

Parâmetros físico-químicos incomuns em água de abastecimento público de um município da região nordeste do Estado de São Paulo (Brasil)

Unusual physico-chemical parameters in the public water supply of a town in the northeast of the São Paulo State (Brazil)

RESUMO

Sergio Dovidauskas*

Isaura Akemi Okada

Maria Helena Iha

Álvaro Gennari Cavallini

Marina Miyuki Okada

Rita de Cássia Briganti

Amostras de águas de abastecimento público (n = 4347) de 88 municípios do nordeste do Estado de São Paulo (Brasil) foram analisadas em 21 parâmetros físico-químicos: temperatura, condutividade (por condutimetria), cloro residual livre (colorimetria com N,N-dietil-p-fenilenediamina), pH (potenciometria), cor aparente (espectrofotometria), turbidez (nefelometria), e concentrações de Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, F⁻, ClO₂⁻, BrO₃⁻, Cl⁻, Br⁻, ClO₃⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ e SO₄²⁻ (cromatografia de íons). Os resultados foram submetidos à análise multivariada de dados. A análise de componentes principais das medianas de 12 variáveis (pH, condutividade, Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, ClO₃⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻) dos 88 municípios indicou Ibitinga como local com água de características físico-químicas únicas, caracterizada pelas concentrações relativas mais altas de sulfato, cloreto, lítio e sódio, e aos valores maiores de pH e condutividade. Em adição, Ibitinga foi o único município que apresentou sistematicamente brometo na composição da água. Uma segunda análise de componentes principais envolvendo as amostras de Ibitinga indicou uma amostra com concentrações mais altas de cloreto e sulfato, e quatro amostras nas quais a presença de nitrato foi característica. Análises de agrupamento hierárquico exibiram a formação dos mesmos grupos produzidos nas duas análises de componentes. A validação dos métodos cromatográficos também é apresentada.

PALAVRAS-CHAVE: Qualidade da Água; Análise Físico-química; Análise de Componente Principal; Vigilância Sanitária

ABSTRACT

Public water supply samples (n = 4347) from 88 municipalities in the northeast of the State of São Paulo (Brazil) were analysed in 21 physico-chemical parameters: temperature, conductivity (by conductimetry), free residual chlorine (colorimetry with N,N-diethyl-p-phenylenediamine), pH (potentiometry), apparent color (spectrophotometry), turbidity (nephelometry), and concentrations of Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, F⁻, ClO₂⁻, BrO₃⁻, Cl⁻, Br⁻, ClO₃⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻ (ion chromatography). The results were submitted to multivariate data analysis. The principal component analysis of 12 variable medians (pH, conductivity, Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, ClO₃⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻) from 88 municipalities indicated Ibitinga as the locality with the public water supply having physicochemical characteristics unique in the region, characterized by higher relative concentrations of sulphate, chloride, lithium, and sodium, and higher values of pH and conductivity. Additionally, Ibitinga was the only municipality that systematically presented bromide in the water composition. A second principal component analysis on 79 samples of Ibitinga has indicated a sample with higher concentrations of chloride and sulphate, and 4 samples where the presence of nitrate was characteristic. Hierarchical cluster analysis exhibited the clustering of these groups produced in two component analysis. Validation of methods based on ion chromatography is also presented.

Centro de Laboratório Regional,
Instituto Adolfo Lutz de Ribeirão Preto
VI (CLR/IAL), São Paulo, SP, Brasil

*E-mail: sergio2794@terra.com.br

Recebido: 25 ago 2016
Aprovado: 09 dez 2016

KEYWORDS: Water Quality; Physicochemical Analysis; Principal Component Analysis; Sanitary Surveillance



INTRODUÇÃO

Objetivando colaborar na promoção e proteção da saúde da população, uma das ações previstas no Programa de Vigilância da Água para Consumo Humano do Estado de São Paulo (Proagua)¹ inclui o monitoramento da qualidade da água de abastecimento público por meio de coletas de amostras para análise em alguns parâmetros básicos: temperatura, pH, cloro residual livre (CRL), cor, turbidez, fluoreto, coliformes totais e *Escherichia coli*. Em particular, na região nordeste desse Estado, que é considerada em processo de industrialização, existem 90 municípios onde vivem, aproximadamente, 3,3 milhões de habitantes (segundo dados do censo de 2010 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). Aproximadamente 70,0% dos municípios (62,8% da população da região) fazem uso exclusivo de águas subterrâneas para o abastecimento público, 15,0% (18,6% da população) utilizam apenas águas superficiais e 15,0% (18,6% da população) utilizam ambas. As águas subterrâneas podem ser acessadas de três aquíferos (Baurui, Guarani e Serra Geral) e um aquíclode (Passa Dois)², enquanto as águas superficiais podem ter origem mais diversa em virtude da complexa hidrografia regional que inclui os Rios Grande, Sapucaí, Pardo e Mogi Guaçu³. A região é abrangida por quatro Departamentos Regionais de Saúde (DRS): Araraquara, Barretos, Franca e Ribeirão Preto (Figura 1), que constituem a Rede Regional de Atenção à Saúde 13 (RRAS 13) do Estado. Em termos de Vigilância, existem os respectivos Grupos de Vigilância Sanitária (GVS) nos quais se distribuem os 90 municípios da região.

No intuito de se obter uma caracterização mais pormenorizada da qualidade da água para consumo humano da região, tendo em vista a ocorrência de contaminação expressiva por nitrato em um de seus municípios⁴, um estudo foi iniciado nesse laboratório em 2014, ampliando o número de parâmetros avaliados: além daqueles citados anteriormente, foram determinadas as concentrações de 14 íons (amônio, bromato, brometo, cálcio, clorato, cloreto, clorito, fosfato, lítio, magnésio, nitrato, potássio, sódio e sulfato), tendo sido realizadas também medidas de condutividade. Desta forma, o total de parâmetros físico-químicos

investigados foi ampliado de seis para 21. Uma vez que a importância dos parâmetros básicos avaliados pelo Proagua é amplamente descrita em literatura pertinente^{3,5,6,7}, é pertinente fazer aqui algumas considerações sobre aqueles que foram incluídos nesse estudo, baseadas principalmente em documento da Organização Mundial da Saúde⁶ (quando estabelecido pela Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011⁸, o valor máximo permitido (VMP) é indicado):

- Amônio (NH_4^+) ou amônia (NH_3) - Origina-se no meio ambiente como resultado de processos metabólicos, agrícolas e industriais, e também quando se utiliza cloroamina no processo de desinfecção da água. Por outro lado, amônio pode reagir com cloro livre, produzindo cloroaminas, tricloreto de nitrogênio e nitrito, e comprometendo a eficiência do processo de desinfecção⁵. O VMP para amônia é 1,5 mg L⁻¹.
- Bromato (BrO_3^-) - Não é normalmente encontrado na água, mas pode ser formado pela conversão do íon brometo através da desinfecção por ozonização, conversão esta que depende da matéria orgânica presente, do pH e da temperatura, entre outros fatores. Bromato de sódio ou de potássio (NaBrO_3 ou KBrO_3) são agentes oxidantes que podem ser utilizados, por exemplo, no tingimento de tecidos. À semelhança dos trihalometanos (THMs) e ácidos dicloro- e tricloro-acético, o bromato é um provável carcinogênico em humanos, sendo considerado mutagênico (VMP = 0,01 mg L⁻¹).
- Brometo (Br^-) - Íon comumente encontrado na natureza junto ao cloreto, devido a suas propriedades químicas semelhantes, mas ocorrendo em menor quantidade. Esgotos industriais podem contribuir para aumentar a sua concentração em mananciais. Pode participar na reação entre cloro e matéria orgânica natural, que forma THMs e ácido acético halogenado (a velocidade de formação de THM aumenta em função das concentrações de cloro e ácidos húmicos, temperatura, pH e concentração do íon brometo).
- Cálcio (Ca^{2+}) e Magnésio (Mg^{2+}) - Embora referidos em conjunto como “dureza total” e frequentemente associados a causadores de problemas nos sistemas de distribuição e indústrias (precipitação de sabões, corrosão e deposição em estações de tratamento, redes de distribuição e tanques), esses íons são nutrientes essenciais à saúde humana. A nível nacional e internacional, quantidades de ingestão têm sido recomendadas, mas as necessidades são diferentes para diferentes indivíduos. Por outro lado, as concentrações em águas potáveis podem variar muito de uma fonte a outra - águas ricas em minerais, por exemplo, podem contribuir substancialmente para as necessidades diárias destes nutrientes em algumas populações ou subgrupos. Em adição, o tratamento da água pode também afetar as concentrações de ambos. O VMP para dureza total é 500 mg L⁻¹.
- Clorato (ClO_3^-) e Clorito (ClO_2^-) - São produtos iônicos secundários quando dióxido de cloro (ClO_2) é usado como agente



Figura 1. Região a que se refere este estudo, que inclui os Departamentos Regionais de Saúde de Araraquara, Barretos, Franca e Ribeirão Preto.



de desinfecção ou como agente de controle de odor e sabor na água. ClO_2 também é utilizado como branqueador nas indústrias de papel, farinha e óleos, e como agente de limpeza na indústria do couro. Clorito de sódio (NaClO_2) é usado nas indústrias de papel, têxtil e de palha, e na manufatura de ceras, vernizes e esmaltes. Usos do clorato de sódio (NaClO_3) incluem a indústria do couro e como herbicida e desfolhante. Os íons clorito e clorato também podem ser formados durante a decomposição lenta de soluções de hipoclorito de sódio (NaClO). A principal preocupação quanto à ingestão de clorito e clorato é um dano oxidativo nas células vermelhas do sangue. Altas doses de clorato podem interferir nas funções da tireoide. O VMP para clorito é 1 mg L^{-1} .

- Cloreto (Cl^-) - Em águas de abastecimento é um subproduto da cloração por Cl_2 ou por soluções de hipoclorito (ClO), podendo originar-se também de fontes naturais, esgotos e efluentes industriais. Quando em excesso (VMP = 250 mg L^{-1}), aumenta a velocidade de corrosão de metais no sistema de distribuição (dependendo do pH da água), o que pode conduzir a um aumento na concentração de metais na água de abastecimento.
- Fostato (ou ortofostato, PO_4^{3-}) - O fósforo (P) é um nutriente essencial à saúde humana e pode ocorrer em águas naturais principalmente na forma de fosfatos orgânicos e ortofosfatos, uma vez que os polifosfatos tendem a hidrolisar, formando os ortofosfatos. A presença em água ocorre devido à descarga de esgotos domésticos e efluentes industriais (indústrias de fertilizantes, pesticidas, de conservas alimentícias, abatedouros, frigoríficos, laticínios etc.), além do arraste provocado por chuvas em áreas agrícolas fertilizadas. Por ser um nutriente para processos biológicos, o excesso de fósforo pode conduzir à eutrofização das águas³.
- Lítio (Li^+) - Em medicina, sais de lítio são efetivos no tratamento do transtorno bipolar, depressão unipolar e prevenção do suicídio⁹. Como um elemento natural ocorrendo em baixas quantidades, o lítio é transportado de rochas e do solo pela chuva, atingindo os mananciais e, em algumas regiões, as concentrações podem atingir até $5,2 \text{ mg L}^{-1}$, correspondendo a uma ingestão diária de até 10 mg^{10} . Embora doses diárias dessa magnitude sejam consideravelmente menores que as utilizadas terapeuticamente¹¹, estudos têm mostrado correlações negativas entre níveis de lítio em águas para consumo humano e mortalidade por suicídio^{10,12,13}.
- Nitrato (NO_3^-) - A toxicidade do nitrato em seres humanos é atribuída principalmente à sua redução a nitrito por ação microbiológica no trato gastrointestinal, incluindo a boca, onde bactérias comensais na superfície da língua fazem a redução de cerca de 20% do nitrato presente na saliva (aproximadamente 25% do nitrato ingerido é transportado até a saliva). A correlação entre níveis elevados de nitrato e a ocorrência de metemoglobinemia (em crianças até três meses de idade, principalmente) é bem estabelecida, mas ainda é investigada uma possível correlação entre risco de desenvolvimento de câncer e nitrosação endógena provocada pela alta ingestão de nitrato e/ou nitrito e por

compostos nitrosáveis. Tanto águas superficiais como subterrâneas são acessíveis ao íon, em virtude de atividade agrícola, da disposição ao meio ambiente de águas residuárias sem tratamento, e da oxidação de excretas animais e humanas. As concentrações de nitrato podem variar rapidamente em águas superficiais, mas nas subterrâneas geralmente as variações são lentas⁴ (VMP = $10 \text{ mgN-NO}_3 \text{ L}^{-1}$).

- Potássio (K^+) - É um elemento essencial em humanos e que ocorre extensamente distribuído no meio ambiente. Encontrado em baixas concentrações em águas naturais, raramente atinge níveis que possam ser considerados de risco à saúde humana (efeitos adversos podem ocorrer em indivíduos susceptíveis). Como sais de potássio são largamente utilizados na indústria e em fertilizantes para a agricultura, descargas industriais e de áreas agrícolas podem elevar as concentrações nos mananciais.
- Sódio (Na^+) - Todas as águas naturais contêm sódio em diferentes proporções (é um elemento necessário aos organismos vivos). Enquanto nas águas superficiais os níveis são normalmente muito abaixo de 50 mg L^{-1} , nas águas subterrâneas é frequente a ocorrência de concentrações acima de 50 mg L^{-1} . Um aumento no conteúdo de sódio é associado principalmente ao lançamento de esgotos domésticos e de efluentes industriais nos mananciais. Não existe correlação que confirme a associação entre conteúdo de sódio em águas e hipertensão, mas concentrações acima de 200 mg L^{-1} podem originar sabor (VMP = 200 mg L^{-1}).
- Sulfato (SO_4^{2-}) - Ocorre naturalmente em muitos minerais e é usado principalmente pela indústria química. Em águas, as maiores concentrações são encontradas nas de manancial subterrâneo. As principais fontes antrópicas são os esgotos domésticos e efluentes industriais, e o uso de coagulantes no tratamento das águas também contribui para o aumento da concentração de sulfato. Os dados existentes não identificam um nível de concentração a partir do qual este íon possa ser considerado como causador de efeitos adversos em seres humanos, a não ser em concentrações muito altas ($1000\text{-}1200 \text{ mg L}^{-1}$) nas quais pode ser observada uma ação laxativa (VMP = 250 mg L^{-1}).
- Condutividade - É a capacidade de uma água conduzir corrente elétrica e depende das concentrações de íons, das respectivas mobilidades e valências, e da temperatura. Indicando a quantidade de sais existentes na água, representa uma medida indireta da concentração de poluentes (geralmente, águas com condutividades maiores que 100 S cm^{-1} são consideradas como impactadas³).

Esse estudo previa a aquisição dos dados durante um ano (essa aquisição iniciou-se em maio de 2015 e foi finalizada em abril de 2016). Uma análise preliminar dos dados físico-químicos, baseada na análise hierárquica de agrupamentos e na análise de componentes principais (ACP), indicou a existência de um município (Ibitinga) cujas amostras apresentavam um perfil físico-químico único na região^{15,16}. Esse trabalho apresenta a análise final dos



resultados obtidos para esse município. Em adição, considerando que os 15 íons envolvidos no estudo (o parâmetro básico fluoreto e os 14 acima, resumidamente discutidos) correspondem à maior parte da informação obtida das análises efetuadas, um resumo da validação dos métodos cromatográficos utilizados é também apresentado. Nesse aspecto, cabe aqui salientarmos que a cromatografia de íons foi introduzida nesse laboratório em função desse estudo e, embora existam métodos normalizados para as determinações realizadas^{17,18}, algumas condições foram alteradas em relação a esses métodos normalizados (como eluentes, colunas e faixas de concentração das soluções padrão, por exemplo) e foi necessário confirmar que os métodos eram apropriados aos usos pretendidos¹⁹.

MÉTODO

Amostragem

As Vigilâncias Sanitárias Municipais possuem os seus próprios planos de amostragem para o Proagua, baseados na “Diretriz Nacional do Plano de Amostragem da Vigilância em Saúde Ambiental Relacionada à Qualidade da Água para Consumo Humano”²⁰. Portanto, decidiu-se inicialmente não alterar esses planos. Porém, constatou-se que o sistema de cromatografia não seria capaz de analisar o total de amostras entregues ao laboratório, devido ao tempo requerido para efetuar cada análise cromatográfica, principalmente com relação à análise de ânions (aproximadamente 38 minutos/amostra). Desta forma, decidiu-se fazer uma segunda amostragem sobre as coletas das Vigilâncias de tal modo que algumas condições fossem observadas: (i) o número mínimo de amostras por município por coleta ficou estabelecido como sendo duas, procurando-se manter uma relação mínima de 1/10.000 entre o número n_m de amostras por mês e o número de habitantes n_h do município ($n_m/n_h \geq 1/10.000$, ou $n_m/n_h \geq 1.10^{-4}$); (ii) quando possível, amostras foram selecionadas, entre aquelas entregues pelas Vigilâncias Municipais, de locais muito distintos (por exemplo, no caso de duas amostras do mesmo município na mesma coleta: uma amostra oriunda da área urbana central e outra oriunda de bairro periférico ou distrito). Do total de 90 vigilâncias municipais, apenas duas não enviaram amostras para análise nesse laboratório no período maio/2015 a abril/2016. Assim, o trabalho aqui apresentado inclui as amostras de águas de abastecimento de 88 municípios da RRAS 13, correspondendo aproximadamente a 3 milhões de habitantes.

Métodos e equipamentos

As 4.347 amostras de água analisadas foram coletadas em frascos plásticos limpos (com capacidade variável entre 250 e 1.000 mL) por agentes das 88 Vigilâncias Sanitárias Municipais que realizaram, no momento da coleta, as determinações de temperatura, pH e cloro residual livre. As amostras, após a coleta, foram refrigeradas e imediatamente encaminhadas ao laboratório, onde foram analisadas na mesma data de coleta.

Todos os reagentes utilizados no laboratório eram de grau analítico (Sigma-Aldrich e Merck) e todas as soluções aquosas foram preparadas com água tipo I obtida em um sistema de purificação

marca Millipore, modelo Milli-Q Direct 8. Cor aparente foi determinada por espectrometria utilizando equipamento marca Merck, modelo Spectroquant NOVA 400. Turbidez foi determinada por método nefelométrico usando-se equipamento marca Micronal, modelo B250. Condutividade foi determinada em equipamento marca Metrohm, modelo 912. A cromatografia dos cátions Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} foi realizada em equipamento marca Metrohm, modelo 930 COMPACT IC FLEX DEG, nas seguintes condições: eluente, solução de HNO_3 1,7 mmol L^{-1} contendo 0,7 mmol L^{-1} de ácido dipicolínico; vazão, 0,9 mL min^{-1} ; temperatura ambiente; coluna marca Metrohm, modelo Metrosep C4 150/4.0. A cromatografia dos ânions F^- , ClO_2^- , BrO_3^- , Cl^- , Br^- , ClO_3^- , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} foi realizada em equipamento marca Metrohm, modelo 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg, nas seguintes condições: eluente, solução de Na_2CO_3 3,6 mmol L^{-1} ; supressor, solução de H_2SO_4 100 mmol L^{-1} ; vazão, 0,8 mL min^{-1} ; temperatura, 45 °C; coluna marca Metrohm, modelo Metrosep A Supp 7 250/4.0. Antes da análise cromatográfica, todas as amostras foram filtradas em filtros 0,45 μm .

A validação dos métodos cromatográficos dos íons foi conduzida seguindo documento orientativo da Coordenação Geral de Acreditação do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro¹⁹), normas ISO^{21,22,23,24} e recomendações da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (Iupac)²⁵. Os parâmetros de validação investigados foram: seletividade, homogeneidade de variâncias, linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), veracidade de medição e precisão. Na avaliação desses dois últimos parâmetros foram usados os padrões certificados marca Fluka (cátions, lote BCBL7990V; ânions, lote BCBM5733V) e o material de referência certificado (MRC) BURTAP-05 (lote 0313) da *Environment Canada*, com as análises sendo conduzidas em triplicata. Nos ensaios em que foram realizadas adições de padrão, cada adição também foi realizada em triplicata.

No tratamento de dados foram utilizados os softwares *Microsoft Excel*® 2013, *Origin*® 9.1Pro e *The Unscrambler*®X 10.3.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Validação da cromatografia de íons

Na validação dos métodos cromatográficos por calibração externa, observou-se inicialmente que, enquanto o cromatograma de solução padrão de cátions (Figura 2A) apresentou-se com picos satisfatoriamente separados, no cromatograma de solução padrão de ânions (Figura 2B) os picos de brometo e clorato ocorriam com sobreposição significativa (a seletividade foi verificada através da cromatografia de soluções padrão individuais, em que cada íon foi identificado por meio do seu respectivo tempo de retenção registrado na área de pico produzida). Uma análise exploratória preliminar de 320 amostras de águas de abastecimento da RRAS 13 indicou que apenas as amostras do município de Ibatinga indicavam presença de brometo e ausência de clorato em sua composição (esse fato - a presença de brometo simultânea à ausência de clorato apenas nas amostras de



Ibitinga - foi confirmado durante os 12 meses de aquisição de dados previstos no projeto). Dessa forma, resolveu-se tratar individualmente as curvas analíticas desses dois íons, recorrendo-se à adição de padrão para a confirmação da identidade do analito quando da análise das amostras de água de Ibitinga (Figura 2C). Caso alguma amostra apresentasse brometo e clorato simultaneamente, a calibração multivariada teria sido utilizada²⁶.

As faixas de concentrações para os íons foram inicialmente estabelecidas baseando-se em relatórios da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb) para mananciais superficiais e subterrâneos do Estado de São Paulo^{27,28}. Utilizando-se curvas preliminares obtidas a partir dos dados de cinco soluções padrão (regressão linear simples), foram analisadas as 320 amostras de águas de abastecimento público citadas anteriormente. Com base nesses resultados, as faixas de concentração foram ajustadas de modo que a maior concentração da curva analítica fosse superior ao valor do 90º percentil das concentrações estimadas nas análises das 320 amostras para cada um dos 15 íons, mantendo-se igual a cinco o número de soluções padrão para a construção das curvas analíticas.

Para se definir o melhor ajuste da função de calibração, obteve-se sinais analíticos (áreas de pico, $\mu\text{S cm}^{-1} \text{ min}$) para 10 replicatas verdadeiras, ou seja, cada série de cinco soluções padrão foi preparada 10 vezes e as áreas de pico foram medidas para cada íon em cada uma das 50 soluções. O teste de Shapiro-Wilk ($n = 10$, $\alpha = 0,05$) indicou distribuição normal para todos os íons em cada uma de suas cinco concentrações. O teste de homogeneidade de variâncias aplicado conforme ISO 8466-1²¹ indicou homoscedasticidade apenas para os dados de lítio e potássio,

enquanto o teste de linearidade, aplicado de acordo com essa mesma norma para curvas analíticas construídas com as médias ($n = 10$) de áreas de pico de cada concentração, indicou que no caso de fluoreto, clorito, bromato, clorato e fosfato uma função não linear deveria ser utilizada na calibração (nesses casos, foram utilizados polinômios de segunda ordem para o ajuste).

O LD foi calculado a partir da estimativa do seu respectivo sinal analítico (y_{LD}) expresso pela Equação 1:

$$y_{LD} = \text{intercepto} + 3.s_{SP1} \quad (\text{Equação 1})$$

onde: *intercepto* = intercepto da função de calibração obtida pela regressão das médias das áreas de pico ($n = 10$) de 5 soluções padrão;

s_{SP1} = desvio padrão dos sinais analíticos da solução padrão de menor concentração.

O sinal y_{LD} foi convertido em concentração a partir da função de calibração ajustada para cada íon em particular, obtendo-se o respectivo LD.

O limite de quantificação (LQ) foi calculado de modo similar, utilizando-se a Equação 2 para a estimativa do seu sinal analítico (y_{LQ}):

$$y_{LQ} = \text{intercepto} + 6.s_{SP1} \quad (\text{Equação 2})$$

Para os cátions Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , a veracidade de medição e a precisão foram avaliadas usando-se padrão certificado: obteve-se erros relativos percentuais variando de -1,1% (magnésio) a +0,3% (sódio), e desvios padrão relativos entre 0,4% (Li^+) e 1,9% (Na^+). No caso do NH_4^+ , usou-se a adição de padrão em

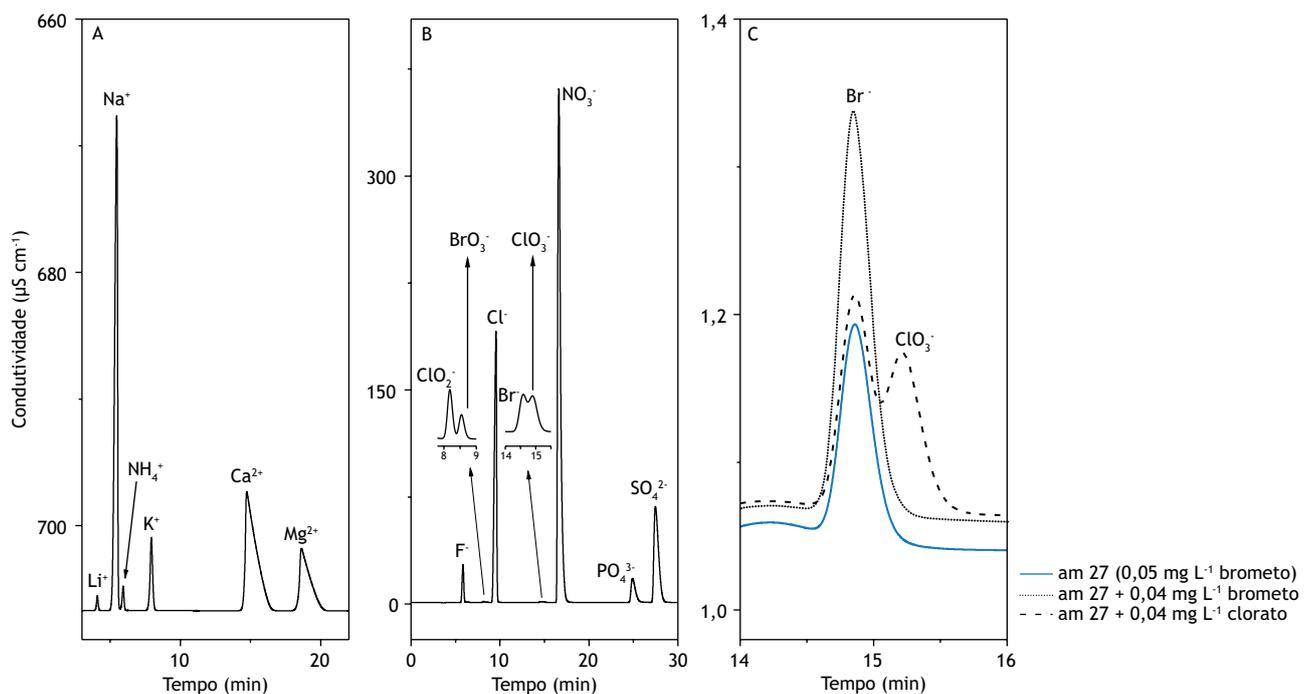


Figura 2. A) Cromatograma de solução padrão de cátions. B) Cromatograma de solução padrão de ânions. C) Frações dos cromatogramas da amostra 27 de Ibitinga ($0,05 \text{ mg L}^{-1}$ de brometo) sem e com adição de padrões ($0,04 \text{ mg L}^{-1}$ de brometo e $0,04 \text{ mg L}^{-1}$ de clorato).



MRC (BURTAP-05) em três níveis de concentração (0,10, 0,50 e 0,80 mg L⁻¹), obtendo-se recuperações de 101,3%, 100,8% e 100,3%, respectivamente, com desvios padrão relativos de 2,3%, 0,4% e 0,7%, respectivamente. Em adição, a análise desse MRC informou ainda que os erros relativos percentuais para os íons Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺, declarados no certificado, variaram entre -1,3% (K⁺) e +0,4% (Na⁺), com desvios padrão relativos entre 0,6% (Mg²⁺) e 2,0% (Na⁺).

Na análise de padrão certificado dos ânions fluoreto, cloreto, brometo, nitrato, fosfato e sulfato, obteve-se erros relativos percentuais entre -0,5% (cloreto) e +0,3% (sulfato), e desvios padrão relativos entre 0,5% (nitrato) e 1,5% (cloreto). Nos casos de clorito, bromato e clorato, a adição de padrão em três níveis de concentração a amostras de águas isentas desses analitos resultou em recuperações variando entre 95% (clorato a 0,020 mg L⁻¹) e 102% (clorito a 0,010 mg L⁻¹), com desvios padrão relativos entre 0,8% (clorato a 0,20 mg L⁻¹) e 14% (clorato a 0,020 mg L⁻¹). A análise do MRC (BURTAP-05) indicou erros relativos percentuais de +4,7%, -0,6% e -1,1% para fluoreto, cloreto e sulfato, respectivamente, com desvios padrão relativos de 0,4%, 3,0% e 0,4%, respectivamente.

A veracidade de medição e a precisão foram consideradas satisfatórias em ambos os casos (cátions e ânions).

A Tabela 1 resume os dados relacionados às curvas analíticas e aos valores dos LD e de LQ. Observe-se que a ponderação nos casos heteroscedásticos foi efetuada pelo inverso da concentração elevada ao quadrado (1/x²). A qualidade do ajuste foi considerada satisfatória (coeficiente de determinação ajustado, R²_{aj} ≥ 0,9997).

Dados da amostragem

De um total de 7.587 amostras recebidas, 4.347 (57%) foram analisadas para 21 parâmetros físico-químicos. Apenas para três municípios a relação mensal $n_m/n_h \geq 1.10^{-4}$ não pôde ser atingida:

Ribeirão Preto (144 amostras analisadas, $n_m/n_h = 2.10^{-5}$), Araraquara (148 amostras analisadas, $n_m/n_h = 5.9.10^{-5}$) e São Carlos (165 amostras analisadas, $n_m/n_h = 6.2.10^{-5}$). O fato de não se atingir o objetivo para os três municípios de maior população na região deve-se ao número insuficiente de amostras enviadas ao laboratório: Ribeirão Preto enviou 234 amostras (o que produziria uma relação $n_m/n_h = 3.2.10^{-5}$ se todas as amostras fossem analisadas, ainda inferior ao objetivo); em adição, contribuindo para um decréscimo adicional na relação n_m/n_h de Ribeirão Preto, uma parcela significativa das amostras enviadas constituía-se de amostras de soluções alternativas (fora do escopo do estudo); Araraquara e São Carlos enviaram 168 e 172 amostras, respectivamente, que, se fossem todas analisadas, conduziriam a relações n_m/n_h iguais a $6.7.10^{-5}$ e $6.5.10^{-5}$, respectivamente (ainda inferiores ao objetivo). Contudo, deve ser observado que os números totais de amostras analisadas para cada um desses municípios estão entre os cinco maiores alcançados nesse estudo, juntos aos de Sertãozinho (156 amostras analisadas, $n_m/n_h = 1.2.10^{-4}$) e Barretos (145 amostras analisadas $n_m/n_h = 1.1.10^{-4}$). Em particular, 79 amostras de águas de Ibitinga foram analisadas, obtendo-se $n_m/n_h = 1.2.10^{-4}$.

Análise de componentes principais (RRAS 13)

Como parte do pré-tratamento dos dados, inicialmente reduziu-se o número de amostras representando cada município pela respectiva série de medianas nas 21 variáveis medidas para as amostras de água analisadas no período (um ano). Dessa forma, a matriz de dados inicial 4.347 x 21 foi transformada em uma matriz 88 x 21 (88 municípios x 21 medianas em cada variável). Para realizar a análise multivariada, inicialmente foram excluídas as variáveis amônio, clorito e bromato uma vez que as respectivas medianas de todos os municípios apresentaram o valor zero, o que significa, em termos analíticos, um valor menor que o LD. A variável brometo também foi excluída, uma vez que apenas Ibitinga apresentou mediana diferente de zero (e igual a 0,028 mg L⁻¹). A análise da

Tabela 1. Dados das curvas analíticas utilizadas nas cromatografias de cátions e ânions, e respectivos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ).

| Analito | Concentrações das soluções padrão (mg L ⁻¹) | | | | | Modelo | Ajuste | R ² _{aj} | LD | LQ |
|----------------------|---|------|------|------|------|------------------------------|------------------|------------------------------|-------|-------|
| | SP 1 | SP 2 | SP 3 | SP 4 | SP 5 | | | | | |
| Amônio ¹ | 0,05 | 0,25 | 0,5 | 0,75 | 1 | y = a + bx | MQP ⁴ | 0,9997 | 0,008 | 0,016 |
| Bromato | 0,008 | 0,04 | 0,08 | 0,12 | 0,16 | y = a + bx + cx ² | MQP | 0,99999 | 0,002 | 0,004 |
| Brometo | 0,01 | 0,05 | 0,1 | 0,15 | 0,2 | y = a + bx | MQP | 0,99994 | 0,002 | 0,004 |
| Cálcio | 2 | 10 | 20 | 30 | 40 | y = a + bx | MQP | 0,99999 | 0,09 | 0,18 |
| Clorato | 0,01 | 0,05 | 0,1 | 0,15 | 0,2 | y = a + bx + cx ² | MQP | 0,99998 | 0,002 | 0,004 |
| Cloreto | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | y = a + bx | MQP | 0,99998 | 0,08 | 0,16 |
| Clorito | 0,01 | 0,05 | 0,1 | 0,15 | 0,2 | y = a + bx + cx ² | MQP | 0,99995 | 0,005 | 0,01 |
| Fluoreto | 0,07 | 0,35 | 0,7 | 1,05 | 1,4 | y = a + bx + cx ² | MQP | 0,99997 | 0,008 | 0,016 |
| Fosfato ² | 0,2 | 1 | 2 | 3 | 4 | y = a + bx + cx ² | MQP | 0,9997 | 0,05 | 0,1 |
| Lítio | 0,01 | 0,05 | 0,1 | 0,15 | 0,2 | y = a + bx | MQO ⁵ | 0,99997 | 0,002 | 0,005 |
| Magnésio | 0,5 | 2,5 | 5 | 7,5 | 10 | y = a + bx | MQP | 0,99998 | 0,06 | 0,12 |
| Nitrato ³ | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | y = a + bx | MQP | 0,99997 | 0,05 | 0,09 |
| Potássio | 0,5 | 2,5 | 5 | 7,5 | 10 | y = a + bx | MQO | 0,99999 | 0,1 | 0,2 |
| Sódio | 2 | 10 | 20 | 30 | 40 | y = a + bx | MQP | 0,99999 | 0,06 | 0,12 |
| Sulfato | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | y = a + bx | MQP | 0,99999 | 0,12 | 0,23 |

¹Expresso como N-NH₃; ²Expresso com P-PO₄; ³Expresso como N-NO₃; ⁴Mínimos quadrados ponderados (1/x², x = concentração);

⁵Mínimos quadrados ordinários.



matriz de correlação entre as 17 variáveis restantes indicou que 12 variáveis apresentavam correlações mais significativas entre si: lítio, sódio, potássio, cálcio, magnésio, cloreto, clorato, nitrato, fosfato, sulfato, pH e condutividade.

Os dados da matriz 88 x 12 foram centralizados pela mediana e escalados pelo intervalo interquartil, sendo então submetidos a uma ACP, calculando-se as matrizes de escores e de pesos através do algoritmo Nipals (*Non-linear Iterative Partial Least-Squares*) usando-se quatro componentes principais. O gráfico de escores CP1/CP2 obtido (Figura 3A) exibiu Ibitinga como uma amostra única frente a três outros grupos; a análise do respectivo gráfico de pesos (Figura 3B) revelou que o caráter singular da composição da água de abastecimento de Ibitinga, além da presença de brometo (não incluído neste modelo ACP), deve-se a maiores concentrações relativas de sulfato, cloreto, lítio e sódio, e aos valores maiores de pH e condutividade. De fato, a comparação entre as medianas das 12 variáveis de Ibitinga com as respectivas medianas da RRAS 13 (excluídos os dados daquele município), indica que as maiores diferenças positivas são realmente as observadas nessas seis variáveis (Tabela 2). A análise hierárquica de agrupamentos (método Ward) exibiu a formação dos mesmos 4 grupos (considerando Ibitinga como um grupo constituído de apenas uma amostra).

Análise de componentes principais (Ibitinga)

No intuito de fazer um mapeamento preliminar da qualidade da água de abastecimento no município de Ibitinga, uma ACP foi

realizada sobre as 79 amostras analisadas, usando as mesmas variáveis utilizadas anteriormente nas mesmas condições, mas substituindo a variável clorato pela variável brometo (matriz 79 x 12). O gráfico de escores obtido (Figura 3C) mostrou que uma amostra (nº 72) diferenciou-se das demais principalmente devido a maiores concentrações de cloreto e sulfato (Figura 3D), enquanto no sentido negativo de CP1 distribuíram-se 4 amostras (nºs 1, 28, 34 e 35) em que as concentrações de nitrato, cálcio e magnésio foram proeminentes (Figura 3D). De fato, essas amostras apresentaram teores de nitrato iguais a 5,1; 4,6; 5,1; e 2,0 mg L⁻¹, respectivamente, devendo ser ressaltado que: (i) as amostras 1 e 34 foram coletadas no mesmo endereço, mas com um intervalo de quatro meses - a proximidade de suas posições no gráfico de escores indica que o perfil das 12 variáveis de ambas as amostras permaneceu similar, apesar do intervalo de tempo; (ii) em nenhuma dessas quatro amostras foi detectado brometo; (iii) os locais de coleta das amostras 1, 34 e 28 situam-se em um mesmo bairro, enquanto a amostra 35 situa-se em bairro próximo ao das outras três amostras. A análise de agrupamento hierárquico (método Ward) indicou a formação dos mesmos três grupos, com a amostra 72 constituindo-se em grupo com apenas uma amostra.

Ibitinga é abastecida através de uso de mananciais subterrâneo e superficial. Informações obtidas no sítio do Serviço Autônomo de Água e Esgoto do município (<http://www.saaeibitinga.sp.gov.br>) indicam que a maior parte da captação de água é realizada através de mananciais subterrâneos (aproximadamente 90%), sendo o abastecimento da área central urbana complementada com água tratada oriunda do Córrego Água Quente. Os dados sugerem que as

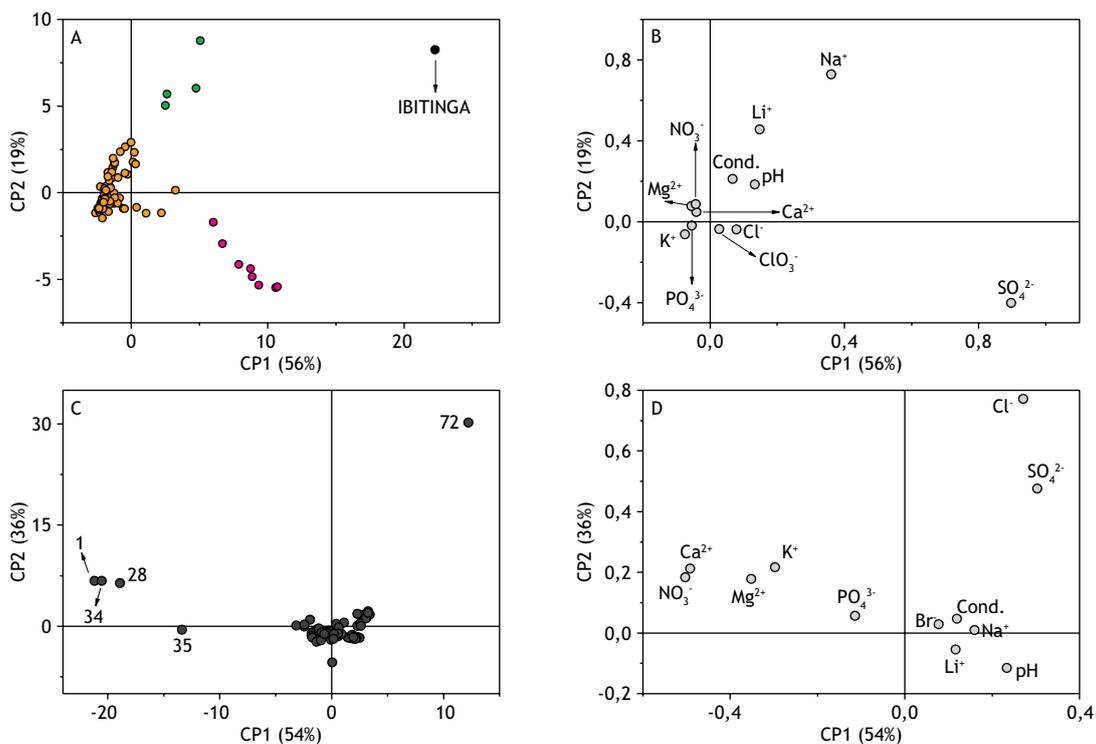


Figura 3. A) Gráfico de escores da ACP de 88 amostras (medianas de cada município em cada uma das 12 variáveis) da RRAS13. B) Gráfico de pesos relacionado à ACP das 88 amostras da RRAS 13. C) Gráfico de escores da ACP das 79 amostras de Ibitinga (12 variáveis, substituindo clorato por brometo). D) Gráfico de pesos relacionado à ACP das amostras de Ibitinga.



Tabela 2. Medianas das variáveis físico-químicas: comparação entre amostras de Ibitinga e da RRAS 13 (87 municípios).

| Variável | Medianas ¹ | |
|--------------------------------------|-----------------------|----------------------|
| | Ibitinga | RRAS 13 ² |
| Lítio (mg L ⁻¹) | 0,016 | 0 |
| Sódio (mg L ⁻¹) | 104,4 | 5,6 |
| Potássio (mg L ⁻¹) | 0,66 | 2,75 |
| Cálcio (mg L ⁻¹) | 1,7 | 9,1 |
| Magnésio (mg L ⁻¹) | 0,37 | 1,84 |
| Cloreto (mg L ⁻¹) | 7,79 | 1,97 |
| Clorato (mg L ⁻¹) | 0 | 0,087 |
| Nitrato (mg L ⁻¹) | 0,2 | 0,22 |
| Fosfato (mg L ⁻¹) | 0,06 | 0,071 |
| Sulfato (mg L ⁻¹) | 16,6 | 0,34 |
| pH | 9,7 | 7,2 |
| Condutividade (µS cm ⁻¹) | 440,2 | 121,5 |

¹Zero indica valor menor que LD; ²Excluídos dados de Ibitinga.

amostras contaminadas com nitrato se originam de poço (manancial subterrâneo) não somente devido à presença de nitrato, mas também levando-se em consideração as correlações elevadas desse íon com as dos íons cálcio ($r = 0,92$) e magnésio ($r = 0,97$) provenientes da composição do solo da região, como já observado em estudos anteriores efetuados no município de Monte Azul Paulista¹⁵. A ausência de brometo nessas amostras reforça a hipótese de que se tratam de amostras oriundas de uma fonte de captação com características diferentes da maioria utilizada pelo município para o abastecimento. Por outro lado, a amostra com elevado teor de cloreto e sulfato deve também se originar de uma fonte com características diferentes da maioria: realmente, o ponto de coleta dessa amostra localiza-se em condomínio distante da área urbana central. Ressalte-se que essa amostra apresentou o valor máximo de condutividade (710 µS cm⁻¹) no município.

Infelizmente não foi possível comparar os resultados obtidos para Ibitinga com dados de relatórios recentes da Cetesb^{3,7}, uma vez que não há nenhum ponto de monitoramento de água subterrânea no município e o ponto de monitoramento de água superficial mais próximo analisa água do Rio Jacaré-Guaçu (ponto com código JCGU03900, afastado da área urbana³).

Finalmente, deve ser considerada como relevante a presença de lítio nas águas de abastecimento de Ibitinga, cujos níveis variaram entre 0,003 e 0,028 mg L⁻¹ (na realidade, esta variável também foi importante na definição de um outro grupo de quatro

municípios, como mostrado na Figura 3A). Como afirmado na introdução desse trabalho, pesquisas têm sido relatadas informando uma correlação negativa entre níveis de lítio em águas para consumo humano e mortalidade por suicídio. Nesses trabalhos, as faixas de concentração de lítio são similares à encontrada em Ibitinga - por exemplo, em um estudo envolvendo 18 municípios do Japão, cujas concentrações do íon nas águas potáveis variaram de 0,0007 até 0,059 mg L⁻¹, Ohgami et al.¹² sugeriram que o lítio, mesmo a baixas concentrações, pode contribuir na redução das taxas de mortalidade por suicídio.

CONCLUSÕES

Embora os resultados não indiquem um nível de atenção para os parâmetros analisados, à exceção das amostras com teores de nitrato entre 4,6 e 5,1 mg L⁻¹ (5 mg L⁻¹ é considerado pela Cetesb como um valor de prevenção, no sentido de definir ações preventivas e regras para aplicação de resíduos em solos agrícolas, em processos de licenciamento e fiscalização ambiental⁷), o fato das águas de Ibitinga serem as únicas na região a apresentarem sistematicamente brometo, associado às características de alta condutividade, alto valor de pH e altas concentrações relativas de lítio, sódio, cloreto e sulfato (que configuram um perfil singular na região), remete a questões que deverão ser abordadas futuramente no sentido de verificar se a composição dessa água inclui analitos não pesquisados no presente estudo, como metais pesados, por exemplo. Deve ser ressaltado também que, se a presença de brometo não é significativa do ponto de vista da Saúde Pública ou regulamentar (não foi estabelecido um VMP pela Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011⁸), o seu papel como precursor de bromato na desinfecção da água por ozonização no processo de tratamento²⁹ requer atenção: bromato é considerado um mutagênico e um provável carcinogênico⁶, com VMP igual a 0,010 mg L⁻¹ em águas destinadas ao consumo humano⁸. Como afirmado anteriormente, segundo a Organização Mundial da Saúde, a principal origem de bromato em águas potáveis é, realmente, a sua formação a partir do brometo durante o processo de ozonização, mas a quantidade formada depende de outros fatores além da concentração de brometo, como dosagem do ozônio, pH e carbono orgânico dissolvido. Gonçalves et al.²⁹, por exemplo, informam que concentrações de brometo tão baixas quanto 0,05 mg L⁻¹ são suficientes para produzir bromato, mas não há considerações sobre as condições em que a reação é conduzida. Dessa forma, uma possível utilização da ozonização das águas de abastecimento de Ibitinga deveria ser avaliada com cuidado.

REFERÊNCIAS

1. Valentim LSO, Elmec AM, Mario Junior RJ, Bataiero MO. Novos cenários de produção e de vigilância da qualidade da água para consumo humano - 20 anos de Proágua no Estado de São Paulo - Parte I. *Bol Epidemiol Paul.* 2012;9(100):29-39.
2. Iritani MA, Ezaki S. As águas subterrâneas do Estado de São Paulo. 2a ed. São Paulo: Secretaria de Estado de Meio Ambiente; 2009.
3. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - Cetesb. Qualidade das águas superficiais no Estado de São Paulo - Parte I - Águas Doces 2015. São Paulo: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; 2016.
4. Dovidauskas S, Okada IA, Souza JA, Novas MAJH, Rossato RA. A interação entre Vigilância Sanitária e Laboratório de Saúde Pública na detecção de contaminação por nitrato em água subterrânea. *Vigil Sanit Debate.* 2015;3(1):97-104. <https://doi.org/10.3395/2317-269x.00259>



5. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th ed. Washington, DC: APHA, AWWA, WEF; 1995.
6. World Health Organization - WHO. Guidelines for drinking water quality. 4th ed. Geneva: World Health Organization; 2011.
7. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - Cetesb. Qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo 2013-2015. São Paulo: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; 2016.
8. Ministério da Saúde (BR). Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial União. 14 dez 2011; Seção 1:39-46.
9. Aprahamian I, Sousa RT, Valiengo LCL, Machado-Vieira R, Forlenza OV. Lithium safety and tolerability in mood disorders: a critical review. *Rev Psiquiatr Clín.* 2014;41(1):9-14. <https://doi.org/10.1590/0101-60830000411914>
10. Kapusta ND, Mossaheb N, Etzersdorfer E, Hlavin G, Thau K, Willeit M et al. Lithium in drinking water and suicide mortality. *Br J Psychiatry.* 2011;198(5):346-50. <https://doi.org/10.1192/bjp.bp.110.091041>
11. Grandjean EM, Aubry J-M. Lithium: updated human knowledge using an evidence-based approach. Part II: Clinical pharmacology and therapeutic monitoring. *CNS Drugs.* 2009;23(4):331-49. <https://doi.org/10.2165/00023210-200923040-00005>
12. Ohgami H, Terao T, Shiotsuki I, Ishii N, Iwata N. Lithium levels in drinking water and risk of suicide. *Br J Psychiatry.* 2009;194(5):464-5. <https://doi.org/10.1192/bjp.bp.108.055798>
13. Helbich M, Leitner M, Kapusta ND. Geospatial examination of lithium in drinking water and suicide mortality. *Int J Health Geogr.* 2012;11(19):1-8. <https://doi.org/10.1186/1476-072X-11-19>
14. World Health Organization - WHO. Sulfate in drinking-water. Geneva: World Health Organization; 2004.
15. Dovidauskas S, Okada IA, Iha MH, Cavallini ÁG, Okada MM, Briganti RdC. Análise multivariada para a descrição dos níveis de nitrato em águas de abastecimento público no nordeste do Estado de São Paulo. In: Anais do 2º Congresso Internacional RESAG. Gestão da Água e Monitoramento Ambiental; 9-11 dez 2015; Aracaju, SE. São Paulo: Remesp; 2015.
16. Dovidauskas S, Okada IA, Iha MH, Cavallini ÁG, Briganti RdC, Okada MM. Mapeamento e modelagem da qualidade da água no nordeste do Estado de São Paulo. In: Anais da 39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; 30 maio-2 jun. 2016; Goiânia, GO. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química; 2016.
17. United States Environmental Protection Agency. Method 300.1 Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography. Revision 1.0: USEPA; 1999.
18. International Organization for Standardization - ISO. ISO 14911: Water quality: determination of dissolved Li+, Na+, NH4+, K+, Mn2+, Ca2+, Mg2+, Sr2+ and Ba2+ using ion chromatography: method for water and waste water. Genève: International Organization for Standardization; 1998.
19. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - Inmetro. Cgcre-8 4: Orientação sobre validação de métodos analíticos - Revisão 04 - jul./2011: Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia; 2011.
20. Ministério da Saúde (BR), Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. Diretriz nacional do plano de amostragem da vigilância em saúde ambiental relacionada à qualidade da água para consumo humano. Brasília, DF: Ministério da Saúde; 2007.
21. International Organization for Standardization - ISO. ISO 8466-1: Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics. Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function. Genève: ISO; 1990.
22. International Organization for Standardization - ISO. ISO 11095: Linear calibration using reference materials. Genève: International Organization for Standardization; 1996.
23. International Organization for Standardization - ISO. ISO 11843-1,2: Capability of detection. Genève: International Organization for Standardization; 1997.
24. International Organization for Standardization - ISO. ISO 8466-2: Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics. Part 2: Calibration strategy for non-linear second-order calibration functions. Genève: International Organization for Standardization; 2001.
25. Danzer K, Currie LA. Guidelines for calibration in analytical chemistry. Part 1. Fundamentals and single component calibration. *Pure Appl Chem.* 1998;70(4):993-1014. <https://doi.org/10.1351/pac199870040993>
26. Danzer K, Otto M, Currie LA. Guidelines for calibration in analytical chemistry. Part 2. Multispecies calibration. *Pure Appl Chem.* 2004;76(6):1215-25. <https://doi.org/10.1351/pac200476061215>
27. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - Cetesb. Qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo 2010-2012. São Paulo: CETESB; 2013.
28. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - Cetesb. Qualidade das águas superficiais no Estado de São Paulo 2012. São Paulo: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; 2013.
29. Gonçalves MEP, Camões MF, Paiva JM, Benoliel MJ, Carneiro RN. Validação do método de determinação simultânea dos íons brometo e bromato por cromatografia iônica em águas de consumo humano. *Quim Nova.* 2004;27(3):503-7. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000300024>



Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro (Processo Fapesp nº 2014/10034-2) e pela bolsa concedida a A. G. Cavallini (Processo Fapesp nº 2015/02583-9).

Conflito de Interesse

Os autores informam não haver qualquer potencial conflito de interesse com pares e instituições, políticos ou financeiros deste estudo.



Esta publicação está sob a licença Creative Commons Atribuição 3.0 não Adaptada.
Para ver uma cópia desta licença, visite http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/deed.pt_BR.