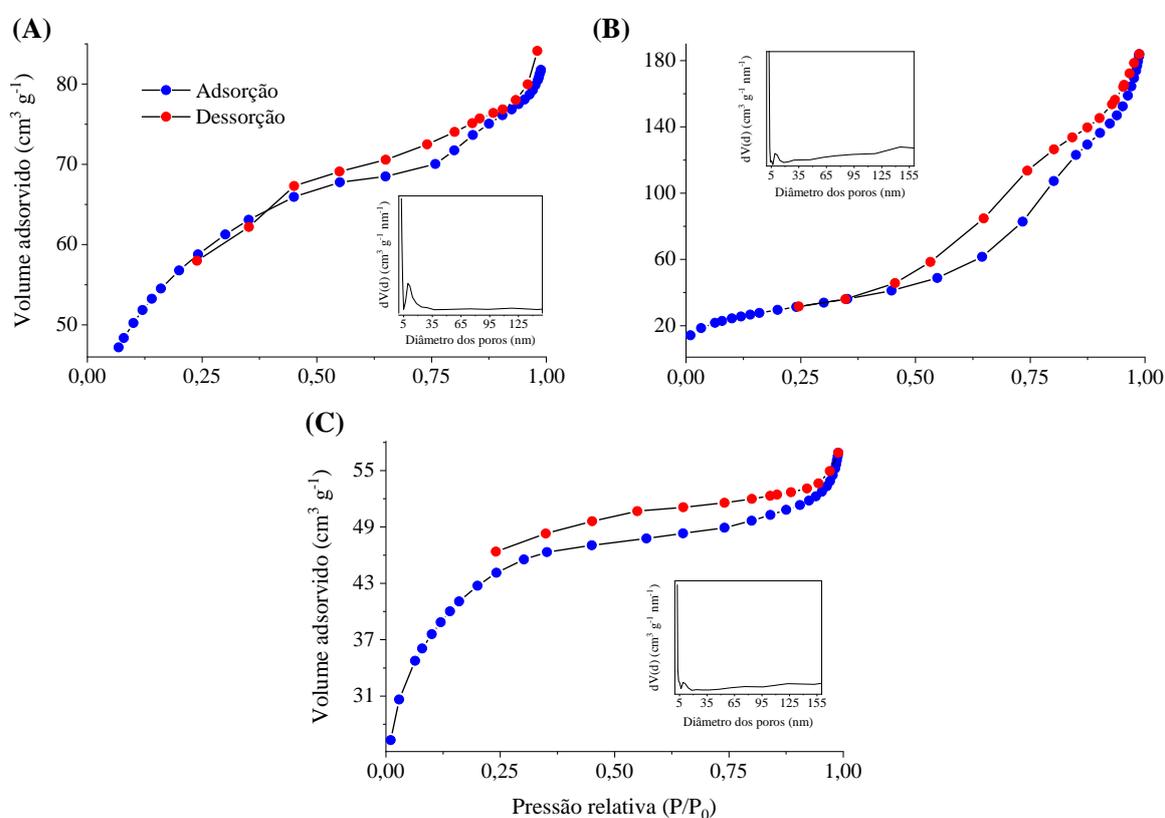


FIGURA 4.19 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para o mesomaterial (A) MCM-41, (B) NH_2 -MCM-41 e (C) SH-MCM-41.

Na FIGURA 4.19 (C), observou-se um loop de histerese aberto para a isoterma do material SH-MCM-41, com uma diferença entre os volumes finais de adsorção e dessorção de N_2 de 4,95%. Entretanto, segundo LAPHAM e LAPHAM³¹⁴, isotermas com diferenças menores que 5% serão consideradas sem

discrepância significativa. De acordo com a IUPAC, os tipos de isotermas e histerias encontrados são típicos do mesomaterial MCM-41, o qual costuma apresentar poros com formatos cilíndricos com diâmetros próximos aos 5~6 nm ou aglomerados de esferas com tamanho aproximadamente uniforme.³¹⁵

Após o processo de funcionalização, as áreas superficiais dos materiais modificados decaíram em aproximadamente 50% e 25% do valor original decorrente da ancoragem do APTES e MPTM nos poros, respectivamente. Além disso, os volumes e os diâmetros dos poros das mesopartículas não apresentaram variações intensas, indicando que o processo de funcionalização não afetou drasticamente a estrutura base do MCM-41, como já mostrado pelas imagens de TEM. Apesar de incomuns, áreas superficiais menores que $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para mesomateriais do tipo MCM-41 modificados já foram reportadas na literatura por uma vasta gama de trabalhos, além de diâmetros parecidos para os poros dos MCM-41 puro e modificado.^{60,269,306,316}

TABELA 4.2 – Propriedades texturais e estruturais do MCM-41 puro e funcionalizado.

Mesomaterial	S_{BET} (m² g⁻¹)	V (cm³ g⁻¹)	D_{BJH} (nm)
MCM-41	201	0,13	4,70
NH ₂ -MCM-41	101	0,20	7,51
SH-MCM-41	152	0,09	5,45

S_{BET} = área superficial; V = volume de poro; D_{BJH} = diâmetro de poro.

4.3.2 - Caracterização das membranas poliméricas

Para caracterização dos grupos funcionais presentes nas membranas poliméricas sintetizadas utilizou-se a técnica de ATR-FTIR, cujos espectros de IV resultantes são apresentados na FIGURA 4.20. Todos os materiais apresentaram bandas intensas com máximos em 1580 cm^{-1} e 1490 cm^{-1} , as quais são típicas de estiramento das ligações C=C em anéis aromáticos, enquanto a banda com

máximo em 835 cm^{-1} é típica de deformações fora do plano de ligações C–H em anéis aromáticos *para*-substituídos.³¹⁷

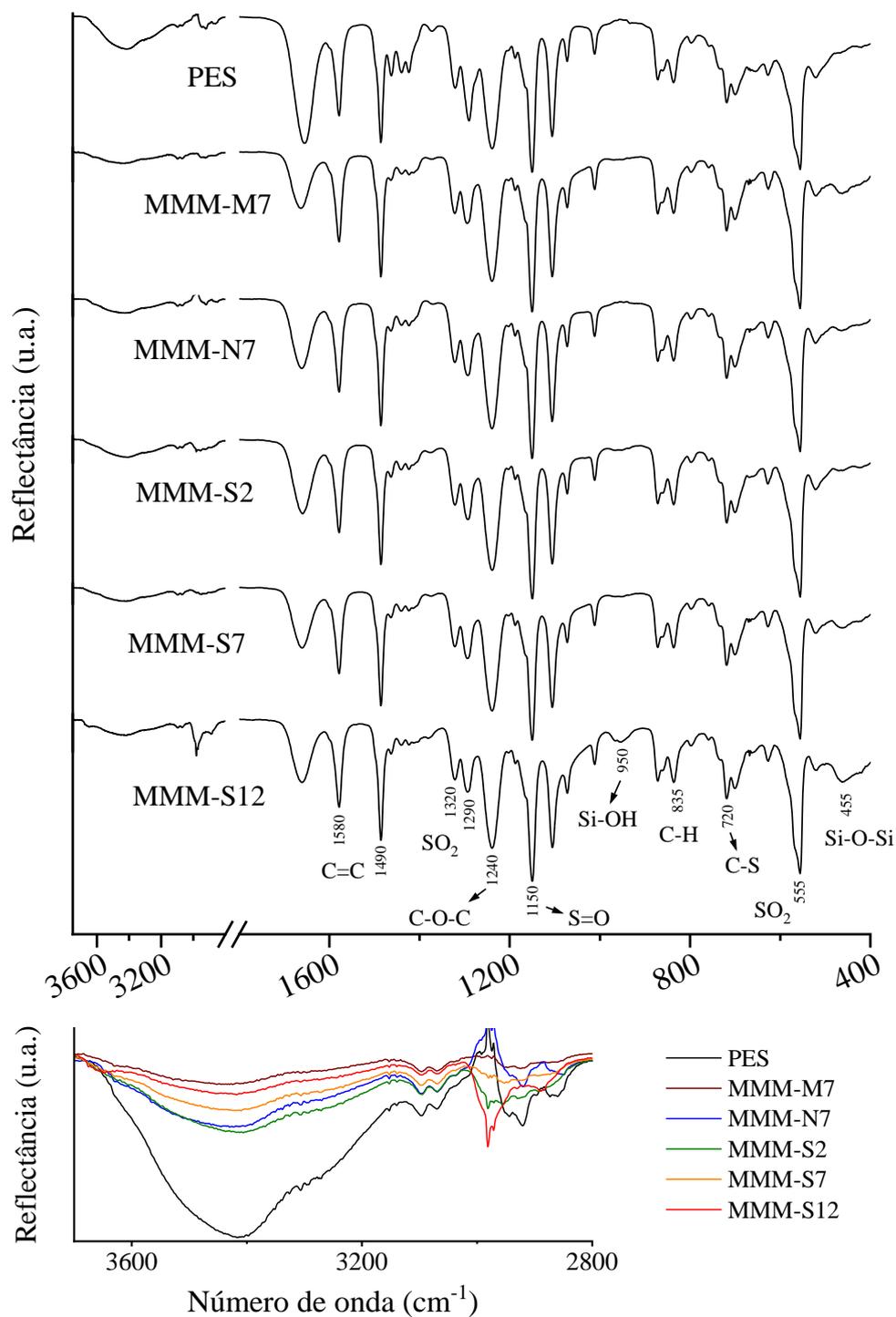


FIGURA 4.20 – Espectros de ATR-FTIR das membranas poliméricas sintetizadas.

Outras bandas importantes encontradas em todos os espectros apresentam máximos em 1320, 1290, 1150, 1240, 720 e 555 cm^{-1} , das quais as primeiras três bandas derivam dos estiramentos assimétricos e simétricos das ligações do grupo sulfona ($-\text{SO}_2-$), dos estiramentos assimétricos do grupo éter aromático ($\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$), dos estiramentos das ligações ($\text{C}-\text{S}$), e das deformações angulares a tesoura das ligações ($\text{S}=\text{O}$) do grupo sulfona, respectivamente.^{68,301} De acordo com MILESCU et al.³¹⁸, algumas das bandas presentes nos espectros de infravermelho podem ser atribuídas aos estiramentos dos grupos metileno (2950 e 2921 cm^{-1}), grupos carbonila (1655 cm^{-1}), radical pirrolidinil (1463 e 1424 cm^{-1}) e das vibrações das ligações $\text{C}-\text{N}$ (1072 cm^{-1}) do PVP residual ainda presente nas membranas poliméricas.

Os espectros das MMMs apresentaram o surgimento das bandas com máximos em 950 e 455 cm^{-1} referentes aos estiramentos das ligações $\text{Si}-\text{OH}$ e as deformações angulares das ligações $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ presentes nos mesomateriais, respectivamente.^{269,277} Como esperado, as intensidades dessas duas bandas aumentam com a quantidade de aditivo incorporado nas MMMs, sugerindo uma distribuição homogênea da fase dispersa ao longo da matriz polimérica. Outras diferenças podem ser observadas na região entre 3000 e 2900 cm^{-1} , onde as MMMs sintetizadas com SH-MCM-41 apresentaram bandas com máximos em 2982 e 2954 cm^{-1} relacionadas a estiramentos assimétricos e simétricos das ligações CH_2 ligadas a um átomo de enxofre ($-\text{CH}_2-\text{S}-$), respectivamente.³⁰¹

Os padrões de DRX (*wide-angle*) para às seis membranas poliméricas (FIGURA 4.21) indicaram estruturas semicristalinas com bandas intensas em $\sim 17,0^\circ$ e $\sim 14,2^\circ$ decorrentes da estrutura cristalina na forma α das cadeias de PES e à presença de PVP residual na estrutura das membranas, respectivamente.³¹⁹⁻³²¹

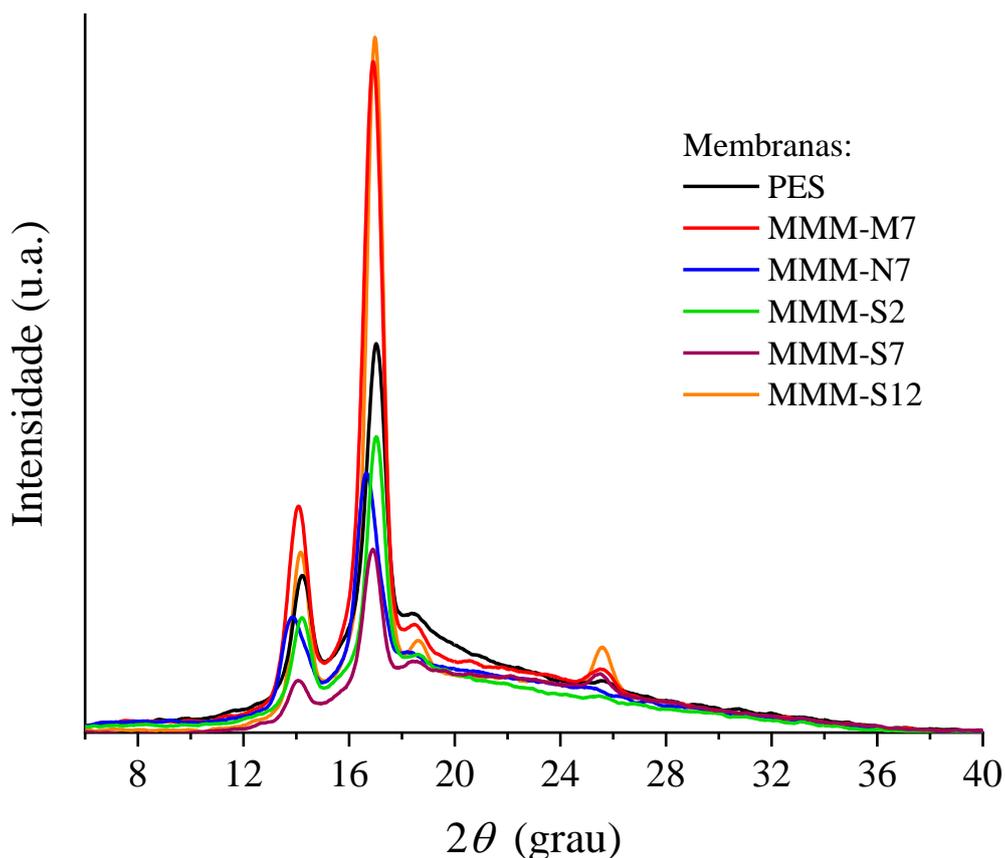


FIGURA 4.21 – Padrões de DRX (wide-angle) das seis membranas poliméricas sintetizadas.

De acordo com ESMAEILI et al. ³²¹, a presença de impurezas ou, neste caso, de uma fase dispersa pode influenciar significativamente na cristalinidade da estrutura polimérica hospede devido às novas interações existentes entre os grupos funcionais dos polímeros e do aditivo, podendo afetar a intensidade de algumas picos e resultando no aparecimento de outros.

As análises de DSC foram realizadas para avaliar a mobilidade das cadeias poliméricas da polietersulfona (PES) nas MMMs sintetizadas a partir de diferentes tipos (MCM-41, NH₂-MCM-41 e SH-MCM-41) e porcentagens (2%, 7% e 12%) de fases dispersas. As curvas de DSC relacionadas ao segundo aquecimento das membranas poliméricas são apresentadas na FIGURA 4.22, enquanto os valores das temperaturas de transição vítrea (T_g) são mostrados na TABELA 4.3.

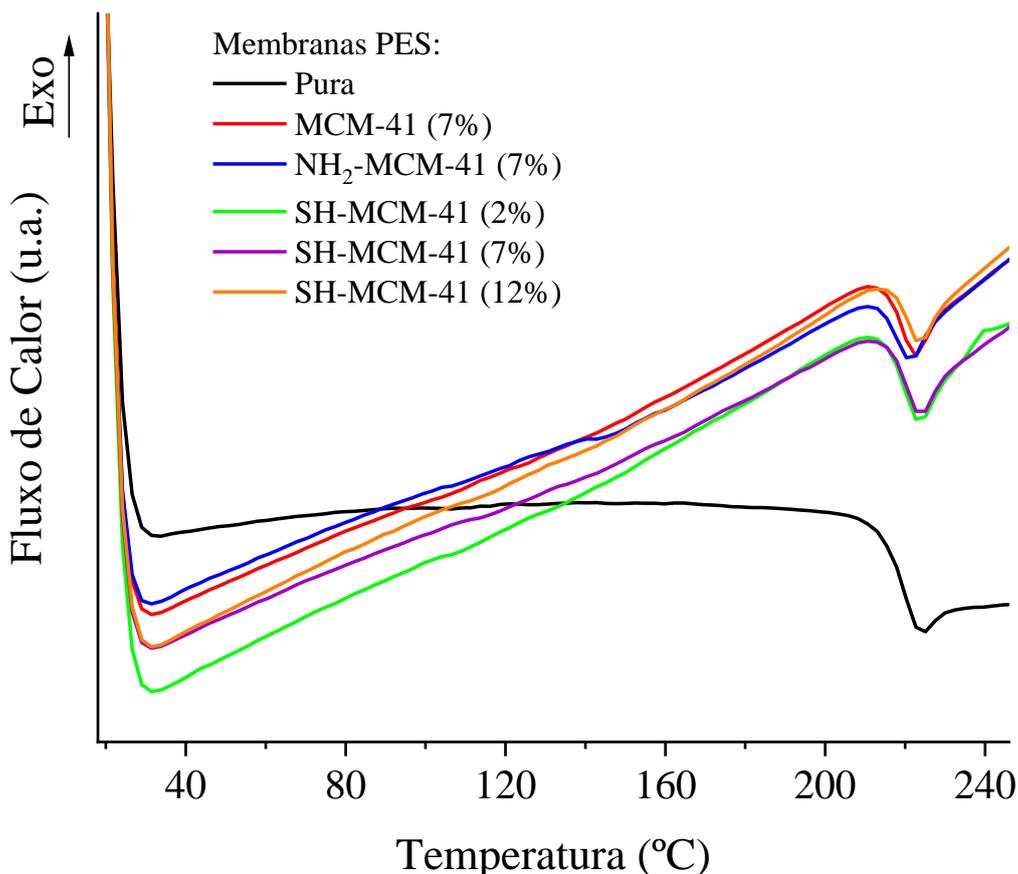


FIGURA 4.22 – Curvas de DSC do segundo aquecimento da membrana controle de PES e das MMMs.

Os resultados mostram uma pequena variação das T_g das MMMs comparadas à da membrana pura, implicando que o grau de mobilidade das cadeias poliméricas de PES permanece quase inalterado em todas as MMMs sintetizadas.^{322,323} Uma possível explicação é o elevado grau de porosidade das MMMs, o qual possibilita uma interação parcial entre as superfícies das mesopartículas e a matriz polimérica, assim evitando interferências significativamente na mobilidade das cadeias de PES.

Segundo vários autores, o decréscimo das T_g está associado a fatores como a interação fraca entre a matriz polimérica e a fase dispersa, consequência da baixa compatibilidade ou da aglomeração das mesopartículas na superfície da membrana.^{277,324} Por outro lado, o aumento das T_g é frequentemente associado às interações atrativas entre os aditivos e as cadeias poliméricas, resultantes da formação de ligações de hidrogênio.^{325,326}

TABELA 4.3 – Valores das T_g da membrana controle de PES e das MMMs.

Membranas		T_g (°C)
Polímero	Aditivo (% , m/m)	
PES	–	221
PES	MCM-41 (7%)	220
PES	NH ₂ -MCM-41 (7%)	218
PES	SH-MCM-41 (2%)	221
PES	SH-MCM-41 (7%)	221
PES	SH-MCM-41 (12%)	221

As curvas relacionadas as análises termogravimétricas (TGA e DTGA) das membranas poliméricas são ilustrados na FIGURA 4.17, enquanto os resultados sobre os eventos térmicos observados são apresentados na TABELA 4.4. As perdas de massa observadas abaixo de 120 °C e por volta de 140 °C podem ser atribuídas a eliminação da umidade e das moléculas de NPM residuais presentes nos poros das membranas poliméricas. Por outro lado, a primeira perda significativa de massa, que ocorre para todas as membranas entre 310 e 430 °C, deriva da decomposição das cadeias poliméricas de PVP residuais, enquanto a segunda perda intensa entre 430-630 °C pode ser associada a decomposição das cadeias poliméricas de PES devido à ruptura das ligações existentes entre os anéis aromáticos e os grupos sulfonas.^{277,318}

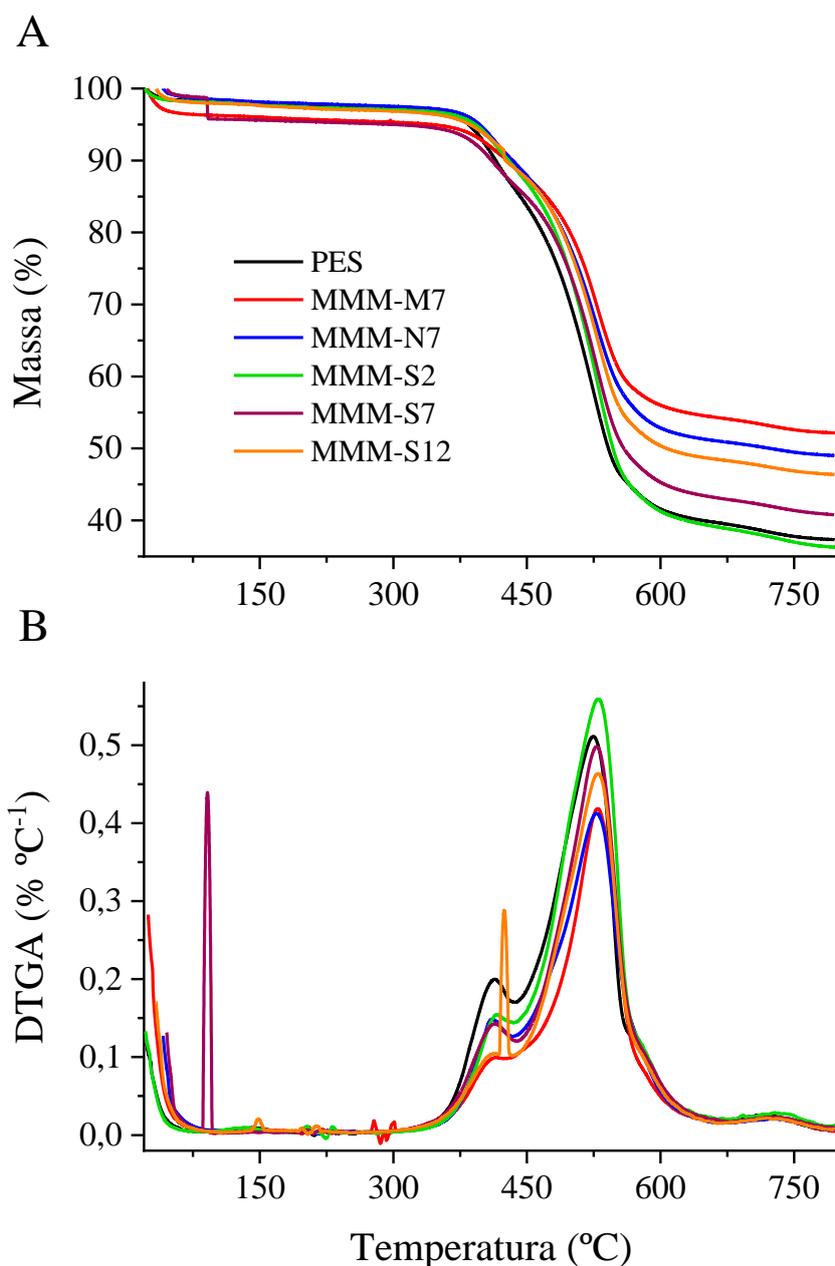


FIGURA 4.23 – Curvas de (A) TGA e (B) DTGA obtidas para as membranas poliméricas.

A perda de massa em temperaturas maiores que > 630 °C decorre da carbonização do material orgânico residual e a evaporação de moléculas de água formadas na condensação de grupos silanol vizinhos dos mesomateriais incorporados nas MMMs.^{54,277} Como pode ser observado, a temperatura de decomposição das cadeias poliméricas de PES aumenta com a adição da fase dispersa, uma vez que o calor fornecido durante os testes de TGA é parcialmente absorvido pelos mesomateriais mais termoestáveis, resultando em MMMs com

estabilidades térmicas maiores que a da membrana controle.³²⁷ Além disso, a perda de massa durante os eventos térmicos diminuiu com o aumento da fase dispersa, uma vez que as mesopartículas incorporadas são responsáveis por boa parte da massa das MMMs e apresentam uma estabilidade térmica muito superior à do PES e PVP (FIGURA 4.17).

TABELA 4.4 – Resultados obtidos a partir das curvas TGA e DTGA das membranas poliméricas sintetizadas.

Membrana	Evento térmico				Massa final residual (%)
	Primeiro evento		Segundo evento		
	T _{max} (°C)	<i>m</i> perdida (%)	T _{max} (°C)	<i>m</i> perdida (%)	
PES	413,5	11,3	524,6	46,22	37,3
MMM-M7	415,4	4,8	529,6	36,22	52,1
MMM-N7	410,9	7,4	527,9	38,96	49,0
MMM-S2	415,8	7,8	530,2	50,09	36,3
MMM-S7	414,5	8,6	528,5	43,34	40,8
MMM-S12	413,1	7,6	529,8	40,69	46,4

As imagens das membranas poliméricas (FIGURA 4.24) mostraram que, como apontado pelas análises de DSC, uma grande parte das mesopartículas presas nas MMMs interagiu parcialmente com as paredes de PES, devido ao elevado volume dos poros das membranas sintetizadas.

Como esperado, todas as membranas sintetizadas pelo método de inversão de fase apresentaram uma estrutura porosa predominantemente do tipo dedo, com ausência de aditivo na membrana controle (FIGURA 4.24A). As imagens do MEV também mostram com nitidez o aumento da fase dispersa nas estruturas porosas das MMMs sintetizadas com as maiores quantidades de aditivo. Outras imagens de MEV obtidas em escala de 5 µm (Apêndice 16) mostram a existência de nanoporos distribuídos ao longo de todas as estruturas, os quais permitem que moléculas de adsorvato acessem a estrutura porosa do tipo esponja

e, conseqüentemente, possíveis mesopartículas completamente revestidas pelas paredes das MMMs.

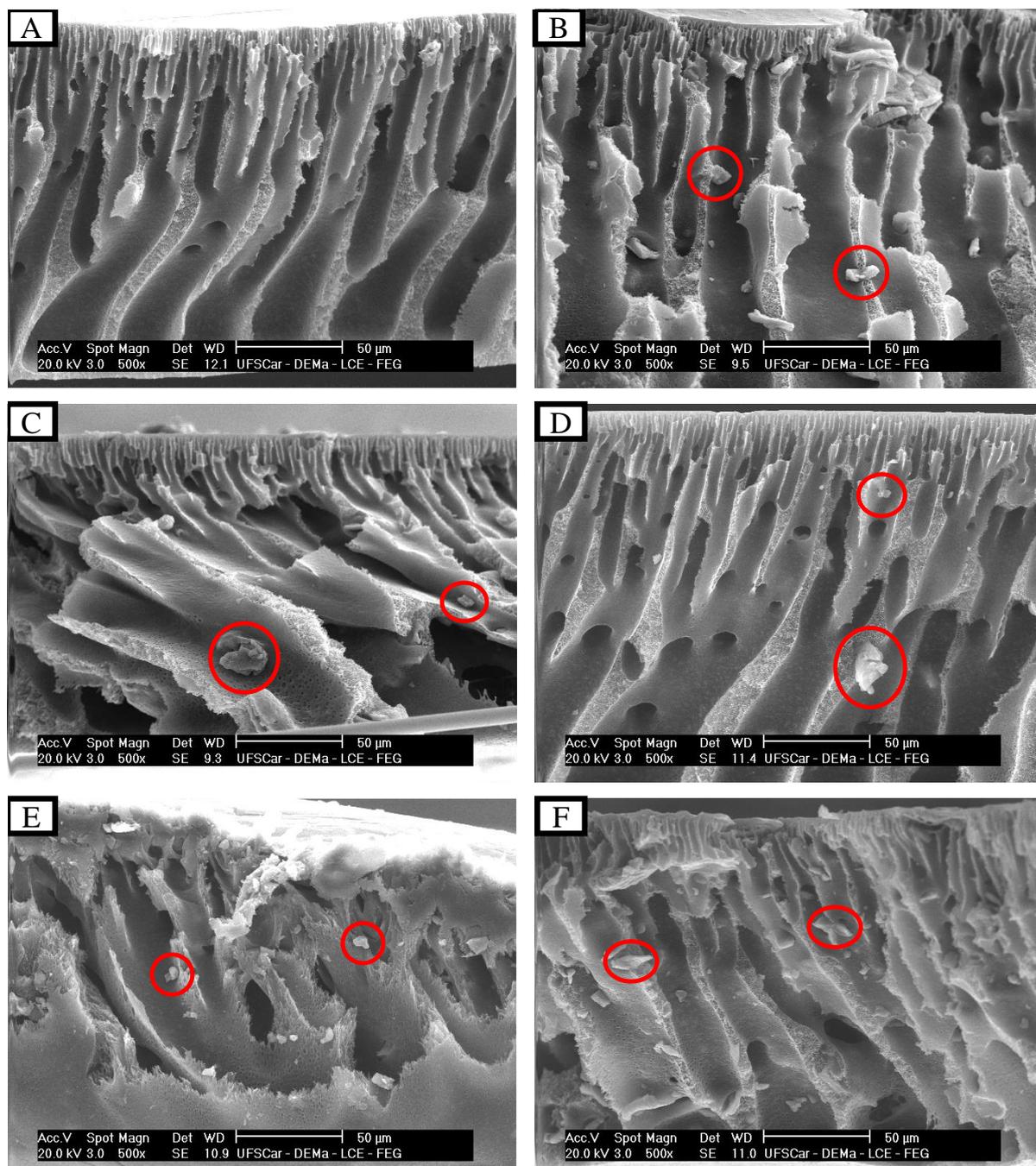


FIGURA 4.24 – Imagens em barra de escala de 50 µm obtidas por MEV das seções transversais das membranas poliméricas de (A) PES puro; (B) MMM-M7; (C) MMM-N7; (D) MMM-S2; (E) MMM-S7; (F) MMM-S12.

A composição química das membranas poliméricas é mostrada na TABELA 4.5 e mostra um aumento significativo da porcentagem de átomos de

oxigênio e silício conforme aumenta a quantidade de mesomaterial adicionado à matriz polimérica de PES. Por outro lado, a porcentagem de átomos de carbono diminui em todas as MMMs, assim como a quantidade de enxofre para as membranas do tipo MMM-S. Além disso, as quantidades de alumínio (impureza) presentes nas MMMs foram menores que a encontrada na membrana controle de PES, com exceção da MMM-N7.

TABELA 4.5 – Composição química das membranas poliméricas determinada por MEV-EDS.

Membranas	Elemento químico (%)										
	C	O	Al	S	Si	N	Ni	Cr	Cd	Pb	Ca
PES	78,86	10,62	2,34	8,13	n.d.	n.d.	0,05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MMM-M7	54,06	15,05	1,86	17,56	8,75	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MMM-N7	67,51	4,84	5,03	14,77	4,44	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MMM-S2	77,04	16,34	1,77	4,50	0,31	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	0,02
MMM-S7	67,70	20,39	n.d.	3,35	3,09	5,42	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	0,02
MMM-S12	69,73	22,63	0,18	2,71	4,72	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	0,01

n.d. – não detectado.

4.3.3 - Ensaios de adsorção

4.3.3.1 - Resultados dos testes de adsorção preliminares

As membranas poliméricas sintetizadas neste estudo passaram por uma avaliação preliminar de suas capacidades de adsorção para diferentes espécies químicas em diferentes sistemas de adsorção. Os resultados para o sistema multielementar de íons metálicos indicaram que as membranas apresentaram capacidades de adsorção similares para o mesmo íon (TABELA 4.6). Os valores de Q_e das membranas para os mesmos íons não apresentaram diferenças significativas, com exceção da Q_e da membrana controle e da MMM-M7 para adsorção dos íons Cd^{2+} .

TABELA 4.6 – Comparação das capacidades de adsorção das membranas poliméricas para diferentes EQTs.

Capacidade de adsorção (Q_e)				
	PES	MMM-M7	MMM-N7	MMM-S7
Íons	Sistema multielementar (mmol m^{-2})			
Cd²⁺	1,65 ± 0,01	1,46 ± 0,06	1,53 ± 0,19	1,45 ± 0,25
Cr⁶⁺	3,46 ± 3,50	4,47 ± 1,62	4,10 ± 2,11	3,95 ± 0,52
Ni²⁺	4,15 ± 0,15	4,03 ± 0,38	4,01 ± 0,29	3,79 ± 0,58
Pb²⁺	2,96 ± 0,57	3,12 ± 1,73	2,70 ± 2,31	2,02 ± 0,99
Fármaco	Sistema monoelementar ($\mu\text{mol m}^{-2}$)			
CBZ	7,23 ± 0,02	14,08 ± 1,34	13,56 ± 2,69	17,38 ± 0,11

Nas condições estudadas, os maiores valores de Q_e para os íons metálicos estão associados a membrana controle (PES) para os íons Cd^{2+} ($1,65 \pm 0,01 \text{ mmol m}^{-2}$) e Ni^{2+} ($4,15 \pm 0,15 \text{ mmol m}^{-2}$) e a MMM-M7 para os íons Cr^{6+} ($4,47 \pm 1,62 \text{ mmol m}^{-2}$) e Pb^{2+} ($3,12 \pm 1,73 \text{ mmol m}^{-2}$). Por outro lado, todas as membranas apresentaram a mesma ordem crescente de capacidade de remoção dos íons metálicos ($\text{Cd}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cr}^{6+}$), com exceção da membrana controle, na qual ocorre uma inversão entre os íons Ni^{2+} e Cr^{6+} ($\text{Cd}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Cr}^{6+} < \text{Ni}^{2+}$).

Uma possível explicação para essa ordem de adsorção pode ser atribuída aos principais sítios ativos presentes na superfície da membrana controle, os quais se resumem a grupos funcionais difenilsulfonas (FIGURA 4.9). Um estudo realizado por VAN LEEUWEN³²⁸ demonstrou que a intensidade da interação entre ligantes difenílicos contendo grupos doadores do tipo S=O e íons metálicos está diretamente relacionada a eletronegatividade dos íons, cujos valores seguem a ordem crescente Cd^{2+} (1,69) < Pb^{2+} (1,87) < Cr^{6+} (1,89) < Ni^{2+} (1,91).^{161,329}

Analisando-se as variações dos intervalos de confiança das capacidades de adsorção percebe-se que as incertezas associadas as Q_e dos íons Cr^{6+} e Pb^{2+} são muito maiores que as atreladas aos íons Cd^{2+} e Ni^{2+} , independentemente da membrana polimérica utilizada no processo de adsorção. Segundo NERIS et al.²³², a competição existente entre os íons metálicos pelos sítios ativos do material resulta em sistemas de adsorção caóticos onde os íons com maiores afinidades pelos sítios ativos perturbam o processo de adsorção das outras EQTs.

A adição do mesomaterial MCM-41 puro ou funcionalizado às membranas de PES parece não ter influenciado significativamente na capacidade de adsorção das MMMs para os íons metálicos em um sistema tetraelementar. O MCM-41 puro é composto basicamente por óxido de sílica, cujos sítios ativos são compostos por grupos silanóis de diferentes tipos (FIGURA 4.4), cada um com um valor de pK_a diferente.³³⁰ Considerando-se que o valor médio de pK_a dos grupos funcionais Si-OH do MCM-41 seja de ~ 7 e que os experimentos de adsorção preliminares foram realizados em pH 5, mais da metade dos grupos silanóis presentes na superfície do adsorvente encontram-se no estado protonado, dificultando o processo de adsorção dos íons metálicos.^{232,331} Por outro lado, o baixo grau de funcionalização ($\sim 5\%$) dos mesomateriais MMM-N7 e MMM-S7 tornou os grupos funcionais silanóis e difenilsulfonas os sítios ativos mais abundantes para interação com as espécies químicas.

Diferentemente dos resultados encontrados para os íons metálicos, as Q_{CBZ} de algumas membranas poliméricas apresentaram diferenças estatísticas significativas entre elas. Nas condições estudadas, os valores médios de Q_{CBZ} seguem a ordem decrescente $MMM-S7 > MMM-M7 > MMM-N7 \gg PES$, onde a capacidade de adsorção da membrana controle de PES é aproximadamente a metade das MMMs. Segundo SURIYANON et al.⁴⁶, três mecanismos regem o processo de adsorção da CBZ na superfície dos materiais adsorventes: i) interações íon-dipolo ou dipolo-dipolo; ii) ligações de hidrogênio; iii) interações

hidrofóbicas. Os mesmos autores também reportaram que as moléculas de água e de CBZ competem pelos sítios ativos do material em sistemas de adsorção com baixas concentrações do fármaco. Portanto, a maior capacidade de remoção da MMM-S7 está atrelada ao maior caráter hidrofóbico de sua superfície (grupo tiol), o que reduz a interferência das moléculas de água no processo de adsorção da CBZ. Como esperado, não foram observadas diferenças significativas entre as capacidades de adsorção da MMM-M7 e MMM-N7 para CBZ.

Com base nos resultados obtidos para os sistemas mono e multielementar, decidiu-se realizar o planejamento Doehlert utilizando-se MMMs à base de PES/SH-MCM-41 (MMM-S), por apresentarem maiores capacidades de adsorção de CBZ. Vale ressaltar que a maior remoção de CBZ pela MMM-S7 influenciou bastante na escolha da membrana para realização dos estudos mais aprofundados, uma vez que esse fármaco é considerado um contaminante emergente recalcitrante e de difícil remoção utilizando-se métodos convencionais de tratamento de água.

4.3.3.2 - Resultados matriz de Doehlert

O planejamento de Doehlert foi realizado para avaliar a capacidade de adsorção das membranas poliméricas do tipo MMM-S em sistemas de adsorção em batelada com diferentes características físico-químicas. Além disso, avaliou-se se a porcentagem de mesomaterial incorporado (2, 7 e 12%) nas membranas poliméricas influenciou na capacidade de adsorção das MMM-S para os íons metálicos e a CBZ.

A análise de variância (ANOVA) relacionada ao ajuste do modelo de regressão obtido para as capacidades de adsorção das MMM-S para os íons metálicos é apresentada na TABELA 4.7. O ajuste do modelo obtido para a variável desejabilidade global (D_G) apresentou uma média quadrática do erro puro de 0,002 e um coeficientes de determinação de 0,711. Além disso, o modelo quadrático apresenta uma regressão não significativa (razão $F_{\text{modelo}} 1,8 < 2,9$) e

uma falta de ajuste significativa (razão $F_{\text{ajuste}} 46,8 > 19,4$) considerando-se um nível de confiança de 95%. Como mencionado anteriormente, o sistema multielementar estudado apresenta uma elevada complexidade devido à coexistência dos íons metálicos e a disputa pelos sítios ativos das membranas, podendo resultar em uma correlação não muito elevada do modelo quadrático aos dados experimentais.³³² Apesar disso, a correlação de 71% existente entre os valores observados e os previstos pelo modelo podem ajudar a avaliar preliminarmente os efeitos gerais de cada variável sobre a capacidade de adsorção das MMM-S.

TABELA 4.7 – Análise de variância (ANOVA) para o modelo de regressão obtido para a D_G das MMM-S.

Fonte de variação	SS	df	MS	F	R²
Modelo	1,68	14	0,12	1,76	0,711
Falta de ajuste	0,68	8	0,08	46,8	
Erro puro	0,004	2	0,002		
SS total	2,36	24			

SS = Soma quadrática; df = N° de graus de liberdade; MS = Média quadrática; F = Teste F.

Nos trabalhos realizados por NERIS et al.^{232,237} foi observado que quase nenhum dos modelos das isotermas multielementares conseguiu ajustar-se adequadamente a todos os sistemas bi e trielementares estudados, resultando em valores de R^2 muito menores que 0,711. Vale ressaltar também que os estudos das isotermas de adsorção multielementares são realizados variando-se apenas a concentração inicial dos íons, enquanto outras variáveis independentes como pH, massa do adsorvente e tempo de contato permanecem constantes durante os experimentos. Além disso, em determinadas condições, as capacidades de adsorção das MMM-S decaíram para zero devido à competição entre os íons, prejudicando consideravelmente o ajuste do modelo quadrático aos dados experimentais. Portanto, devido a elevada complexidade dos sistemas de adsorção estudados, o valor de R^2 encontrado para o modelo de regressão é esperado.

O diagrama de Pareto para D_G apresentado na FIGURA 4.25 mostra que todas as variáveis estudadas influenciaram significativamente nas capacidades de adsorção das MMM-S. Os efeitos positivos encontrados para o fator linear da variável X_2 (+13,32) sugere uma relação diretamente proporcional entre o aumento das concentrações iniciais dos íons Cd^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} e as capacidades de adsorção das MMM-S, enquanto os fatores quadráticos das outras variáveis sugerem pontos máximos das capacidades de adsorção das MMMs.

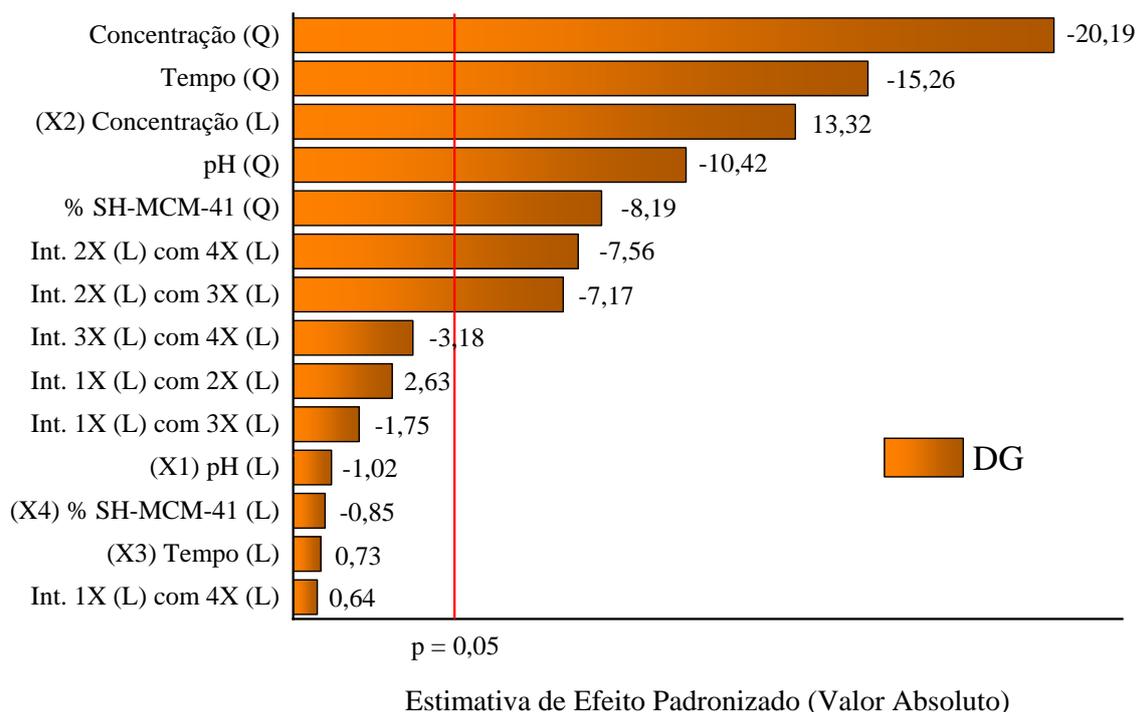


FIGURA 4.25 – Diagrama de Pareto para desejabilidade global do sistema tetraelementar.

Entretanto, as superfícies de resposta obtidas para a variável dependente D_G (FIGURA 4.26) mostram que, entre as concentrações iniciais de 0,265, as capacidades de adsorção das MMM-S começam a decair. Em sistemas de adsorção multielementares a competição dos íons pelos sítios ativos incrementa com o aumento das concentrações dos íons no sistema, resultando em uma diminuição das capacidades de adsorção individuais das MMM-S pelos íons. Por outro lado, em C_0 menores, não há íons metálicos suficientes no sistema

aquoso para que ocorra a saturação dos sítios ativos do material adsorvente, resultando em valores de Q_e menores.

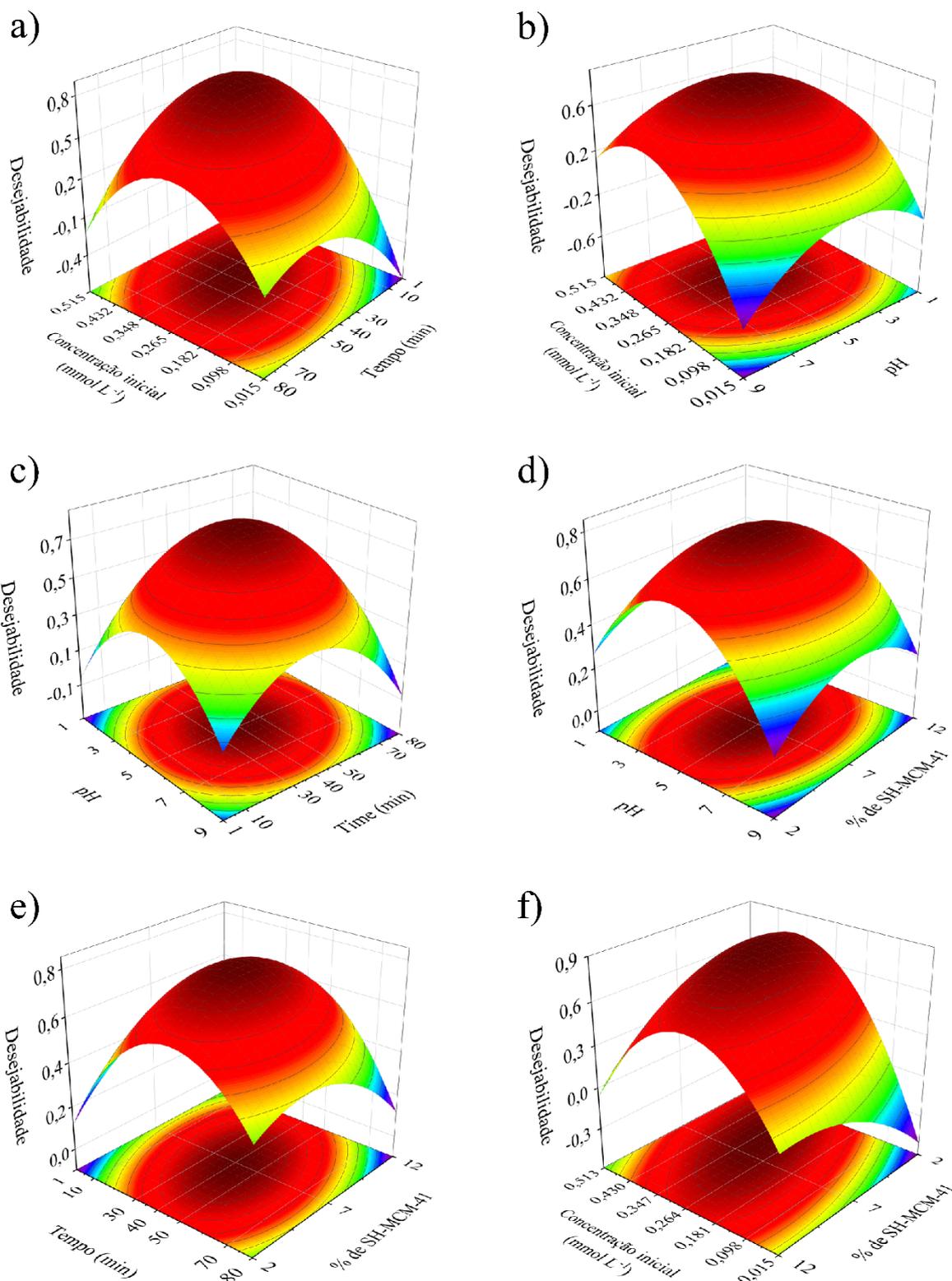


FIGURA 4.26 – Superfícies de resposta quadráticas para a D_G calculada dos dados experimentais do planejamento de Doehlert para o sistema de adsorção

tetraelementar (Cd^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}). Os fatores não apresentados nos eixos dos gráficos foram fixados no ponto central.

Considerando-se novamente o modelo geral (D_G), os demais fatores não influenciaram significativamente nas capacidades de adsorção das MMM-S de forma linear. Como mencionado anteriormente, a adição de SH-MCM-41 às membranas de PES não aumentou significativamente as $Q_{\text{íons}}$ das membranas poliméricas, possivelmente devido ao baixo grau de funcionalização do SH-MCM-41. Uma vez que os sítios ativos mais abundantes passam a ser os grupos difenilsulfonas da matriz polimérica, a influência do pH sobre o processo de adsorção diminuiu drasticamente. Por fim, o tempo de contato entre as membranas e as soluções de contato também se mostrou insignificativo para adsorção dos íons metálicos na superfície das MMM-S. Em geral, a elevada mobilidade dos íons metálicos no meio aquoso resulta em processos de adsorção de rápido equilíbrio, independentemente do material adsorvente utilizado.^{232,333,334}

De acordo com o modelo proposto, as melhores condições experimentais para obtenção das maiores capacidades de adsorção máximas para os íons ocorrem próximas do ponto central, ou seja, em um sistema de adsorção com uma concentração inicial dos íons de $0,332 \text{ mmol L}^{-1}$, pH 5, sob agitação (300 rpm) durante 38,5 min e utilizando-se uma MMM-S sintetizada com 6% de SH-MCM-41.

No Apêndice 17 é apresentada uma tabela contendo as razões entre as concentrações finais e iniciais dos íons metálicos (C_f/C_0) em sistemas de adsorção em batelada utilizando-se diferentes tipos de membranas como materiais adsorventes. Uma comparação entre as membranas sugere que as MMM-S sintetizadas neste estudo podem remover os íons Cd^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} em sistemas multielementares de forma igual ou superior a outras membranas descritas na literatura. Membranas de PES funcionalizadas com polidopamina³³⁵ aplicadas em um sistema trielementar (Cd^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+}) apresentaram valores de C_f/C_0 superiores aos das MMM-S para os íons Cd^{2+} (0,98) e Pb^{2+} (0,98). Da mesma

forma, as membranas de óxido de grafeno ³³⁶ aplicadas em um sistema trielementar (Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) apresentaram valores de C_f/C_0 para íons Ni^{2+} superiores aos das MMM-S2 ($0,51 \pm 0,02$), MMM-7 ($0,56 \pm 0,05$) e MMM-12 ($0,52 \pm 0,01$), sugerindo uma menor capacidade de remoção dos íons Ni^{2+} em sistemas aquosos multielementares. As membranas MMM-S sintetizadas neste estudo também exibiram valores de C_f/C_0 semelhantes aos relatados para a membrana de polivinilálcool ligada a F3GA Cibacron Blue ³³⁷ e a membrana composta de Procion Green H-4G imobilizado em poli(hidroxietilmetacrilato/quitosana) ³³⁸. Por fim, as MMM-S desenvolvidas neste estudo apresentaram boa capacidade de remoção dos íons metálicos Cd^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} , e Pb^{2+} e grande potencial para remediação de águas contaminadas (águas superficiais e efluentes industriais ou domésticos).

Por outro lado, a ANOVA relacionada ao ajuste do modelo de regressão quadrático obtido para as Q_{CBZ} das MMM-S são apresentadas na TABELA 4.8. O ajuste do modelo apresentou um quadrado médio do erro puro igual a 0,32 e R^2 de 0,945, indicando uma alta correlação entre os valores observados e previstos. Além disso, o modelo quadrático apresenta uma regressão significativa (razão $F_{\text{modelo}} 18,3 > 2,4$) e uma falta de ajuste não significativa (razão $F_{\text{ajuste}} 17,2 < 19,4$; valor-p = 0,056) considerando-se um nível de confiança de 95%.

TABELA 4.8 – ANOVA para o modelo de regressão obtido para as Q_{CBZ} das MMM-S.

Fonte de variação	SS	df	MS	F	R^2
Modelo	1228,5	14	87,75	18,3	0,945
Falta de ajuste	71,33	13	5,49	17,2	
Erro puro	0,64	2	0,32		
SS total	1300,5	29			

SS = Soma quadrática; df = N° de graus de liberdade; MS = Média quadrática; F = Teste F.

Comparado com o sistema multielementar, o sistema monoelementar apresentou um melhor ajuste do modelo quadrático aos dados experimentais, reforçando a ideia de que a competição entre os íons no sistema multielementar é um dos fatores mais significativos no processo de adsorção e para o ajuste do modelo aos dados experimentais.

O diagrama de Pareto apresentado na FIGURA 4.27 indica que todos os fatores estudados exceto o pH influenciaram significativamente de forma linear nas Q_{CBZ} das MMM-S. Conforme informado pelo gráfico de Pareto, o tempo de contato das MMM-S com a solução contaminada (X_3) é o fator mais significativo para o sistema estudado, e seu valor positivo (+28,60) sugere que maiores tempos de contato resultam em maiores Q_{CBZ} . Os gráficos obtidos através do ajuste do modelo quadrático aos dados experimentais (FIGURA 4.28) mostram que, independentemente dos valores dos outros fatores, em tempos de contato menores as MMM-S apresentaram valores de Q_{CBZ} muito inferior às encontradas após 120 min de contato. Além disso, os gráficos também mostram que no intervalo entre 1 e 120 minutos não foi alcançado uma estabilização dos valores da variável dependente (Q_{CBZ}) nem um ponto máximo de adsorção.

O segundo fator com maior influência sobre as Q_{CBZ} das MMM-S é a concentração inicial do fármaco na solução. O elevado valor positivo associado ao fator linear da concentração inicial ($X_2 = +26,62$) implica que quanto maiores as concentrações iniciais de CBZ maiores serão os valores de Q_{CBZ} das MMM-S. As superfícies de resposta relacionadas com o fator X_2 (FIGURA 4.28 a, b, d) não apresentaram um decaimento das capacidades de adsorção a partir do ponto central, provavelmente devido à falta de competição entre espécies químicas pelos grupos funcionais e a consequente insaturação dos sítios ativos disponíveis nas superfícies das MMMs.

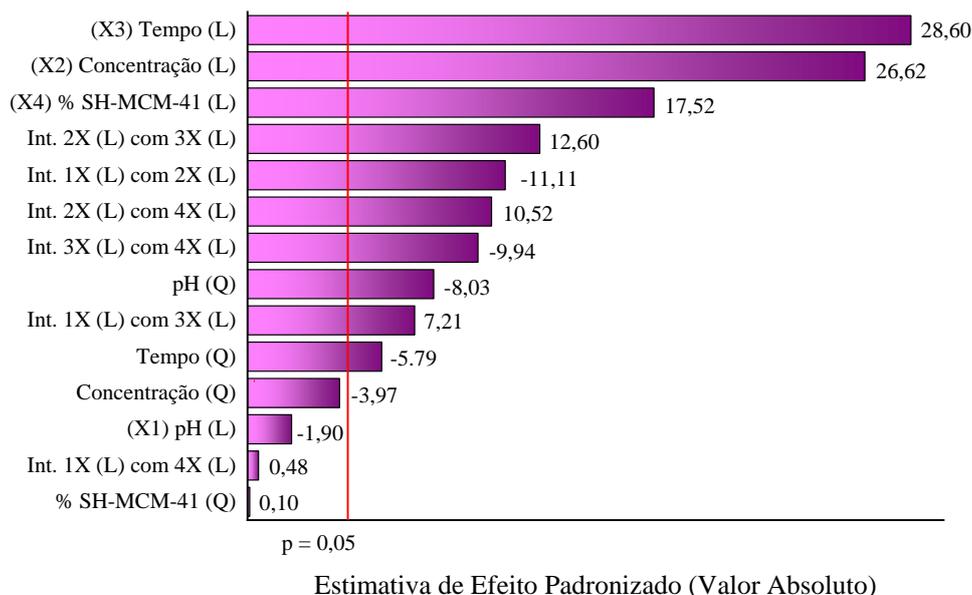


FIGURA 4.27 – Diagrama de Pareto para capacidade de adsorção da CBZ.

Diferente do sistema contendo íons metálicos, a composição das MMM-S afetou significativamente a remoção de CBZ dos sistemas aquosos monoelementares. Membranas de PES com maiores incorporações de SH-MCM-41 apresentaram melhores desempenhos na remoção do fármaco, implicando que os sítios ativos do mesomaterial SH-MCM-41 atuam significativamente no processo de adsorção da CBZ.

Por outro lado, o pH não apresentou uma influência linear significativa ($X_1 = -1,90$) na adsorção da CBZ ($pK_a = 13,90$), uma vez que a estrutura deste fármaco apresenta uma carga neutra na maior parte do intervalo de pH estudado (2,3 a 9,0).³³⁹ Por esse motivo, a CBZ interage com a superfície do material adsorvente predominantemente através da formação de ligações de hidrogênio entre seus grupos amidas e os grupos funcionais silanol, tiol e sulfonas das MMMs, não sendo afetada significativamente pelo pH da solução.³⁴⁰

O valor negativo associado ao fator X_1 pode estar atrelado ao fato que, em pH menores, os sítios ativos silanol ($pK_a = 4,5\sim 8,5$) encontram-se majoritariamente no estado protonado, possibilitando que uma maior quantidade de grupos Si-OH formem ligações de hidrogênio com as moléculas de CBZ, aumentando levemente a capacidade de adsorção das membranas.³⁴¹

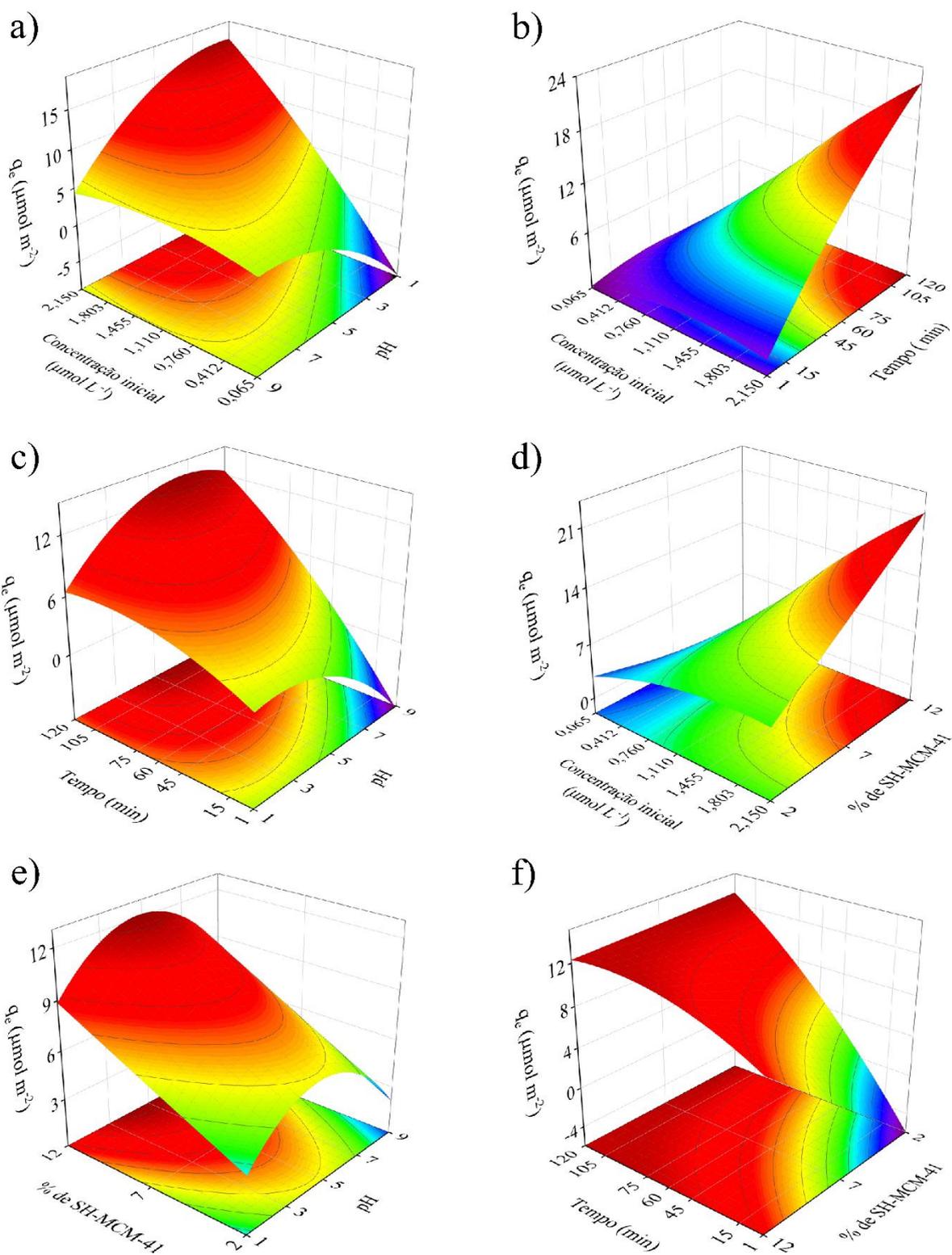


FIGURA 4.28 – Superfícies de resposta quadráticas para as Q_{CBZ} das MMM-S obtidas a partir dos dados experimentais do projeto Doehlert. As variáveis independentes não apresentadas nos eixos dos gráficos foram fixadas no ponto central.

Através da inspeção das superfícies de resposta do modelo pode-se definir que as melhores condições experimentais para obtenção dos maiores valores de Q_{CBZ} ocorrem em um sistema aquoso com concentração inicial de CBZ de $2,150 \mu\text{mol L}^{-1}$, em pH médio/baixo (1~5), sob agitação (300 rpm) durante 120 min e utilizando-se uma MMM sintetizada com 12% de SH-MCM-41.

No Apêndice 18 é apresentada uma tabela comparando as razões entre as concentrações finais e iniciais de CBZ (C_f/C_0) em sistemas de adsorção (batelada) utilizando-se as MMM-S e outras membranas relatadas na literatura como materiais adsorventes. Os resultados mostram que as três MMM-S sintetizadas neste estudo apresentam valores médios de C_f/C_0 menores que os da membrana de osmose reversa de poliamida X20, da membrana de nanofiltração de poliamida TS80 e da membrana de ultrafiltração de polissulfona UE10, resultando em maiores capacidades de remoção de CBZ de sistemas aquosos. Além disso, a MMM-S12 apresentou um valor de C_f/C_0 ($0,72 \pm 0,02$) próximo ao da membrana de nanofiltração de poliamida NF270 ($0,68 \pm 0,00$). Esses resultados sugerem que as MMMs baseadas em PES/SH-MCM-41 apresentam uma excelente capacidade de remoção de CBZ, tornando-as também ótimas candidatas para o tratamento de águas residuais (domésticas ou industriais) e para mitigação de sistemas hídricos contaminados com CBZ.

4.3.3.3 - Recuperação e reutilização das membranas poliméricas

Os resultados dos testes de recuperação e reutilização das membranas poliméricas contaminadas com íons metálicos (FIGURA 4.29) mostraram que o tratamento das membranas com solução de HNO_3 a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ apresentou resultados mistos na tentativa de dessorver os íons metálicos da superfície das membranas.

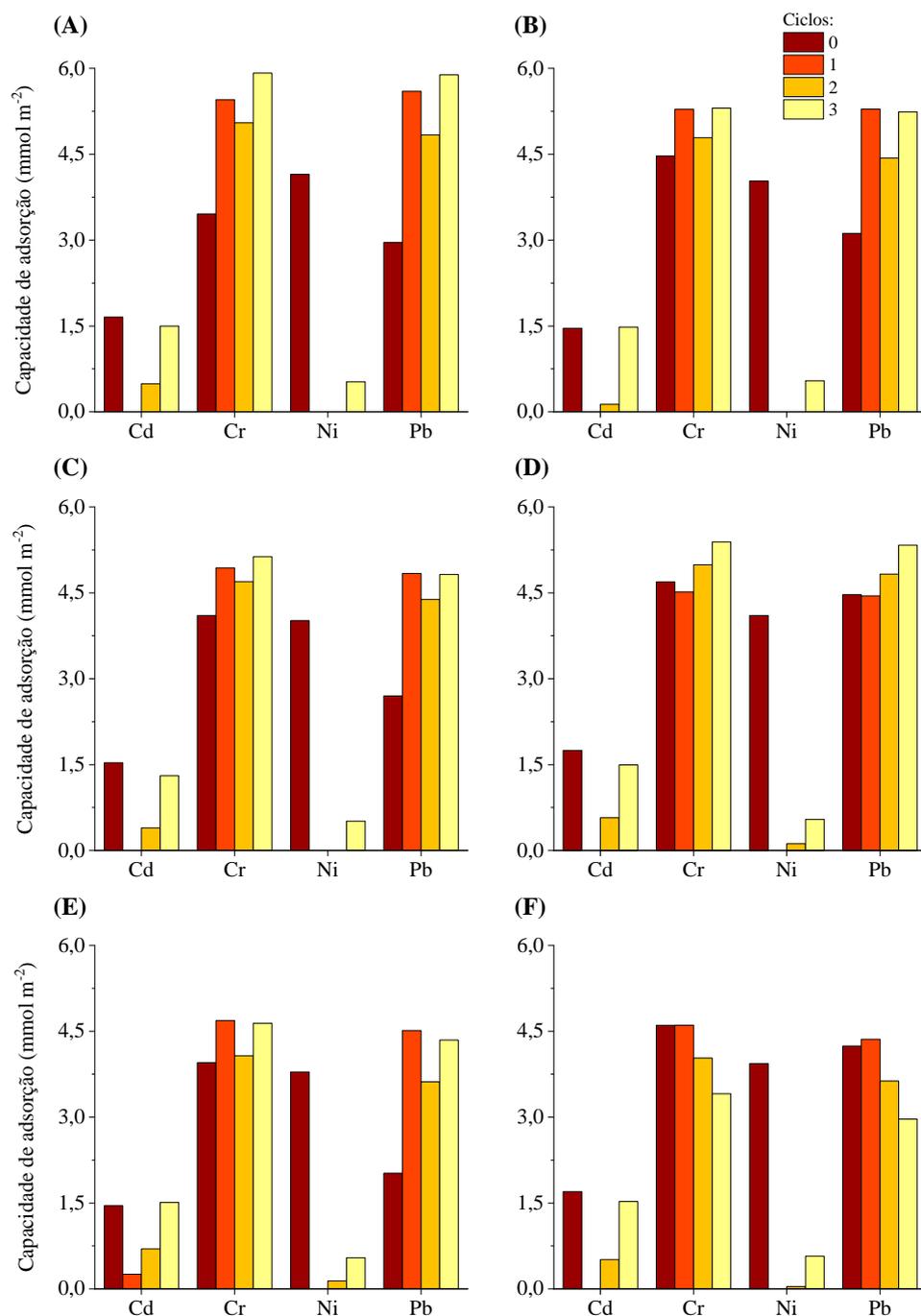


FIGURA 4.29 – Variação das capacidades de adsorção da (A) membrana PES pura; (B) MMM-M7; (C) MMM-N7; (D) MMM-S2; (E) MMM-S7; e (F) MMM-S12 para íons metálicos após vários ciclos de regeneração.

Após o primeiro ciclo de dessorção, as capacidades de adsorção de todas as membranas para os íons Cd^{2+} e Ni^{2+} foram nulas, indicando que o processo de dessorção não foi eficaz para remoção dos íons previamente adsorvidos. Esse comportamento também reforça o fato de os íons estarem sendo

adsorvidos por grupos funcionais não-protonáveis, como é o caso dos grupos difenilsulfonas da matriz polimérica.

Com a realização de mais ciclos de adsorção e dessorção, as Q_{Cd} e Q_{Ni} das membranas foram aumentando novamente, sobretudo para adsorção dos íons Cd^{2+} , os quais apresentam uma menor força de interação com os sítios ativos difenilsulfonas. Após o segundo ciclo de dessorção, os adsorventes recuperaram entre 8,9 e 48,1% das Q_{Cd} originais, enquanto as Q_{Ni} continuaram próxima do zero (0,0 a 3,7%) para todas as membranas. Após o terceiro ciclo, as Q_{Cd} foram quase totalmente restauradas (85 a 100%) para todas as membranas, enquanto apenas 15% dos valores foram restaurados para os íons Ni^{2+} .

Por outro lado, mesmo após o primeiro ciclo de regeneração, a capacidade de adsorção de todas as membranas para os íons Cr^{6+} e Pb^{2+} foi restaurada 100% ou até aumentada decorrente do tratamento com a solução ácida. No sistema estudado, uma fração dos íons Cr^{6+} e Pb^{2+} deu origem ao sal insolúvel $PbCrO_4$, o qual permaneceu em suspensão e, em seguida, ficou mecanicamente preso nos poros das membranas poliméricas estudadas. Esse processo mecânico de remoção dos íons Cr^{6+} e Pb^{2+} pelas membranas explicaria a regeneração completa da capacidade de remoção das mesmas após o tratamento com a solução de HNO_3 , uma vez que o pH extremamente baixo resultaria na dissolução do sal $PbCrO_4$.

Além disso, todas as membranas com exceção da MMM-S12 também apresentaram um aumento nas capacidades de adsorção dos íons Cr^{6+} e Pb^{2+} , os quais variaram de 3% até 71% e de 42% até 123%, respectivamente. O aumento nas capacidades de remoção de EQTs decorrente de tratamento de materiais adsorventes com soluções ácidas ou alcalinas não é uma novidade e vários trabalhos atrelaram esse comportamento ao aumento da área superficial e de sítios ativos devido à reestruturação da matriz adsorvente.²³⁷ Neste caso, o processo de lixiviação das paredes dos poros do tipo dedo pode resultar na maior acessibilidade dos adsorvatos aos poros do tipo esponja, assim permitindo que

uma maior quantidade do composto PbCrO_4 sólido seja aprisionado na matriz polimérica. Diferentemente dos testes de dessorção para os íons metálicos, os resultados obtidos para CBZ (FIGURA 4.30) mostraram que o tratamento das membranas com solução de NH_4OH a $0,125 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 11) resultou em restaurações entre 31,7% e 55,4% das membranas.

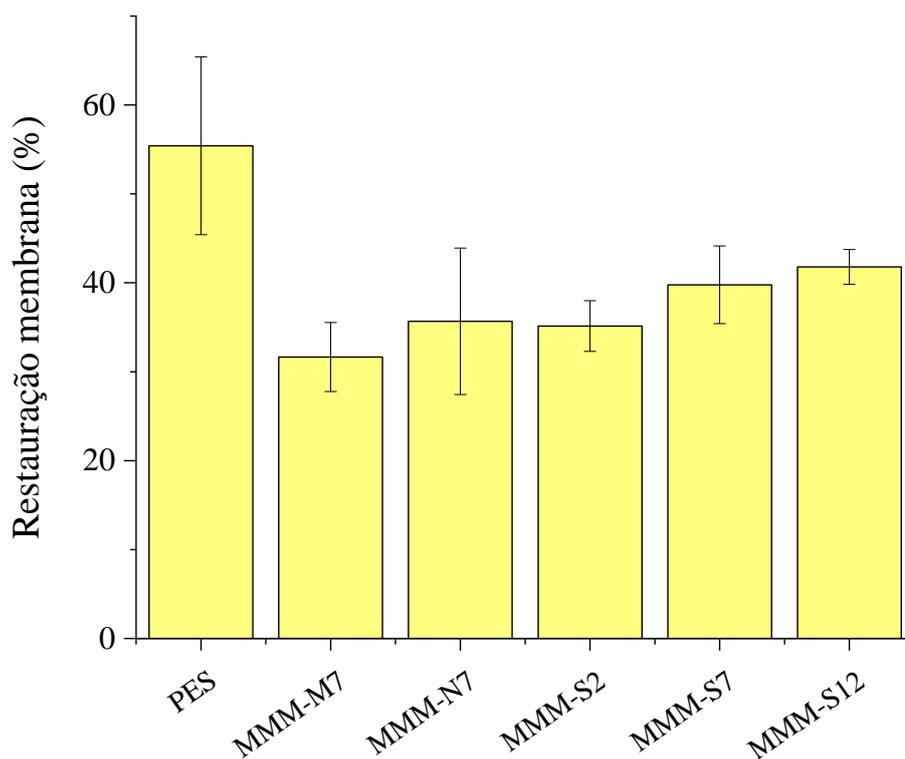


FIGURA 4.30 – Porcentagem de dessorção da CBZ das superfícies das membranas poliméricas.

As membranas estudadas apresentaram a ordem decrescente de porcentagem de restauração $\text{PES} > \text{MMM-S12} > \text{MMM-S7} > \text{MMM-N7} > \text{MMM-S2} > \text{MMM-M7}$, sendo que, com exceção das membranas de PES, não existem diferenças significativas entre as demais. A membrana controle de PES apresentou a maior dessorção de CBZ de sua superfície, resultando em uma restauração de $55,4 \pm 9,7 \%$, enquanto a MMM-M7 apresentou a pior recuperação, com um valor de $31,7 \pm 3,9 \%$. Esses resultados corroboram com os encontrados nos testes preliminares de adsorção, os quais indicam que a adição da fase dispersa aumenta a interação da CBZ com as MMMs, o que também dificulta o processo

de reciclagem das próprias MMMs sintetizadas. Segundo BUI et al. ³⁴¹, a adsorção da CBZ na superfície dos mesomateriais não é um processo totalmente reversível devido à coexistência de vários tipos de grupos silanol e, neste caso, de outros grupos funcionais (tiol, amina e difenilsulfona), os quais podem resultar em interações adsorvente/adsorvato de diferentes tipos e intensidades.

4.3.4 - Ensaios de transporte das membranas poliméricas

4.3.4.1 - WVT e permeabilidade das MMMs

Os ensaios de transporte de vapor de água foram realizados para avaliar a permeabilidade e estimar a mobilidade das cadeias poliméricas nas membranas poliméricas desenvolvidas. A FIGURA 4.31 mostra a evolução temporal da quantidade de água perdida nos sistemas montados para os ensaios de WVT das membranas de PES puro e PES/aditivos, enquanto a TABELA 4.9 apresenta os valores de WVT e P obtidos.

Os valores dos coeficientes de determinação ajustados (R_{adj}^2) das regressões lineares aplicadas aos dados de WVT (FIGURA 4.31) variaram entre 0,9989 e 0,9995, implicando em ótimos ajustes dos modelos lineares, os quais conseguem explicar até 99,95% das variações nas respostas obtidas. Analisando-se os valores de WVT e P (TABELA 4.9), percebe-se uma diminuição no transporte de vapor de água (WVT) das MMMs contendo mais que 2% de mesopartículas, além de uma diminuição ainda mais acentuada das permeabilidades, as quais apresentaram um decréscimo entre 34,4% e 36,6% quando comparadas à membrana controle ($P_{PES} = 7,28 \pm 0,29 \cdot 10^{-5} \text{ g Pa}^{-1} \text{ d}^{-1} \text{ m}^{-1}$).

Os resultados também indicaram que as membranas poliméricas sintetizadas neste estudo apresentaram valores de WVT e P elevados comparados a outros tipos de membranas poliméricas densas, com ou sem aditivos, obtidas pela metodologia de evaporação do solvente (*casting*). Os valores de WVT e P encontrados para a membrana controle de PES foram muito superiores aos

reportados para as membranas controle de polissulfona (Psf) ou acrilato de polissulfona (Psf-Ac) desenvolvidas por COSTA et al. ⁶³, evidenciando a elevada permeabilidade das membranas porosas desenvolvidas neste estudo. O valor de WVT ($47,69 \pm 7,21 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$) da membrana de PES foi aproximadamente 13 e 34 vezes maior que os valores reportados para as membranas de Psf e Psf-Ac, respectivamente, enquanto o valor de P ($8,42 \pm 0,33 \cdot 10^{-10} \text{ g Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-1}$) foi 13 e 90 vezes maior, respectivamente.

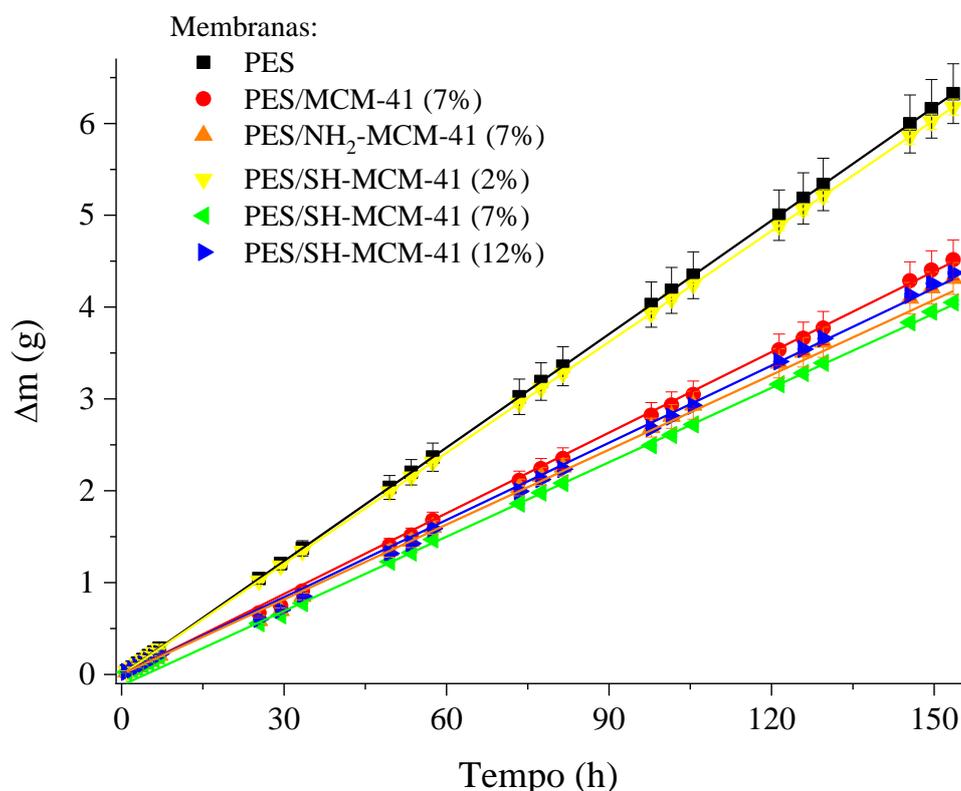


FIGURA 4.31 – Evolução temporal da quantidade de água perdida nos sistemas montados para os ensaios de WVT das membranas de PES puro e PES/aditivos.

Um comportamento parecido também pode ser observado comparando-se os valores de WVT ($38,97 \pm 4,30 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$) e P ($5,37 \pm 0,06 \cdot 10^{-10} \text{ g Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-1}$) da MMM-N7 com os valores da MMM à base de Psf-Ac e MCM-41-NH₂ (7,5%). Entretanto, as diferenças entre os valores de P dessas MMMs destacam-se por apresentarem diferenças consideravelmente menores (47 vezes) daquelas encontradas entre as membranas controle (80 vezes). Esse

comportamento pode estar associado à diminuição da porosidade da MMM-N7 e o aumento de porosidade da MMM de Psf-Ac devido à adição das mesopartículas de NH₂-MCM-41 nas matrizes poliméricas porosa e densa (não-porosa), respectivamente.

TABELA 4.9 – Valores de WVT e permeação (P) obtidos para as membranas poliméricas sintetizadas.

Polímero	Membrana polimérica		WVT (g d ⁻¹ m ⁻²)	Permeabilidade (10 ⁻⁵ g Pa ⁻¹ d ⁻¹ m ⁻¹)
	Aditivo (%, m/m)	Código		
PES	-	PES	1145 ± 173	7,28 ± 0,29
PES	MCM-41 (7%)	MMM-M7	991 ± 64	4,64 ± 0,07
PES	MCM-41-NH ₂ (7%)	MMM-N7	935 ± 103	4,64 ± 0,06
PES	MCM-41-SH (2%)	MMM-S2	1323 ± 22	7,17 ± 0,49
PES	MCM-41-SH (7%)	MMM-S7	924 ± 7	4,61 ± 0,10
PES	MCM-41-SH (12%)	MMM-S12	948 ± 34	4,78 ± 0,27

Estudos realizados com MMMs densas associaram a variação da permeabilidade à mobilidade das cadeias poliméricas devido à falta de porosidade das membranas.^{63,64} Entretanto, não foi observada uma correlação direta e proporcional entre a permeabilidade e a mobilidade das cadeias poliméricas nas MMMs porosas sintetizadas neste estudo, uma vez que temperatura de transição vítrea (T_g) permanece quase constante, independentemente do tipo e da quantidade de fase dispersa incorporada nas MMMs (TABELA 4.3). Por outro lado, uma clara correlação pode ser observada entre a permeabilidade das moléculas de água com o grau de porosidade das membranas desenvolvidas, como mostra a FIGURA 4.32.

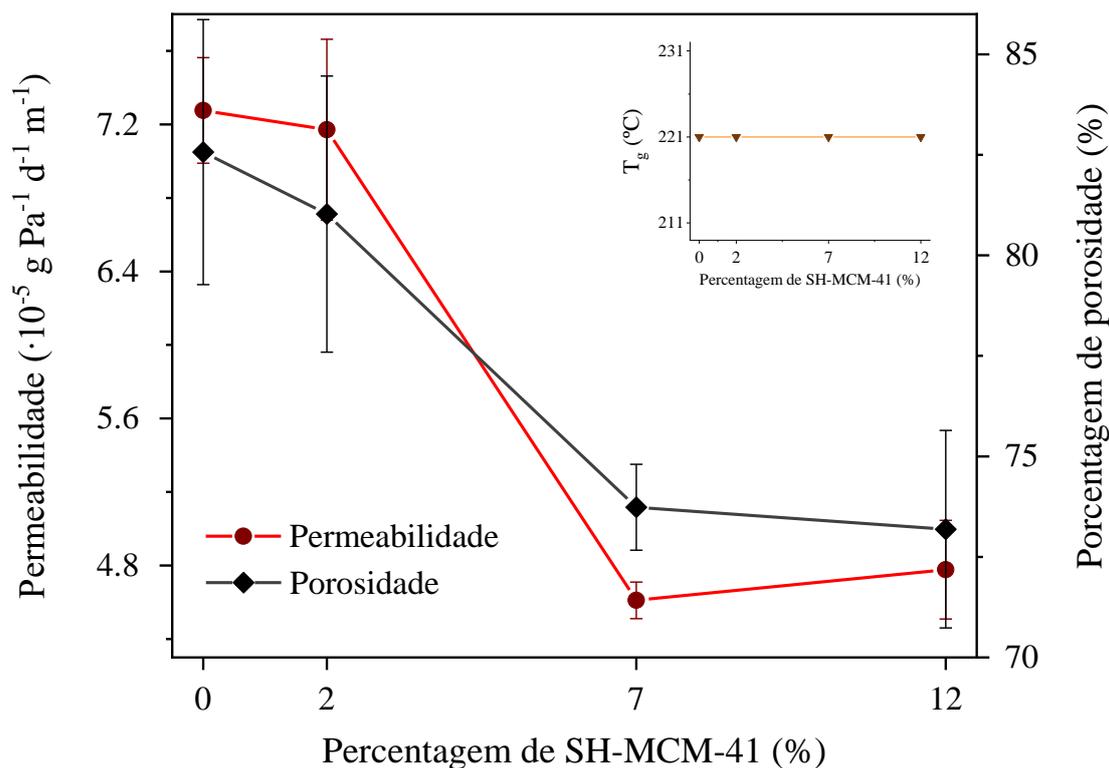


FIGURA 4.32 – Variação da porosidade e da permeabilidade em relação à porcentagem de SH-MCM-41 incorporado nas MMMs.

O grau de porosidade das membranas decai entre 2% e 11% com a adição das mesopartículas de SH-MCM-41 (2%, 7% e 12% m/m) nas MMMs, impactando negativamente as permeabilidades (H_2O) das membranas, cujos valores também decaem entre 1% e 37%. As mesopartículas incorporadas obstruem uma parte dos micro e nanoporos da matriz polimérica de PES, resultando em uma diminuição na permeabilidade das membranas para as moléculas de água.

4.3.4.2 - Grau de inchamento das membranas

Os resultados dos testes de sorção de água estática são apresentados na TABELA 4.10 e mostram que os graus de inchamento diminuem com o aumento da quantidade de enchimento presente nas MMMs, o que pode ser justificada devido à ocupação dos volumes livres presentes nas membranas pelos aditivos.

TABELA 4.10 – Graus de inchamento das membranas polimérica após o contato estático com água.

Polímero	Membrana polimérica		Grau de inchamento (%)
	Aditivo (% , m/m)	Código	
PES	-	PES	312 ± 20
PES	MCM-41 (7%)	MMM-M7	260 ± 18
PES	NH ₂ -MCM-41 (7%)	MMM-N7	262 ± 16
PES	SH-MCM-41 (2%)	MMM-S2	304 ± 25
PES	SH-MCM-41 (7%)	MMM-S7	257 ± 19
PES	SH-MCM-41 (12%)	MMM-S12	217 ± 5

Os graus de inchamento das MMMs sofreram uma diminuição significativa de aproximadamente 50% após a adição de 7% da fase dispersa em sua composição, independentemente do tipo de enchimento adicionado. No caso da MMM-S12, o grau de inchamento diminuiu ainda mais (-95%) em comparação com a membrana controle, uma vez que um volume ainda maior de espaços livres foi preenchido pelas partículas de SH-MCM-41, dificultando a sorção de moléculas de água pela membrana. Como esperado, a FIGURA 4.33 mostra que existe uma clara relação entre o grau de porosidade e o grau de inchamento das membranas poliméricas.

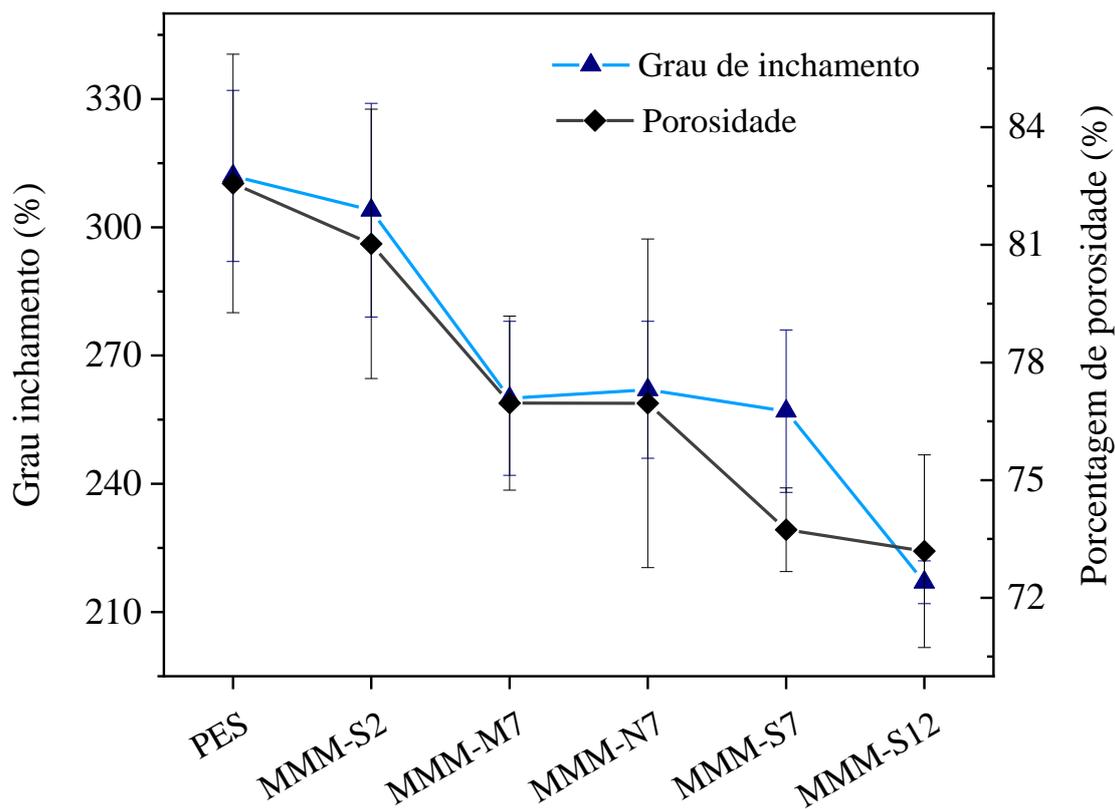


FIGURA 4.33 – Variação do grau de inchamento das membranas em relação à porcentagem de SH-MCM-41 incorporado nas membranas poliméricas.

4.4 - Conclusões parciais

A síntese do MCM-41 e posterior modificação usando APTES e MPTM foram realizadas com sucesso conforme sugerido pelas imagens TEM e pelos espectros de ATR-FTIR e NMR. A incorporação dos agentes modificadores correspondeu a 4,12% (APTES) e 4,38% (MPTM) da massa total das mesopartículas. As caracterizações das MMMs indicaram a presença de PVP residual, uma distribuição uniforme dos aditivos e uma interação parcial dos mesomateriais com a matriz polimérica devido à alta porosidade das MMMs sintetizadas.

Os estudos preliminares de adsorção mostraram que a MMM à base de PES e SH-MCM-41 apresentou o maior potencial de adsorção de CBZ ($Q_{CBZ} = 17,38 \pm 0,11 \mu\text{mol m}^{-2}$), enquanto nenhuma das MMMs destacou-se

significativamente para adsorção dos íons metálicos. Os resultados da matriz de Doehlert sugerem que o aumento dos valores das variáveis independentes: i) tempo de contato, ii) C_0 de CBZ e iii) quantidade de SH-MCM-41 incorporada à MMM influencia significativamente nas Q_{CBZ} das MMM-S. Por outro lado, apenas as concentrações iniciais dos íons metálicos influenciam significativamente nas Q_{ions} das MMM-S.

Os testes de permeabilidade de água das MMMs mostraram uma correlação direta entre a permeabilidade e a porosidade das membranas. Da mesma forma, a porcentagem de inchamento também se correlacionou com a porosidade das membranas. De forma geral, as MMM sintetizadas apresentam uma excelente capacidade de remoção de CBZ e íons metálicos em sistemas mono e multielementares, respectivamente, tornando-as ótimas candidatas para o tratamento de águas contaminadas.

5 - CAPÍTULO 3

Avaliação de riscos ecológicos e estratégia de mitigação para espécies químicas tóxicas no rio Monjolinho (São Carlos – SP, Brasil)

5.1 - Revisão bibliográfica

Os rápidos processos de urbanização e industrialização ao redor do mundo proporcionaram um rápido desenvolvimento da economia global.³⁴² Entretanto, o conseqüente aumento do despejo de resíduos contendo EQTs tem desestabilizado cada vez mais a fauna e a flora dos ecossistemas aquáticos.^{78,343,344} O As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni e Pb são EQTs frequentemente encontradas em efluentes domésticos e industriais não tratados e escoamentos agrícolas em concentrações significativas, que geralmente atingem e afetam os sistemas hídricos locais.³⁴⁵ A presença de elementos nocivos na água pode promover estresse oxidativo em células de organismos aquáticos e o acúmulo em peixes, resultando em distúrbios funcionais e lesões estruturais.^{346,347}

Por essas razões, a caracterização dos riscos ecológicos e a conseqüente mitigação dos sistemas fluviais contaminados são essenciais para a preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas afetadas pelas atividades antrópicas. A caracterização dos riscos ecológicos é geralmente realizada via metodologia de Avaliação de Risco Ambiental (ERA), enquanto a mitigação das águas por processos de biorremediação, adsorção, coagulação, filtração por membrana, entre outros.^{348,349} Vale ressaltar que, neste estudo, o termo “mitigação” foi utilizado como sinônimo de “redução de risco”, considerando quaisquer medida aplicável para reduzir os riscos de áreas contaminadas por substâncias nocivas.³⁵⁰

Nas últimas décadas, o Brasil apresentou alto e rápido desenvolvimento industrial, resultando em regulamentações e fiscalizações ambientais desatualizadas e insuficientes, o que pode resultar em impactos significativos locais e globais.³⁵¹ Estudos recentes têm mostrado um aumento nos níveis de poluição dos recursos hídricos do sudeste do Brasil, atribuídos principalmente ao aumento do escoamento agrícola e descarga de efluentes industriais e municipais nos rios.^{352–355} Uma das cidades mais afetadas por essas atividades é a de São Carlos (226 habitantes m⁻²), a qual apresenta desenvolvimento urbano acelerado

e desordenado, resultando em alto impacto antrópico nos solos e rios da região.³⁵⁶⁻³⁵⁸

Stanganini e Lollo³⁵⁹ evidenciaram as modificações da área de São Carlos nas margens dos rios para cultivos e construção de estradas e edificações, resultando no aumento das erosões das margens, impermeabilização do solo, perda de matas ciliares, assoreamento dos rios, aumento do escoamento superficial e redução da biodiversidade. Segundo Bianchi et al.³⁶⁰ e Ferreira e Cunha-Santino³⁶¹, as altas atividades urbanas, agrícolas e industriais contribuem para a degradação da bacia do rio Monjolinho, principal fonte de água doce da região.

No trabalho realizado por CHIBA et al.³⁶² foram coletadas amostras de água superficial ao longo da bacia hidrográfica do rio Monjolinho, tanto no período seco como no chuvoso de 2008. Os resultados mostraram que boa parte das amostras de água, sobretudo as coletadas durante o período chuvoso, apresentaram concentrações de Cd ($\leq 0,019 \text{ mg L}^{-1}$), Pb ($\leq 0,226 \text{ mg L}^{-1}$), Co ($\leq 0,111 \text{ mg L}^{-1}$), Cu ($\leq 0,029 \text{ mg L}^{-1}$), Fe ($\leq 3,039 \text{ mg L}^{-1}$), Mn ($\leq 0,227 \text{ mg L}^{-1}$) e Ni ($\leq 0,069 \text{ mg L}^{-1}$) acima dos limites definidos pelo CONAMA¹⁴¹. De forma parecida, BIANCHI et al.³⁶⁰ reportou concentrações de Pb muito acima dos limites definidos pela legislação brasileira em todas as amostras coletadas durante as 4 estações do ano de 2005, variando entre 0,125 (verão) e 0,689 (outono) mg L^{-1} . Os autores também reportaram concentrações de Cu (0,03 até 0,07 mg L^{-1}) e Ni (0,019 até 0,133 mg L^{-1}) acima dos limites nacionais nos 6 locais avaliados durante a primavera (para Cu), verão e outono (para Ni).

Uma extensa revisão bibliográfica revelou que, na região estudada, nunca foram realizadas avaliações de risco ecológico e testes de mitigação para remoção de poluentes de águas doces. Por esse motivo, o objetivo deste trabalho foi avaliar os níveis de poluição e os riscos ecológicos associados à presença de EQTs na bacia do rio Monjolinho e realizar testes preliminares de mitigação

usando a MMM-N7, a qual apresentou boa capacidade de adsorção para íons metálicos.

5.2 - Materiais e métodos

5.2.1 - Estratégia metodológica 3

Para cumprir os objetivos estimados para a terceira parte deste trabalho, a seguinte lógica de intervenção foi aplicada (FIGURA 5.1):

- Coleta das amostras de água no rio Monjolinho;
- Quantificação das espécies metálicas nas amostras de água;
- Aplicação da MMM-N7 para mitigação de EQTs das amostras mais contaminadas;
- Avaliação dos riscos ecológicos das águas do rio (HERisk) antes e após o processo de mitigação (MMM-N7).

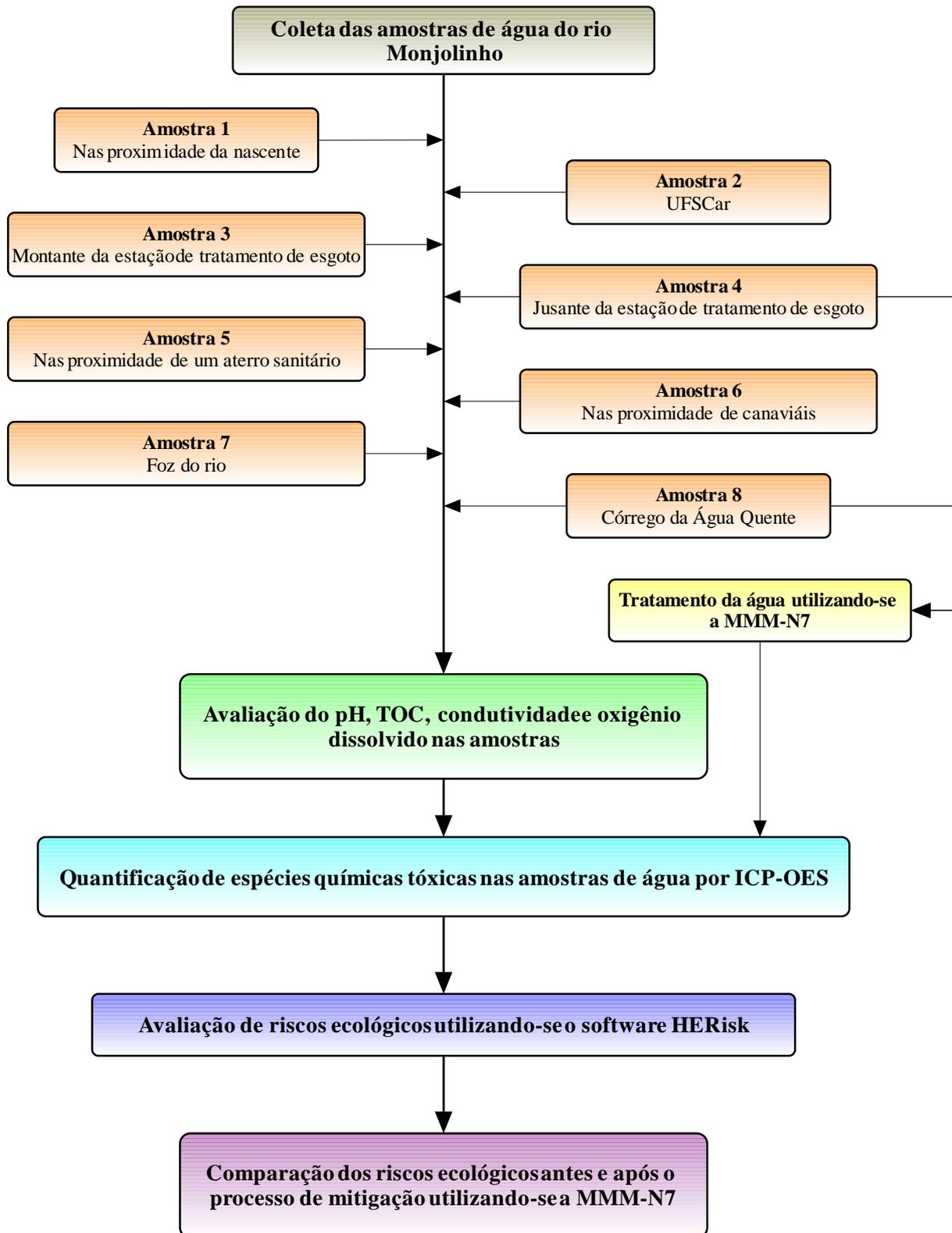


FIGURA 5.1 – Fluxograma resumindo a metodologia realizada na terceira parte deste trabalho.

5.2.2 - Descrição da área de estudo

O rio Monjolinho avaliado neste estudo apresenta um comprimento de 43,25 km e encontra-se na região sudeste do Brasil, mais especificamente no município de São Carlos (SP), localizado na porção centro-oeste do estado de São Paulo.³⁵⁶ De acordo com o IBGE ^{363,364}, a área de interesse é uma região de transição entre os biomas Cerrado e Mata Atlântica, possuindo principalmente solos do tipo Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) distrófico, Latossolo Vermelho (LV) distrófico, Neossolo Quartzarênico (RQ) órtico, Neossolos Litólicos (RL) eutróficos e Nitossolos Vermelhos (NV) eutróficos.

A região apresenta um clima subtropical úmido ou tropical úmido (Cwa-Awa na classificação climática de Köppen), com estações de inverno seco (abril a setembro) e verão chuvoso (outubro a março) bem definidas.³⁶⁵ Dados da estação meteorológica do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) ³⁶⁶ mostraram que, em agosto de 2022 (mês de coleta das amostras), a cidade de São Carlos apresentou uma temperatura média de 19,4 °C, umidade média de 57,1%, ventos com velocidades médias de 2,8 m s⁻¹ e precipitação total de 28,1 mm. As precipitações registradas neste mês foram levemente inferiores à média das precipitações acumuladas ocorridas entre 1991 e 2020 (22,5 mm) e levemente superior à reportada entre 1961 e 1990 (34,7 mm), como mostra o climograma (FIGURA 5.2) da estação meteorológica do INMET ³⁶⁶ localizada em São Carlos.

A região apresenta um desenvolvimento urbano acelerado e desorganizado, resultando em um elevado impacto antropogênico nos solos e rios da região.^{356,357} A vegetação natural (cerrado *sensu lato*, mata mesófila e campos com Araucárias) encontra-se confinada em pequenas áreas sobreviventes ao desmatamento associado às atividades agropecuárias.³⁶⁷ Segundo FERREIRA et al. ³⁶¹, em 2011, dos aproximadamente 268 km² que abrangem a bacia hidrográfica do rio Monjolinho apenas 18,77% são de área florestal, 35,61% são utilizados para áreas agrícolas, 23,00% correspondem a solos expostos, 18,71% a área urbana e 3,89% são direcionados a pastagem e silvicultura.

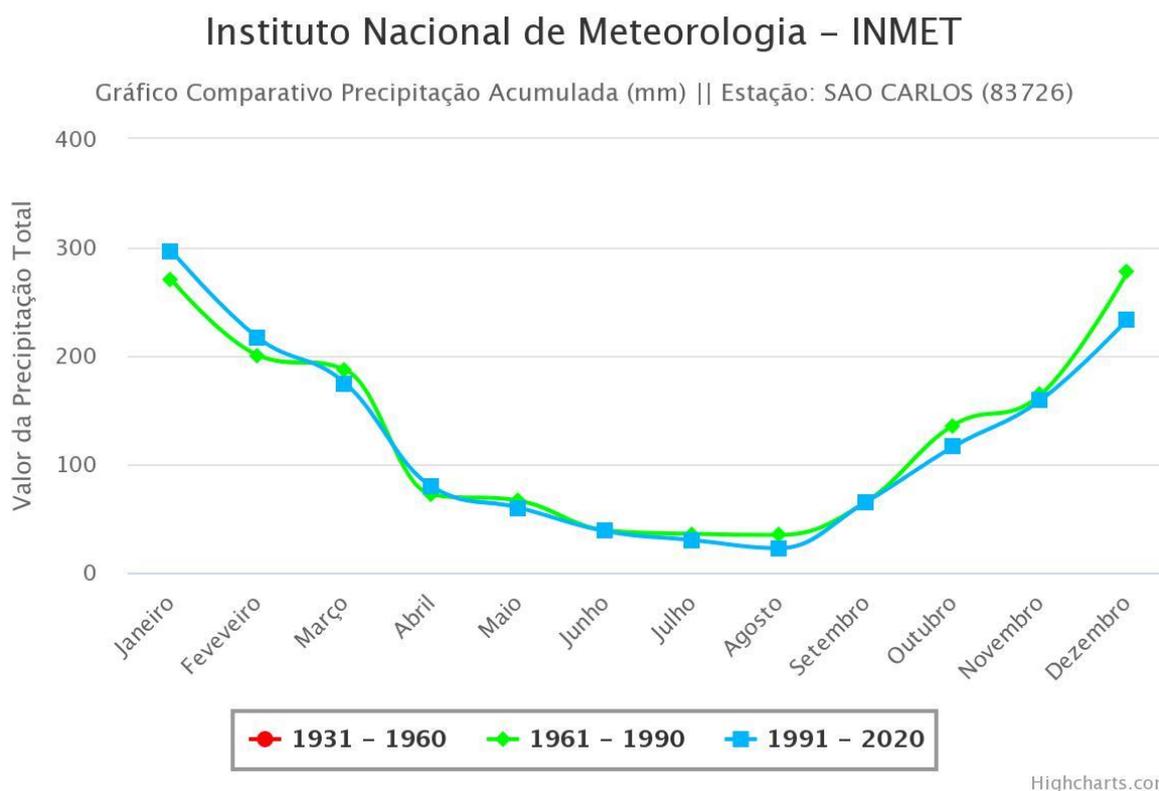


FIGURA 5.2 – Climograma da região de São Carlos contendo as médias climatológicas. Fonte: INMET³⁶⁶.

Apesar do elevado desgaste causado pelas atividades antropogênicas presente na região, a bacia hidrográfica do rio Monjolinho continua sendo responsável por 24,8% (225,9 L s⁻¹) do abastecimento público da cidade de São Carlos, a qual apresenta uma população estimada de 256.915 pessoas em 2021.^{358,368} Essa mesma bacia hidrográfica também apresenta áreas de preservação permanentes, as quais são essenciais para a preservação dos recursos hídricos e das comunidades aquáticas.³⁶⁹

5.2.3 - Coleta e análises das amostras

As amostras de água superficial foram coletadas em 8 pontos ao longo da bacia do rio Monjolinho seguindo as diretrizes estabelecidas pela CETESB-ANA¹³³. Os locais escolhidos, ilustrados na FIGURA 5.3, correspondem a pontos críticos cujas possíveis contaminações por atividades

antropogênicas afetariam significativamente a população e comunidade aquática da região estudada.

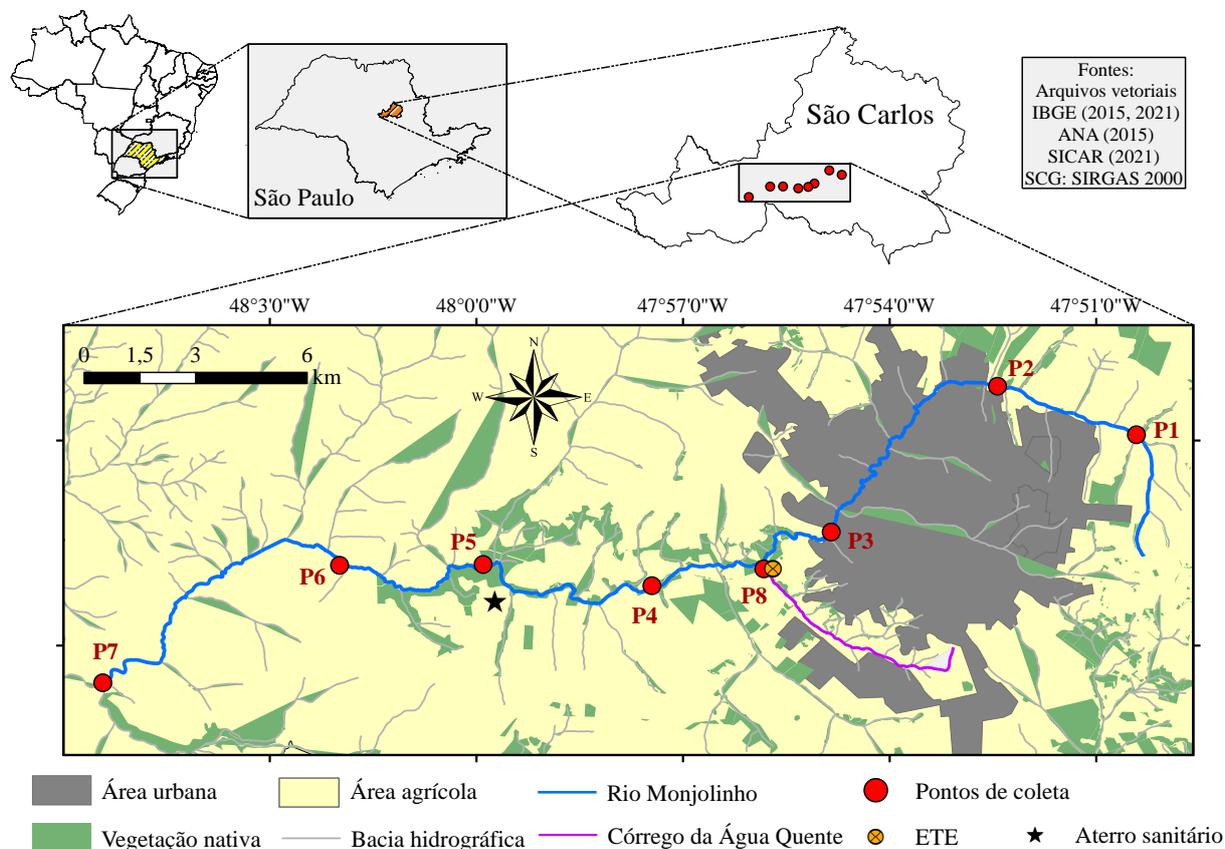


FIGURA 5.3 – Geolocalização dos pontos de coleta na bacia do rio Monjolinho.

O Apêndice 19 mostra as coordenadas dos pontos de amostragem escolhidos e pontos de referência associados a cada um deles. De forma resumida, o primeiro ponto de amostragem encontra-se próximo da nascente do rio Monjolinho, em uma área não muito urbanizada, podendo assim ser considerado um ponto de referência para futuras análises dos riscos ecológicos.³⁷⁰ O segundo ponto selecionado encontra-se nas proximidades da UFSCar, localizando-se no final da zona rural e no começo da zona urbana, enquanto o terceiro e quarto ponto representam a montante e jusante da estação de tratamento de esgoto (ETE), respectivamente.³⁷¹ O quinto e sexto ponto foram coletados próximos de possíveis fontes de EQTs, como o aterro sanitário de São Carlos (operacional desde 2015) e uma área de canaviais. Por fim, o sétimo ponto foi coletado na foz do rio Monjolinho, o qual deságua no rio Jacaré-guaçu. O oitavo e último ponto foi

coletado no Córrego da Água Quente, o qual é um afluente do rio Monjolinho que não passa pela ETE, mas recebe uma grande carga de efluentes domésticos não tratados provenientes de alguns bairros da cidade de São Carlos.

A coleta das amostras ocorreu durante o período seco (agosto) de 2022. As amostras foram coletadas a uma profundidade de 0,5 m (quando possível), armazenadas em garrafa de polietileno de alta densidade (HDPE) e estocadas em gelo até a chegada ao laboratório. Em cada ponto de amostragem foram coletadas três amostras de água separadamente em triplicata para quantificação dos elementos, análise de carbono orgânico total (TOC) e realização dos testes de adsorção.

Para as análises dos metais, logo após a coleta, as amostras de águas superficiais foram filtradas utilizando-se filtros de Politetrafluoretileno (CHROMAFIL® Xtra PTFE-45/25) da marca Macherey-Nagel com tamanho de poros de 0,45 μm e acidificadas com HNO_3 concentrado até $\text{pH} < 2$, conforme recomendado pela CETESB-ANA¹³³. Após esse procedimento, as amostras não apresentaram cor (incolor) ou turbidez, o que possibilitou realizar as análises diretas dos elementos utilizando-se um ICP OES, dispensando a etapa de digestão conforme sugerido pela norma 11885:2007 da ISO³⁷². Por esse motivo, a quantificação dos elementos Ag, Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn foi realizada injetando-se as 8 amostras acidificadas diretamente no ICP OES descrito no Capítulo 2. No Apêndice 12 são apresentadas as condições instrumentais do ICP OES utilizadas na quantificação dos íons metálicos.

As curvas de calibração apresentaram linearidades até $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ e valores de R^2 superiores a 0,9994 para todos os analitos. Os limites de detecção e quantificação foram obtidos a partir do desvio padrão calculado para 10 amostras de água ultrapura nas mesmas condições analíticas das amostras.

Para averiguar a exatidão do método aplicado foram realizados testes de adição e recuperação dos íons metálicos nas amostras de água coletadas no local P1 e P4, as quais apresentaram as menores e maiores concentrações dos

metais, respectivamente. Alíquotas das duas amostras foram fortificadas com soluções contendo 0,20 e 0,60 mg L⁻¹ de cada íon metálico. As amostras fortificadas passaram pelo mesmo tratamento descrito para as amostras naturais e as concentrações das espécies químicas foram quantificadas utilizando-se o ICP OES.

Para as análises de TOC, logo após o processo de coleta, o segundo conjunto de amostras de água foi acidificado com H₃PO₄ (solução 50%; 5 µL por mL da amostra) para eliminação do carbono inorgânico e preservação do carbono orgânico nas amostras.^{373,374} A quantificação do carbono orgânico total foi realizada utilizando-se um analisador Shimadzu TOC-L CPN, enquanto parâmetros mais sensíveis como pH, temperatura, oxigênio dissolvido (DO) e condutividade elétrica (EC) foram analisadas *in situ* utilizando-se um medidor de qualidade da água da AKSO modelo AK87. O terceiro conjunto de amostras foi mantido inalterado para permitir uma simulação mais realista do processo de remoção das EQTs das águas do rio Monjolinho utilizando-se a membrana de matriz mista.

5.2.4 - Análises estatísticas

Para análise dos dados experimentais foram utilizados parâmetros de estatística descritiva clássica como média, desvio padrão da média (DPM), valores máximos e mínimos, assimetria e curtose (curtose excessiva). Além disso, análises multivariadas como a correlação de Spearman e PCA foram utilizadas para averiguar possíveis correlações entre as características físico-químicas das amostras e identificar possíveis fontes de contaminação em comum, respectivamente. Os coeficientes de correlação de Spearman foram calculados considerando-se uma probabilidade de significância de 95% ($p < 0,05$). Por outro lado, para simplificar a PCA foram excluídos parâmetros menos relevantes como a temperatura da água, pH e DO, uma vez que apresentar valor dentro do intervalo permitido pela legislação brasileira vigente.¹⁴¹ Além disso, o critério de Kaiser foi

utilizado para seleção dos componentes principais significativos, cujos autovalores (λ_i) correspondentes devem ser maiores que 1.³⁷⁵ Todos os testes estatísticos foram realizados utilizando-se o *software* OriginPro 2021.

5.2.5 - Metodologia da avaliação de riscos ecológicos

A avaliação dos riscos ecológicos foi realizada utilizando-se o software HERisk apresentado no Capítulo 1 deste trabalho, o qual é uma versão aprimorada do antigo código HHRISK.^{79,89} Os níveis de contaminação associados a cada elemento foram avaliados através dos índices individuais CF (Equação 9) e FE (Equação A11).³⁷⁶ A avaliação dos níveis de poluição e dos riscos ecológicos gerais, decorrentes de todas as EQTs, foi realizada utilizando-se os índices coletivos IPI_{Th}, PLI, mC_d e PERI, cujas equações são descritas no Apêndice 2.^{89,377,378}

Dos 11 metais analisados neste estudo, apenas os que apresentaram valores acima do limite de quantificação (LQ) foram considerados na avaliação dos riscos ecológicos. As concentrações das EQTs quantificadas no ponto de amostragem P1 (nascente do rio) foram utilizadas como valores de *background* para o cálculo dos CF, enquanto o ferro (Fe) foi utilizado como elemento de referência nos cálculos dos FE. Por outro lado, as concentrações limites estipuladas pela legislação brasileira através da Resolução CONAMA 357/2005¹⁴¹ foram utilizadas como valores de referência no cálculo do IPI_{Th}. Essas concentrações podem ser encontradas no Apêndice 20, juntamente com os valores de T_r^i utilizado para os cálculos do PERI. Por fim, os níveis de poluição ambiental e de riscos ecológicos utilizados para classificar os locais amostrados são apresentados no Apêndice 9.

5.2.6 - Remoção das EQTs nas amostras de água superficial

Os testes de remoção das espécies metálicas das amostras de água coletadas na bacia do rio Monjolinho foram realizados utilizando-se a MMM-N7

como material adsorvente, por apresentar uma boa capacidade de remoção dos íons metálicos em sistemas de adsorção em batelada e sistemas de permeação (resultados ainda não publicados). Dentre as amostras coletadas, apenas as duas com os maiores níveis de contaminação foram tratadas com a MMM-N7. O processo de adsorção ocorreu em temperatura ambiente (24 ± 1 °C) colocando-se 10 mL das amostras de água em contato com um pedaço de MMM-N7 de 2,25 cm² e deixas sob agitação (400 rpm) durante 24 h. As características físico-químicas das amostras utilizadas nos testes de adsorção são descritas no Apêndice 21. Foram realizadas 5 repetições dos experimentos de adsorção e as capacidades de remoção da MMM-N7 foram calculadas utilizando-se a Equação 23, onde C_0 e C_e são a concentração inicial e no equilíbrio dos elementos (mg L⁻¹).

$$Rem = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \% \quad (\text{Equação 23})$$

5.3 - Resultados e discussão

5.3.1 - Características físico-químicas das amostras de água

A descrição estatística das características físico-química das amostras de água é apresentada na TABELA 5.1, enquanto os resultados associados a cada ponto de coleta podem ser encontrados no Apêndice 21. As variáveis que apresentaram os menores graus de variabilidade ao longo da bacia do rio Monjolinho foram a temperatura e o pH das amostras ($CV < 6,40\%$). A temperatura da água aumentou 1 °C da nascente do rio até sua foz, enquanto o pH levemente ácido (5,68) encontrado na nascente foi rapidamente neutralizado até pH neutro (7), apresentando um valor médio de 6,68 até a foz do rio.

A nascente do rio Monjolinho (P1) apresentou a maior concentração de DO na água, enquanto o local P8 (córrego da Água Quente) a mais baixa (6,4). O grau de variabilidade levemente superior ($CV = 14,6\%$) encontrado para os valores de DO podem estar associados a presença de fontes de matéria orgânica

ao longo do rio e corredeiras nas proximidades dos locais de coleta P3 e P5. Todos os locais avaliados apresentaram valores de pH e DO dentro do limite permitido pela legislação brasileira, apesar do ponto de coleta P8 apresentar uma concentração de oxigênio dissolvido próxima ao limite.

TABELA 5.1 – Estatística descritiva das características físico-químicas das amostras de água superficial coletadas na bacia do rio Monjolinho.

Características físico-químicas das amostras de água					
	Temperatura (°C)	pH	DO (mg L⁻¹)	EC (µS cm⁻¹)	TOC (mg L⁻¹)
Intervalo	20,5 – 21,5	5,68 – 7,00	6,40 – 9,70	24,42 – 328,90	4,25 – 46,96
Mediana	20,9	6,77	8,25	195,10	16,67
Média	21,0	6,68	8,15	195,79	19,87
DPM	0,4	0,42	1,19	101,72	13,15
CV (%)	1,70	6,30	14,59	51,95	66,17
Curtose	-0,91	6,33	-1,51	-0,38	2,16
Assimetria	0,34	-2,42	-0,22	-0,38	1,24
CONAMA 141	n.d.	6 – 9	> 6,0	n.d.	n.d.
Concentrações das EQTs na água superficial (mg L⁻¹) *					
	Al	Ba	Fe	Mn	Zn
Intervalo	0,012 – 2,748	0,030 – 0,130	0,361 – 2,622	0,016 – 0,380	0,018 – 0,091
Mediana	0,328	0,054	1,305	0,093	0,061
Média	0,709	0,065	1,291	0,121	0,056
DPM	0,944	0,032	0,772	0,117	0,027
CV (%)	133,20	49,18	59,81	96,00	48,72
Curtose	2,93	1,50	-0,48	3,86	-1,29
Assimetria	1,81	1,40	0,46	1,84	-0,08
CONAMA 141	0,100	0,700	0,300	0,100	0,180

DPM – Desvio padrão médio; CV – Coeficiente de variância; * As EQTs não listadas na tabela apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção (< LD) em todos os locais amostrados: LD_{Ag} = 1,28 µg L⁻¹; LD_{Cd} = 0,15 µg L⁻¹; LD_{Cr} = 0,65 µg L⁻¹; LD_{Cu} = 2,45 µg L⁻¹; LD_{Ni} = 0,45 µg L⁻¹; LD_{Pb} = 2,26 µg L⁻¹. n.d. – não determinado.

Diferentemente dos outros três parâmetros físico-químicos, a EC e a TOC apresentaram um grau de variabilidade (CV) superior a 50%, implicando em

uma distribuição heterogênea de íons e carbono orgânico total ao longo da bacia do rio Monjolinho. Segundo ZHANG et al.³⁷⁹ e DOABI et al.¹⁴⁴, valores elevados de CV indicam a presença de uma fonte de enriquecimento natural ou antropogênica ao longo do sistema hídrico. Os valores de curtose e assimetria da EC sugerem uma distribuição próxima da normal, enquanto a TOC apresenta uma distribuição leptocúrtica e assimétrica para direita.

Para as análises das espécies químicas, os resultados dos testes de adição e recuperação realizados nas amostras de água (Apêndice 23) comprovaram que o método utilizado para quantificação foi adequado, resultando em recuperações de: 87-107% (Al), 94-108% (Ag), 96-100% (Ba), 100-103% (Cd), 97-103% (Cr), 94-101% (Cu), 90-105% (Fe), 94-98% (Mn), 97-110% (Ni), 94-99% (Pb) e 88-98% (Zn). Com isso em mente, das 11 espécies químicas analisadas, 6 delas (Ag, Cd, Cr, Cu, Ni e Pb) apresentaram valores abaixo dos respectivos limites de detecção (LD) em todos os locais amostrados. Resultados parecidos foram encontrados por BIANCHI et al.³⁶⁰, CHIBA et al.³⁶² e BERE et al.³⁸⁰, os quais reportaram concentrações dos íons Cd, Cr, Cu, Ni e Pb abaixo dos LD em muitas das amostras de água superficial coletadas no rio Monjolinho nas estações secas de 2005, 2008 e 2009, respectivamente.

Os outros cinco metais apresentaram concentrações acima dos limites de detecção em todos os pontos coletados e seus valores médios apresentaram a ordem decrescente $Fe > Al > Mn > Ba > Zn$. Como esperado, as maiores concentrações médias encontradas nas amostras foram as do Fe (1,291 mg L⁻¹), Al (0,709 mg L⁻¹) e Mn (0,121 mg L⁻¹) uma vez que a composição do solo presente na sub-bacia estudada é rica desses elementos.^{111,362,363} Apesar disso, as concentrações do Fe e Mn aumentaram gradativamente ao longo do rio Monjolinho (P1-P7), enquanto as concentrações do Al apresentaram um aumento súbito (de 15 vezes) no local P4, seguido de uma diminuição gradativa até a foz do rio (P7). Esse comportamento sugere à presença de uma ou mais fontes de contaminação de Al nas proximidades do local P4.

Assim como os valores de EC e TOC, as concentrações das EQTs apresentaram coeficientes de variância (CV) extremamente altos, os quais variaram de 48,7% (Zn) até 133,2% (Al). O Al, Ba e Mn apresentam uma distribuição leptocúrtica com assimetria positiva devido aos elevados valores positivos dos parâmetros curtose e assimetria, enquanto o Zn exibe uma distribuição platicúrtica sem assimetria. Dentre todos os elementos, o Fe é o único que apresenta uma distribuição próxima da normal devido aos baixos valores de curtose e assimetria.

Dentre os locais avaliados, o ponto de coleta P8 apresenta, em geral, as maiores concentrações de EQTs, TOC e EC, enquanto ao longo do rio Monjolinho o local P4 destaca-se devido aos elevados valores de Al, EC e TOC. Esses resultados são esperados, uma vez que o Córrego da Água Quente (P8) é um afluente altamente poluído que recebe aproximadamente 15% de todo o esgoto não tratado produzido na cidade de São Carlos, enquanto o local P4 é localizado logo após a foz deste afluente no rio Monjolinho.^{370,381}

Dos 8 pontos de coleta realizados, todos apresentaram concentrações de Fe acima das consideradas seguras para preservação das comunidades aquáticas ($0,3 \text{ mg L}^{-1}$), enquanto 75% e 37% dos locais exibiram concentrações de Al e Mn acima do limite permitido ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$), respectivamente.¹⁴¹ Por outro lado, as concentrações de Ba e Zn em todos os pontos amostrados foram abaixo dos valores limites definidos pelo CONAMA.

Apesar de essências para o funcionamento de muitos organismos, os elementos Fe e Mg podem apresentar fortes efeitos nocivos em organismos aquáticos dependendo do teor presente na água.³⁸² Em crustáceos, altas concentrações de Mn podem influenciar o funcionamento dos músculos e causar uma bioacumulação em diferentes sistemas orgânicos, afetando o sistema imune e o processo de alimentação.³⁸³ A contaminação da água por Fe pode causar, diretamente ou indiretamente, a diminuição da abundância e diversidade de peixes, invertebrados bentônicos e perifíton, além de poder agir como agente de

degeneração em células de organismos aquáticos.³⁸⁴ Por sua vez, as espécies químicas de alumínio (Al^{3+} , AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, entre outras) demonstraram interferir negativamente na respiração branquial dos peixes, além de causar desregulamento endócrino e alterações histopatológicas no fígado e rim, e afetar os processos de reprodução e mortalidade em invertebrados de água doce.³⁸⁵

De forma geral, as concentrações das espécies químicas, a EC e a TOC aumentam da nascente (P1) até a jusante da ETE (P4), devido às fontes antropogênicas presentes ao longo do rio Monjolinho, para em seguida diminuírem até a foz do rio (P7). Este comportamento, conjuntamente à variação contrária apresentada pelas concentrações de DO, sugerem que o rio Monjolinho passa por um processo de autodepuração ao longo de seu percurso.^{360,370}

5.3.2 - Identificação das fontes de contaminação

A correlação de Spearman e a análise por componentes principais (PCA) foram utilizados para identificar possíveis fontes de contaminação naturais ou antropogênicas ao longo da bacia do rio Monjolinho. Os coeficientes de correlação de Spearman (r_s) encontrados para as características físico-químicas das amostras de água são apresentados na TABELA 5.2.

Os r_s encontrados indicaram a existência de uma forte correlação positiva entre as concentrações de Fe e Mn ($r_s = 0,929$), sugerindo que a fonte de enriquecimento desses dois metais seja a mesma. Neste caso, a composição química do latossolo vermelho-amarelo (LVA) distrófico típico da região de São Carlos pode ser responsável pelas concentrações de Fe e Mn encontradas nas amostras. O LVA é composto por óxidos de ferro, Hematita (Fe_2O_3), Caulinita [$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$], Gibbsita [$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$] e Goethita [$\text{FeO}(\text{OH})$], cuja estrutura costuma apresentar impurezas de Mn.^{386,387} A razão atômica Mn : Fe nos minerais de goethita da área estudada deve variar entre 0,07 e 0,37, uma vez que os pH dos LVA distróficos da região de São Carlos variam entre 4,5 e 6,0.^{386,387}

Devido à presença dos minerais Caulinita e Gibbsita nos solos da região esperava-se uma forte correlação significativa entre as concentrações de Al e Fe, o que não foi observado ($r_s_{[Fe-Al]} = 0,571$). Esse resultado corrobora com a teoria apresentada anteriormente neste trabalho sobre a influência de uma ou mais fontes antropogênicas de Al ao longo da bacia do rio Monjolinho.

TABELA 5.2 – Coeficientes de correlação de Spearman para as características físico-químicas das amostras de água superficial.

	pH	DO	EC	TOC	Al	Ba	Fe	Mn	Zn
pH	1,000								
DO	0,132	1,000							
EC	-0,012	-0,810	1,000						
TOC	-0,012	-0,833	0,976	1,000					
Al	0,012	-0,286	0,286	0,310	1,000				
Ba	0,072	-0,762	0,976	0,929	0,214	1,000			
Fe	-0,168	-0,500	0,357	0,310	0,571	0,286	1,000		
Mn	-0,287	-0,714	0,643	0,595	0,571	0,571	0,929	1,000	
Zn	-0,611	-0,714	0,595	0,619	0,071	0,524	0,071	0,381	1,000

Os coeficientes de correlação significativa em $p < 0,05$ são apresentados em negrito.

As concentrações de Ba nas amostras de água também apresentaram uma forte correlação positiva com as concentrações de TOC ($r_s = 0,929$) e EC ($r_s = 0,976$) e uma alta correlação negativa com as concentrações de DO ($r_s = -0,762$). No trabalho realizado por BARRENHA et al.³⁷⁰ foram encontrados fortes indícios do aumento da concentração de TOC decorrente do despejo de esgoto não tratado nas águas da bacia do rio Monjolinho. Além disso, outros trabalhos também realizados na bacia de interesse mostraram a existência de uma correlação positiva significativa entre a EC e as concentrações de F^- e NO_3^- , as quais foram associadas ao despejo de esgoto doméstico e a utilização de fertilizantes nitrogenados, respectivamente.^{353,357,388} Portanto, a correlação positiva do Ba com esses dois parâmetros (TOC e EC) sugere que as variações das concentrações deste elemento

ao longo da bacia podem ser influenciadas por escoamentos de defensivos agrícolas ou despejo de efluentes domésticos não tratados.

Por fim, a concentração de DO presente na água mostrou altas correlações negativas com os parâmetros EC, TOC, Ba, Mn e Zn ($r_s = -0,714$ até $-0,833$). A presença de uma elevada concentração de carbono orgânico em águas superficiais pode propiciar a proliferação de bactérias, as quais utilizam o O_2 presente na água para realização da aerobiose.³⁸⁹ As outras correlações com as espécies metálicas e a EC podem estar relacionadas com a interdependência das espécies iônicas com os locais mais poluídos, os quais costumam apresentar maiores concentrações de TOC, propiciando uma maior proliferação de microrganismos aeróbios.

No Apêndice 22 são exibidos os autovalores calculados para a PCA e as respectivas porcentagens de variância explicadas por cada um deles, enquanto na TABELA 5.3 são apresentados os coeficientes de ponderação associados a cada variável e componente principal (PC) significativo. Seguindo o critério de Kaiser, os PC significativos nesta análise são o PC 1, PC 2 e PC 3 por apresentaram autovalores maiores que a unidade ($\lambda_i > 1$). Os três componentes principais resumem efetivamente a maior parte da variação total dos dados experimentais (90,70%), sendo o PC 1 responsável pela maior parte (58,4%), enquanto o PC 2 e PC 3 responsáveis por 16,9% e 15,4%, respectivamente. Portanto, os primeiros três PC foram utilizados para estudar o conjunto de dados experimentais e, com a ajuda dos coeficientes de ponderação calculados para cada um deles (TABELA 5.3), foi possível entender a influência e importância de cada variável nos componentes principais.

Os valores dos coeficientes de ponderação associados ao PC 1 mostram que as variáveis TOC, EC, Ba e Mn destacam-se das demais. No segundo componente principal (PC 2), a variável relacionada a concentração de alumínio distingue-se das demais, implicando que o PC 2 representa o gradiente

de concentração de Al das amostras. Por fim, o PC 3 está fortemente interligado à concentração de Fe nas amostras de água.

TABELA 5.3 – Valores dos coeficientes de ponderação associados a cada variável e componentes principais significativos

Variáveis	Coeficientes de PC1	Coeficientes de PC2	Coeficientes de PC3
EC	0,445	0,094	-0,097
TOC	0,488	-0,007	-0,114
Al	0,067	0,887	0,099
Ba	0,447	-0,283	-0,228
Fe	0,241	0,034	0,821
Mn	0,446	-0,174	0,281
Zn	0,320	0,306	-0,403

Estas fortes correlações entre as variáveis e os PC são visíveis na FIGURA 5.4, uma vez que o Fe, Al, EC e TOC apresentam vetores de elevado comprimento e próximos aos respectivos eixos.³⁹⁰ Por outro lado, os elevados ângulos ($\sim 90^\circ$) existentes entre os vetores do Fe, Al e o grupo EC, TOC, Zn e Ba confirmam a baixa correlação entre essas variáveis, também mostradas pelo teste de Spearman. A correlação do Zn com as variáveis EC, TOC e Ba sugere que suas concentrações podem estar ligadas a fatores antropogênicos como o escoamento do fertilizante sulfato de zinco, amplamente utilizado na região agrícola de São Carlos.³⁶²

O gráfico dos componentes principais (FIGURA 5.4) mostra que os locais P8 (Córrego da Água Quente) e P4 encontram-se afastado dos demais pontos de amostragem e apresentam os piores indicadores dos parâmetros físico-químicos avaliados e a maior concentração de Al, respectivamente. O descarte dos efluentes da ETE de São Carlos entre o local P3 e P4 é o provável responsável pelo aumento das concentrações de Al no rio Monjolinho, uma vez que esta ETE

utiliza policloreto de alumínio (PAC) como agente coagulante no tratamento convencional do esgoto.^{391,392} Além disso, na FIGURA 5.4, o local P4 encontra-se no quadrante positivo do eixo PC1, sugerindo a possível influência de fontes antropogênicas, associadas à atividades domésticas, a qual pode ser explicada pelo desaguamento do Córrego da Água Quente nas proximidades do local P4.

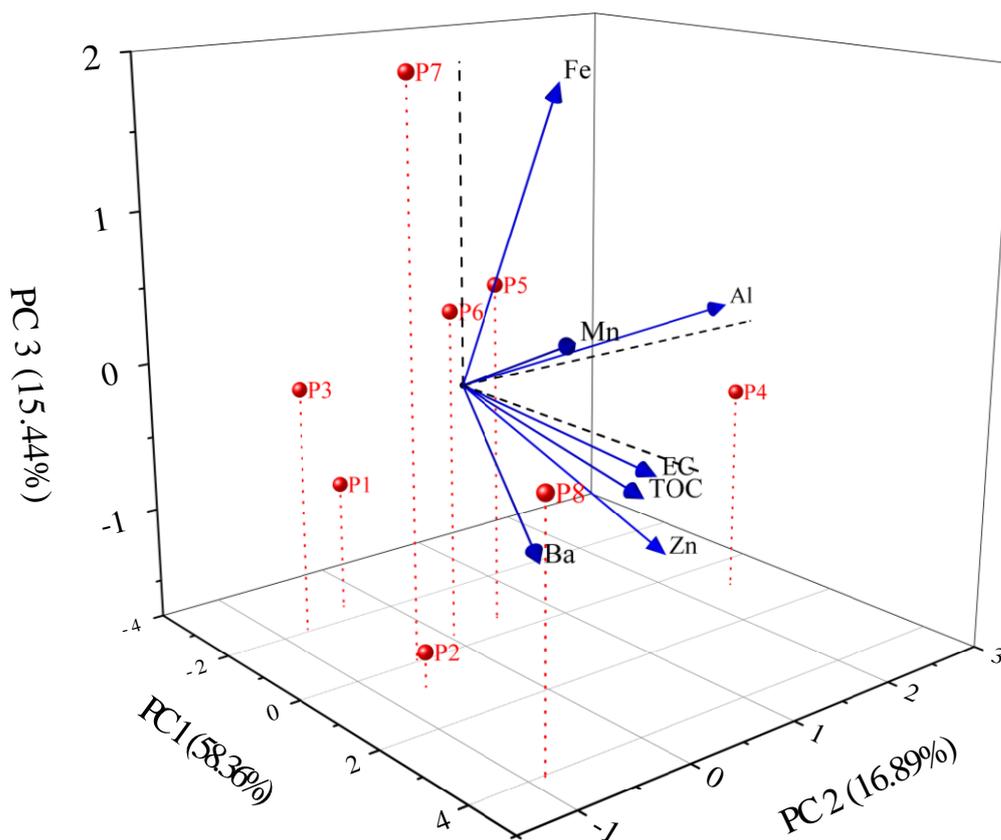


FIGURA 5.4 – Gráfico dos componentes principais (PC1 x PC2 x PC3) das características físico-químicas das águas superficiais da bacia do rio Monjolinho. → ordenamento das variáveis; ● ordenamento das amostras.

O ponto de coleta P7 (foz) também se encontra afastado dos demais, mostrando uma forte relação com PC 3, devido às elevadas concentrações de Fe e Mn encontradas neste local, associadas principalmente a fontes de origem natural. Entretanto, a posição dos locais P5 e P6 no gráfico, não indica uma predominância evidente de alguma das três fontes possíveis existentes na região (natural, doméstica e agrícola). O fato de as concentrações nesses pontos serem

menores que as dos locais precedentes pode ser consequência do processo de autodepuração do rio. Por outro lado, a localização do ponto P2 no gráfico indica uma leve contaminação por fontes agrícolas e uma total ausência de enriquecimento por fontes naturais ou industriais. Os pontos de amostragem P1 (nascente) e P3 encontram-se nos quadrantes negativos em relação aos eixos dos três componentes principais, indicando que esses locais apresentam os menores níveis de degradação na região estudada.

5.3.3 - Avaliação dos riscos ecológicos

Os índices de contaminação individuais calculados utilizando-se as concentrações dos elementos nas amostras de água são apresentados na FIGURA 5.5. Os valores de CF calculados indicaram que as amostras de água apresentaram contaminações extremas por Al (68,88) e Mn (8,71), contaminações elevadas por Fe (3,94), médias por Ba (2,35) e insignificantes para Zn (0,87). As águas superficiais do Córrego da água doce (P8) mostraram os maiores valores de CF para Ba (4,27), Mn (24,27) e Zn (1,46), os quais correspondem a níveis de contaminação elevados, extremos e moderados, respectivamente. A contaminação de Fe ao longo do rio Monjolinho (P2 até P7) aumentou gradativamente, passando de contaminações moderadas ($CF_{P2} = 1,42$) a extremas ($CF_{P7} = 7,26$). Para o Al, todos os locais amostrados apresentaram contaminações extremas, com exceção do local 2 (nível elevado), enquanto apenas os locais P4 e P8 apresentaram algum grau de poluição por Zn (moderado). Entretanto, o fator de contaminação (CF) não diferencia os tipos de enriquecimento (natural ou antropogênico) que ocorrem na área de estudo. Por esse motivo, utilizou-se o fator de enriquecimento (FE) para averiguar os níveis de contaminação decorrentes apenas das fontes antropogênicas.

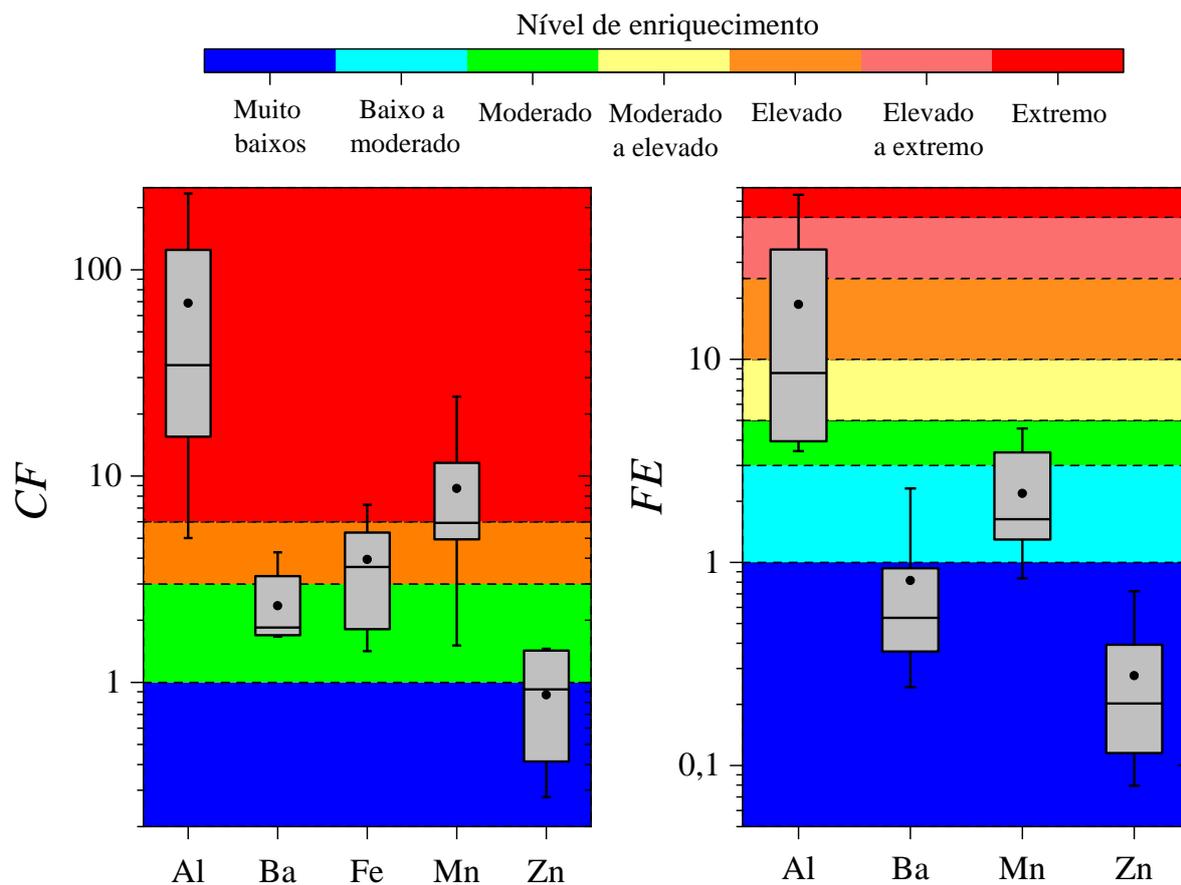


FIGURA 5.5 – Diagrama de caixa dos índices CF e FE calculados para as amostras de água superficial. As caixas representam os percentis 25, 50 (mediana) e 75. Valores mínimos (\perp), máximos (\top) e médios (\bullet).

Diferentemente dos CF, os valores médios de FE encontrados para a região de estudo indicaram que as águas superficiais apresentaram apenas um enriquecimento elevado por Al (18,62) e baixo a moderado por Mn (2,18), enquanto não foram constatadas contaminações antropogênicas por Ba (0,81) e Zn (0,28). Assim como evidenciado pela PCA, os maiores valores de FE_{Al} foram constatados para o local P4 (64,51) localizado após a ETE, apresentando um nível de enriquecimento extremo. Entretanto, a contaminação antropogênica por Al parece não estar ligada apenas a ETE de São Carlos, uma vez que mesmo os locais mais próximos a nascente (P2 e P3) apresentaram níveis de enriquecimento de Al moderados a elevados ($3,53 \leq FE \leq 8,57$). Após o local P4, o nível de enriquecimento do Al decai de elevado a extremo ($FE_{P5} = 34,72$) até moderado

($FE_{P7} = 4,76$), devido ao processo de autodepuração do rio e ao aumento das concentrações do elemento de referência (Fe).

Os resultados encontrados para o Mn também estão de acordo com os resultados da PCA e das correlações de Spearman, visto que 5 dos 7 locais avaliados no rio Monjolinho apresentaram fatores de enriquecimento muito baixos ou de baixos a moderados ($1,89 \geq FE_{Mn} \geq 0,83$). Esses valores sugerem que as concentrações de Mn acompanham as variações das concentrações do elemento de referência (Fe), o qual representa as contribuições das fontes naturais nas concentrações das EQTs. Como esperado, os locais P2 ($FE_{Mn} = 3,48$) e P8 ($FE_{Mn} = 4,56$) são exceções, mostrando um enriquecimento moderado por Mn devido aos elevados impactos antropogênicos associados as atividades agrícolas e ao despejo de esgoto não tratado, respectivamente. Por outro lado, todos os valores de FE para Ba e Zn foram abaixo de 1, sugerindo que as concentrações dessas espécies químicas não apresentaram uma contribuição antropogênica significativa.

Utilizando-se os valores dos CF e FE foram calculados os índices ecológicos coletivos (FIGURA 5.6), os quais possibilitaram avaliar os níveis de poluição totais e os riscos ecológicos à fauna e flora da região estudada. Os valores médios dos índices PLI (4,63), mC_d (16,95) e IPI_{Th} (2,60) sugerem que, de forma geral, a área de estudo apresenta um elevado grau de poluição, enquanto o valor do índice de riscos ecológicos PERI (5,25) evidenciou a inexistência de riscos para as comunidades aquáticas da região. Os valores de PLI calculados utilizando-se os CF apontam que todos os locais amostrados apresentam águas poluídas, com destaque para os locais P4 (PLI = 6,94) e P8 (PLI = 7,01), os quais ostentaram os maiores valores deste índice.

Os valores mC_d encontrados permitem classificar mais detalhadamente os níveis de poluição para cada ponto de coleta tomando como referências as concentrações das EQTs na nascente do rio. Os resultados mostram um aumento nos níveis de poluição da nascente (P1) até o local P4 (jusante da

ETE), e uma posterior diminuição gradativa da contaminação até a foz do rio. As atividades agrícolas localizadas nas proximidades do local P2 resultaram em um grau de contaminação moderado na água do rio Monjolinho ($mC_d = 3,13$), enquanto que as contribuições das atividades humanas desenvolvidas na zona urbana (P3) incrementaram o nível de poluição para a categoria de moderado a elevado ($mC_d = 4,16$). Após esse ponto, ocorre um aumento súbito na contaminação do rio ($mC_d = 49,60$) decorrente principalmente das elevadas concentrações de Al associadas aos efluentes da ETE e, em segundo plano, a contribuição do Córrego da Água Quente (P8) altamente poluído ($mC_d = 11,27$), resultando em uma contaminação extrema do local P4.

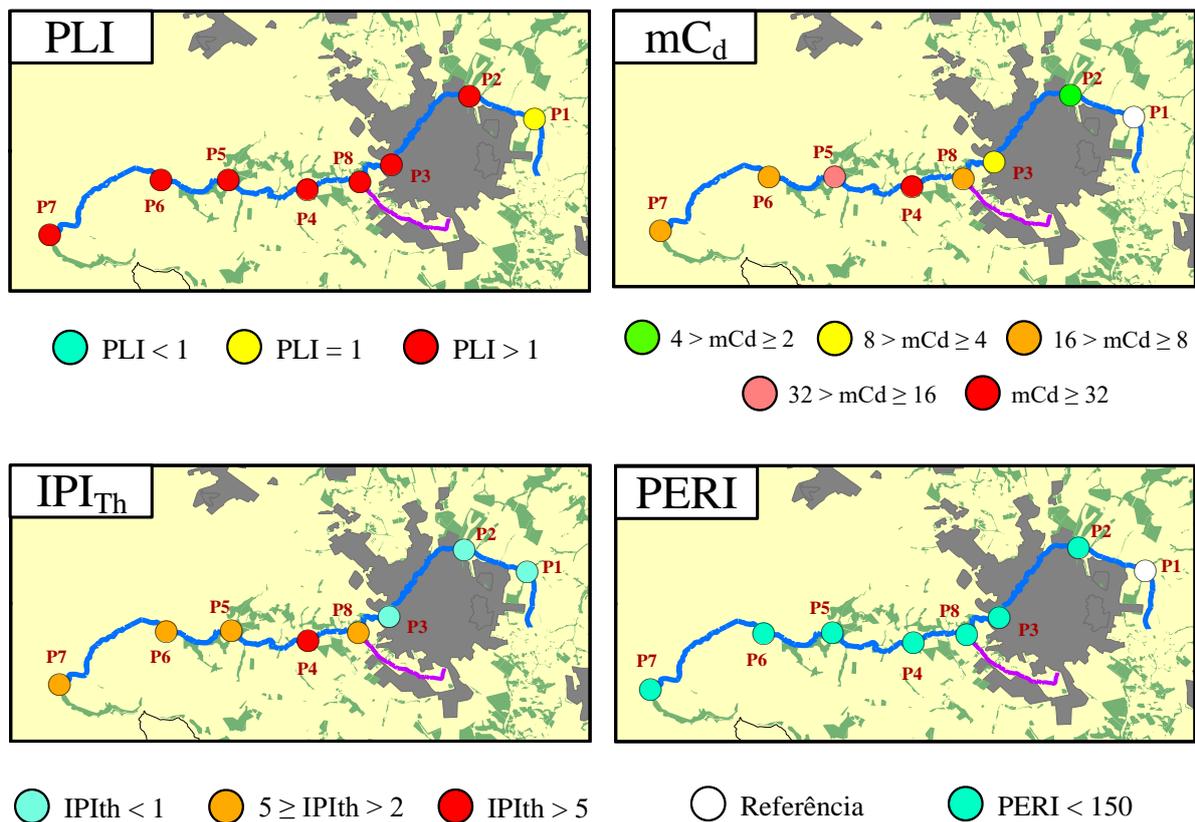


FIGURA 5.6 – Índices ecológicos coletivos calculados para os locais avaliados ao longo da bacia do rio Monjolinho.

Devido à presença pouco relevante de atividades humanas no trecho do rio entre os locais P5 e P7 e ao processo de autodepuração do rio Monjolinho, os níveis de poluição decaem para a categoria de elevados a extremos no ponto

P5 ($mC_d = 27,31$) e para elevados nos pontos P6 e P7 ($12 > mC_d > 11$). Vale ressaltar que, mesmo com o processo de autodepuração do rio, os níveis de contaminação permanecem elevados até a foz, indicando que, neste caso, os processos físico-químicos naturais não conseguem mitigar completamente a contaminação causada pelas atividades antropogênicas.

Os valores de IPI_{Th} , baseados nas concentrações limite definidas pela legislação brasileira, também mostraram um comportamento parecido aos do mC_d . De acordo com esse índice, a nascente do rio Monjolinho (P1) e os dois pontos mais próximos dela (P2 e P3) não apresentaram níveis de poluição significativos ($IPI_{Th} < 1$). Por outro lado, o local P4 apresentou um grau de contaminação extremo ($IPI_{Th} = 6,70$), enquanto os demais locais avaliados no rio Monjolinho ($4,02 \geq IPI_{Th} \geq 2,47$) e no Córrego da Água Quente ($IPI_{Th} = 2,67$) apresentaram níveis elevados de poluição. Apesar dos elevados graus de contaminação, a avaliação de riscos ecológicas realizada através do índice PERI indicou a ausência de riscos para as comunidades aquáticas da região. Esse resultado deve-se ao fato dos elementos quantificados ($> LD$) apresentarem fatores de resposta tóxica (T_r) nulos (Fe, Al e Mn) ou baixos (Ba e Zn).^{111,393}

A TABELA 5.4 mostra os valores dos índices ecológicos mC_d , IPI_{Th} e PERI calculados a partir das concentrações de todas as EQTs encontradas nas águas superficiais do rio Monjolinho coletadas nos períodos de seca dos anos 2008, 2008/2009, 2011 e 2022. Os valores de mC_d mostram que, de forma geral, os níveis de poluição ao longo dos anos aumentaram em todos os locais avaliados. De acordo com esse índice, no local P2 a poluição incrementou aproximadamente 3 vezes desde 2008, enquanto no local P3 verificou-se um aumento de 3 vezes de 2008 para 2009 e uma posterior estabilização até 2022. Os locais P4 e P7 apresentaram aumentos nos níveis de contaminação de aproximadamente 24 e 4 vezes em comparação a 2008, os quais estão associados predominantemente com as elevadas concentrações de Al presentes nas amostras de 2022. Vale ressaltar que no trabalho de CHIBA et al.³⁶² também foram quantificadas as concentrações

de alumínio nas amostras de água, entretanto, as mesmas não foram superiores ao limite de detecção ($< 0,020 \text{ mg L}^{-1}$) nos pontos de amostragem de interesse. A amostra de água coletada em 2022 no Córrego da Água Quente também apresentou uma contaminação aproximadamente 5 vezes maior que a do período 2008/2009.

TABELA 5.4 – Níveis de poluição e riscos ecológicos calculados para amostras de água superficial da bacia do rio Monjolinho em diferentes períodos.

Índice	Período	P1*	P2	P3	P4	P7	P8
mC _d	2008 ^a	1,00	1,16	1,20	2,08	–	–
	2008/2009 ^b	1,00	1,45	4,06	2,52	–	2,22
	2011 ^c	1,00	–	3,91	–	2,61	–
	2022 ^d	1,00	3,13	4,16	49,60	11,14	11,27
IPI _{Th}	2008 ^a	1,67	0,81	0,73	1,51	–	–
	2008/2009 ^b	1,63	0,80	1,26	1,50	–	1,61
	2011 ^c	18,50	–	13,16	–	23,24	–
	2022 ^d	0,37	0,71	0,88	6,70	2,98	2,67
PERI	2008 ^a	53	93	97	177	–	–
	2008/2009 ^b	53	103	147	193	–	202
	2011 ^c	43	–	67	–	73	–
	2022 ^d	3	8	4	5	4	10

As concentrações utilizadas para os cálculos dos índices ecológicos foram extraídas de: ^a CHIBA et al. ³⁶²; ^b BERE et al. ³⁸⁰; ^c FERREIRA et al. ³⁵³; ^d este trabalho; * As concentrações das EQTs na nascente (ou próximas) foram utilizadas como valores de *background*.

Por outro lado, os resultados associados ao índice IPI_{Th} mostram que as amostras de água coletadas em 2008, 2009 e 2011 apresentam concentrações de metais acima dos limites considerados seguros desde a nascente do rio Monjolinho (P1). Além disso, diferente do observado neste estudo, no período de 2008 até 2011, o IPI_{Th} apresentou valores estáveis da nascente até o último ponto de coleta. A maior parte das amostras coletadas na bacia do rio Monjolinho de

2008 até 2022 não apresentaram riscos ecológicos significativos, com exceção dos locais P4 e P8 nos períodos de 2008 e 2008/2009, nos quais foram constatados riscos moderados para a fauna e flora dos locais devido as maiores contaminações por EQTs com elevados fatores de resposta tóxica (Cd, Cu, Pb e Ni).

Com base nos resultados encontrados, os testes de mitigação utilizando-se a MMM-N7 como material adsorvente foram realizados nas amostras de água P4 (jusante da ETE) e P8 (Córrego da Água Quente), as quais apresentaram os maiores níveis de contaminação conforme apontado pelo índice PLI.

5.3.4 - Remoção das EQTs utilizando-se a MMM-N7

Os resultados dos testes de mitigação realizados para as amostras P4 e P8 coletadas na jusante da ETE e na foz do Córrego da Água Quente são apresentados na FIGURA 5.7.

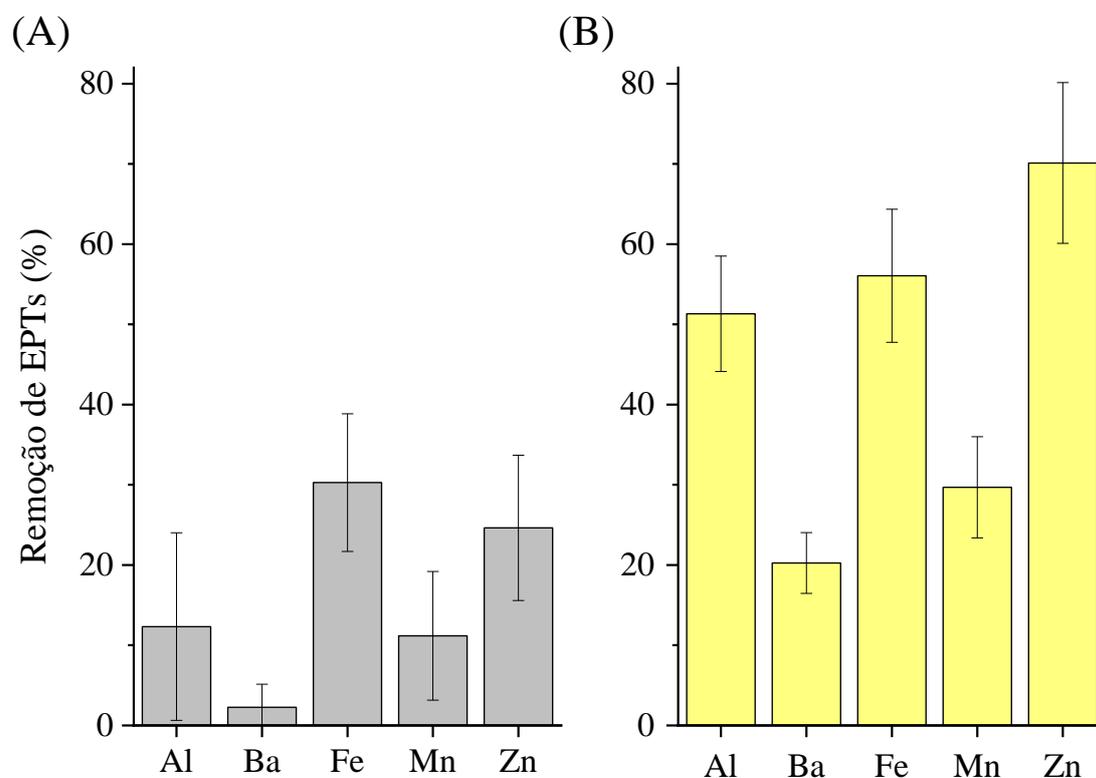


FIGURA 5.7 – Remoção das EQTs nas amostras de água (A) P4 e (B) P8 utilizando-se a MMM-N7 como material adsorvente.

As porcentagens de remoção das espécies metálicas encontradas indicaram que a MMM-N7 apresentou uma maior eficácia no tratamento da amostra P8, a qual contém as maiores concentrações dos elementos, com exceção do Al. De forma geral, a remoção média das EQTs pela MMM-N7 apresentou a ordem crescente Ba (11,3%) < Mn (20,4%) < Al (31,8%) < Fe (43,2%) < Zn (47,4%), a qual pode estar associada a fatores como: 1) as concentrações das espécies químicas; 2) à afinidade e competição dessas espécies pelos sítios ativos da MMM-N7; 3) à interferência de compostos orgânicos presentes na água do rio; ou 4) uma mistura de todos esses fatores.

Para averiguar se o processo de mitigação repercutiria positivamente nas comunidades aquáticas dos locais avaliados foram realizadas avaliações de riscos ecológicos utilizando-se as concentrações das EQTs após o processo de adsorção (TABELA 5.5). Os novos valores dos índices ecológicos PLI e mC_d indicaram que os locais P4 e P8 continuam poluídos e com níveis de poluição extremos e moderados a elevados, respectivamente. Entretanto, vale ressaltar que esses índices consideram as concentrações dos elementos encontrados na nascente (local P1) como valores de *background*, as quais, neste caso, foram muito inferiores aos limites definidos pelo CONAMA como seguros para o ambiente aquático. Portanto, esse resultado sugere que a MMM-N7 foi incapaz de restaurar as concentrações dos metais aos níveis iniciais encontrados na nascente do rio, principalmente por não conseguir remover efetivamente as elevadas concentrações de Al e Mn presentes nas amostras P4 e P8, respectivamente.

De forma parecida, os valores do índice IPI_{Th} indicaram que os níveis de poluição dos locais P4 e P8 diminuíram. Apesar disso, no local P4 a poluição permaneceu extrema principalmente devido à baixa remoção de Al pela membrana (~12%), enquanto no local P8 os níveis diminuíram de elevados para moderados. Esse resultado sugere que a MMM-N7 foi eficaz na redução dos níveis de poluição dos locais tratados, reduzindo as concentrações das EQTs,

proporcionando uma melhor preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.

TABELA 5.5 – Comparação dos índices ecológicos calculados para as amostras de água P4 e P8 antes e após o processo de mitigação.

Índice	Mitigação	Local	
		P4	P8
PLI	Antes	6,94	7,01
	Depois	5,78	3,57
mC _d	Antes	49,6	11,3
	Depois	43,4	6,7
IPI _{Th}	Antes	6,70	2,67
	Depois	5,71	1,39

5.4 - Conclusões parciais

Este trabalho teve como objetivo avaliar os níveis de poluição e os riscos ecológicos associados à presença de EQTs na bacia do rio Monjolinho antes e após o processo de mitigação realizado utilizando-se a MMM-N7. Os resultados da quantificação das espécies químicas mostram que as concentrações de Al encontradas entre o local P4 e P7 apresentaram valores entre 4 e 27 vezes maiores que os limites definidos pelo CONAMA. Além disso, as concentrações de Al, Ba, Fe, Mn e Zn apresentam elevados graus de variabilidade (> 50%), indicando a presença de fontes de enriquecimento naturais ou antropogênicas ao longo da bacia.

As análises multivariadas PCA e correlação de Spearman sugerem que os efluentes provenientes da ETE de São Carlos são os responsáveis pelas elevadas concentrações de Al encontradas nas amostras de água, enquanto o despejo inadequado de esgoto e o escoamento de defensivos agrícolas podem ser os responsáveis pelas concentrações de TOC e EC. Por outro lado, fatores

geogênicos podem ser responsáveis pelas concentrações de Fe e Mn presentes nas águas da bacia do rio Monjolinho.

Os valores médios dos índices coletivos calculados com as concentrações iniciais dos elementos indicaram um elevado grau de contaminação da bacia do rio Monjolinho, principalmente nos pontos de amostragens localizados após a ETE de São Carlos (P4-P8). De forma geral, as amostras de água apresentaram uma poluição extrema associada ao Al e Mn. Apesar disso, o índice PERI não indicou riscos a comunidade aquática do sistema hídrico estudado devido às baixas toxicidades do Al, Fe e Mn para os organismos aquáticos. Após o processo de mitigação utilizando-se a MMM-N7, as concentrações dos metais decaíram entre 2,3% e 70,1%, resultando na diminuição dos níveis de poluição. A avaliação dos riscos ecológicos após o processo de mitigação apontou que os níveis de poluição decaíram para muito baixos quando considerados como referência os limites definidos pela legislação brasileira. Por esse motivo, a MMM-N7 apresenta um elevado potencial para remoção de íons metálicos da água e possível utilização em processos de mitigação de áreas afetadas por esse tipo de EQTs.

6 - CONCLUSÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES

6.1 - Conclusões finais

Neste trabalho foi desenvolvido o novo *software* HERisk, o qual apresentou um elevado potencial na avaliação dos riscos ecológicos e à saúde humana associados à presença de EQTs em diferentes áreas contaminadas. Dentre as novidades desse novo programa, destacam-se: um arquivo de entrada versátil e adaptável à necessidade do usuário e a inclusão de rotinas para realização das avaliações dos riscos radiológicos e ecológicos. Além disso, o HERisk também considera parâmetros de exposição cujos valores mudam conforme o avançar da idade dos residentes, permitindo avaliações de risco à saúde humana mais realistas.

A aplicação do HERisk utilizando-se dados obtidos da literatura evidenciou a importância desta ferramenta para caracterizar os riscos associados à exposição a EQTs e estimar sua variação em períodos específicos. Justamente, sua aplicação na área de mineração de níquel em Itagibá revelou a urgência na necessidade de maiores atenções à contaminação por espécies metálicas nesta região. Neste caso, o software apontou que a atividade mineradora contínua da região pode se tornar uma ameaça ao equilíbrio do ecossistema e à saúde da população local, a qual utiliza o solo e água da região para seu sustento.

A síntese e modificação do material mesoporos MCM-41 e posterior desenvolvimento das MMMs para tratamento de águas contendo EQTs foram realizadas com sucesso, conforme indicado pelas caracterizações dos materiais realizadas por adsorção/dessorção de N₂, ATR-FTIR, DSC, DRX, MEV-EDS, RMN, TEM e TGA. Além disso, constatou-se uma distribuição uniforme dos aditivos e uma interação parcial dos mesomateriais com a matriz polimérica devido à alta porosidade das MMMs sintetizadas.

O estudo preliminar de adsorção mostrou que a MMM à base de PES e SH-MCM-41 apresentou o maior potencial de adsorção para CBZ ($Q_{CBZ} = 17,38 \pm 0,11 \mu\text{mol m}^{-2}$), enquanto nenhuma das membranas destacou-se na remoção dos íons metálicos. Os resultados da matriz de Doehlert sugerem que o aumento dos

valores das variáveis independentes: i) tempo de contato, ii) concentração inicial de CBZ e iii) quantidade de SH-MCM-41 incorporada à matriz polimérica de PES influencia significativamente nas capacidades de adsorção das MMM-S para a CBZ. Por outro lado, apenas as concentrações iniciais das espécies químicas influenciam as remoções dos íons metálicos pelas MMM-S.

A aplicação do HERisk para avaliação dos riscos ecológicos associados à presença de metais na bacia do rio Monjolinho antes e após o processo de mitigação foi realizada com sucesso. As concentrações de Fe e Al encontradas na maioria dos locais avaliados apresentaram valores significativamente superiores aos limites definidos pela legislação brasileira. Além disso, as concentrações de Al, Ba, Fe, Mn e Zn apresentam elevados graus de variabilidade ($> 50\%$), indicando a presença de fontes de enriquecimento naturais ou antropogênicas ao longo da bacia. As análises multivariadas sugeriram que os efluentes da ETE de São Carlos, o escoamento de defensivos agrícolas e os efluentes domésticos não tratados podem ser os responsáveis pelas concentrações de Al, TOC e EC, enquanto fatores geogênicos podem ser responsáveis pelas concentrações de Fe e Mn.

Os valores médios dos índices coletivos calculados com as concentrações iniciais das EQTs na água mostram um grau de contaminação elevado da bacia do rio Monjolinho, principalmente nos pontos de amostragens localizados após a ETE de São Carlos (P4-P8). Apesar disso, nenhum local avaliado apresentou riscos às comunidades aquáticas, uma vez que as espécies quantificadas com concentrações $> LD$ apresentam uma toxicidade baixa ou irrisória para os organismos aquáticos. O processo de mitigação utilizando-se a MMM-N7 resultou em uma diminuição entre 2,3% e 70,1% das concentrações dos elementos químicos nas amostras P4 e P8. A avaliação de riscos ecológicos após o processo de mitigação apontou que os níveis de poluição decaíram para nulos quando considerados os limites do CONAMA como valores de referência. Por esses motivos, o software HERisk e a MMM-N7 demonstraram ser ótimas ferramentas

para a caracterização dos riscos e a mitigação de águas superficiais em áreas contaminadas por EQTs, respectivamente.

6.2 - Recomendações para trabalhos futuros

Devido às restrições laboratoriais e do tempo para conclusão desta tese decorrentes da pandemia de COVID-19 recomenda-se para trabalhos futuros:

- Implementar o método de Monte Carlo no *software* HERisk, o qual possibilitaria análises probabilísticas dos riscos ao ambiente e à população de uma região contaminada por EQTs, tornando as avaliações espaço-temporais de riscos radiológicos, ecológicos e à saúde humana mais realísticas.
- Analisar sob diferentes condições experimentais a capacidade de adsorção das MMMs para outros sistemas de adsorção multielementares, contendo íons metálicos, fármacos e outras substâncias potencialmente nocivas.
- Realizar estudos em escala piloto das remoções de EQTs utilizando-se as MMMs desenvolvidas neste estudo.
- Realizar ensaios de permeabilidade de EPTs para as MMMs sintetizadas.
- Aplicar o *software* HERisk em outras regiões de elevado impacto antropogênico, com a finalidade de avaliar a robustez e aplicabilidade dessa ferramenta.
- Aplicar as MMMs para tratamento de efluentes industriais e domésticos.

7 - REFERÊNCIA

1. GIANNETTI, B.F., & ALMEIDA, C.M.V.B. *Ecologia Industrial: Conceitos, Ferramentas e Aplicações*. São Paulo, Edgard Blucher, 2006. p. 18.
2. MONTEIRO, N.B.R., DA SILVA, E.A., & MOITA NETO, J.M. “Sustainable development goals in mining”. *J. Clean. Prod.* 228 509, 2019.
3. CHANPIWAT, P., STHIANNOPKAO, S., & KIM, K.W. “Metal content variation in wastewater and biosludge from Bangkok’s central wastewater treatment plants”. *Microchem. J.* 95 (2): 326, 2010.
4. POKORNY, B., VON LÜBKE, C., DAYAMBA, S.D., & DICKOW, H. “All the gold for nothing? Impacts of mining on rural livelihoods in Northern Burkina Faso”. *World Dev.* 119 23, 2019.
5. GUO, X. et al. “Effects of digestate DOM on chemical behavior of soil heavy metals in an abandoned copper mining areas”. *J. Hazard. Mater.* 393 (24): 122436, 2020.
6. NG, J.C., CIMINELLI, V., GASPARON, M., & CALDEIRA, C. “Health risk apportionment of arsenic from multiple exposure pathways in Paracatu, a gold mining town in Brazil”. *Sci. Total Environ.* 673 36, 2019.
7. LI, W.C. “Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil”. *Environ. Pollut.* 187 193, 2014.
8. BHUIYAN, M.A.H., ISLAM, M.A., DAMPARE, S.B., PARVEZ, L., & SUZUKI, S. “Evaluation of hazardous metal pollution in irrigation and drinking water systems in the vicinity of a coal mine area of northwestern Bangladesh”. *J. Hazard. Mater.* 179 (1–3): 1065, 2010.
9. DEMIRAK, A., YILMAZ, F., LEVENT TUNA, A., & OZDEMIR, N. “Heavy metals in water, sediment and tissues of *Leuciscus cephalus* from a stream in southwestern Turkey”. *Chemosphere* 63 (9): 1451, 2006.
10. ODUKOYA, A.M., OLOBANIYI, S.B., OLUSEYI, T.O., & ADEYEYE, U.A. “Health risk associated with some toxic elements in surface water of Ilesha gold mine sites, southwest Nigeria”. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 8 290, 2017.
11. ZHAO, X. et al. “A comprehensive investigation of hazardous elements contamination in mining and smelting-impacted soils and sediments”. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 192 110320, 2020.
12. SAHA, S., PATTANAYAK, S.K., SILLS, E.O., & SINGHA, A.K. “Undermining health: Environmental justice and mining in India”. *Heal. Place* 17 (1): 140, 2011.

13. ESPITIA-PÉREZ, L. et al. “Geospatial analysis of residential proximity to open-pit coal mining areas in relation to micronuclei frequency, particulate matter concentration, and elemental enrichment factors”. *Chemosphere* 206 203, 2018.
14. BOYLES, A.L. et al. “Systematic review of community health impacts of mountaintop removal mining”. *Environ. Int.* 107 163, 2017.
15. HENDRYX, M., & ZULLIG, K.J. “Higher coronary heart disease and heart attack morbidity in Appalachian coal mining regions”. *Prev. Med. (Baltim)*. 49 (5): 355, 2009.
16. HENDRYX, M., O’DONNELL, K., & HORN, K. “Lung cancer mortality is elevated in coal-mining areas of Appalachia”. *Lung Cancer* 62 (1): 1, 2008.
17. HENDRYX, M., & AHERN, M.M. “Relations between health indicators and residential proximity to coal mining in West Virginia”. *Am. J. Public Health* 98 (4): 669, 2008.
18. TOLVANEN, A. et al. “Mining in the Arctic environment – A review from ecological, socioeconomic and legal perspectives”. *J. Environ. Manage.* 233 832, 2019.
19. MASINDI, V., & MUEDI, K.L. Environmental Contamination by Heavy Metals. IN: *Heavy Metals*., Vol. 10 InTech, 2018. p. 115–132.
20. MARTIN, R.B. “Metal Ion Toxicity”. *Enycl. Inorg. Chem.* 2006.
21. PLANT, J.A., ANNELLS, R., HASLAM, H.W., STEENFELT, A., & VARET, J. Sustainability of the Earth’s Surface Environment : A European Geoscience Perspective. Nottingham, British Geological Survey Research 2001. p. 9.
22. CORREIA, L.O. et al. “Bioacumulação de chumbo em plantas de cenoura (*Daucus carota*) e seus efeitos na saúde humana”. *Gaia Sci.* 10 (4): 301, 2016.
23. KOLAROVA, N., & NAPIÓRKOWSKI, P. “Trace elements in aquatic environment. Origin, distribution, assessment and toxicity effect for the aquatic biota”. *Ecohydrol. Hydrobiol.* 2021.
24. LING, E.J., BENHAM, B., & FORRESTER, S. “Virginia Household Water Quality Program: Heavy Metals in Household Water”. *Virginia Coop. Ext.* 442, 2011.
25. ATSDR. Toxicology Profile for Nickel. Agency for Toxic Substances and

- Disease Registry - US Department of Health and Human Services, 2005.
26. SUN, H., BROCATO, J., & COSTA, M. "Oral Chromium Exposure and Toxicity". *Curr. Environ. Heal. Reports* 2 (3): 295, 2015.
 27. COSTA, M. "Toxicity and carcinogenicity of Cr(VI) in animal models and humans". *Crit. Rev. Toxicol.* 27 (5): 431, 1997.
 28. HU, J. et al. "Metal contamination, bioaccumulation, ROS generation, and epigenotoxicity influences on zebrafish exposed to river water polluted by mining activities". *J. Hazard. Mater.* 405 124150, 2021.
 29. HELSLEY, R.N., & ZHOU, C. "Epigenetic impact of endocrine disrupting chemicals on lipid homeostasis and atherosclerosis: a pregnane X receptor-centric view". *Environ. Epigenetics* 3 (4): 1, 2017.
 30. LAUBACH, Z.M. et al. "Epigenetics and the maintenance of developmental plasticity: extending the signalling theory framework". *Biol. Rev.* 93 (3): 1323, 2018.
 31. COTE, I.L., MCCULLOUGH, S.D., HINES, R.N., & VANDENBERG, J.J. "Application of epigenetic data in human health risk assessment". *Curr. Opin. Toxicol.* 6 71, 2017.
 32. SALES, V.M., FERGUSON-SMITH, A.C., & PATTI, M.E. "Epigenetic Mechanisms of Transmission of Metabolic Disease across Generations". *Cell Metab.* 25 (3): 559, 2017.
 33. KOCHMANSKI, J., MONTROSE, L., GOODRICH, J.M., & DOLINOY, D.C. "Environmental deflection: The impact of toxicant exposures on the aging epigenome". *Toxicol. Sci.* 156 (2): 325, 2017.
 34. GLASGOW, R.E. et al. "Use of RE-AIM to develop a multi-media facilitation tool for the patient-centered medical home". *Implement. Sci.* 6 (1): 1, 2011.
 35. BADMUS, K.O., TIJANI, J.O., MASSIMA, E., & PETRIK, L. "Treatment of persistent organic pollutants in wastewater using hydrodynamic cavitation in synergy with advanced oxidation process". *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (8): 7299, 2018.
 36. PUCKOWSKI, A. et al. "Bioaccumulation and analytics of pharmaceutical residues in the environment: A review". *J. Pharm. Biomed. Anal.* 127 232, 2016.
 37. FEIJOO, S. et al. "Electrochemical Advanced Oxidation of Carbamazepine: Mechanism and optimal operating conditions". *Chem. Eng. J.* 446 137114,

- 2022.
38. HA, H., MAHANTY, B., YOON, S., & KIM, C.-G. "Degradation of the long-resistant pharmaceutical compounds carbamazepine and diatrizoate using mixed microbial culture". *J. Environ. Sci. Heal. Part A.* 51 (6): 467, 2016.
 39. ZHANG, Y., GEISSEN, S.-U., & GAL, C. "Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies". *Chemosphere* 73 (8): 1151, 2008.
 40. ARAÚJO, D.S. De, RUTE, H., & MENDES, R. "Carbamazepina : Uma revisão de literatura". *Rev. Eletrônica Farmácia* 7 (4): 30, 2011.
 41. FRICKE-GALINDO, I., LLERENA, A., JUNG-COOK, H., & LÓPEZ-LÓPEZ, M. "Carbamazepine adverse drug reactions". *Expert Rev. Clin. Pharmacol.* 11 (7): 705, 2018.
 42. DEBLONDE, T., COSSU-LEGUILLE, C., & HARTEMANN, P. "Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature". *Int. J. Hyg. Environ. Health* 214 (6): 442, 2011.
 43. BAALI, H., & COSIO, C. "Effects of carbamazepine in aquatic biota". *Environ. Sci. Process. Impacts* 24 (2): 209, 2022.
 44. MOHAPATRA, D.P., BRAR, S.K., TYAGI, R.D., PICARD, P., & SURAMPALLI, R.Y. "Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge-carbamazepine". *Sci. Total Environ.* 470–471 58, 2014.
 45. FU, F., & WANG, Q. "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review". *J. Environ. Manage.* 92 (3): 407, 2011.
 46. SURIYANON, N., PUNYAPALAKUL, P., & NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. "Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silica-based porous materials". *Chem. Eng. J.* 214 208, 2013.
 47. SPONZA, D.T., & OZTEKIN, R. "Removals of PAHs and acute toxicity via sonication in a petrochemical industry wastewater". *Chem. Eng. J.* 162 (1): 142, 2010.
 48. CHIBAN, M. "Application of low-cost adsorbents for arsenic removal: A review". *J. Environ. Chem. Ecotoxicol.* 4 (5): 91, 2012.
 49. JAIN, M., GARG, V.K., & KADIRVELU, K. "Chromium removal from aqueous system and industrial wastewater by agricultural wastes".

- Bioremediat. J. 17 (1): 30, 2013.
50. COSTA, J.A.S. et al. "Recent progresses in the adsorption of organic, inorganic, and gas compounds by MCM-41-based mesoporous materials". *Microporous Mesoporous Mater.* 291 109698, 2020.
 51. VU, D.-H. et al. "A novel approach in adsorption of heavy metal ions from aqueous solution using synthesized MCM-41 from coal bottom ash". *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 100 (11): 1226, 2020.
 52. COSTA, J.A.S. et al. "Synthesis, functionalization, and environmental application of silica-based mesoporous materials of the M41S and SBA-n families: A review". *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (3): 105259, 2021.
 53. COSTA, J.A.S., SARMENTO, V.H. V., ROMÃO, L.P.C., & PARANHOS, C.M. "Synthesis of functionalized mesoporous material from rice husk ash and its application in the removal of the polycyclic aromatic hydrocarbons". *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (25): 25476, 2019.
 54. COSTA, J.A.S., SARMENTO, V.H. V., ROMÃO, L.P.C., & PARANHOS, C.M. "Performance of the MCM-41-NH₂ Functionalized Mesoporous Material Synthesized from the Rice Husk Ash on the Removal of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons". *Silicon* 2019.
 55. NAIR, D.G., FRAAIJ, A., KLAASSEN, A.A.K., & KENTGENS, A.P.M. "A structural investigation relating to the pozzolanic activity of rice husk ashes". *Cem. Concr. Res.* 38 (6): 861, 2008.
 56. PANPA, W., & JINAWATH, S. "Synthesis of ZSM-5 zeolite and silicalite from rice husk ash". *Appl. Catal. B Environ.* 90 (3–4): 389, 2009.
 57. FAO. Rice Market Monitor. Food and Agriculture Organization of the United Nations. V. XXI (1), 2018.
 58. HEIDARI, A., YOUNESI, H., & MEHRABAN, Z. "Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica". *Chem. Eng. J.* 153 (1–3): 70, 2009.
 59. CAO, J., WU, Y., JIN, Y., YILIHAN, P., & HUANG, W. "Response surface methodology approach for optimization of the removal of chromium(VI) by NH₂-MCM-41". *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (3): 860, 2014.
 60. WU, S., LI, F., XU, R., WEI, S., & LI, G. "Synthesis of thiol-functionalized MCM-41 mesoporous silicas and its application in Cu(II), Pb(II), Ag(I), and Cr(III) removal". *J. Nanoparticle Res.* 12 (6): 2111, 2010.

61. KIM, S., PECHAR, T.W., & MARAND, E. "Poly(imide siloxane) and carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation". *Desalination* 192 (1–3): 330, 2006.
62. CHUNG, T.-S., JIANG, L.Y., LI, Y., & KULPRATHIPANJA, S. "Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation". *Prog. Polym. Sci.* 32 (4): 483, 2007.
63. COSTA, J.A.S., SARMENTO, V.H.V., ROMÃO, L.P.C., & PARANHOS, C.M. "Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous media with polysulfone/MCM-41 mixed matrix membranes". *J. Memb. Sci.* 601 117912, 2020.
64. COSTA, J.A.S., SARMENTO, V.H. V., ROMÃO, L.P.C., & PARANHOS, C.M. "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Removal from Aqueous Solution with PABA-MCM-41/Polyethersulfone Mixed Matrix Membranes". *Silicon* 1, 2021.
65. COSTA, J.A.S. *Desenvolvimento de Materiais Mesoporosos Baseados Em Sílica Oriunda de Biomassa Para Utilização Como Sistema Remediador de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar. Tese de doutorado, 2017.
66. COSTA, J.A.S., COSTA, V.C., PEREIRA-FILHO, E.R., & PARANHOS, C.M. "Removal of Cr(VI) from Wastewater of the Tannery Industry by Functionalized Mesoporous Material". *Silicon* 1, 2019.
67. COSTA, J.A.S., COSTA, V.C., DE MELLO, M.L., & PARANHOS, C.M. "Application of the experimental design in the optimization of a procedure for antimony (Sb) remediation in environmental samples employing mesoporous array". *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2021.
68. VEDOVELLO, P., ARNALDO SANTANA COSTA, J., FERNANDES, C., ELIZABETH TIRITAN, M., & MARCIO PARANHOS, C. "Evaluation of chiral separation by Pirkle-type chiral selector based mixed matrix membranes". *Sep. Purif. Technol.* 120722, 2022.
69. ABBASI, K., TABATABAEI, Q., NOEI, M., & SABERI, M. "Enhanced gas permeation performance of mixed matrix membranes containing polysulfone and modified mesoporous MCM-41". *J. Serbian Chem. Soc.* 86 (9): 871, 2021.
70. KIM, S., & MARAND, E. "High permeability nano-composite membranes based on mesoporous MCM-41 nanoparticles in a polysulfone matrix". *Microporous Mesoporous Mater.* 114 (1–3): 129, 2008.

71. MIRICIOIU, M.G., IACOB, C., NECHIFOR, G., & NICULESCU, V.-C. "High Selective Mixed Membranes Based on Mesoporous MCM-41 and MCM-41-NH₂ Particles in a Polysulfone Matrix". *Front. Chem.* 7 1, 2019.
72. WU, H. et al. "Facilitated transport mixed matrix membranes incorporated with amine functionalized MCM-41 for enhanced gas separation properties". *J. Memb. Sci.* 465 78, 2014.
73. ADEWUMI, A.J., & LANIYAN, T.A. "Contamination, sources and risk assessments of metals in media from Anka artisanal gold mining area, Northwest Nigeria". *Sci. Total Environ.* 718 137235, 2020.
74. ALAM, M. et al. "The effects of organic amendments on heavy metals bioavailability in mine impacted soil and associated human health risk". *Sci. Hortic. (Amsterdam)*. 262 109067, 2020.
75. EMENIKE, P.C., NERIS, J.B., TENEBE, I.T., NNAJI, C.C., & JARVIS, P. "Estimation of some trace metal pollutants in River Atuwara southwestern Nigeria and spatio-temporal human health risks assessment". *Chemosphere* 239 2020.
76. EMENIKE, P.C. et al. "An integrated assessment of land-use change impact, seasonal variation of pollution indices and human health risk of selected toxic elements in sediments of River Atuwara, Nigeria". *Environ. Pollut.* 265 114795, 2020.
77. MONGED, M.H.E., ABU KHATITA, A.M., EL-HEMAMY, S.T., SABET, H.S., & AL-AZHARY, M.A.E. "Environmental assessment of radioactivity levels and radiation hazards in soil at North Western-Mediterranean Sea coast, Egypt". *Environ. Earth Sci.* 79 (16): 386, 2020.
78. DE MORAIS, C.P. et al. "Direct determination of Cu, Cr, and Ni in river sediments using double pulse laser-induced breakdown spectroscopy: Ecological risk and pollution level assessment". *Sci. Total Environ.* 837 155699, 2022.
79. NERIS, J.B. et al. "HHRISK: A code for assessment of human health risk due to environmental chemical pollution". *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 170 538, 2019.
80. NEWELL, C.J., MCLEOD, K.R., & GONZALES, J.R. BIOSCREEN - Groundwater Contamination Natural Attenuation Model (Version 1.3). Groundwater services INC Houston TX, 1996. p. 70.
81. ZHENG, C. MT3DMS : A Modular Three-Dimensional Multispecies Transport Model for Simulation of Advection , Dispersion , and Chemical

- Reactions of Contaminants in Groundwater Systems ; Documentation and User's Guide. *Strategic Environmental Research and Development Program* p. 220.
82. SPENCE, L.R., & WALDEN, T. "RISC - Users Manual". *Comput. Programs Biomed.* 18 (1–2): 99, 2001.
 83. STEWART, R.N., & PURUCKER, S.T. "SADA: A freeware decision support tool integrating GIS, sample design, spatial modeling, and risk assessment". *Int. Congr. Environ. Model. Softw.* (427): 2006.
 84. CONNOR, J.A., BOWERS, R.L., MCHUGH, T.E., & SPEXET, A.H. *Environmental Modeling and Risk Assessment Software: Risk-Based Corrective Action.* pp. 288–306.
 85. RIFAI, H.S. et al. *BIOPLUME III Natural Attenuation Decision Support System (Version 1.0).* Air Force Center for Environmental Excellence (AFCEE), San Antonio, 1997.
 86. KUMAR, V., & SHARMA, D.C. *Distillery Effluent: Pollution Profile, Eco-Friendly Treatment Strategies, Challenges and Future Prospects.* IN: *Microbial Metabolism of Xenobiotic Compounds.* ARORA, P.K. (Ed.). Singapore, Springer, 2019. p. 337–357.
 87. SAXENA, G., PURCHASE, D., & BHARAGAVA, R.N. *Environmental Hazards and Toxicity Profile of Organic and Inorganic Pollutants of Tannery Wastewater and Bioremediation Approaches.* IN: *Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety.* Singapore, Springer Singapore, 2020. p. 381–398.
 88. YADAV, A. et al. "Phytotoxicity, cytotoxicity and genotoxicity evaluation of organic and inorganic pollutants rich tannery wastewater from a Common Effluent Treatment Plant (CETP) in Unnao district, India using *Vigna radiata* and *Allium cepa*". *Chemosphere* 224 324, 2019.
 89. NERIS, J.B. et al. "HERisk: An improved spatio-temporal human health risks assessment software". *Sci. Total Environ.* 772 145044, 2021.
 90. NASSIRI, O., RHOJJATI, A., & EL HACHIMI, M.L. "Contamination, sources and environmental risk assessment of heavy metals in water, sediment and soil around an abandoned Pb mine site in North East Morocco". *Environ. Earth Sci.* 80 (3): 96, 2021.
 91. AMIRAH, M.N., AFIZA, A.S., FAIZAL, W.I.W., NURLIYANA, M.H., & LAILI, S. "Human Health Risk Assessment of Metal Contamination through Consumption of Fish". *J. Environ. Pollut. Hum. Heal.* 1 (1): 1, 2013.

92. ALAM, M.F. et al. "Assessment of some heavy metals in selected cosmetics commonly used in Bangladesh and human health risk". *J. Anal. Sci. Technol.* 10 (1): 2, 2019.
93. RASOOL, A., FAROOQI, A., MASOOD, S., & HUSSAIN, K. "Arsenic in groundwater and its health risk assessment in drinking water of Mailsi, Punjab, Pakistan". *Hum. Ecol. Risk Assess. An Int. J.* 22 (1): 187, 2016.
94. US EPA. Risk Assessment Guidance for Superfund. Vol I: Human Health Evaluation Manual (Part A). (EPA/540/1-89/002). USA, U.S. Environmental Protection Agency, 1989.
95. US EPA. Risk Assessment Guidance for Superfund. Vol. I: Human Health Evaluation Manual (Part F, Supplemental Guidance for Inhalation Risk Assessment). (EPA-540-R-070-002). U.S. Environmental Protection Agency, 2009.
96. US EPA. Risk Assessment Guidance for Superfund. Vol. I: Human Health Evaluation Manual (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment). (EPA/540/R/99/005). USA, U.S. Environmental Protection Agency, 2004.
97. ATSDR. Minimal Risk Levels (MRLs). Atlanta, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2018.
98. US EPA. Exposure Factors Handbook. (600/R/090/052F). USA, U.S. Environmental Protection Agency, 2011.
99. IBGE. Pesquisa de Orçamentos Familiares: Estimativas Populacionais Das Medianas de Altura e Peso de Crianças, Adolescentes e Adultos, Por Sexo, Situação Do Domicílio e Idade - Brasil e Grandes Regiões. Rio de Janeiro, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2010.
100. HEALTH CANADA. Guidance Document for Country Foods Surveys for the Purpose of Human Health Risk Assessment. Canada, Health Canada, 2005.
101. US EPA. Guidance for Evaluating the Oral Bioavailability of Metals in Soils for Use in Human Health Risk Assessment. (OSWER 9285.7-80). USA, U.S. Environmental Protection Agency, 2007.
102. US EPA. Guidelines for Carcinogen Risk Assessment. (EPA/630/P-03/001F). USA, U.S. Environmental Protection Agency, 2005.
103. US EPA. Supplemental Guidance for Assessing Susceptibility from Early-Life Exposure to Carcinogens. (EPA/630/R-03/003F). USA, U.S. Environmental Protection Agency, 2005.

104. FAIRWEATHER-TAIT, S., & HURRELL, R.F. "Bioavailability of Minerals and Trace Elements". *Nutr. Res. Rev.* 9 (1): 295, 1996.
105. HU, J. et al. "Bioaccessibility, dietary exposure and human risk assessment of heavy metals from market vegetables in Hong Kong revealed with an in vitro gastrointestinal model". *Chemosphere* 91 (4): 455, 2013.
106. HU, X. et al. "Bioaccessibility and health risk of arsenic, mercury and other metals in urban street dusts from a mega-city, Nanjing, China". *Environ. Pollut.* 159 (5): 1215, 2011.
107. LEGGETT, R.W. "The biokinetics of inorganic cobalt in the human body". *Sci. Total Environ.* 389 (2–3): 259, 2008.
108. JENSEN, J., & MESMAN, M. *Ecological Risk Assessment of Contaminated Land - Decision Support for Site Specific Investigation*. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu RIVM, 2006. p. 138.
109. OGUNKUNLE, C.O., & FATOBA, P.O. "Pollution loads and the ecological risk assessment of soil heavy metals around a mega cement factory in southwest Nigeria". *Polish J. Environ. Stud.* 22 (2): 487, 2013.
110. PAGLIARINI, É.C., OLIVEIRA, V.B.D.M., & ESPINDOLA, E.L.G. "Ecological Risk Assessment (ERA) application for the evaluation of impacts on natural aquatic ecosystems". *Ambient. Soc.* 22 2019.
111. HAKANSON, L. "An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach". *Water Res.* 14 (8): 975, 1980.
112. MULLER, G. "Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River". *GeoJournal* 2 108, 1969.
113. KESHAVARZI, A., & KUMAR, V. "Ecological risk assessment and source apportionment of heavy metal contamination in agricultural soils of Northeastern Iran". *Int. J. Environ. Health Res.* 29 (5): 544, 2019.
114. DOLEŽALOVÁ WEISSMANNOVÁ, H., MIHOČOVÁ, S., CHOVANEC, P., & PAVLOVSKÝ, J. "Potential Ecological Risk and Human Health Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Industrial Affected Soils by Coal Mining and Metallurgy in Ostrava, Czech Republic". *Int. J. Environ. Res. Public Health* 16 (22): 4495, 2019.
115. QINGJIE, G., JUN, D., YUNCHUAN, X., QINGFEI, W., & LIQIANG, Y. "Calculating Pollution Indices by Heavy Metals in Ecological Geochemistry Assessment and a Case Study in Parks of Beijing". *J. China Univ. Geosci.* 19 (3): 230, 2008.

116. LONG, E.R., & MACDONALD, D.D. "Recommended Uses of Empirically Derived, Sediment Quality Guidelines for Marine and Estuarine Ecosystems". *Hum. Ecol. Risk Assess. An Int. J.* 4 (5): 1019, 1998.
117. FAIREY, R. et al. "An evaluation of methods for calculating mean sediment quality guideline quotients as indicators of contamination and acute toxicity to amphipods by chemical mixtures". *Environ. Toxicol. Chem.* 20 (10): 2276, 2001.
118. SON, J., KIM, J.-G., HYUN, S., & CHO, K. "Screening level ecological risk assessment of abandoned metal mines using chemical and ecotoxicological lines of evidence". *Environ. Pollut.* 249 1081, 2019.
119. ICRP. Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. ICRP Publication 60. *Ann. ICRP* 21. International Commission on Radiological Protection, 1991.
120. IAEA Occupational Radiation Protection: Protecting Workers against Exposure to Ionizing Radiation. International Atomic Energy Agency, STI/PUB/1145, 2003.
121. UNSCEAR. Sources and Effects of Ionizing Radiation. Vol. I. New York, United Nation Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, 2000.
122. AGBALAGBA, E.O., AVWIRI, G.O., & CHAD-UMOREH, Y.E. " γ -Spectroscopy measurement of natural radioactivity and assessment of radiation hazard indices in soil samples from oil fields environment of Delta State, Nigeria". *J. Environ. Radioact.* 109 64, 2012.
123. BELYAEVA, O., PYUSKYULYAN, K., MOVSISYAN, N., SAGHATELYAN, A., & CARVALHO, F.P. "Natural radioactivity in urban soils of mining centers in Armenia: Dose rate and risk assessment". *Chemosphere* 225 859, 2019.
124. ANDRADE, S.F.R. Avaliação de Risco à Saúde Aplicada a Atividade de Mineração de Níquel No Sul Da Bahia. UUU. Ilhéus, Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente - UESC. Tese de Doutorado, 2015. p. 191.
125. CBPM. Catálogo de Projetos. Companhia Baiana de Pesquisa Mineral. Mapeamento geológico. <http://www.cbpm.ba.gov.br>.
126. BARNES, S.J. et al. "The Santa Rita Nickel Sulfide Deposit in the Fazenda Mirabela Intrusion, Bahia, Brazil: Geology, Sulfide Geochemistry, and Genesis". *Econ. Geol.* 106 (7): 1083, 2011.

127. CBPM. Atlantic Nickel: Estudos Ampliam Reservas Em Itagibá e Podem Estender Vida Útil de Mina. Empresa Baiana de Pesquisa Mineral. <http://www.cbpm.ba.gov.br/>.
128. RIMA. Projeto Santa Rita - Mineração e Beneficiamento de Minério de Níquel. Processo CRA n. 2006-000986/TEC/LL-0013, Processo DNPM n. 871.369/1989. Itajibá (BA), Relatório de Impacto Ambiental, 2006.
129. IBGE. Censo 2019. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2019.
130. RIMA. Usina Termelétrica Barra Do Rocha I. Relatório de Impacto Ambiental, 2011.
131. CETESB. Manual de Gestão de Áreas Contaminadas. São Paulo, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2001.
132. US EPA. Method 3051: Microwave Assisted Digestion of Sediments and Sludges, Soils and Oils. USA, United States Environmental Protection Agency, 1994.
133. CETESB-ANA. Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos. Brasília, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - Agência Nacional de Águas, 2011. p. 326.
134. ISO. Soil Quality - Extraction of Trace Metals Soluble in Aqua Regia (ISO 11466:1995). International Organization For Standardization, 1995.
135. US EPA. Method 200.8: Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrofotometry. Cincinnati, United States Environmental Protection Agency; Environmental Monitoring Systems Laboratory Office of Research and Development, 1994.
136. UDOVICIC, M., BAZDARIC, K., BILIC-ZULLE, L., & PETROVECKI, M. “What we need to know when calculating the coefficient of correlation?”. *Biochem. Medica* 17 (1): 10, 2007.
137. MONBALIU, E. et al. “Clinical patterns of dystonia and choreoathetosis in participants with dyskinetic cerebral palsy”. *Dev. Med. Child Neurol.* 58 (2): 138, 2016.
138. LI, Z., MA, Z., KUIJP, T.J. van der, YUAN, Z., & HUANG, L. “A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment”. *Sci. Total Environ.* 468–469 843, 2014.
139. BIONDI, C.M., NASCIMENTO, C.W.A. do, FABRICIO NETA, A. de B.,

- & RIBEIRO, M.R. “Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni E Co em solos de referência de Pernambuco”. *Rev. Bras. Ciência do Solo* 35 (3): 1057, 2011.
140. DA SILVA, Y.J.A.B., DO NASCIMENTO, C.W.A., CANTALICE, J.R.B., DA SILVA, Y.J.A.B., & CRUZ, C.M.C.A. “Watershed-scale assessment of background concentrations and guidance values for heavy metals in soils from a semiarid and coastal zone of Brazil”. *Environ. Monit. Assess.* 187 (9): 558, 2015.
141. CONAMA. Resolução. No. 357, de 17 de Março de 2005. Dispõe Sobre a Classificação Dos Corpos de Água e Diretrizes Ambientais Para o Seu Enquadramento, Bem Como Estabelece as Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes, e Dá Outras Providências. Conselho Nacional Do Meio Ambiente. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, 2005. p. 58–63.
142. CONAMA. Resolução Nº 420, de 28 de Dezembro de 2009. Critérios e Valores Orientadores de Qualidade Do Solo Quanto à Presença de Substâncias Químicas. Conselho Nacional Do Meio Ambiente. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, 2009. p. 81–84.
143. RAILSBACK, L.B. “An earth scientist’s periodic table of the elements and their ions”. *Geology* 31 (9): 737, 2003.
144. DOABI, S.A., KARAMI, M., AFYUNI, M., & YEGANEH, M. “Pollution and health risk assessment of heavy metals in agricultural soil, atmospheric dust and major food crops in Kermanshah province, Iran”. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 163 153, 2018.
145. IRMA. Water Quality Criteria by End-Use Tables. Washington, Initiative for Responsible Mining Assurance, 2018.
146. RUDNICK, R.L., & GAO, S. Composition of the Continental Crust. IN: *Treatise on Geochemistry.*, 2nd ed. Elsevier, 2014. p. 1–51.
147. BGS. Nickel. Nottingham, British Geological Survey, 2008.
148. ATLANTIC NICKEL BR. Mina Santa Rita - Home [Online], Itagibá: Atlantic Nickel BR. <http://atlanticnickel.com>.
149. DA MATTA, G.N. Extração de Níquel Em Rochas Ultramáficas Do Déposito Santa Rita (Bahia). Federal University of Bahia. Bahia, Brazil, 2016. p. 166.
150. XIE, Y., XU, Y., YAN, L., & YANG, R. “Recovery of nickel, copper and cobalt from low-grade Ni–Cu sulfide tailings”. *Hydrometallurgy* 80 (1–2): 54, 2005.

151. MARRUGO-NEGRETE, J., PINEDO-HERNÁNDEZ, J., & DÍEZ, S. “Assessment of heavy metal pollution, spatial distribution and origin in agricultural soils along the Sinú River Basin, Colombia”. *Environ. Res.* 154 380, 2017.
152. MINDAT. *Apowite: Mineral Information and Data* [Online]. Hudson Institute of Mineralogy. <https://www.mindat.org/min-282.html>.
153. IARC. *Book and Report Series*. International Agency for Research on Cancer. <https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series>.
154. JÄRUP, L. “Hazards of heavy metal contamination”. *Br. Med. Bull.* 68 (1): 167, 2003.
155. SASSI, G., VERNAI, A.M., & RUGGERI, B. “Quantitative estimation of uncertainty in human risk analysis”. *J. Hazard. Mater.* 145 (1–2): 296, 2007.
156. ISO. *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM) – Supplement 1: Numerical Methods for the Propagation of Distributions*. Geneva, International Organization for Standardization, 2004.
157. KÜMMERER, K. “Pharmaceuticals in the Environment”. *Annu. Rev. Environ. Resour.* 35 (1): 57, 2010.
158. KUMAR, A. et al. “Lead Toxicity: Health Hazards, Influence on Food Chain, and Sustainable Remediation Approaches”. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 17 (7): 2179, 2020.
159. AHRENS, L.H. “The use of ionization potentials Part 1. Ionic radii of the elements”. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2 (3): 155, 1952.
160. NIGHTINGALE, E.R. “Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions”. *J. Phys. Chem.* 63 (9): 1381, 1959.
161. ALLRED, A.L. “Electronegativity values from thermochemical data”. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 17 (3–4): 215, 1961.
162. PEARSON, R.G. “Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry”. *Inorg. Chem.* 27 (4): 734, 1988.
163. MOREIRA, F.R., & MOREIRA, J.C. “Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde”. *Rev. Panam. Salud Pública* 15 (2): 119, 2004.
164. WILLIAMS, P.L., JAMES, R.C., & ROBERTS, S.M. *Principles of Toxicology: Environmental and Industrial Applications*. 2nd ed. New York, John Wiley & Sons, 2000. p. 603.

165. AZEVEDO, F.A. de, & CHASIN, A.A.D.M. *Metais: Gerenciamento Da Toxicidade*. São Paulo, Editora Atheneu, 2003.
166. FAHR, M. et al. “Effect of lead on root growth”. *Front. Plant Sci.* 4 175, 2013.
167. GHEORGHE, S. et al. *Metals Toxic Effects in Aquatic Ecosystems: Modulators of Water Quality*. IN: *Water Quality*. InTech, 2017. p. 60–89.
168. ALMEIDA, A.-A.F. de, VALLE, R.R., MIELKE, M.S., & GOMES, F.P. “Tolerance and prospection of phytoremediator woody species of Cd, Pb, Cu and Cr”. *Brazilian J. Plant Physiol.* 19 (2): 83, 2007.
169. OKEREAFOR, U. et al. “Toxic Metal Implications on Agricultural Soils, Plants, Animals, Aquatic life and Human Health”. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 17 (7): 2204, 2020.
170. ROCHA, R., PEZZINI, M.F., & POETA, J. “Fontes de contaminação pelo chumbo e seus efeitos tóxicos na saúde ocupacional”. *Ciência em Mov.* 19 (39): 23, 2018.
171. ZHOU, X., TAYLOR, M.P., DAVIES, P.J., & PRASAD, S. “Identifying Sources of Environmental Contamination in European Honey Bees (*Apis mellifera*) Using Trace Elements and Lead Isotopic Compositions”. *Environ. Sci. Technol.* 52 (3): 991, 2018.
172. EVANGELISTA, F.S. de B., & SILVA, I.C.R. da “Fontes de Contaminação pelo Chumbo (Pb)”. 8ª Most. Produção Científica Da Pós-Graduação Lato Sensu Da Puc Goiás. 1 1426, 2013.
173. DE MELO GURGEL, P., NAVONI, J.A., DE MORAIS FERREIRA, D., & DO AMARAL, V.S. “Ecotoxicological water assessment of an estuarine river from the Brazilian Northeast, potentially affected by industrial wastewater discharge”. *Sci. Total Environ.* 572 324, 2016.
174. SOUZA, A.M. et al. “Seasonal study of concentration of heavy metals in waters from lower São Francisco River basin, Brazil”. *Brazilian J. Biol.* 76 (4): 967, 2016.
175. ALLOWAY, B.J. *Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils*. IN: *Archives of Dermatology.*, Vol. 114 2013. p. 11–50.
176. DAS, K.K. et al. “Primary concept of nickel toxicity - An overview”. *J. Basic Clin. Physiol. Pharmacol.* 30 (2): 141, 2019.
177. COOGAN, T.P., LATTA, D.M., SNOW, E.T., COSTA, M., & LAWRENCE, A. “Toxicity and carcinogenicity of nickel compounds”. *Crit.*

- Rev. Toxicol. 19 (4): 341, 1989.
178. ATSDR. Public Health Statement for Nickel. Atlanta, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2005.
 179. SHEN, H.M., & ZHANG, Q.F. "Risk assessment of nickel carcinogenicity and occupational lung cancer". *Environ. Health Perspect.* 102 (Suppl 1): 275, 1994.
 180. IARC. Arsenic, Metals, Fibres and Dusts: Nickel and Nickel Compounds. Vol. 100C. International Agency for Research on Cancer - IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2012.
 181. DENKHAUS, E., & SALNIKOW, K. "Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity". *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* 42 (1): 35, 2002.
 182. WHO. Nickel in Drinking-Water. Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality. (WHO/SDE/WSH/07.08/55). Geneva, World Health Organization, 2007.
 183. AHMAD, M.S.A., & ASHRAF, M. Essential Roles and Hazardous Effects of Nickel in Plants. IN: *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology.* 2012. p. 125–167.
 184. BHALERAO, S.A., SHARMA, A.S., & POOJARI, A.C. "Toxicity of Nickel in Plants". *Int. J. Pure Appl. Biosci.* 3 (2): 345, 2015.
 185. BRIX, K. V., SCHLEKAT, C.E., & GARMAN, E.R. "The mechanisms of nickel toxicity in aquatic environments: An adverse outcome pathway analysis". *Environ. Toxicol. Chem.* 36 (5): 1128, 2017.
 186. DOS SANTOS, S.L. et al. "Evaluation of the water quality in a conservation unit in Central-West Brazil: Metals concentrations and genotoxicity in situ". *Chemosphere* 251 126365, 2020.
 187. DOURADO, P.L.R. et al. "Genotoxic and mutagenic effects of polluted surface water in the midwestern region of Brazil using animal and plant bioassays". *Genet. Mol. Biol.* 40 (1): 123, 2016.
 188. MOULIS, J.-M. "Cellular mechanisms of cadmium toxicity related to the homeostasis of essential metals". *BioMetals* 23 (5): 877, 2010.
 189. BERNHOFT, R.A. "Cadmium Toxicity and Treatment". *Sci. World J.* 2013 1, 2013.
 190. MOULIS, J.-M., & THÉVENOD, F. "New perspectives in cadmium toxicity: an introduction". *BioMetals* 23 (5): 763, 2010.

191. LIU, J., QU, W., & KADIISKA, M.B. "Role of oxidative stress in cadmium toxicity and carcinogenesis". *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 238 (3): 209, 2009.
192. ĐUKIĆ-ĆOSIĆ, D., BARALIĆ, K., JAVORAC, D., DJORDJEVIC, A.B., & BULAT, Z. "An overview of molecular mechanisms in cadmium toxicity". *Curr. Opin. Toxicol.* 19 56, 2020.
193. IARC. Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts: Cadmium and Cadmium Compounds. Vol. 100c. International Agency for Research on Cancer - IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2012. p. 121–146.
194. BENAVIDES, M.P., GALLEGO, S.M., & TOMARO, M.L. "Cadmium toxicity in plants". *Brazilian J. Plant Physiol.* 17 (1): 21, 2005.
195. SIGEL, A., SIGEL, H., & SIGEL, R.K.O. Cadmium: From Toxicity to Essentiality. SIGEL, A., SIGEL, H., SIGEL, R.K.O. (Eds.). New York, Springer, 2013.
196. RAHIMZADEH, M.R., RAHIMZADEH, M.R., KAZEMI, S., & MOGHADAMNIA, A.A. "Cadmium toxicity and treatment: An update". *Casp. J. Intern. Med.* 8 (3): 135, 2017.
197. DA ROCHA, M.P. et al. "The influence of industrial and agricultural waste on water quality in the Água Boa stream (Dourados, Mato Grosso do Sul, Brazil)". *Environ. Monit. Assess.* 187 (7): 442, 2015.
198. SHEKHAWAT, K., CHATTERJEE, S., & JOSHI, B. "Chromium toxicity and its health hazards". *Int. J. Adv. Res.* 3 (7): 167, 2015.
199. COHEN, M.D., KARGACIN, B., KLEIN, C.B., & COSTA, M. "Mechanisms of chromium carcinogenicity and toxicity". *Crit. Rev. Toxicol.* 23 (3): 255, 1993.
200. BURROWS, D. Chromium: Metabolism and Toxicity. CRC press, 2019.
201. COSTA, M., & KLEIN, C.B. "Toxicity and carcinogenicity of chromium compounds in humans". *Crit. Rev. Toxicol.* 36 (2): 155, 2006.
202. DESMARIAS, T.L., & COSTA, M. "Mechanisms of chromium-induced toxicity". *Curr. Opin. Toxicol.* 14 1, 2019.
203. PAVESI, T., & MOREIRA, J.C. "Mechanisms and individuality in chromium toxicity in humans". *J. Appl. Toxicol.* 40 (9): 1183, 2020.
204. IARC. Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts: Chromium (VI) Compounds. Vol. 100 C. International Agency for Research on Cancer - IARC

- Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2012. p. 147–167.
205. HU, X. et al. “Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM_{2.5} in Nanjing, China”. *Atmos. Environ.* 57 146, 2012.
 206. WHO. Chromium in Drinking-Water. Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality. (WHO/HEP/ECH/WSH/2020.3). Geneva, World Health Organization., 2020.
 207. ATSDR. Toxicological Profile for Chromium. Atlanta, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2012.
 208. SINGH, H.P., MAHAJAN, P., KAUR, S., BATISH, D.R., & KOHLI, R.K. “Chromium toxicity and tolerance in plants”. *Environ. Chem. Lett.* 11 (3): 229, 2013.
 209. SAHA, R., NANDI, R., & SAHA, B. “Sources and toxicity of hexavalent chromium”. *J. Coord. Chem.* 64 (10): 1782, 2011.
 210. PANDA, S.K., & CHOUDHURY, S. “Chromium stress in plants”. *Brazilian J. Plant Physiol.* 17 (1): 95, 2005.
 211. SHANKER, A.K., CERVANTES, C., LOZA-TAVERA, H., & AVUDAINAYAGAM, S. “Chromium toxicity in plants”. *Environ. Int.* 31 (5): 739, 2005.
 212. ASLAM, S., & YOUSAFZAI, A.M. “Chromium toxicity in fish: A review article”. *J. Entomol. Zool. Stud.* 5 (3): 1483, 2017.
 213. BREIDA, M., ALAMI YOUNSSI, S., OUAMMOU, M., BOUHRIA, M., & HAFSI, M. Pollution of Water Sources from Agricultural and Industrial Effluents: Special Attention to NO₃⁻, Cr(VI), and Cu(II). IN: *Water Chemistry*. IntechOpen, 5 February 2020. p.
 214. GEISSEN, V. et al. “Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management”. *Int. Soil Water Conserv. Res.* 3 (1): 57, 2015.
 215. GAVRILESCU, M., DEMNEROVÁ, K., AAMAND, J., AGATHOS, S., & FAVA, F. “Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation”. *N. Biotechnol.* 32 (1): 147, 2015.

216. JJEMBA, P.K. “Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment”. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 63 (1): 113, 2006.
217. XIAO, R. et al. “Experimental and theoretical insight into hydroxyl and sulfate radicals-mediated degradation of carbamazepine”. *Environ. Pollut.* 257 113498, 2020.
218. BRODIE, M.J. “Antiepileptic drug therapy the story so far”. *Seizure* 19 (10): 650, 2010.
219. KOLIQLI, R., POLIDORI, C., & ISLAMI, H. “Prevalence of Side Effects Treatment with Carbamazepine and Other Antiepileptics in Patients with Epilepsy”. *Mater. Socio Medica* 27 (3): 167, 2015.
220. TOMSON, T. et al. “Dose-dependent risk of malformations with antiepileptic drugs: an analysis of data from the EURAP epilepsy and pregnancy registry”. *Lancet Neurol.* 10 (7): 609, 2011.
221. CHUNG, W.-H. et al. “A marker for Stevens–Johnson syndrome”. *Nature* 428 (6982): 486, 2004.
222. SILVA, V.P. da Efeito Da Carbamazepina Sobre a Liberação de Vasopressina, Ocitocina e Peptídeo Natriurético Atrial. Recife, Program de Pós-Graduação Em Ciências Biológicas - UFPE, 2014. Dissertação de Mestrado, 53 P. 2014.
223. VERNOUILLET, G. et al. “Toxic effects and bioaccumulation of carbamazepine evaluated by biomarkers measured in organisms of different trophic levels”. *Chemosphere* 80 (9): 1062, 2010.
224. CAMPANHA, M.B. Contaminantes Emergentes: Ocorrência e Distribuição Espaço-Temporal No Rio Do Monjolinho e Avaliação Da Remoção Pela Estação de Tratamento de Esgotos de São Carlos. São Carlos, Programa de Pós-Graduação Em Química - UFSCar, 2015. Tese de Doutorado, 184 P. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar. Tese de doutorado, 2015. p. 184.
225. DĄBROWSKI, A. “Adsorption — from theory to practice”. *Adv. Colloid Interface Sci.* 93 (1–3): 135, 2001.
226. RUTHVEN, D.M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York, John Wiley & Sons, 1984.
227. EVANGELISTA, L.R., & LENZI, E.K. Adsorption Phenomena and Anomalous Behavior. IN: *An Introduction to Anomalous Diffusion and Relaxation*. Springer, Cham, 2023. p. 237–271.

228. SATHE, R.Y., DHILIP KUMAR, T.J., & AHUJA, R. "Furtherance of the material-based hydrogen storage based on theory and experiments". *Int. J. Hydrogen Energy* 2023.
229. PRASETYA, N., GEDE WENTEN, I., FRANZREB, M., & WÖLL, C. "Metal-organic frameworks for the adsorptive removal of pharmaceutically active compounds (PhACs): Comparison to activated carbon". *Coord. Chem. Rev.* 475 214877, 2023.
230. IDRIS, M.O., YAQOOB, A.A., IBRAHIM, M.N.M., AHMAD, A., & ALSHAMMARI, M.B. Introduction of Adsorption Techniques for Heavy Metals Remediation. IN: *Emerging Techniques for Treatment of Toxic Metals from Wastewater*. AHMAD, A., KUMAR, R., JAWAID, M. (Eds.). Elsevier, 2023. p. 1–18.
231. WANG, T., LIU, W., XIONG, L., XU, N., & NI, J. "Influence of pH, ionic strength and humic acid on competitive adsorption of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) onto titanate nanotubes". *Chem. Eng. J.* 215–216 366, 2013.
232. NERIS, J.B., LUZARDO, F.H.M., SANTOS, P.F., DE ALMEIDA, O.N., & VELASCO, F.G. "Evaluation of single and tri-element adsorption of Pb²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ ions in aqueous solution on modified water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) fibers". *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (1): 102885, 2019.
233. GURGEL, L.V.A., JÚNIOR, O.K., GIL, R.P. de F., & GIL, L.F. "Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride". *Bioresour. Technol.* 99 (8): 3077, 2008.
234. NIELSEN, L., BIGGS, M.J., SKINNER, W., & BANDOSZ, T.J. "The effects of activated carbon surface features on the reactive adsorption of carbamazepine and sulfamethoxazole". *Carbon N. Y.* 80 (1): 419, 2014.
235. GHASEMI, M. et al. "Kinetic and equilibrium study of Ni(II) sorption from aqueous solutions onto *Peganum harmala-L*". *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 11 (7): 1835, 2014.
236. ÇOLAK, F., OLGUN, A., ATAR, N., & YAZICIOĞLU, D. "Heavy metal resistances and biosorptive behaviors of *Paenibacillus polymyxa*: Batch and column studies". *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (3): 863, 2013.
237. NERIS, J.B., LUZARDO, F.H.M., DA SILVA, E.G.P., & VELASCO, F.G. "Evaluation of adsorption processes of metal ions in multi-element aqueous systems by lignocellulosic adsorbents applying different isotherms: A critical review". *Chem. Eng. J.* 357 2019.

238. TÓTH, J. Adsorption, Theory, Modeling, and Analysis. New York, Marcel Dekker, Inc., 2002.
239. CHEN, X. et al. "Isotherm models for adsorption of heavy metals from water - A review". *Chemosphere* 307 135545, 2022.
240. KICKELBICK, G. "Hybrid Inorganic–Organic Mesoporous Materials". *Angew. Chemie Int. Ed.* 43 (24): 3102, 2004.
241. EVERETT, D.H. "Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry". *Pure Appl. Chem.* 31 (4): 577, 1972.
242. CHAUDHARY, V., & SHARMA, S. "An overview of ordered mesoporous material SBA-15: synthesis, functionalization and application in oxidation reactions". *J. Porous Mater.* 24 (3): 741, 2017.
243. LI, W., & ZHAO, D. "An overview of the synthesis of ordered mesoporous materials". *Chem. Commun.* 49 (10): 943, 2013.
244. DIAGBOYA, P.N.E., & DIKIO, E.D. "Silica-based mesoporous materials; emerging designer adsorbents for aqueous pollutants removal and water treatment". *Microporous Mesoporous Mater.* 266 252, 2018.
245. SCHWANKE, A.J., BALZER, R., & PERGHER, S. Microporous and Mesoporous Materials from Natural and Inexpensive Sources. IN: *Handbook of Ecomaterials*. MARTÍNEZ, L.M.T., KHARISSOVA, O.V., KHARISOV, B.I. (Eds.). Cham, Springer International Publishing, 2017. p. 1–22.
246. MEYNEN, V., COOL, P., & VANSANT, E.F. "Verified syntheses of mesoporous materials". *Microporous Mesoporous Mater.* 125 (3): 170, 2009.
247. PENG, R., ZHAO, D., DIMITRIJEVIC, N.M., RAJH, T., & KOODALI, R.T. "Room Temperature Synthesis of Ti–MCM-48 and Ti–MCM-41 Mesoporous Materials and Their Performance on Photocatalytic Splitting of Water". *J. Phys. Chem. C* 116 (1): 1605, 2012.
248. ASEFA, T., & TAO, Z. "Mesoporous silica and organosilica materials — Review of their synthesis and organic functionalization". *Can. J. Chem.* 90 (12): 1015, 2012.
249. MARTÍNEZ-EDO, G., BALMORI, A., PONTÓN, I., MARTÍ DEL RIO, A., & SÁNCHEZ-GARCÍA, D. "Functionalized Ordered Mesoporous Silicas (MCM-41): Synthesis and Applications in Catalysis". *Catalysts* 8

- (12): 617, 2018.
250. BASSO, A.M., NICOLA, B.P., BERNARDO-GUSMÃO, K., & PERGHER, S.B.C. "Tunable Effect of the Calcination of the Silanol Groups of KIT-6 and SBA-15 Mesoporous Materials". *Appl. Sci.* 10 (3): 970, 2020.
 251. LIU, A.M., HIDAJAT, K., KAWI, S., & ZHAO, D.Y. "A new class of hybrid mesoporous materials with functionalized organic monolayers for selective adsorption of heavy metal ions". *Chem. Commun.* 15 (13): 1145, 2000.
 252. BARCZAK, M., DOBROWOLSKI, R., BOROWSKI, P., & GIANNAKOUDAKIS, D.A. "Pyridine-, thiol- and amine-functionalized mesoporous silicas for adsorptive removal of pharmaceuticals". *Microporous Mesoporous Mater.* 299 110132, 2020.
 253. KAEWPRACHUM, W. et al. "SDS modified mesoporous silica MCM-41 for the adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ from aqueous systems". *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (1): 102920, 2020.
 254. QIANG, T., SONG, Y., ZHAO, J., & LI, J. "Controlled incorporation homogeneous Ti-doped SBA-15 for improving methylene blue adsorption capacity". *J. Alloys Compd.* 770 792, 2019.
 255. DANESH, S.M.S., FAGHIHIAN, H., & SHARIATI, S. "Sulfonic Acid Functionalized SBA-3 Silica Mesoporous Magnetite Nanocomposite for Safranin O Dye Removal". *Silicon* 11 (4): 1817, 2019.
 256. DULSKI, M. et al. "The impact of the functionalization of silica mesopores on the structural and biological features of SBA-15". *Microporous Mesoporous Mater.* 306 110453, 2020.
 257. KARIMI, S. et al. "Functionalization of silica membranes for CO₂ separation". *Sep. Purif. Technol.* 235 116207, 2020.
 258. SOLTANI, S., KHANIAN, N., RASHID, U., & YAW CHOONG, T.S. "Fundamentals and recent progress relating to the fabrication, functionalization and characterization of mesostructured materials using diverse synthetic methodologies". *RSC Adv.* 10 (28): 16431, 2020.
 259. DOADRIO, J.C. et al. "Functionalization of mesoporous materials with long alkyl chains as a strategy for controlling drug delivery pattern". *J. Mater. Chem.* 16 (5): 462, 2006.
 260. JANG, E.-H., PACK, S.P., KIM, I., & CHUNG, S. "A systematic study of hexavalent chromium adsorption and removal from aqueous environments using chemically functionalized amorphous and mesoporous silica

- nanoparticles". *Sci. Rep.* 10 (1): 5558, 2020.
261. FERREIRA SOARES, D.C. et al. "Mesoporous SBA-16 silica nanoparticles as a potential vaccine adjuvant against *Paracoccidioides brasiliensis*". *Microporous Mesoporous Mater.* 291 109676, 2020.
 262. GAFFNEY, D., COONEY, J., & MAGNER, E. "Modification of Mesoporous Silicates for Immobilization of Enzymes". *Top. Catal.* 55 (16–18): 1101, 2012.
 263. GUO, R. et al. "Microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles on cotton fabric modified with 3-aminopropyltrimethoxysilane". *J. Appl. Polym. Sci.* 130 (6): n/a, 2013.
 264. MAHMOUD, M.E., SAAD, E.A., SOLIMAN, M.A., & ABDELWAHAB, M.S. "Synthesis and surface protection of nano zerovalent iron (NZVI) with 3-aminopropyltrimethoxysilane for water remediation of cobalt and zinc and their radioactive isotopes". *RSC Adv.* 6 (70): 66242, 2016.
 265. IFTHIKAR, J. et al. "Recyclable process modeling study of hexavalent chromium elimination by thiol-based electron donor: Implications for practical applicability". *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (4): 105645, 2021.
 266. KOŠAK, A., BAUMAN, M., PADEŽNIK-GOMILŠEK, J., & LOBNIK, A. "Lead (II) complexation with 3-mercaptopropyl-groups in the surface layer of silica nanoparticles: Sorption, kinetics and EXAFS/XANES study". *J. Mol. Liq.* 229 371, 2017.
 267. GANG, T., YONGJIE, X., & JUN, C. Isotherm Study on Adsorption Removal of Pb (II) by MCM-41 Zeolite Synthesized from Biomass Ash. IN: *Proceedings of the 2014 International Conference on Computer Science and Electronic Technology.* 2015. p. 91–96.
 268. HE, R. et al. "Design and fabrication of highly ordered ion imprinted SBA-15 and MCM-41 mesoporous organosilicas for efficient removal of Ni²⁺ from different properties of wastewaters". *Microporous Mesoporous Mater.* 257 212, 2018.
 269. DINH DU, P. et al. "Aminopropyl Functionalised MCM-41: Synthesis and Application for Adsorption of Pb(II) and Cd(II)". *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2019 (41): 1, 2019.
 270. BUI, T.X., KANG, S.-Y., LEE, S.-H., & CHOI, H. "Organically functionalized mesoporous SBA-15 as sorbents for removal of selected pharmaceuticals from water". *J. Hazard. Mater.* 193 156, 2011.
 271. PUNYAPALAKUL, P., & SITTHISORN, T. "Removal of ciprofloxazin

- and carbamazepine by adsorption on functionalized mesoporous silicates”. *World Acad. Sci. Eng. Technol.* 70 546, 2010.
272. DELAVAR, M., BAKERI, G., & HOSSEINI, M. “Fabrication of polycarbonate mixed matrix membranes containing hydrous manganese oxide and alumina nanoparticles for heavy metal decontamination: Characterization and comparative study”. *Chem. Eng. Res. Des.* 120 240, 2017.
273. YI SUEN, S. “Mixed Matrix Membranes for Adsorption Application”. *J. Chem. Eng. Process Technol.* 6 (1): 2015.
274. DECHNIK, J., GASCON, J., DOONAN, C.J., JANIAC, C., & SUMBY, C.J. “Mixed-Matrix Membranes”. *Angew. Chemie Int. Ed.* 56 (32): 9292, 2017.
275. DECOSTE, J.B., DENNY, JR., M.S., PETERSON, G.W., MAHLE, J.J., & COHEN, S.M. “Enhanced aging properties of HKUST-1 in hydrophobic mixed-matrix membranes for ammonia adsorption”. *Chem. Sci.* 7 (4): 2711, 2016.
276. TETALA, K.K.R., & STAMATIALLIS, D.F. “Mixed matrix membranes for efficient adsorption of copper ions from aqueous solutions”. *Sep. Purif. Technol.* 104 214, 2013.
277. LAGHAEI, M., SADEGHI, M., GHALEI, B., & SHAHROOZ, M. “The role of compatibility between polymeric matrix and silane coupling agents on the performance of mixed matrix membranes: Polyethersulfone/MCM-41”. *J. Memb. Sci.* 513 20, 2016.
278. ELRASHEEDY, A., NADY, N., BASSYOUNI, M., & EL-SHAZLY, A. “Metal Organic Framework Based Polymer Mixed Matrix Membranes: Review on Applications in Water Purification”. *Membranes (Basel)*. 9 (7): 88, 2019.
279. ISMAIL, A.F., KHULBE, K.C., & MATSUURA, T. RO Membrane Preparation. IN: *Reverse Osmosis*. Elsevier, 2019. p. 25–56.
280. STROPNIK, Č., & KAISER, V. “Polymeric membranes preparation by wet phase separation: mechanisms and elementary processes”. *Desalination* 145 (1–3): 1, 2002.
281. STROPNIK, Č., GERMIC, L., & ZERJAL, B. “Morphology variety and formation mechanisms of polymeric membranes prepared by wet phase inversion”. *J. Appl. Polym. Sci.* 61 (10): 1821, 1996.
282. ISMAIL, A.F., KHULBE, K.C., & MATSUURA, T. Gas Separation

- Membrane Materials and Structures. IN: Gas Separation Membranes. Cham, Springer International Publishing, 2015. p. 37–192.
283. VEDOVELLO, P., MARCIO PARANHOS, C., FERNANDES, C., & ELIZABETH TIRITAN, M. “Chiral polymeric membranes: Recent applications and trends”. *Sep. Purif. Technol.* 280 119800, 2022.
284. LADHE, A.R., FRAILIE, P., HUA, D., DARSILLO, M., & BHATTACHARYYA, D. “Thiol-functionalized silica–mixed matrix membranes for silver capture from aqueous solutions: Experimental results and modeling”. *J. Memb. Sci.* 326 (2): 460, 2009.
285. COSTA, J.A.S., & PARANHOS, C.M. “Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes”. *J. Clean. Prod.* 192 688, 2018.
286. APPATURI, J.N., ADAM, F., & KHANAM, Z. “A comparative study of the regioselective ring opening of styrene oxide with aniline over several types of mesoporous silica materials”. *Microporous Mesoporous Mater.* 156 16, 2012.
287. COSTA, J.A.S. et al. “Applications of inorganic–organic mesoporous materials constructed by self-assembly processes for removal of benzo[k]fluoranthene and benzo[b]fluoranthene”. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 75 (3): 495, 2015.
288. HORCAJADA, P., RÁMILA, A., FÉREY, G., & VALLET-REGÍ, M. “Influence of superficial organic modification of MCM-41 matrices on drug delivery rate”. *Solid State Sci.* 8 (10): 1243, 2006.
289. THOMPSON, M., ELLISON, S.L.R., & WOOD, R. “Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report)”. *Pure Appl. Chem.* 74 (5): 835, 2002.
290. ICH. *Validation of Analytical Procedures: Methodology (CPMP/ICH/281/95)*. London, International Conference on Harmonization, 1996. p. 9.
291. MONTGOMERY, D.C. *Design and Analysis of Experiments*. 10th ed. Hoboken, NJ, USA, John Wiley & Sons, 2020.
292. TEÓFILO, R.F., & FERREIRA, M.M.C. “Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial”. *Quim. Nova* 29 (2): 338, 2006.
293. CAI, N., & LARESE-CASANOVA, P. “Sorption of carbamazepine by commercial graphene oxides: A comparative study with granular activated

- carbon and multiwalled carbon nanotubes". *J. Colloid Interface Sci.* 426 152, 2014.
294. ASTM. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Material, E96-95. American Society for Testing and Materials. Annual book of American standard testing methods, 1995. p. 719–725.
295. SCARAMBONI, C. et al. "Optimization of a Low Volume Extraction Method to Determine Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aerosol Samples". *Front. Environ. Sci.* 9 1, 2021.
296. SERT, Ş., & ERAL, M. "Uranium adsorption studies on aminopropyl modified mesoporous sorbent (NH₂-MCM-41) using statistical design method". *J. Nucl. Mater.* 406 (3): 285, 2010.
297. CHENITE, A., LE PAGE, Y., & SAYARI, A. "Direct TEM Imaging of Tubules in Calcined MCM-41 Type Mesoporous Materials". *Chem. Mater.* 7 (5): 1015, 1995.
298. LUO, G., KANG, L., ZHU, M., & DAI, B. "Highly active phosphotungstic acid immobilized on amino functionalized MCM-41 for the oxidesulfurization of dibenzothiophene". *Fuel Process. Technol.* 118 20, 2014.
299. DAI, X. et al. "Amino-functionalized MCM-41 for the simultaneous electrochemical determination of trace lead and cadmium". *Electrochim. Acta* 144 161, 2014.
300. LI, S., & LI, Y.-S. "FTIR spectra of matrix isolated complexes between sulfur compounds". *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 47 (2): 201, 1991.
301. SOCRATES, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. 3rd ed. John Wiley & Sons, 2001. p. 366.
302. LI, X., LU, T., WANG, Y., & YANG, Y. "Study on the controllable synthesis of SH-MCM-41 mesoporous materials and their adsorption properties of the La³⁺, Gd³⁺ and Yb³⁺". *Chinese Chem. Lett.* 30 (12): 2318, 2019.
303. WU, Y. et al. "Optimizing adsorption of arsenic(III) by NH₂-MCM-41 using response surface methodology". *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (5): 2792, 2014.
304. CHENG, S.-Y., LIU, Y.-Z., & QI, G.-S. "Experimental study of CO₂ capture enhanced by coal fly ash-synthesized NH₂-MCM-41 coupled with high gravity technology". *Chem. Eng. J.* 400 125946, 2020.

305. GHORBANI, F. et al. "Aqueous Cadmium Ions Removal by Adsorption on APTMS Grafted Mesoporous Silica MCM-41 in Batch and Fixed Bed Column Processes". *Int. J. Eng.* 26 (5): 473, 2013.
306. DÍAZ, I., MOHINO, F., PÉREZ-PARIENTE, J., & SASTRE, E. "Synthesis, characterization and catalytic activity of MCM-41-type mesoporous silicas functionalized with sulfonic acid". *Appl. Catal. A Gen.* 205 (1–2): 19, 2001.
307. VUNAIN, E., OPEMBE, N.N., JALAMA, K., MISHRA, A.K., & MEIJBOOM, R. "Thermal stability of amine-functionalized MCM-41 in different atmospheres". *J. Therm. Anal. Calorim.* 115 (2): 1487, 2014.
308. DÍAZ, I., MOHINO, F., PÉREZ-PARIENTE, J., & SASTRE, E. "Study by TG–MS of the oxidation of SH-MCM-41 to SO₃H-MCM-41". *Thermochim. Acta* 413 (1–2): 201, 2004.
309. ZHAO, X.S., LU, G.Q., WHITTAKER, A.K., MILLAR, G.J., & ZHU, H.Y. "Comprehensive study of surface chemistry of MCM-41 using ²⁹Si CP/MAS NMR, FTIR, pyridine-TPD, and TGA". *J. Phys. Chem. B* 101 (33): 6525, 1997.
310. LIM, M.H., BLANFORD, C.F., & STEIN, A. "Synthesis of Ordered Microporous Silicates with Organosulfur Surface Groups and Their Applications as Solid Acid Catalysts". *Chem. Mater.* 10 (2): 467, 1998.
311. YOKOI, T., YOSHITAKE, H., & TATSUMI, T. "Synthesis of amino-functionalized MCM-41 via direct co-condensation and post-synthesis grafting methods using mono-, di- and tri-amino-organoalkoxysilanes". *J. Mater. Chem.* 14 (6): 951, 2004.
312. FOWLER, C.E., BURKETT, S.L., & MANN, S. "Synthesis and characterization of ordered organo–silica–surfactant mesophases with functionalized MCM-41-type architecture". *Chem. Commun.* (18): 1769, 1997.
313. MELLO, M.R., PHANON, D., SILVEIRA, G.Q., LLEWELLYN, P.L., & RONCONI, C.M. "Amine-modified MCM-41 mesoporous silica for carbon dioxide capture". *Microporous Mesoporous Mater.* 143 (1): 174, 2011.
314. LAPHAM, D.P., & LAPHAM, J.L. "Gas adsorption on commercial magnesium stearate: The origin of atypical isotherms and BET transform data". *Powder Technol.* 342 676, 2019.
315. ALOTHMAN, Z. "A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials". *Materials (Basel)*. 5 (12): 2874, 2012.
316. KAUR, I., MANDIYAL, D., SINGH, B.P., KUMAR, R., & CHAWLA, J.

- “Amino-functionalized mesoporous MCM-41: an efficient adsorbent for the removal of chromium (III) ions from aqueous solution”. *J. Water Supply Res. Technol.* 65 (6): 480, 2016.
317. LOPES, W.A., & FASCIO, M. “Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho”. *Quim. Nova* 27 (4): 670, 2004.
318. MILESCU, R.A. et al. “Fabrication of PES/PVP Water Filtration Membranes Using Cyrene®, a Safer Bio-Based Polar Aprotic Solvent”. *Adv. Polym. Technol.* 2019 1, 2019.
319. ANANTH, A., ARTHANAREESWARAN, G., & WANG, H. “The influence of tetraethylorthosilicate and polyethyleneimine on the performance of polyethersulfone membranes”. *Desalination* 287 61, 2012.
320. KHAYET, M., & GARCÍA-PAYO, M.C. “X-Ray diffraction study of polyethersulfone polymer, flat-sheet and hollow fibers prepared from the same under different gas-gaps”. *Desalination* 245 (1–3): 494, 2009.
321. ESMAEILI, M., MADAENI, S.S., & BARZIN, J. “Morphological dependency of polymer electrolyte membranes on transient salt type: effects of anion species”. *Polym. Int.* 60 (3): 362, 2011.
322. LI, Y., GUAN, H.-M., CHUNG, T.-S., & KULPRATHIPANJA, S. “Effects of novel silane modification of zeolite surface on polymer chain rigidification and partial pore blockage in polyethersulfone (PES)–zeolite A mixed matrix membranes”. *J. Memb. Sci.* 275 (1–2): 17, 2006.
323. LI, Y., CHUNG, T., CAO, C., & KULPRATHIPANJA, S. “The effects of polymer chain rigidification, zeolite pore size and pore blockage on polyethersulfone (PES)-zeolite A mixed matrix membranes”. *J. Memb. Sci.* 260 (1–2): 45, 2005.
324. KUSWORO, T.D., ISMAIL, A.F., MUSTAFA, A., & BUDIYONO, B. “Application of Activated Carbon Mixed Matrix Membrane for Oxygen Purification”. *Int. J. Sci. Eng.* 1 (1): 21, 2010.
325. CHONG LUA, A., & SHEN, Y. “Influence of inorganic fillers on the structural and transport properties of mixed matrix membranes”. *J. Appl. Polym. Sci.* 128 (6): 4058, 2013.
326. KUSWORO, T.D., ISMAIL, A.F., MUSTAFA, A., & LI, K. “The effect of type zeolite on the gas transport properties of polyimide-based mixed matrix membranes”. *Reaktor* 12 (2): 68, 2008.
327. LIANG, C.-Y. et al. “A comparison on gas separation between PES

- (polyethersulfone)/MMT (Na-montmorillonite) and PES/TiO₂ mixed matrix membranes”. *Sep. Purif. Technol.* 92 57, 2012.
328. VAN LEEUWEN, P.W.N.M. “Complexes of ligands containing S=O: II. Infrared spectra of diphenylsulfoxide compounds”. *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas* 86 (2): 201, 1967.
329. DI QUARTO, F. et al. “Structural Analysis and Photocurrent Spectroscopy of CCCs on 99.99% Aluminum”. *J. Electrochem. Soc.* 150 (10): B462, 2003.
330. SINGAPPULI-ARACHCHIGE, D., & SLOWING, I.I. “Control of interfacial pH in mesoporous silica nanoparticles via surface functionalization”. *J. Chem. Phys.* 152 (3): 034703, 2020.
331. MARTIN, P., RAFTI, M., MARCHETTI, S., & FELLEZZ, N. “MCM-41-based composite with enhanced stability for Cr(VI) removal from aqueous media”. *Solid State Sci.* 106 106300, 2020.
332. HYDER, M.K.M.Z., & OCHIAI, B. “Synthesis of a highly selective scavenger of precious metals from a printed circuit board based on cellulose filter paper functionalized with a grafted polymer chain bearing N-methyl-2-hydroxyethylcarbamothioate moieties”. *ACS Omega* 7 (12): 10355, 2022.
333. JIANG, Y., LIU, C., & HUANG, A. “EDTA-Functionalized Covalent Organic Framework for the Removal of Heavy-Metal Ions”. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (35): 32186, 2019.
334. YUAN, Q. et al. “Effect of large pore size of multifunctional mesoporous microsphere on removal of heavy metal ions”. *J. Hazard. Mater.* 254–255 (1): 157, 2013.
335. FANG, X. et al. “Internal pore decoration with polydopamine nanoparticle on polymeric ultrafiltration membrane for enhanced heavy metal removal”. *Chem. Eng. J.* 314 38, 2017.
336. SITKO, R., MUSIELAK, M., ZAWISZA, B., TALIK, E., & GAGOR, A. “Graphene oxide/cellulose membranes in adsorption of divalent metal ions”. *RSC Adv.* 6 (99): 96595, 2016.
337. DENIZLI, A., SAY, R., & ARICA, Y. “Removal of heavy metal ions from aquatic solutions by membrane chromatography”. *Sep. Purif. Technol.* 21 (1–2): 181, 2000.
338. GENÇ, Ö., SOYSAL, L., BAYRAMOĞLU, G., ARICA, M., & BEKTAŞ, S. “Procion Green H-4G immobilized poly(hydroxyethylmethacrylate/chitosan) composite membranes for heavy

- metal removal”. *J. Hazard. Mater.* 97 (1–3): 111, 2003.
339. TURK SEKULIC, M. et al. “Surface functionalised adsorbent for emerging pharmaceutical removal: Adsorption performance and mechanisms”. *Process Saf. Environ. Prot.* 125 50, 2019.
340. KHAZRI, H., GHORBEL-ABID, I., KALFAT, R., & TRABELSI-AYADI, M. “Removal of ibuprofen, naproxen and carbamazepine in aqueous solution onto natural clay: equilibrium, kinetics, and thermodynamic study”. *Appl. Water Sci.* 7 (6): 3031, 2017.
341. BUI, T.X., & CHOI, H. “Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15”. *J. Hazard. Mater.* 168 (2–3): 602, 2009.
342. ZOU, C., ZHU, J., LOU, K., & YANG, L. “Coupling coordination and spatiotemporal heterogeneity between urbanization and ecological environment in Shaanxi Province, China”. *Ecol. Indic.* 141 109152, 2022.
343. WANG, Y., ZHANG, Y., SUN, W., & ZHU, L. “The impact of new urbanization and industrial structural changes on regional water stress based on water footprints”. *Sustain. Cities Soc.* 79 103686, 2022.
344. COSTA, P.G. et al. “Temporal and spatial variations in metals and arsenic contamination in water, sediment and biota of freshwater, marine and coastal environments after the Fundão dam failure”. *Sci. Total Environ.* 806 151340, 2022.
345. KUMAR, S. et al. “Potentially toxic elemental contamination in Wainivesi River, Fiji impacted by gold-mining activities using chemometric tools and SOM analysis”. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29 (28): 42742, 2022.
346. SINGH, J., & KALAMDHAD, A. “Effects of Heavy Metals on Soil, Plants, Human Health and Aquatic Life”. *Int. J. Res. Chem. Environ.* 1 (2): 15, 2011.
347. JEZIERSKA, B., & WITESKA, M. The Metal Uptake and Accumulation in Fish Living in Polluted Waters. IN: *Soil and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation. NATO Science Series., Vol. 69* TWARDOWSKA, I., ALLEN, H.E., HÄGGBLÖM, M.M., STEFANIAK, S. (Eds.). Dordrecht, Springer, 2006. p. 107–114.
348. SINGH, A., CHAUHAN, S., VARJANI, S., PANDEY, A., & BHARGAVA, P.C. “Integrated approaches to mitigate threats from emerging potentially toxic elements: A way forward for sustainable environmental management”. *Environ. Res.* 209 112844, 2022.
349. VAN DER OOST, R., BEYER, J., & VERMEULEN, N.P.E. “Fish

- bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review". *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 13 (2): 57, 2003.
350. REICHENBERGER, S., BACH, M., SKITSCHAK, A., & FREDE, H.-G. "Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; A review". *Sci. Total Environ.* 384 (1–3): 1, 2007.
351. MCALLISTER, L.K., ROOIJ, B. Van, & KAGAN, R.A. "Reorienting Regulation: Pollution Enforcement in Industrializing Countries". *Law Policy* 32 (1): 1, 2010.
352. POTRATZ, G.L., GERALDES, M.C., BIZZI, S., NOGUEIRA, L., & MARTINS, M.V.A. "Using lead isotopes and potentially toxic elements to trace pollutant sources in the northern region of Guanabara Bay, southeastern Brazil". *Mar. Pollut. Bull.* 144 216, 2019.
353. FERREIRA, C.S. et al. "River Monjolinho watershed: water quality, sediment and Hemeroby Index". *Ambiência* 14 (3): 522, 2018.
354. KIM, B.S.M., ANGELI, J.L.F., FERREIRA, P.A.L., DE MAHIQUES, M.M., & FIGUEIRA, R.C.L. "A multivariate approach and sediment quality index evaluation applied to Baixada Santista, Southeastern Brazil". *Mar. Pollut. Bull.* 143 72, 2019.
355. TEIXEIRA, M. et al. "Ecological risk assessment of metal and hydrocarbon pollution in sediments from an urban tropical estuary: Tijuca lagoon (Rio de Janeiro, Brazil)". *Environ. Sci. Pollut. Res.* 30 (1): 184, 2023.
356. BARRILLI, G.H.C., ROCHA, O., NEGREIROS, N.F., & VERANI, J.R. "Influence of environmental quality of the tributaries of the Monjolinho River on the relative condition factor (Kn) of the local ichthyofauna". *Biota Neotrop.* 15 (1): 1, 2015.
357. BERE, T., & TUNDISI, J.G. "Influence of ionic strength and conductivity on benthic diatom communities in a tropical river (Monjolinho), São Carlos-SP, Brazil". *Hydrobiologia* 661 (1): 261, 2011.
358. IBGE. Cidades e Estados. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística <https://www.ibge.gov.br/pt/inicio.html>.
359. STANGANINI, F.N., & LOLLO, J.A. de "O crescimento da área urbana da cidade de São Carlos/SP entre os anos de 2010 e 2015: o avanço da degradação ambiental". *urbe. Rev. Bras. Gestão Urbana* 10 (supl 1): 118, 2018.
360. BIANCHI, J., ESPINDOLA, E.L.G., & MARIN-MORALES, M.A.

- “Genotoxicity and mutagenicity of water samples from the Monjolinho River (Brazil) after receiving untreated effluents”. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 74 (4): 826, 2011.
361. FERREIRA, C. dos S., & CUNHA-SANTINO, M.B. “Monitoramento da qualidade da água do rio Monjolinho: a limnologia como uma ferramenta para a gestão ambiental”. *REA - Rev. Estud. Ambient.* 16 (1): 27, 2014.
362. CHIBA, W., PASSERINI, M., BAIO, J., TORRES, J., & TUNDISI, J. “Seasonal study of contamination by metal in water and sediment in a sub-basin in the southeast of Brazil”. *Brazilian J. Biol.* 71 (4): 833, 2011.
363. IBGE. Mapa de Solos Do Brasil. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2001.
364. IBGE. Mapa de Vegetação Do Brasil. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2004.
365. SABBAG, A.F., & ZINA, J. “Anurans of a riparian forest in Sao Carlos, state of Sao Paulo, Brazil”. *Biota Neotrop.* 11 (3): 179, 2011.
366. INMET. Dados Da Estação Meteorológica Automática de São Carlos. Instituto Nacional de Meteorologia. <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inmet>.
367. MOTTA-JUNIOR, J.C. “Relações tróficas entre cinco Strigiformes simpátricas na região central do Estado de São Paulo, Brasil”. *Rev. Bras. Ornitol.* 14 (4): 359, 2006.
368. SILVA, F.L. da et al. “Naturalidade da paisagem verificada por meio de indicadores ambientais: manancial do Rio Monjolinho, São Carlos-SP”. *Rev. Bras. Geogr. Física* 10 (3): 970, 2017.
369. PELEGRINI, M. dos S. “Urban permanent preservation areas and analysis offloods in the city of são carlos - application of the Brazilian code forestry in the Monjolinho’s stream”. *Brazilian J. Anim. Environ. Res.* 4 (3): 3003, 2021.
370. BARRENHA, P.I.I. et al. “Multivariate analyses of the effect of an urban wastewater treatment plant on spatial and temporal variation of water quality and nutrient distribution of a tropical mid-order river”. *Environ. Monit. Assess.* 190 (1): 43, 2018.
371. CAMPANHA, M.B. et al. “A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil”. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (10): 7936, 2015.

372. ISO. Water Quality - Determination of Selected Elements by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885:2007). Brussels, International Organization for Standardization, 2007.
373. RACZYK-STANISŁAWIAK, U., ŚWIETLIK, J., KASPRZYK, B., & NAWROCKI, J. "The efficiency of different oxidation methods in total organic carbon analysis". *Chem. Analityczna* 48 (2): 243, 2003.
374. TUPAS, L.M., POPP, B.N., & KARL, D.M. "Dissolved organic carbon in oligotrophic waters: experiments on sample preservation, storage and analysis". *Mar. Chem.* 45 (3): 207, 1994.
375. KAISER, H.F. "The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis". *Psychometrika* 23 (3): 187, 1958.
376. ALI, M.M. et al. "Distribution of heavy metals in water and sediment of an urban river in a developing country: A probabilistic risk assessment". *Int. J. Sediment Res.* 37 (2): 173, 2022.
377. KÜÇÜKSÜMBÜL, A., AKAR, A.T., & TARCAN, G. "Source, degree and potential health risk of metal(loid)s contamination on the water and soil in the Söke Basin, Western Anatolia, Turkey". *Environ. Monit. Assess.* 194 (1): 6, 2022.
378. VINOCHKANNAN, A., CHARLES, P.E., & RAJARAM, R. "Ecological risk assessment and seasonal variation of heavy metals in water and sediment collected from industrially polluted Cuddalore coast, Southeastern India". *Reg. Stud. Mar. Sci.* 49 102134, 2022.
379. ZHANG, X., WEI, S., SUN, Q., WADOOD, S.A., & GUO, B. "Source identification and spatial distribution of arsenic and heavy metals in agricultural soil around Hunan industrial estate by positive matrix factorization model, principle components analysis and geo statistical analysis". *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 159 354, 2018.
380. BERE, T., & TUNDISI, J.G. "The effects of substrate type on diatom-based multivariate water quality assessment in a tropical river (Monjolinho), São Carlos, SP, Brazil". *Water, Air, Soil Pollut.* 216 (1–4): 391, 2011.
381. DA SILVA ANJINHO, P. et al. "Analysis of susceptibility to degradation of water ecosystem services as a tool for land use Planning: a case study in a small brazilian watershed". *Environ. Manage.* 70 (6): 990, 2022.
382. ZHANG, X., YANG, H., & CUI, Z. "A new indicator to evaluate the pollution of iron and manganese". *RSC Adv.* 6 (33): 27963, 2016.

383. BADEN, S., & ERIKSSON, S. Role, Routes and Effects of Manganese in Crustaceans. IN: *Oceanography and Marine Biology.*, Vol. 44. 2006. p. 61–84.
384. VUORI, K.M. “Direct and indirect effects of iron on river ecosystems”. *Ann. Zool. Fennici* 32 317, 1995.
385. BOTTE´, A., ZAIDI, M., GUERY, J., FICHET, D., & LEIGNEL, V. “Aluminium in aquatic environments: abundance and ecotoxicological impacts”. *Aquat. Ecol.* 56 (3): 751, 2022.
386. VODYANITSKII, Y.N. “Iron hydroxides in soils: A review of publications”. *Eurasian Soil Sci.* 43 (11): 1244, 2010.
387. BELLINASSO, H., DEMATTÊ, J.A.M., & ROMEIRO, S.A. “Soil spectral library and its use in soil classification”. *Rev. Bras. Ciência do Solo* 34 (3): 861, 2010.
388. COLOMBANI, N., DI GIUSEPPE, D., KEBEDE, S., & MASTROCICCO, M. “Assessment of the anthropogenic fluoride export in Addis Ababa urban environment (Ethiopia)”. *J. Geochemical Explor.* 190 (April): 390, 2018.
389. XIE, L. et al. “Biogeochemical properties and fate of dissolved organic matter in wet deposition: Insights from a mariculture area in North Yellow Sea”. *Sci. Total Environ.* 844 157130, 2022.
390. HONGYU, K., SANDANIELO, V.L.M., & JUNIOR, G.J. de O. “Principal Component Analysis: theory, interpretations and applications”. *ES Eng. Sci.* 5 (1): 83, 2015.
391. RIGOLIN, F.R. Estudo de Viabilidade Técnica Para Incorporação de Resíduos de Lodo de Estação de Tratamento de Esgoto Em Peças de Concreto Para Pavimentação. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento - USP. Dissertação de mestrado, 2022.
392. SAAE. Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Monjolinho. Serviço Autônomo de Água e Esgoto. <https://www.saaesaocarlos.com.br/saaesc/index.php/esgoto/e-t-e-s>.
393. OMEKA, M.E., IGWE, O., & UNIGWE, C.O. “An integrated approach to the bioavailability, ecological, and health risk assessment of potentially toxic elements in soils within a barite mining area, SE Nigeria”. *Environ. Monit. Assess.* 194 (3): 212, 2022.
394. ABRAHIM, G.M.S., & PARKER, R.J. “Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand”. *Environ. Monit. Assess.*

- 136 (1–3): 227, 2007.
395. HE, J., YANG, Y., CHRISTAKOS, G., LIU, Y., & YANG, X. “Assessment of soil heavy metal pollution using stochastic site indicators”. *Geoderma* 337 (1): 359, 2019.
396. GAO, X., & LI, P. “Concentration and fractionation of trace metals in surface sediments of intertidal Bohai Bay, China”. *Mar. Pollut. Bull.* 64 (8): 1529, 2012.
397. GU, Y.-G., KE, C.-L., LIU, Q., & LIN, Q. “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Zhelin Bay, the largest mariculture base on the eastern Guangdong coast, South China: Characterization and risk implications”. *Mar. Pollut. Bull.* 110 (1): 603, 2016.
398. ZHANG, G. et al. “Heavy metals in wetland soils along a wetland-forming chronosequence in the Yellow River Delta of China: Levels, sources and toxic risks”. *Ecol. Indic.* 69 331, 2016.
399. SEDEÑO-DÍAZ, J.E., LÓPEZ-LÓPEZ, E., MENDOZA-MARTÍNEZ, E., RODRÍGUEZ-ROMERO, A.J., & MORALES-GARCÍA, S.S. “Distribution Coefficient and Metal Pollution Index in Water and Sediments: Proposal of a New Index for Ecological Risk Assessment of Metals”. *Water* 12 (1): 29, 2019.
400. US EPA. *Guidelines for Ecological Risk Assessment*. Washington, U.S. Environmental Protection Agency, 1998.
401. IBGE. *Pesquisa de Orçamento Familiar: 2008-2009. Análise Do Consumo Pessoal de Alimentos No Brasil*. Rio de Janeiro, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2011. p. 150.
402. ULLAH, R., MUHAMMAD, S., & JADOON, I.A.K. “Potentially harmful elements contamination in water and sediment: Evaluation for risk assessment and provenance in the northern Sulaiman fold belt, Baluchistan, Pakistan”. *Microchem. J.* 147 1155, 2019.
403. RUTGERS, M. et al. *Ecological Risks of Soil Contamination in the Second Step of the Remediation Criterion*. Bilthoven, National Institute for Public Health and the Environment (RIVM), 2008.
404. HEALTH CANADA. *Federal Contaminated Site Risk Assessment in Canada. Part I: Guidance on Human Health Preliminary Quantitative Risk Assessment. Version 2.0*. 2004.
405. MICHIGAN DEQ. *Chemical Update Worksheet*. Department of Environmental Quality - State of Michigan, 2015.

406. BAES III, C.F., SHARP, R., SJOREEN, A., & SHOR, R. Review and Analysis of Parameters for Assessing Transport of Environmentally Released Radionuclides through Agriculture. Oak Ridge, TN (United States) 1984. p. 62.
407. IRIS-EPA. Integrated Risk Information System. US Environmental Protection Agency, 2022.
408. HEALTH CANADA. Federal Contaminated Site Risk Assessment in Canada. Part II: Health Canada Toxicological Reference Values (TRVs). Version 2.0. Cat. H46-2/04-368E. 2010.
409. OEHHA. Online Database. Office of Environmental Health Hazard Assessment. <https://oehha.ca.gov/chemicals>.
410. US EPA. Dose-Response Assessment for Assessing Health Risks Associated with Exposure to Hazardous Air Pollutants. U.S. Environmental Protection Agency, 2018.
411. US EPA. Provisional Peer Reviewed Toxicity Values for Cobalt (EPA/690/R-08/008F). Cincinnati, U.S. Environmental Protection Agency, 2008.
412. US EPA. Provisional Peer Reviewed Toxicity Values for Iron and Compounds. Cincinnati, U.S. Environmental Protection Agency, 2006. p. 1–14.
413. WEBER, P.M., O'REILLY, S., POLLYCOVE, M., & SHIPLEY, L. "Gastrointestinal absorption of copper: studies with ^{64}Cu , ^{95}Zr , a whole-body counter and the scintillation camera". *J. Nucl. Med.* 10 (9): 591, 1969.
414. LÖNNERDAL, B. "Bioavailability of copper". *Am. J. Clin. Nutr.* 63 (5): 821S, 1996.
415. ICMM. Health Risk Assessment Guidance for Metals (HERAG): Gastrointestinal Uptake and Absorption & Catalogue of Toxicokinetic Models. London, International Council on Mining and Metals, 2007.
416. NFESC. Final Guide for Incorporating Bioavailability Adjustments into Human Health and Ecological Risk Assessments at U. S. Navy and Marine Corps Facilities. Part 1 : Overview of Metals Bioavailability. Washington, Naval Facilities Engineering Service Center, 2000.
417. FORTH, W., & RUMMEL, W. "Iron absorption". *Physiol. Rev.* 53 (3): 724, 1973.
418. RAGAN, H.A. "The bioavailability of iron, lead and cadmium via

- gastrointestinal absorption: A review". *Sci. Total Environ.* 28 (1–3): 317, 1983.
419. HALLBERG, L., ROSSANDER-HULTÉN, L., BRUNE, M., & GLEERUP, A. "Bioavailability in Man of Iron in Human Milk and Cow's Milk in Relation to Their Calcium Contents". *Pediatr. Res.* 31 (5): 524, 1992.
420. TAN, P., HU, Y., & BI, Q. "Competitive adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} from an aqueous solution on graphene oxide membranes". *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 509 56, 2016.
421. ALIABADI, M., IRANI, M., ISMAEILI, J., PIRI, H., & PARNIAN, M.J. "Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution". *Chem. Eng. J.* 220 237, 2013.
422. COMERTON, A.M., ANDREWS, R.C., BAGLEY, D.M., & YANG, P. "Membrane adsorption of endocrine disrupting compounds and pharmaceutically active compounds". *J. Memb. Sci.* 303 (1–2): 267, 2007.

APÊNDICES

Apêndice 1: Parte da planilha “Scenary” do arquivo de entrada que contém as principais chaves do programa.

Set the desired scenario

AGRICULTURAL

INDUSTRIAL

RESIDENTIAL

In Nature

Scenary	Nº of chemicals	Nº of times	Nº of sites	Type of Risk	Information
Agricultural	7	4	5	Chronic	Disabled

Uncertainties calculation	
Activate	Disable
.TRUE.	
Human Health risk assessment	
Activate	Disable
.TRUE.	
Radiological risk assessment	
Activate	Disable
.FALSE.	
Ecological risk assessment	
Activate	Disable
.FALSE.	

Apêndice 2: Equações presentes no software HERisk usadas para realização das avaliações de riscos radiológicos, ecológico e à saúde humana.

Avaliação de riscos à saúde humana			
Descrição	Equação	Parâmetros usados	Referência
Cálculo de doses ou concentrações de exposição			
Dose diária de espécies químicas para a idade inicial <i>IA</i> que adentram o organismo via ingestão de solo (mg kg ⁻¹ d ⁻¹)	$D_{ing_s}^{IA}(t) = \sum_{t=\Delta t}^{ED} \frac{C_s(t) \cdot IR_s(i) \cdot CF_1 \cdot FI_s \cdot EF(i) \cdot \Delta t}{BW(i) \cdot AT} \quad (A1)$	<i>C_s(t)</i> = Concentração da espécie química no solo no tempo <i>t</i> (mg kg ⁻¹); <i>IR_s(i)</i> = Taxa de ingestão de solo para a faixa etária <i>i</i> (mg d ⁻¹); <i>CF₁</i> = Fator de conversão (kg mg ⁻¹); <i>FI_s</i> = Fração de solo ingerida que está contaminada; <i>EF(i)</i> = Frequência de exposição para a faixa etária <i>i</i> (d a ⁻¹); <i>BW(i)</i> = Peso corporal para a faixa etária <i>i</i> (kg); <i>AT</i> = tempo médio de exposição (d); <i>Δt</i> = Variação do tempo (a); <i>ED</i> = Número de anos de duração da exposição.	U.S. EPA ⁹⁴
Dose diária de espécies químicas para a idade inicial <i>IA</i> que adentram o organismo via ingestão de água (mg kg ⁻¹ d ⁻¹)	$D_{ing_w}^{IA}(t) = \sum_{t=\Delta t}^{ED} \frac{C_w(t) \cdot IR_w(i) \cdot EF(i) \cdot \Delta t}{BW(i) \cdot AT} \quad (A2)$	<i>C_w(t)</i> = Concentração da espécie química na água no tempo <i>t</i> (mg L ⁻¹); <i>IR_w(i)</i> = Taxa de ingestão de água para a faixa etária <i>i</i> (L d ⁻¹).	U.S. EPA ⁹⁴
Dose diária de espécies químicas para a idade inicial <i>IA</i> absorvidas por contato dérmico com solo (mg kg ⁻¹ d ⁻¹)	$D_{der_s}^{IA}(t) = \sum_{t=\Delta t}^{ED} \frac{C_s(t) \cdot CF_1 \cdot SA_s(i) \cdot AF(i) \cdot ABS \cdot EV_s(i) \cdot EF(i) \cdot \Delta t}{BW(i) \cdot AT} \quad (A3)$	<i>SA_s(i)</i> = Área superficial da pele disponível para contato com o solo para a faixa etária <i>i</i> (cm ²); <i>AF(i)</i> = Fator de aderência do solo para a faixa etária <i>i</i> (mg cm ⁻² evento ⁻¹); <i>ABS</i> = Fração do contaminante que é absorvida pela pele; <i>EV_s(i)</i> = Frequência de eventos para a faixa etária <i>i</i> (eventos d ⁻¹).	U.S. EPA ⁹⁶

Continua

Avaliação de riscos à saúde humana

Descrição	Equação	Parâmetros usados	Referência
Dose diária de espécies químicas para a idade inicial IA absorvidas por contato dérmico com água ($\text{mg kg}^{-1} \text{d}^{-1}$)	$D_{der_w}^{IA}(t) = \sum_{t=\Delta t}^{ED} \frac{C_w(t) \cdot CF_3 \cdot SA_w(i) \cdot PC \cdot ET_w(i) \cdot EV_w(i) \cdot EF(i) \cdot \Delta t}{BW(i) \cdot AT} \quad (A4)$	CF_3 = Fator de conversão volumétrico (L cm^{-3}); $SA_w(i)$ = Área superficial da pele disponível para contato com água ao nadar ou tomar banho para a faixa etária i (cm^2); PC = Permeabilidade dérmica das espécies químicas (cm h^{-1}); $ET_w(i)$ = Tempo de exposição à água ao nadar ou tomar banho para a faixa etária i (h evento^{-1}); $EV_w(i)$ = Frequência de eventos de natação ou banho para a faixa etária i (eventos d^{-1}).	U.S. EPA ⁹⁶
Concentração de exposição para a idade inicial IA (mg m^{-3})	$EC^{IA}(t) = \sum_{t=\Delta t}^{ED} \frac{C_{air}(t) \cdot ET_{inh}(i) \cdot EF(i) \cdot \Delta t}{AT_h} \quad (A5)$	$C_{air}(t)$ = Concentração de espécies químicas no vapor ou material particulado no tempo t (mg m^{-3}); $ET_{inh}(i)$ = Tempo de exposição na idade i (h d^{-1}); AT_h = Tempo médio de exposição (h).	U.S. EPA ⁹⁵
Modelagem do transporte de contaminantes presentes no solo e na água para receptores biológicos que servirão como alimento para humanos			
Concentração de espécies químicas na carne ou leite derivados da ingestão acidental de solo pelo gado (mg kg^{-1})	$C_{M-1}(t) = C_s(t) \cdot BTF_{s-M} \cdot IR_{s-cattle} \cdot Fa \cdot Fp \quad (A6)$	BTF_{s-M} = Fator de biotransferência das espécies químicas do solo para a carne ou leite (d kg^{-1}); $IR_{s-cattle}$ = Taxa de ingestão de solo do gado de corte ou leite (kg d^{-1}); Fa = Fração do local que está contaminada; Fp = Fração do ano em que o gado permanece no local contaminado.	HEALTH CANADA 100
Concentração de espécies químicas na carne ou leite derivados da ingestão de água pelo gado (mg kg^{-1})	$C_{M-2}(t) = C_w(t) \cdot BTF_{w-M} \cdot IR_{w-cattle} \cdot fw \quad (A7)$	BTF_{w-M} = Fator de biotransferência das espécies químicas da água para a carne ou leite (d kg^{-1}); $IR_{w-cattle}$ = Taxa de ingestão de água do gado de corte ou leite (L d^{-1}); fw = Fração diária da água consumida que está contaminada.	HEALTH CANADA 100

Avaliação de riscos à saúde humana

Descrição	Equação	Parâmetros usados	Referência
Modelagem do transporte de contaminantes presentes no solo e na água para receptores biológicos que servirão como alimento para humanos			
Concentração de espécies químicas na carne ou leite de gado derivados da ingestão de plantas de ração contaminada (mg kg ⁻¹)	$C_{M-3}(t) = C_s(t) \cdot BTF_{s-f.p} \cdot CF_2 \cdot BTF_{f.p-M} \cdot IR_{f.p.-cattle} \cdot Fa \cdot Fp \quad (A8)$	<i>BTF_{s-f.p.}</i> = Fator de biotransferência das espécies químicas do solo para as plantas de alimentação; <i>CF₂</i> = Ajuste de peso seco/úmido (85% de umidade vegetal); <i>BTF_{f.p.-M}</i> = Fator de biotransferência das espécies químicas de plantas de ração para carne ou leite (d kg ⁻¹); <i>IR_{f.p.-cattle}</i> = Taxa de ingestão de plantas de ração do gado de corte ou leite (kg d ⁻¹).	HEALTH CANADA 100
Concentração total de espécies químicas na carne ou leite (mg kg ⁻¹)	$C_{f-M}(t) = \sum_{\gamma=1}^3 C_{M-\gamma}(t) \quad (A9)$	<i>C_{M-γ}</i> = Concentração de espécies químicas na carne ou leite derivado de plantas de ração, água ou solo contaminados (mg kg ⁻¹).	HEALTH CANADA 100
Calculation of uncertainties			
Standard uncertainties	$\sigma_F^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right)^2 \cdot \sigma^2(x_i) \quad (A10)$	<i>x_i</i> = <i>i</i> -ésimo parâmetro de exposição envolvido em cada caso; <i>σ(x_i)</i> = Incerteza padrão do <i>i</i> -ésimo parâmetro; (<i>∂F/∂x_i</i>) = Derivada parcial pela <i>i</i> -ésima variável, também conhecida como coeficientes de sensibilidade (<i>c(x_i)</i>).	NERIS et al. ⁷⁹

Avaliação de riscos ecológicos			
Descrição	Equação	Parâmetros usados	Referência
Índices de poluição individuais			
Fator de enriquecimento	$FE = \frac{(C/C_{ref})}{(C_x/C_{x,ref})} \quad (A11)$	C = Concentração da espécie química de referência (Al, Fe ou Mn) no solo ou sedimento (mg kg^{-1}); $C_{x,ref}$ = Concentração <i>background</i> da espécie química de referência na matriz solo ou sedimento (mg kg^{-1}).	EMENIKE et al. ⁷⁶
Índice de geoacumulação	$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C}{1.5 \cdot C_{ref}} \right] \quad (A12)$	C = Concentração da espécie química no solo ou sedimento (mg kg^{-1}); C_{ref} = Concentração <i>background</i> da espécie química no solo ou sedimento (mg kg^{-1}).	MÜLLER ¹¹²
Índices de poluição coletivos			
Grau de contaminação modificado	$mC_d = \frac{1}{n} \cdot \sum_{j=1}^n CF_j(t) \quad (A13)$	$CF_j(t)$ = Fator de contaminação associado à espécie química j .	ABRAHIM e PARKER ³⁹⁴
Índice de poluição de limiar integrado	$IPI_{Th} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{j=1}^n \left(\frac{C}{C_{TL}} \right)_j \quad (A14)$	C_{TL} = Valor-referência estabelecido pela legislação nacional para a espécie química j (mg kg^{-1} ou mg L^{-1}).	QINGJIE et al. ¹¹⁵ and HE et al. ³⁹⁵

Avaliação de riscos ecológicos

Descrição	Equação	Parâmetros usados	Referência
Índices de poluição coletivos			
Índice de poluição Nemerov	$PI_{Nem} = \sqrt{\frac{\langle CF \rangle^2 + (CF_{max})^2}{2}} \quad (A15)$	$\langle CF_m \rangle$ = Valor médio do fator de contaminação; CF_{max} = Valor máximo do fator de contaminação.	KESHAVARZI et al. ¹¹³
Quociente do nível de efeito provável médio	$m - PEL - q = \frac{1}{n} \cdot \sum_{j=1}^n \left(\frac{C}{PEL} \right)_j \quad (A16)$	PEL = Limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota (mg kg ⁻¹).	GAO et al. ³⁹⁶
Quociente de intervalo médio de efeitos médios	$m - ERM - q = \frac{1}{n} \cdot \sum_{j=1}^n \left(\frac{C}{ERM} \right)_j \quad (A17)$	ERM = Mediana da faixa de efeitos (mg kg ⁻¹).	GU et al. ³⁹⁷
Índice de risco tóxico	$TRI = \sum_{j=1}^n \sqrt{\frac{\left(\frac{C}{PEL} \right)_j^2 + \left(\frac{C}{TEL} \right)_j^2}{2}} \quad (A18)$	TEL = Limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota (mg kg ⁻¹).	ZHANG et al. ³⁹⁸
Índices de poluição integrados			
Log do coeficiente de distribuição média	$K_d = \log \left[\frac{PLI_{sed}}{PLI_{água}} \right] \quad (A19)$	$PLI_{sed}(t)$ = Índice de carga de poluição do sedimento; $PLI_{água}(t)$ = Índice de carga de poluição da água	SEDEÑO-DÍAZ et al. ³⁹⁹
<i>Linha de Evidência Química</i>			
Pressão toxica	$TP_j = \frac{1}{1 + e^{-\left(\frac{\log(C_m) - \alpha}{\beta} \right)_j}} \quad (A20)$	α = Valor transformado em log da toxicidade da espécie química j ; β = Parâmetro de inclinação da Distribuição de Sensibilidade da Espécie para dados de toxicidade de espécies químicas j .	SON et al. ¹¹⁸

Avaliação de riscos ecológicos			
Descrição	Equação	Parâmetros usados	Referência
Índices de poluição integrados			
Pressão tóxica de fundo	$TP_{BG,j} = \frac{1}{1 + e^{-\left(\frac{\log(C_{m,ref}) - \alpha}{\beta}\right)_j}} \quad (A21)$		SON et al. ¹¹⁸
Pressão tóxica corrigida	$TP_j' = \frac{TP_j - TP_{BG,j}}{1 - TP_{BG,j}} \quad (A22)$	TP_j = Pressão tóxica de espécies químicas j no tempo t ; $TP_{BG,j}$ = Pressão tóxica de fundo da espécie química j .	SON et al. ¹¹⁸
Valor de risco para linha de evidência química	$Risk_{ChemLoE} = 1 - \left[\prod_{j=1}^n (1 - TP_j') \right] \quad (A23)$	$TP_j'(t)$ = Pressão tóxica corrigida de espécie química j .	SON et al. ¹¹⁸
Risco integrado para ChemLoE	$IR_{ChemLoE} = 1 - (10^\Gamma); \Gamma = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m \log(1 - Risk_{ChemLoE})_k \quad (A24)$	m = Número de compartimentos ambientais; $Risk_{ChemLoE}$ = Valor de risco para linha de evidência química para o compartimento ambiental k .	SON et al. ¹¹⁸
Avaliação de riscos radiológicos			
Atividade específica (Bq kg ⁻¹)	$A(t) = \frac{\ln 2 \cdot C_s(t) \cdot N_A}{MM \cdot t_{1/2}} \quad (A25)$	N_A = Número de Avogadro (átomos mol ⁻¹); MM = Massa molar (mg mol ⁻¹); $t_{1/2}$ = Tempo de meia vida (s).	IAEA ¹²⁰
Atividade equivalente de Rádío (Bq kg ⁻¹)	$Ra_{eq}(t) = A_U(t) + 1,43 \cdot A_{Th}(t) + 0,077 \cdot A_K(t) \quad (A26)$	$A_U(t)$ = Atividade específica do ²³⁸ U (Bq kg ⁻¹); $A_{Th}(t)$ = Atividade específica do ²³² Th (Bq kg ⁻¹); $A_K(t)$ = Atividade específica do ⁴⁰ K (Bq kg ⁻¹). Valor permissível ≤ 370 Bq kg ⁻¹	BELYAEVA et al. ¹²³

Avaliação de riscos radiológicos

Descrição	Equação	Parâmetros usados	Referência
Taxa de dose absorvida (nGy h ⁻¹)	$AD(t) = 0,462 \cdot A_U(t) + 0,621 \cdot A_{Th}(t) + 0,0417 \cdot A_K(t)$ (A27)		BELYAEVA et al. ¹²³
Taxa de dose efetiva anual interna (mSv y ⁻¹)	$H_{eff}^{in}(t) = AD(t) \cdot DCF \cdot IF \cdot T_{exp}$ (A28)	$AD(t)$ = Taxa de dose absorvida no tempo t (nGy hora ⁻¹); DCF = Fator de conversão de dose (mSv Gy ⁻¹); IF = Fator de ocupação interna; T_{exp} = Tempos de exposição (horas ano ⁻¹). Valor permissível < 1 mSy	BELYAEVA et al. ¹²³
Taxa de dose efetiva anual externa (mSv y ⁻¹)	$H_{eff}^{out}(t) = AD(t) \cdot DCF \cdot OF \cdot T_{exp}$ (A29)	OF = Fator de ocupação externa; Valor permissível < 1 mSy	BELYAEVA et al. ¹²³
Excesso de risco de câncer ao longo da vida devido à exposição em ambientes fechados	$ELCR_{in}(t) = \sum_{t=\Delta t}^{ED} H_{eff}^{in}(t) \cdot HLE \cdot RF$ (A30)	$H_{eff}^{in}(t)$ = Taxa de dose efetiva anual interna no tempo t (mSv ano ⁻¹); HLE = Expectativa de vida humana (anos); RF = Fator de risco de contrair um câncer fatal por Sievert recebido (Sv ⁻¹).	BELYAEVA et al. ¹²³
Excesso de risco de câncer ao longo da vida devido à exposição ao ar livre	$ELCR_{in}(t) = \sum_{t=\Delta t}^{ED} H_{eff}^{out}(t) \cdot HLE \cdot RF$ (A31)	$H_{eff}^{in}(t)$ = Taxa de dose efetiva anual externa no tempo t (mSv ano ⁻¹).	BELYAEVA et al. ¹²³
Excesso de risco de câncer ao longo da vida	$ELCR(t) = ELCR_{in}(t) + ELCR_{out}(t)$ (S32)	$ELCR_{in}(t)$ = Excesso de risco de câncer ao longo da vida devido à exposição em ambientes fechados no tempo t ; $ELCR_{out}(t)$ = Excesso de risco de câncer ao longo da vida devido à exposição ao ar livre no tempo t .	BELYAEVA et al. ¹²³
Índice de perigo externo	$H_{ex}(t) = 0,0027 \cdot A_U(t) + 0,00386 \cdot A_{Th}(t) + 0,0002 \cdot A_K(t)$ (A33)	Valor permissível < 1 mSy	AGBALAGBA et al. ¹²²
Índice de perigo interno	$H_{in}(t) = 0,0054 \cdot A_U(t) + 0,00386 \cdot A_{Th}(t) + 0,0002 \cdot A_K(t)$ (A34)	Valor permissível < 1 mSy	AGBALAGBA et al. ¹²²

Apêndice 3: Valores dos parâmetros usados para o cálculo das doses de exposição.

Parâmetros (unidade)	Valor atualmente recomendado									Referências
	1 a <2 anos	2 a <3 anos	3 a <6 anos	6 a <11 anos	11 a <16 anos	16 a <18 anos	18 a <21 anos	21 a <65 anos	>65 anos	
<i>ABS</i>	Valor específico para cada espécie química									-
AF_{soil}^a (mg cm ⁻² evento ⁻¹)	0,2140	0,2140	0,2140	0,1640	0,1640	0,3745	0,3745	0,3745	0,3745	U.S. EPA ⁹⁸
<i>AT</i> (d)	70 y · 365 d a ⁻¹ = 25,550 d (Efeitos carcinogênicos) Δt (y) · 365 d a ⁻¹ (Efeitos não carcinogênicos – cenário crônico) Δt (y) · 1 d a ⁻¹ (Efeitos não carcinogênicos – cenário agudo)									CETESB ¹³¹
<i>BTFs</i>	Valor específico para cada espécie química									-
<i>BW</i> (kg)	11,2	13,7	17,8	28,1	47,0	57,7	61,7	67,8	64,9	IBGE ⁹⁹
<i>CF₁</i> (kg mg ⁻¹)	1,0E-6									U.S. EPA ⁹⁶
<i>CF₂</i>	0,15									U.S. EPA ⁴⁰⁰
<i>CF₃</i> (L cm ⁻³)	1,0E-3									U.S. EPA ⁹⁴
<i>C_{soil}</i> (mg kg ⁻¹)	Valor específico para cada local									-
<i>C_{water}</i> (mg L ⁻¹)	Valor específico para cada local									-
<i>ED</i> (a)	20 (Risco carcinogênico – Plano de operação da mina) 1 (Risco não carcinogênico)									- -
<i>EF</i> (d a ⁻¹)	365 ± 38 (cenário crônico) 1 (cenário agudo)									CETESB ¹³¹
<i>ET_w</i> (h evento ⁻¹)	0,0583	0,0644	0,0761	0,0839	0,0772	0,0806	0,0806	0,0250	0,0250	U.S. EPA ⁹⁸
<i>EV_s</i> (eventos d ⁻¹)	1									CETESB ¹³¹

Continua

Parâmetros (unidade)	Valor atualmente recomendado									Referências	
	1 a <2 anos	2 a <3 anos	3 a <6 anos	6 a <11 anos	11 a <16 anos	16 a <18 anos	18 a <21 anos	21 a <65 anos	>65 anos		
EV_w (eventos d ⁻¹)					1					CETESB ¹³¹	
Fa ^b					1					-	
FI_f ^b					1,00 ± 0,12					-	
FI_s ^b					1,00 ± 0,12					-	
Fp ^b					1					-	
f_w ^b					1					-	
IR_f (kg d ⁻¹)	Veg. ^c	0,2400	0,2400	0,2400	0,2400	0,2400	0,2400	0,2530	0,2530	0,2585	IBGE ⁴⁰¹
	Carne	0,0599	0,0599	0,0599	0,0599	0,0599	0,0599	0,0663	0,0663	0,0526	IBGE ⁴⁰¹
	Leite	0,0386	0,0386	0,0386	0,0386	0,0386	0,0386	0,0315	0,0315	0,0456	IBGE ⁴⁰¹
$IR_{f,p,-beef\ cattle}$ (kg d ⁻¹)					7,2					HEALTH CANADA ¹⁰⁰	
$IR_{f,p,-dairy\ cattle}$ (kg d ⁻¹)					16,1					HEALTH CANADA ¹⁰⁰	
IR_s (mg d ⁻¹)	300	300	300	300	300	300	150	150	150	CETESB ¹³¹	
$IR_{soil-cattle}$ (kg d ⁻¹)					0,99					HEALTH CANADA ¹⁰⁰	
IR_w (L d ⁻¹)	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	CETESB ¹³¹	
$IR_{water-beef\ cattle}$ (L d ⁻¹)					50,0					HEALTH CANADA ¹⁰⁰	

Continua

Continuação

Parâmetros (unidade)	Valor atualmente recomendado									Referências
	1 a <2 anos	2 a <3 anos	3 a <6 anos	6 a <11 anos	11 a <16 anos	16 a <18 anos	18 a <21 anos	21 a <65 anos	>65 anos	
$IR_{water-dairy\ cattle}$ (L d ⁻¹)	90,0									HEALTH CANADA ¹⁰⁰
PC (cm h ⁻¹)	Valor específico para cada espécie química									-
SA_s (cm ²) ^d	6,10E+3	7,00E+3	9,50E+3	1,48E+4	2,06E+4	2,33E+4	2,33E+4	2,43E+4 ^e	2,26E+4 ^f	U.S. EPA ⁹⁸
SA_w (cm ²) ^d	6,10E+3	7,00E+3	9,50E+3	1,48E+4	2,06E+4	2,33E+4	2,33E+4	2,43E+4 ^e	2,26E+4 ^f	U.S. EPA ⁹⁸
Δt (a)	1									-

Caso os valores das incertezas-padrão não sejam fornecidos na tabela, os valores usados foram 10% do valor original (a incerteza padrão usada para os parâmetros AT, CF₁, CF₂, EV_s, EV_w, ED e Δt foi zero); Os riscos não cancerígenos não são cumulativos ao longo do tempo, portanto, não há soma de riscos (ED = 1); ^a Soma da área da pele do rosto, braços, mãos, pernas e pés; ^b Considera-se o pior cenário de contaminação; ^c Soma das taxas de ingestão de mandioca, feijão, laranja, banana, goiaba, coco e abacate; ^d De acordo com a U.S. EPA ⁹⁸, 100% da área da pele deve ser considerada para contato com solo ou água; ^e Média dos valores fornecidos para adultos e mulheres entre 21 e 60 anos; ^f Média dos valores fornecidos para adultos e mulheres com mais de 60 anos.

Apêndice 4: Parâmetros e valores de referência usados para o cálculo dos índices ecológicos para área de mineração

EQTs	$C_{soil_ref}^a$ (mg kg ⁻¹)	$C_{TL_soil}^b$ (mg kg ⁻¹)	C_{water_ref} e $C_{TL_water}^c$ (mg L ⁻¹)	T_r^*	α^{**}	β^{**}
Cu	5,94	200,00	9,00E-3	5,00	2,78	0,3914
Zn	45,41	450,00	1,80E-1	1,00	3,32	0,3970
Mn	173,41	n.d.	1,00E-1	1,00	n.d.	n.d.
Ni	7,63	70,00	2,50E-2	5,00	2,81	0,4355
Pb	19,48	180,00	1,00E-2	5,00	3,69	0,4852
Co	3,50	35,00	5,00E-2	5,00	3,23	0,6120
Fe	16048,09	n.d.	3,00E-1	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. – não determinado; ^a BIONDI et al. ¹³⁹ e DA SILVA et al. ¹⁴⁰; ^b CONAMA ¹⁴²; ^c CONAMA ¹⁴¹; * HAKANSON ¹¹¹ e ULLAH et al. ⁴⁰²; ** RUTGERS et al. ⁴⁰³.

Apêndice 5: Valores de ABS, PC e BTFs usados para o cálculo das doses de exposição

EQTs	ABS	PC ^c (cm h ⁻¹)	BTF ^d							
			solo-carne (d kg ⁻¹)	solo-leite (d kg ⁻¹)	água- carne (d kg ⁻¹)	água-leite (d kg ⁻¹)	solo-p.a. -	p.a.-carne (d kg ⁻¹)	p.a.-leite (d kg ⁻¹)	solo-veg. -
Cu	0,100 ^a	1,00E-3	1,00E-2	1,50E-3	1,00E-2	1,50E-3	4,00E-1	1,00E-2	1,50E-3	2,50E-1
Zn	0,200 ^a	6,00E-4	1,00E-1	1,00E-2	1,00E-1	1,00E-2	1,50E+0	1,00E-1	1,00E-2	9,00E-1
Mn	0,010 ^b	1,00E-3	4,00E-4	3,50E-4	4,00E-4	3,50E-4	2,50E-1	4,00E-4	3,50E-4	5,00E-2
Ni	0,350 ^a	2,00E-4	6,00E-3	1,00E-3	6,00E-3	1,00E-3	6,00E-2	6,00E-3	1,00E-3	6,00E-2
Pb	0,006 ^a	1,00E-4	3,00E-4	2,50E-4	3,00E-4	2,50E-4	4,50E-2	3,00E-4	2,50E-4	9,00E-3
Co	0,100 ^a	4,00E-4	2,00E-2	2,00E-3	2,00E-2	2,00E-3	2,00E-2	2,00E-2	2,00E-3	7,00E-3
Fe	0,010 ^b	1,00E-3	2,00E-2	2,50E-3	2,00E-2	2,50E-3	4,00E-3	2,00E-2	2,50E-3	1,00E-3

As incertezas-padrão utilizadas foram de 10% do valor original; ^a HEALTH CANADA ⁴⁰⁴; ^b MICHIGAN DEQ ⁴⁰⁵; ^c U.S. EPA ⁹⁶; ^d BAES III et al. ⁴⁰⁶. Nesta última referência, os BTFs de carne e leite são independentes da matriz ingerida pelo animal (água, solo ou plantas para ração).

Apêndice 6: Valores de RfD e SF crônicos usados para os cálculos de riscos à saúde humana

EQTs	RfD oral (mg kg⁻¹ d⁻¹)	SF oral (mg kg⁻¹ d⁻¹)⁻¹	ABS_{GI}[‡]	RfD dérmico * (mg kg⁻¹ d⁻¹)	SF dérmico ** (mg kg⁻¹ d⁻¹)⁻¹	ADAF
Cu	4,00 · 10 ⁻² ^a	n.d.	0,570	2,28 · 10 ⁻³	n.d.	N-c
Zn	3,00 · 10 ⁻¹ ^b	n.d.	1,000	3,00 · 10 ⁻¹	n.d.	N-c
Mn	1,40 · 10 ⁻¹ ^b	n.d.	0,040	8,40 · 10 ⁻³	n.d.	N-c
Ni	2,00 · 10 ⁻² ^b	n.d.	0,040	8,00 · 10 ⁻⁴	n.d.	N-c
Pb	3,60 · 10 ⁻³ ^c	8,50 · 10 ⁻³ ^d	1,000	3,60 · 10 ⁻³	8,50 · 10 ⁻³	1,00 ^e
Co	3,00 · 10 ⁻⁴ ^f	n.d.	1,000	3,00 · 10 ⁻⁴	n.d.	N-c
Fe	7,00 · 10 ⁻¹ ^g	n.d.	1,000	7,00 · 10 ⁻¹	n.d.	N-c

As incertezas-padrão dos RfD utilizadas foram 10% do valor original; As incertezas-padrão dos SF utilizadas foram estimadas a partir da distribuição relatada por SASSI et al. ¹⁵⁵; n.d. – não determinado; N-c - não apresenta carcinogenicidade por via oral; [‡] U.S. EPA ⁹⁶; * Valores calculados por $RfD_{oral} \cdot ABS_{GI}$ como sugerido por U.S. EPA ⁹⁶; ** Valores calculados por SF_{oral}/ABS_{GI} como sugerido por U.S. EPA ⁹⁶; ^a ATSDR ⁹⁷; ^b IRIS-EPA ⁴⁰⁷; ^c Health Canada ⁴⁰⁸; ^d OEHHA ⁴⁰⁹; ^e Segundo a U.S. EPA ⁴¹⁰ não apresenta modo de ação mutagênico; ^f U.S. EPA ⁴¹¹; ^g U.S. EPA ⁴¹².

Apêndice 7: Valores de RfD e SF agudos usados para os cálculos de riscos à saúde humana

EQTs	RfD oral (mg kg⁻¹ d⁻¹)	SF oral (mg kg⁻¹ d⁻¹)⁻¹	ABS_{GI} [▲]	RfD dérmico * (mg kg⁻¹ d⁻¹)	SF dérmico ** (mg kg⁻¹ d⁻¹)⁻¹	ADAF
Cu	1,00 · 10 ⁻² ^a	n.d.	0,570	5,70 · 10 ⁻³	n.d.	N-c
Zn [‡]	5,00 · 10 ⁻¹ ^b	n.d.	1,000	5,00 · 10 ⁻¹	n.d.	N-c
Mn [°]	1,40 · 10 ⁻¹ ^c	n.d.	0,040	8,40 · 10 ⁻³	n.d.	N-c
Ni [°]	2,00 · 10 ⁻² ^c	n.d.	0,040	8,00 · 10 ⁻⁴	n.d.	N-c
Pb [°]	3,60 · 10 ⁻³ ^b	8,50 · 10 ⁻³ ^d	1,000	3,60 · 10 ⁻³	8,50 · 10 ⁻³	1,00 ^e
Co [‡]	3,00 · 10 ⁻³ ^f	n.d.	1,000	3,00 · 10 ⁻³	n.d.	N-c
Fe [‡]	7,00 · 10 ⁻¹ ^g	n.d.	1,000	7,00 · 10 ⁻¹	n.d.	N-c

As incertezas-padrão dos RfD utilizadas foram 10% do valor original; As incertezas-padrão dos SF utilizadas foram estimadas a partir da distribuição relatada por SASSI et al. ¹⁵⁵; n.d. – não determinado; N-c - não apresenta carcinogenicidade por via oral; [▲] U.S. EPA ⁹⁶; * Valores calculados por $RfD_{oral} \cdot ABS_{GI}$ conforme sugerido pela U.S. EPA ⁹⁶; ** Valores calculados por SF_{oral}/ABS_{GI} conforme sugerido pela U.S. EPA ⁹⁶; [‡] Por falta de valores de referência agudos, foram usados valores de referências para exposições subcrônicas; [°] Por falta de valores de referência agudos e subcrônicos foram usados valores de referências para exposições crônicas; ^a ATSDR ⁹⁷; ^b HEALTH CANADA ⁴⁰⁸; ^c IRIS-EPA ⁴⁰⁷; ^d OEHTA ⁴⁰⁹; ^e Segundo a U.S. EPA ⁴¹⁰ não apresenta modo de ação mutagênico; ^f U.S. EPA ⁴¹¹; ^g U.S. EPA ⁴¹².

Apêndice 8: Valores de BAF usados para cálculos de riscos à saúde humana

EQTs	BAF				
	Ingestão de solo ^a	Ingestão de água	Ingestão de frutas, sementes e tubérculos	Ingestão de carne	Ingestão de leite
Cu	0,298 ± 0,064	0,600 ± 0,060 ^b	0,370 ± 0,027 ^{c **}	0,410 ± 0,041 ^d	0,410 ± 0,041 ^d
Zn	0,601 ± 0,086	0,400 ± 0,040 ^e	0,700 ± 0,108 ^{c **}	0,500 ± 0,050 ^f	0,300 ± 0,030 ^f
Mn	0,476 ± 0,107	0,040 ± 0,004 ^g	0,040 ± 0,004 ^g	0,040 ± 0,004 ^g	0,040 ± 0,004 ^g
Ni	0,157 ± 0,054	0,040 ± 0,004 ^g	0,040 ± 0,004 ^g	0,040 ± 0,004 ^g	0,040 ± 0,004 ^g
Pb	0,470 ± 0,067	0,110 ± 0,040 ^{h † #}	0,450 ± 0,087 ^{c **}	0,110 ± 0,040 ^{h † #}	0,110 ± 0,040 ^{h † #}
Co	0,221 ± 0,091	0,400 ± 0,040 ⁱ	0,400 ± 0,040 ⁱ	0,400 ± 0,040 ⁱ	0,400 ± 0,040 ⁱ
Fe	0,039 ± 0,011	0,100 ± 0,010 ^j	0,070 ± 0,007 ^k	0,220 ± 0,022 ^k	0,195 ± 0,173 ^l

Para a rota de contato dérmico $BAF = 1$, uma vez que a biodisponibilidade dérmica da espécie química já é considerada nas Equações A3-A4 como ABS e PC, respectivamente; ^a HU et al. ¹⁰⁶; ^b WEBER et al. ⁴¹³; ^c HU et al. ¹⁰⁵; ^d LÖNNERDAL ⁴¹⁴; ^e EBRC ⁴¹⁵; ^f FAIRWEATHER-TAIT et al. ¹⁰⁴; ^g U.S. EPA ⁹⁶; ^h NFESC ⁴¹⁶; ⁱ LEGGETT ¹⁰⁷; ^j FORTH et al. ⁴¹⁷; ^k RAGAN ⁴¹⁸; ^l HALLBERG et al. ⁴¹⁹; * Segundo a Health Canada ⁴⁰⁴, os valores de BAF para ingestão dos contaminantes devem ser considerados iguais a 1,00 quando nenhum valor específico for encontrado na literatura; ** BAFs obtidos pela fração gástrica bioacessível + fração intestinal bioacessível; † Valores BAF para alimentos; # Valor médio da faixa de BAF encontrado na literatura.

Apêndice 9: Classificação dos riscos ecológicos e de poluição ambiental

Categoria	0	1	2	3	4	5	6
Nível de contaminação	Não poluído	Poluição baixa a moderada	Poluição moderada	Poluição moderada a elevada	Poluição elevada	Poluição elevada a extrema	Poluição extrema
CF_m^a	< 1	–	1 – 3	–	3 – 6	–	≥ 6
mC_d^b	< 1,5	1,5 – 2,0	2,0 – 4,0	4,0 – 8,0	8,0 – 16,0	16,0 – 32,0	≥ 32
IPI_{Th}^c	≤ 1	–	1 – 2	–	2 – 5	–	> 5
FE^a	< 1	1 – 3	3 – 5	5 – 10	10 – 25	25 – 50	≥ 50
I_{geo}^a	≤ 0	0 – 1	1 – 2	2 – 3	3 – 4	4 – 5	≥ 5
PI_{Nem}^a	< 0,7	0,7 – 1	1 – 2	2 – 3	≥ 3	–	–

Categoria	0	1	2	3	4	5
Risco	Negligenciável	Baixo	Moderado	Considerável	alto	extremo
$PERI^d$	–	< 150	150 – 300	–	300 – 600	≥ 600
TRI^e	≤ 5	5 – 10	10 – 15	15 – 20	≥ 20	–
$IR_{ChemLoE}^f$	$\leq 0,20$	–	0,20 – 0,75	–	$\geq 0,75$	–

Categoria	1	2	3	4				
Probabilidade de ser tóxico	10%	12%	25%	30%	46%	50%	74%	76%
$m-ERM-q^g$	–	< 0,10	–	0,11 – 0,50	0,51 – 1,50	–	> 1,50	–
$m-PEL-q^g$	< 0,10	–	0,11 – 1,50	–	–	1,51 – 2,30	–	> 2,30

Continua

Continuação

Categoria	1	2	3
Nível de contaminação	Não poluído	Níveis basais de poluição	Poluído
<i>PLI</i> ^d	< 1,0	= 1,0	> 1,0

^a KESHAVARZI et al. ¹¹³; ^b ABRAHIM e PARKER ³⁹⁴; ^c HE et al. ³⁹⁵; ^d EMENIKE et al. ⁷⁶; ^e ZHANG et al. ³⁹⁸; ^f SON et al. ¹¹⁸; ^g LONG e MACDONALD ¹¹⁶.

Apêndice 10: Estatística descritiva da concentração dos metais (mg kg⁻¹) nas amostras de solo da área de mineração “Santa Rita”

Local		Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
P01	Intervalo	1,63-7,61	0,44-1,77	15-287	9-186	3,24-5,48	0,01-0,66	0,19-0,52
	Mediana	6,88	1,08	157	125	4,18	0,04	0,23
	Média	5,37	1,10	153	107	4,30	0,24	0,31
	DPM	1,88	0,38	78,4	52,1	0,65	0,21	0,10
P02	Intervalo	3,81-5,42	0,10-2,09	66-284	85-173	2,99-7,99	0,72-0,76	0,26-0,59
	Mediana	4,17	1,73	141	124	5,80	0,73	0,55
	Média	4,47	1,31	164	128	5,59	0,74	0,47
	DPM	0,49	0,61	63,7	25,4	1,45	0,01	0,10
P03	Intervalo	4,55-19,3	0,67-1,77	56-201	68-133	8,03-17,1	0,26-2,98	0,30-7,45
	Mediana	17,9	1,34	65,1	84,2	8,03	0,70	0,66
	Média	13,9	1,26	107	95,2	11,1	1,31	2,80
	DPM	4,70	0,32	46,7	19,6	3,04	0,84	2,33
P04	Intervalo	2,48-15,9	0,73-33,9	14-359	19-170	14,9-15,0	0,35-0,96	0,39-4,68
	Mediana	14,8	1,90	327	133	15,0	0,86	0,91
	Média	11,1	12,2	233	107	15,0	0,72	1,99
	DPM	4,31	10,9	110	45,6	0,01	0,19	1,35
P05	Intervalo	1,63-4,59	0,65-1,88	161-315	172-216	2,00-2,77	< LD-2,32	0,44-1,77
	Mediana	3,74	1,35	199	173	2,77	1,47	0,44
	Média	3,32	1,29	225	187	2,51	1,47	0,88
	DPM	0,88	0,36	46,2	14,5	0,26	0,86	0,44

Fonte: Os dados experimentais usados para realização destas análises estatísticas foram extraído de ANDRADE

Apêndice 11: Estatística descritiva da concentração dos metais (mg L⁻¹) nas amostras de água da área de mineração “Santa Rita”

Local		Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
P01	Intervalo	0,97-4,37	< LD-1,05	2-287	0,84-2,57	0,67-1,73	0,15-1,05	0,21-0,72
	Mediana	1,14	1,05	10,7	1,02	1,56	0,73	0,63
	Média	2,16	1,05	99,8	1,48	1,32	0,64	0,52
	DPM	1,11	-	93,4	0,55	0,33	0,26	0,16
P02	Intervalo	1,50-7,93	< LD	61-210	<LD-19,63	0,99-3,62	0,03-0,74	0,39-0,84
	Mediana	1,54	-	133	10,2	2,55	0,72	0,62
	Média	3,66	-	135	10,2	2,39	0,50	0,62
	DPM	2,14	-	42,9	9,38	0,76	0,23	0,13
P03	Intervalo	0,03-2,81	< LD	41-190	0,68-32,54	0,03-3,03	0,22-0,93	0,41-0,84
	Mediana	1,20	-	78,7	0,79	1,00	0,23	0,51
	Média	1,35	-	103	11,3	1,35	0,46	0,59
	DPM	0,81	-	44,5	10,6	0,88	0,24	0,13
P04	Intervalo	1,60-4,23	< LD-0,28	14-423	<LD-13,47	0,89-1,03	0,51-0,85	0,54-0,82
	Mediana	1,90	0,28	326	7,17	0,99	0,73	0,74
	Média	2,58	0,28	254	7,17	0,97	0,70	0,70
	DPM	0,83	-	123	6,30	0,04	0,10	0,08
P05	Intervalo	0,99-3,27	< LD	150-352	0,84-3,32	0,70-1,51	0,52-0,85	0,37-1,45
	Mediana	1,45	-	182	1,89	0,99	0,81	0,44
	Média	1,90	-	228	2,02	1,07	0,73	0,75
	DPM	0,70	-	62,5	0,72	0,24	0,10	0,35

Fonte: Os dados experimentais usados para realização destas análises estatísticas foram extraído de ANDRADE

Apêndice 12: Condições instrumentais utilizadas para obtenção das curvas para várias EQTs.

Parâmetro	Condição
Potência da radiofrequência (kW)	1,15
Posição de visualização	Axial
Número de medidas	3
Vazão de gás principal (L min ⁻¹)	12,0
Vazão de gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,50
Vazão de gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,70
Fluxo de amostra (mL min ⁻¹)	1,5
Comprimento de onda (nm)	Ag I 328,0 Al I 396,1 Ba II 455,4 Cd I 228,8 Co II 238,8 Cr I 283,5 Cu I 324,7 Fe I 259,9 Mn I 257,6 Ni II 221,6 Pb II 220,3 Zn I 213,8

NOTA: Linha atômica (I) e linha iônica (II).

Apêndice 13: Condições instrumentais do cromatógrafo utilizadas para obtenção da curva de calibração da CBZ e para análises das amostras.

Coluna cromatográfica	
Tipo de coluna	Fase reversa Aquity UPLC BEH C18 (Waters)
Dimensões	2,1 x 50 mm, tamanho de partículas de 1,7 µm
Pré-coluna	Fase reversa Aquity UPLC BEH C18 (Waters)
Temperatura	40 °C
Fases móveis utilizadas	
Eluente A	Água ultra pura contendo 0,05% de NH ₄ OH (25% v v ⁻¹)
Eluente B	Metanol
Gradiente utilizado	
Tempo (min)	Proporção
0 – 0,50	95% A – 5% B
0,50 – 1,50	55% A – 45% B
1,50 – 4,00	5% A – 95% B
4,50 – 6,00	95% A – 5% B
Demais parâmetros	
Fluxo	0,45 mL min ⁻¹
Volume injeção	10 µL

Apêndice 14: Condições instrumentais do espectrômetro de massas utilizadas para obtenção da curva de calibração da CBZ e para análises das amostras.

Parâmetro		Condição		
Modo de ionização		Positivo		
Voltagem capilar		3000 V		
Fluxo do gás nebulizador		20 L h ⁻¹		
Fluxo do gás de dessolvatação		750 L h ⁻¹		
Temperatura do gás nebulizador		500 °C		
Temperatura do bloco da fonte		150 °C		
Modo de operação		SRM (Selected Reaction Monitoring)		
Voltagem do cone		33 V		
Transições monitoradas				
Composto	SRM 1	Energia colisão	SRM 2	Energia colisão
CBZ	237 > 194	20 eV	237 > 192	20 eV
CBZ-d ₁₀	247 > 204	25 eV		

Apêndice 15: Matriz Doehlert para quatro variáveis (pH, C_0 , tempo e % de MMF) utilizada nos ensaios de adsorção das MMMs à base de PES/MCM-41-SH.

Experimento	X₁	X₂	X₃	X₄	D_G	Q_{CBZ} ($\mu\text{mol m}^{-2}$)
1 (C)	0	0	0	0	0,729	7,096
2 (C)	0	0	0	0	0,771	7,994
3 (C)	0	0	0	0	0,686	8,136
4	1	0	0	0	0,295	4,325
5	0,5	0,866	0	0	0,280	5,616
6	0,5	0,289	0,817	0	0,312	16,926
7	0,5	0,289	0,204	0,791	0,428	14,895
8	-1	0	0	0	0,527	4,156
9	-0,5	-0,866	0	0	0,080	0,000
10	-0,5	-0,289	-0,817	0	0,000	0,000
11	-0,5	-0,289	-0,204	-0,791	0,012	0,000
12	0,5	-0,866	0	0	0,090	0,326
13	0,5	-0,289	-0,817	0	0,000	0,000
14	0,5	-0,289	-0,204	-0,791	0,020	2,564
15	-0,5	0,866	0	0	0,035	18,480
16	0	0,577	-0,817	0	0,688	0,000
17	0	0,577	-0,204	-0,791	0,866	0,000
18	-0,5	0,289	0,817	0	0,393	15,664
19	0	-0,577	0,817	0	0,058	3,522
20	0	0	0,613	-0,791	0,447	10,502
21	-0,5	0,289	0,204	0,791	0,318	13,905
22	0	-0,577	0,204	0,791	0,094	3,875
23	0	0	-0,613	0,791	0,387	9,058
24*	0	0	0	0,791	0,925	8,463

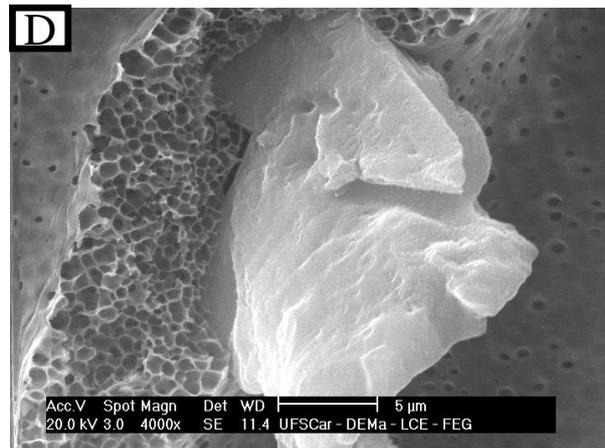
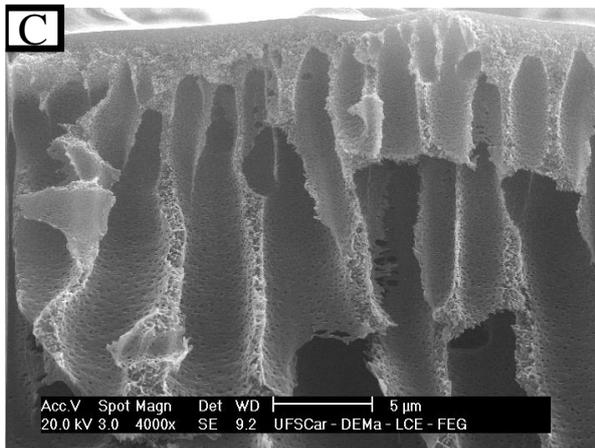
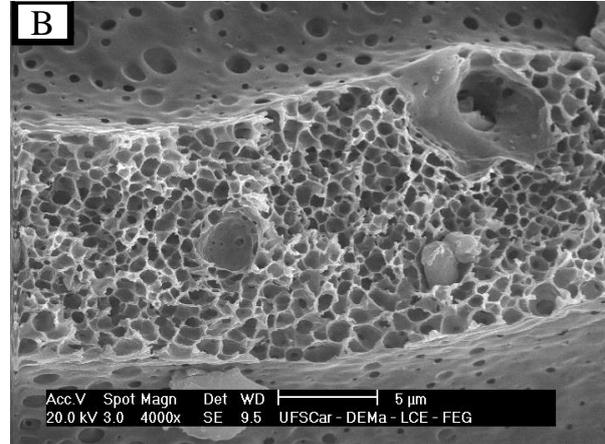
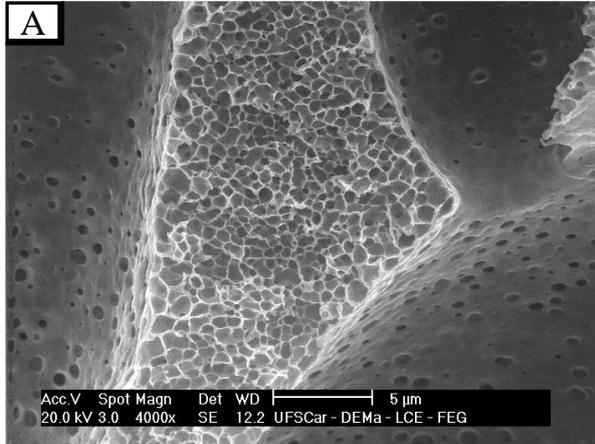
Continua

Continuação

Experimento	X₁	X₂	X₃	X₄	D_G	Q_{CBZ}
25*	0	0	0	-0,791	0,910	10,481
26**	0	-0,289	0	0	-	3,925
27**	-1	0,577	0,817	0,791	-	18,500
28**	-0,5	0,577	0,817	-0,791	-	15,274
29**	-0,5	0,577	0,817	0	-	17,379
30**	-0,5	0,577	0,817	0,791	-	20,005

* Pontos adicionais para ambos os sistemas multielementar e monoelementar. ** Pontos adicionais para o sistema monoelementar (CBZ). Fonte: adaptado de TEÓFILO e FERREIRA ²⁹².

Apêndice 16: Imagens em barra de escala de 5 μm obtidas por MEV das seções transversais das membranas poliméricas de (A) PES puro; (B) MMM-M7; (C) MMM-N7; (D) MMM-S2; (E) MMM-S7; (F) MMM-S12



Apêndice 17: Comparação das razões C_f/C_0 para íons metálicos usando diferentes membranas.

Membrana	Temp. (°C)	pH	C_0 (mg L ⁻¹)	Tempo (h)	Área ou massa da membrana	Volume (L)	C_f/C_0				Referência
							Cd ²⁺	Cr ⁶⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	
PES/PDA-R ^{a,*}	-	5,4	300	24	0,09 g	0,100	0,98	-	-	0,98	FANG et al. ³³⁵
Óxido de graphene ^{b,*}	30	5,5	Cd ²⁺ = 56,2 Ni ²⁺ = 29,3	1,5	0,08 g	0,400	0,40	-	0,62	-	TAN et al. ⁴²⁰
GO/celulose ^c	25	3,0	0,25	3,0	2,00 g	0,025	0,37	-	0,43	0,12	SITKO et al. ³³⁶
Cibacron B. F3GA ^{d,*}	25	6,0	50	-	2,00 cm ²	0,020	0,80	-	-	0,74	DENIZLI et al. ³³⁷
Procion G. H-4G ^{e,*}	20	5,5	Cd ²⁺ = 197 Pb ²⁺ = 363	1,0	0,035 g	0,025	0,91	-	-	0,89	GENÇ et al. ³³⁸
PEO/nanofibra de quitosana ^f	25	5,0	100	2,0	0,05 g	0,100	0,28	-	0,11	0,32	ALIABADI et al. ⁴²¹
MMM-S2 [*]			Cd ²⁺ = 42,0				0,88 ± 0,02	0,43 ± 0,33	0,51 ± 0,02	0,68 ± 0,24	
MMM-S7 [*]	26 ± 1	5,0	Cr ⁶⁺ = 10,8 Ni ²⁺ = 12,4	1,0	2,25 cm ²	0,010	0,90 ± 0,02	0,53 ± 0,08	0,56 ± 0,05	0,86 ± 0,07	Este estudo
MMM-S12 [*]			Pb ²⁺ = 72,9				0,88 ± 0,01	0,43 ± 0,54	0,52 ± 0,01	0,69 ± 0,10	

t.a. – Temperatura ambiente; * Valores para sistemas multielementares; ^a Membranas de PES decoradas com polidopamina; ^b Membrana de óxido de grafeno; ^c Membranas de óxido de grafeno/celulose; ^d Membrana de álcool polivinílico ligada a F3GA Cibacron Blue; ^e Membrana composta de poli(hidroxiethylmetacrilato/quitosana) imobilizada Procion Green H-4G; ^f Membrana de nanofibra de poli(óxido de etileno)/quitosana.

Apêndice 18: Comparação das razões C_f/C_0 para CBZ usando diferentes membranas.

Membrana	Temp. (°C)	pH	C_0 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tempo de contato (h)	Área da membrana (cm^2)	Volume (L)	C_f/C_0	Referência
X20 ^a							$0,82 \pm 0,13$	
TS80 ^b	21	7,0	0,680	24	266	1,000	$0,87 \pm 0,03$	COMERTON et al. 422
NF270 ^c							$0,68 \pm 0,00$	
UE10 ^d							$0,91 \pm 0,05$	
MMM-S2							$0,78 \pm 0,07$	
MMM-S7	26 ± 1	3,0	425	2	2,25	0,010	$0,75 \pm 0,06$	This study
MMM-S12							$0,72 \pm 0,02$	

^a Membrana de osmose reversa de poliamida X20 (TriSep, 4040-X201-TSF, Goleta, CA); ^b Membrana de nanofiltração de poliamida TS80 (TriSep, 4040-TS80-TSF, Goleta, CA); ^c Membrana de nanofiltração de poliamida NF270 (Dow Chemical Co., Filmtec NF270-400, Midland, MI); ^d Membrana de ultrafiltração de polissulfona UE10 (TriSep, UE10, Goleta, CA).

Apêndice 19: Pontos de amostragem georreferenciados na bacia do rio Monjolinho.

Ponto de amostragem	Localização	Coordenada geográfica	
		Latitude	Longitude
P1	Nascente do rio Monjolinho	21°59'55,0" S	47°50'24,9" O
P2	Nas proximidades da UFSCar	21°59'12,4" S	47°52'25,9" O
P3	Montante da ETE	22°01'20,4" S	47°54'50,8" O
P4	Jusante da ETE	22°02'07,5" S	47°57'27,0" O
P5	Nas proximidades de um aterro sanitário	22°01'48,8" S	47°59'54,1" O
P6	Área circundada por canaviais	22°01'49,6" S	48°01'59,2" O
P7	Foz do rio Monjolinho	22°03'32,6" S	48°05'25,5" O
P8	Foz do Córrego da Água Quente	22°01'52,7" S	47°55'49,6" O

Apêndice 20: Parâmetros e valores de referência usados para o cálculo dos índices ecológicos para o rio Monjolinho

EQTs	C_{water_ref} (mg L ⁻¹)	C_{TL_water} ^a (mg L ⁻¹)	T_r [*]
Al		1,00E-1	n.d. ^{**}
Ba		7,00E-1	2
Cd		1,00E-3	30
Co		5,00E-2	5
Cr	Ver Apêndice 21	5,00E-2	2
Cu	Concentrações das EQTs encontradas no P1 (nascente do rio)	9,00E-3	5
Fe		3,00E-1	n.d. [†]
Mn		1,00E-1	n.d. [†]
Ni		2,50E-2	5
Pb		1,00E-2	5
Zn		1,80E-1	1

n.d. – não determinado; LD – Limite de detecção; ^a CONAMA ¹⁴¹; ^{*} Valores extraídos de HAKANSON ¹¹¹, OMEKA et al. ³⁹³ e ULLAH et al. ⁴⁰²; ^{**} Segundo HAKANSON ¹¹¹, os principais elementos (Si, Al, K, Na e Mg) formadores da matriz sedimentar devem ser desconsiderados no cálculo do índice de risco ecológicos.[†] Segundo HAKANSON ¹¹¹, definir valores de fator de “resposta tóxica” (T_r) para elementos como Fe, Mn e P é inapropriado, uma vez que sua presença no sedimento pode estar ligada a processos físico-químicos naturais e não estritamente ligados a poluição antropogênica.

Apêndice 21: Características físico-químicas das amostras de água superficial coletadas na bacia do rio Monjolinho

Características físico-químicas das amostras de água						
	Temperatura	EC	pH	DO	TOC	
	(°C)	($\mu\text{S cm}^{-1}$)		(mg L^{-1})	(mg L^{-1})	
P1	20,8	24,4	5,68	9,7	4,25 \pm 0,25	
P2	20,5	305,3	6,95	7,5	25,71 \pm 5,39	
P3	20,9	100,4	7,00	9,0	8,94 \pm 1,40	
P4	20,8	248,4	6,73	6,9	25,21 \pm 1,65	
P5	21,2	214,4	6,90	9,2	17,40 \pm 1,67	
P6	21,5	168,7	6,77	7,7	15,94 \pm 0,63	
P7	21,5	175,8	6,77	8,8	14,52 \pm 2,56	
P8	20,9	328,9	6,67	6,4	46,96 \pm 1,46	
CONAMA 141	n.d.	n.d.	6 – 9	> 6,0	n.d.	
Concentrações das EQTs na água superficial ($\mu\text{g L}^{-1}$)						
	Al	Ba	Fe	Mn	Zn	
P1	11,73 \pm 0,03	29,92 \pm 0,05	361,19 \pm 0,97	15,68 \pm 0,25	63,73 \pm 0,40	
P2	58,72 \pm 0,15	97,98 \pm 0,20	511,87 \pm 2,26	77,34 \pm 0,68	65,07 \pm 0,30	
P3	182,08 \pm 2,15	50,66 \pm 0,14	654,15 \pm 6,89	23,70 \pm 0,02	17,69 \pm 0,05	
P4	2748,6 \pm 40,1	57,87 \pm 0,13	1311,1 \pm 1,24	107,55 \pm 0,53	90,93 \pm 0,27	
P5	1464,4 \pm 12,7	55,24 \pm 0,34	1298,3 \pm 5,42	92,03 \pm 0,59	26,36 \pm 0,42	
P6	553,93 \pm 20,57	49,81 \pm 0,44	1652,7 \pm 22,1	93,01 \pm 0,85	58,95 \pm 29,01	
P7	405,11 \pm 23,63	52,79 \pm 0,07	2622,0 \pm 33,9	181,60 \pm 3,06	36,71 \pm 3,75	
P8	246,61 \pm 3,62	127,84 \pm 0,13	1921,3 \pm 8,62	380,47 \pm 4,88	92,84 \pm 0,35	
LD	0,98	0,03	2,71	0,12	0,16	
LQ	2,96	0,08	8,21	0,35	0,49	
CONAMA 141	100	700	300	100	180	
	Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb
Todos os locais	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
LD	1,28	0,15	0,65	2,45	0,45	2,26
LQ	3,89	0,46	1,96	7,41	1,38	6,84

n.d. – não determinado; LD – limite de detecção; LQ – limite de quantificação.

Apêndice 22: Autovalores e porcentagens de variância explicadas pelos componentes principais.

Componente principal	Autovalor (λ_i)	Variância explicada (%)	Variância explicada acumulada (%)
PC 1	4,085	58,4	58,4
PC 2	1,182	16,9	75,3
PC 3	1,081	15,4	90,7
PC 4	0,522	7,5	98,2
PC 5	0,121	1,7	99,9
PC 6	0,004	< 0,1	99,9
PC 7	0,003	< 0,1	100,0

Apêndice 23: Porcentagens das concentrações dos íons metálicos recuperadas nos testes de adição e recuperação.

EQTs		Concentrações das EQTs adicionadas (mg L ⁻¹)					
		Amostra P1			Amostra P4		
		0,000	0,200	0,600	0,000	0,200	0,600
Al	(mg L ⁻¹)	0,012	0,223	0,635	2,748	2,923	3,328
	Rec. (%)	-	107	104	-	87	96
Ag	(mg L ⁻¹)	< LD	0,190	0,580	< LD	0,220	0,590
	Rec. (%)	-	94	97	-	108	97
Ba	(mg L ⁻¹)	0,030	0,228	0,628	0,058	0,257	0,635
	Rec. (%)	-	99	100	-	99	96
Cd	(mg L ⁻¹)	< LD	0,202	0,620	< LD	0,201	0,599
	Rec. (%)	-	101	103	-	100	100
Cr	(mg L ⁻¹)	< LD	0,196	0,620	< LD	0,205	0,598
	Rec. (%)	-	97	103	-	101	99
Cu	(mg L ⁻¹)	< LD	0,196	0,615	< LD	0,205	0,601
	Rec. (%)	-	94	101	-	99	100
Fe	(mg L ⁻¹)	0,361	0,571	0,963	1,311	1,494	1,847
	Rec. (%)	-	105	100	-	92	90
Mn	(mg L ⁻¹)	0,016	0,210	0,606	0,108	0,301	0,677
	Rec. (%)	-	95	98	-	95	94
Ni	(mg L ⁻¹)	< LD	0,220	0,625	< LD	0,214	0,581
	Rec. (%)	-	110	104	-	106	97
Pb	(mg L ⁻¹)	< LD	0,195	0,600	< LD	0,197	0,577
	Rec. (%)	-	94	99	-	95	96
Zn	(mg L ⁻¹)	0,064	0,240	0,650	0,091	0,284	0,673
	Rec. (%)	-	88	98	-	96	97

Rec. = Recuperação.

ANEXOS



HERisk: An improved spatio-temporal human health risks assessment software



Jordan Brizi Neris^{a,*}, Diango M. Montalván Olivares^b, Caroline Santos Santana^b, PraiseGod Chidozie Emenike^{c,d}, Fermin G. Velasco^b, Sergio Fred Ribeiro Andrade^b, Caio Marcio Paranhos^a

^a Department of Chemistry, Federal University of São Carlos, highway Washington Luis Km 235, CEP 13565-905 São Carlos, São Paulo, Brazil

^b Department of Exact and Technological Sciences, State University of Santa Cruz, highway Jorge Amado - Km 16, CEP 45662-900 Ilhéus, Bahia, Brazil

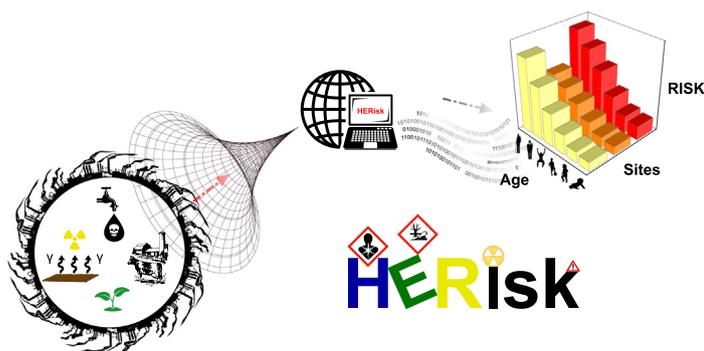
^c Department of Civil Engineering, Covenant University, Ota, Ogun State, Nigeria

^d Cranfield Water Science Institute, School of Water, Energy and Environment, Cranfield University, MK43 0AL Bedford, United Kingdom

HIGHLIGHTS

- The features of the new HERisk software are in-depth described.
- The usefulness of the code was showcased by assessing the risks in a mining area.
- Contents of potentially toxic elements in soils and surface waters were studied.
- Mining and agricultural activities are responsible for the pollution of the region.
- The entire area around the mine presents a high risk for human health.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 November 2020

Received in revised form 24 December 2020

Accepted 29 December 2020

Available online 2 February 2021

Editor: Filip M.G. Tack

Keywords:

Human health risk

Ecological risk

Hazardous elements

Soil & water pollution

Contaminated food ingestion

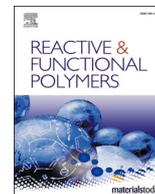
ABSTRACT

Risk assessment is considered an essential tool to assist in the management and mitigation of polluted areas, especially those associated with economic activities that significantly degrade the environment, such as mining. However, most of the methodologies of risk assessment adopt the deterministic approach of using a fixed value for ascertaining the hazards derived from exposure to chemical pollutants. However, this is not the case of the Human, Ecological and Radiological Risk (HERisk) code, which allows space-time assessments of ecological, radiological, and human health risks. Indeed, this work aims to describe this new software (enhanced version of HHRISK), which not only improves the performance of the code but also increases its applicability and versatility. To showcase its usefulness in evaluating ecological pollution and human health risk were studied the contents of potentially toxic elements (Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn) in soils and surface waters from the nickel mining area in the municipality of Itagibá (Bahia, Brazil). The obtained results showed that metals are non-homogeneous distributed, suggesting the presence of local enrichment sources, mainly related to human activities. The statistical analyses carried out revealed that mining and agricultural activities are possibly responsible for the contents of these pollutants in both soils and surface waters. The calculated ecological indices of pollution confirmed anthropogenic pollution around the mining area, especially in the locations closest to sterile waste piles. The results of the human health risk assessment revealed that the ingestion of meat and contaminated water are the main routes for entering the potentially toxic elements to the human body and that Co is the chemical specie that poses the highest risk in the entire region. The hazard index (HI) values indicated that the whole area around the mine should be considered as a high risk for human health.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

* Corresponding author.

E-mail addresses: jordan@estudante.ufscar.br (J.B. Neris), praisegod.emenike@covenantuniversity.edu.ng (P.C. Emenike), sergiof@uesc.br (S.F.R. Andrade).



Removal of carbamazepine from water using mixed matrix membranes (MMMs) based on polyethersulfone and mesomaterials

Jordan Brizi Neris^{a,*}, José Arnaldo S. Costa^a, Guilherme Martins Grosseli^a, Floriatan Santos Costa^b, Caio Marcio Paranhos^a

^a CDMF, Polymer Laboratory, Department of Chemistry, Federal University of São Carlos, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil

^b Department of Chemistry, Federal University of Paraná, 81531-980 Curitiba, PR, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Adsorption
Organic pollutant
MCM-41
Multivariate design
Water treatment

ABSTRACT

The presence of recalcitrant compounds in aquatic systems, such as carbamazepine (CBZ), has intensified due to the wastewater discharge increase. This study aimed to evaluate the PES/mesoparticles-based MMM transport properties and their CBZ adsorption capacities in aqueous solutions with different physicochemical characteristics using a statistical design method. MMMs were synthesized via the phase inversion method using polyethersulfone as a polymeric matrix and mesoparticles as filler materials (MCM-41, NH₂-MCM-41, or SH-MCM-41). The MMMs were characterized by ATR-FTIR, DSC, SEM-EDS, TGA, and XRD. CBZ quantification was performed by ultra-performance liquid chromatography. The preliminary adsorption study showed that PES/SH-MCM-41-based MMMs present the highest potential for CBZ adsorption. The multivariate design results indicate that three independent variables (contact time, initial CBZ concentration, and the amount of SH-MCM-41 incorporated in MMM) significantly influence the MMM adsorption capacity, while pH does not affect it. Water permeability tests in MMMs showed a correlation between the H₂O permeability and the porosity of the synthesized membranes. PES/SH-MCM-41-based MMM showed high porosity and good ability to remove CBZ from water, regardless of the pH of the aqueous solutions.

1. Introduction

Pollution of surface waters in the vicinity of urban and industrial areas is a serious and recurrent problem due to the increase in domestic and industrial wastewater discharges containing concerned concentrations of emerging pollutants (EPs) [1,2]. EPs are substances not commonly monitored in environmental compartments that pose a potential risk to the environment and human health since, at most time, shows high reactivities, enhanced bioaccumulation, powerful antibacterial effects, resistance to biodegradation, and short- and long-term toxicity [3,4]. A class of EPs that have been intensively studied in the last decade was the pharmaceutical compounds, which were classified as relevant environmental pollutants over the last decade [5]. Among the wide range of existent pharmaceutical compounds, carbamazepine (CBZ) is one of the drugs commonly found in different types of water (fresh, effluents, wastewater, etc.) due to its persistence in the environment and the widespread consumption associated with its anticonvulsant, analgesic, and antimanic effects [6–8]. CBZ is an antiepileptic

classified as a mood stabilizer and is highly used to treat schizophrenia, partial seizures, bipolar disorder, epilepsy, hyperactivity, and other neuropathies [9,10]. As with other emerging contaminants, the lack of knowledge about the impacts on the environment and human health is the major problem related to these pollutants [11]. However, preliminary studies indicate that CBZ affects aquatic organisms and humans. The Baali and Cosio [12] work pointed out that, despite the mode of action not fully understood yet, CBZ affects the neuroendocrine system, cell viability, reproduction, growth, cell behavior, and the homeostasis of reactive oxygen species of different aquatic organisms (fish, bivalves, and crustaceans). On the other hand, mild ingestion of this drug by humans can result in various adverse effects such as dystonic reactions, drowsiness, nystagmus, vomiting, and hallucinations, among others [13]. Also, due to its structure and physicochemical characteristics, CBZ is a recalcitrant compound, thus highly resistant to ordinary wastewater treatment methods. Removal using methods like activated sludge and biological filtration usually results in at most 10% CBZ removal from water [14]. Therefore, for efficient and economically

* Corresponding author.

E-mail address: jordanbrizi@gmail.com (J.B. Neris).