



Considerações sobre a concentração de manganês nas águas de abastecimento público da cidade de São José do Rio Preto (SP)

Considerations on the concentration of manganese in public water supply in the city of São José do Rio Preto (SP)

Consideraciones sobre la concentración de manganeso en el suministro público de agua en la ciudad de São José do Rio Preto (SP)

Beatriz Toledo

Bacharel em Química Ambiental, UNESP, Brasil.
beatriz.toledo@gmail.com

Flávio Fernando Manzini

Professor Doutor, UNESP, Brasil.
fmanzin@ibilce.unesp.br

Marcelo de Freitas Lima

Professor Doutor, UNESP, Brasil
mflima@ibilce.unesp.br

RESUMO

É crescente a preocupação com a qualidade da água de abastecimento captada de mananciais superficiais e de poços profundos. Essa preocupação se deve a possível presença de vários agentes contaminantes, dentre eles, os metais potencialmente tóxicos, dos quais se tem o manganês. Apesar de possuir alta tolerância de consumo, esse metal pode, também, tornar-se tóxico em doses muito elevadas acumulando-se no fígado e no sistema nervoso central, provocando sintomas do tipo "Parkinson" (doença degenerativa) dentre várias outras patologias. O solo do entorno e da região metropolitana de São José do Rio Preto possui teores elevados de manganês liberado por meio de produtos de combustão e/ou na forma de aditivos aos combustíveis. Além disso, altas concentrações de manganês foram determinadas em insumos agrícolas comercializados sem qualquer controle na cidade. Portanto é plausível se supor que o metal é, sistematicamente, conduzido aos mananciais superficiais pelas águas das chuvas e carreado, em profundidade, pelas águas de recarga acumulando-se no Aquífero Bauru. Os estudos realizados demonstraram que, apesar da ampla disponibilidade de manganês, sua concentração se mantém sob controle, tanto nas águas do sistema de represas, quanto em poços profundos, na cidade de São José do Rio Preto.

PALAVRAS-CHAVE: Água de abastecimento. Metais potencialmente tóxicos. Manganês.

ABSTRACT

There is a growing concern about the quality of the water supply from surface water sources and deep wells. This concern is due to the possible presence of several contaminating agents, among them, the potentially toxic metals, of which one has manganese. Although it has a high tolerance of consumption, this metal can also become toxic in very high doses accumulating in the liver and the central nervous system, causing "Parkinson" (degenerative disease) symptoms among several other pathologies. The surrounding soil and the metropolitan area of São José do Rio Preto have high levels of manganese released by combustion products and / or as additives to fuels. In addition, high concentrations of manganese were determined in agricultural inputs commercialized without any control in the city. Therefore, it is plausible to suppose that the metal is systematically led to surface water by the rainwater and carried in depth by the recharge waters accumulating in the Bauru Aquifer. The studies have shown that, despite the wide availability of manganese, its concentration remains under control, both in the waters of the dam system and in deep wells, in the city of São José do Rio Preto.

KEY-WORDS: Water supply. Potentially toxic metal. Manganese.

RESUMEN

Existe una preocupación creciente sobre la calidad del suministro de agua de las fuentes de agua superficial y los pozos profundos. Esta preocupación se debe a la posible presencia de varios agentes contaminantes, entre ellos, los metales potencialmente tóxicos, de los cuales uno tiene manganeso. Aunque tiene una alta tolerancia al consumo, este metal también puede volverse tóxico en dosis muy elevadas que se acumulan en el hígado y el sistema nervioso central, causando síntomas de "Parkinson" (enfermedad degenerativa) entre varias otras patologías. El suelo circundante y el área metropolitana de São José do Rio Preto tienen altos niveles de manganeso liberados por los productos de la combustión y / o como aditivos a los combustibles. Además, se determinaron altas concentraciones de manganeso en insumos agrícolas comercializados sin ningún control en la ciudad. Por lo tanto, es plausible suponer que el metal es conducido sistemáticamente a las aguas superficiales por el agua de lluvia y es transportado en profundidad por las aguas de recarga que se acumulan en el Acuífero Bauru. Los estudios han demostrado que, a pesar de la amplia disponibilidad de manganeso, su concentración permanece bajo control, tanto en las aguas del sistema de presas como en los pozos profundos, en la ciudad de São José do Rio Preto.

PALABRAS-CLAVE: Suministro de agua. Metales potencialmente tóxicos. Manganeso.

INTRODUÇÃO

O descarte de resíduos industriais é a principal fonte de contaminação dos rios e represas com metais potencialmente tóxicos. Processos de produção como indústrias metalúrgicas, de cloro, plásticos PVC e de tintas, utilizam estes metais que uma vez lançados irregularmente em esgotos, contaminam os cursos d'água. Entre os principais elementos tóxicos despejados, encontram-se o arsênio, bário, cádmio, cobre, chumbo, cromo, mercúrio e zinco. Além das atividades industriais, outros processos como a incineração de lixo urbano produz fumaças ricas em metais, principalmente cádmio, chumbo e mercúrio. Todos os metais provenientes desses processos podem ser solubilizados pela água, causando danos à saúde da população, bem como aos animais, devido à toxicidade destes elementos (PENSAMENTO VERDE, 2014).

O manganês é um elemento químico, de símbolo Mn, com número atômico 25 e sólido em temperatura ambiente. É um metal de transição do grupo 7 da tabela periódica. Como os demais elementos de transição, possui algumas propriedades características: apresenta várias formas e estados de oxidação (0 a +7) e pode formar vários compostos coloridos e paramagnéticos. É um metal que se apresenta sólido, frágil e quebradiço sendo, facilmente, oxidável. É o terceiro metal mais abundante na crosta terrestre, depois do alumínio e do ferro estando amplamente distribuído (MARTINS e LIMA, 2001 apud MANZINI et al, 2010).

Sua ocorrência nos solos brasileiros é, predominantemente, pedogenética com teores disponíveis que variam de 3 a 190 mg dm⁻³. Essa concentração ocorre nos horizontes superficiais de solos do Estado de São Paulo. Muito provavelmente, será maior nas camadas mais profundas (CARDOSO et al. 2003 apud MANZINI et al., 2010).

É um elemento natural que se encontra facilmente nas rochas. Apresenta-se em quatro formas alotrópicas: alfa, beta, gama e delta. Não ocorre em sua forma pura. Ocorre combinado com outros elementos como o oxigênio, enxofre e cloro. Estes compostos são sólidos que não se evaporam. Pequenas partículas de pó desse material sólido podem existir suspensas no ar e, além disso, alguns compostos podem dissolver-se na água sendo detectados, por vezes, baixos teores dos mesmos em lagos, riachos e oceanos. O manganês pode transformar-se de um composto a outro, mas não se degrada e nem desaparece do ambiente. É encontrado em centenas de minerais, embora apenas uma dezena apresente interesse comercial. Destacam-se a: pirolusita (MnO₂), psilomelano (MnO₂.H₂O), manganita (MnO(OH)), braunita (3Mn₂O₃.MnSiO₃), rodonita (MnSiO₃), rodocrosita (MnCO₃), hübnerita (MnWO₄), entre tantos. Também ocorre no leito marinho, na forma de nódulos, onde o conteúdo de manganês oscila entre 15 a 30%. Há possibilidade de aproveitamento econômico dessa forma de ocorrência. Os compostos de manganês podem ser classificados em orgânicos e inorgânicos. Entre as formas inorgânicas incluem-se as que se encontram nos produtos de combustão no escapamento de automóveis ou caminhões e nos pós que estão presentes na produção de aço ou baterias. As formas orgânicas de manganês são, principalmente, os aditivos para a gasolina e para os praguicidas (MARTINS e LIMA, 2001, ATSDR apud MANZINI et al., 2010).

Os ciclos do manganês no solo envolvem as formas divalente e trivalente do metal. Há um equilíbrio dinâmico entre todas as formas. A forma divalente é transformada, por meio da oxidação biológica, na forma trivalente que, posteriormente, é reduzida a Mn²⁺. Em solos muito ácidos, a oxidação bacteriana é considerada baixa, por outro lado, em solos alcalinos, a forma divalente praticamente desaparece. O potencial de oxidação e redução está diretamente relacionado com a atividade dos microrganismos que podem alterar o pH. A transformação do manganês sofre variação sazonal provavelmente por estar relacionada à ação microbiológica (WHO, 1981 e 1999 apud NASCIMENTO, 2007).



O manganês é um elemento importante para a vida animal e vegetal, mas o consumo ou a exposição elevada pode causar graves problemas. No organismo humano, o metal é absorvido no intestino delgado. A maior parte se acumula no fígado, de onde se dirige para as demais porções do corpo. Exposições prolongadas a compostos de manganês, por inalação ou oralmente, podem provocar efeitos adversos no sistema nervoso, respiratório e outros. O excesso do mesmo acumulado no fígado e no sistema nervoso central provoca sintomas do tipo "Parkinson" (doença degenerativa). Por esses e outros efeitos prejudiciais o manganês é, também, considerado tóxico. Pessoas que consomem água com níveis de manganês acima da média apresentam sintomas como rigidez muscular, tremores das mãos e fraqueza. Em animais foi constatado que o excesso de metal no organismo provoca mudanças no cérebro podendo, também, levar à impotência, pois danifica os testículos. Por outro lado a deficiência desse micronutriente causa perda de peso, além de afetar a capacidade reprodutiva, a função pancreática e o metabolismo de carboidratos. O consumo ideal deve estar entre 1 a 5 mg por dia, quantidade que se consegue através dos alimentos como grãos integrais, leguminosas, nozes e chás (SOUZA, 2011).

Da mesma forma que os demais metais potencialmente tóxicos, os locais de fixação final do manganês são os solos e sedimentos ficando, assim disponível à lixiviação (MANZINI et al., 2010; BAIRD, 2002).

Os seres humanos estão expostos ao manganês nos alimentos, na água que ingerem e no ar que respiram. As crianças amamentadas ingerem manganês presente no leite materno, em fórmulas infantis a base de soja ou em leite de vaca. O manganês é essencial à manutenção da vida. Sua carência, nos humanos, pode causar perda de peso, fragilidade óssea, dermatite, degeneração do ovário ou testículos e náuseas (ATSDR apud MANZINI et al., 2010). Seu excesso pode causar dermatite, diminuição dos fatores coagulantes dependentes da vitamina K, aumento dos níveis sanguíneos de cálcio, fósforo e fosfatase alcalina (podendo este último fator ser indicativo de uma remodelação óssea), infertilidade, diminuição do metabolismo da glucose, diminuição do metabolismo proteico, diminuição do crescimento e distúrbios ao nível do esqueleto, aterosclerose, disfunção pancreática, aumento da pressão sanguínea, redução da função imune, ataxia, deficiência de selênio, depressão da atividade das glândulas mamárias e anormalidades nas mitocôndrias (DAMIÃO e RAMOS, 2004/2005).

A realização do trabalho se justificou devido ao fato do manganês se encontrar altamente disponível em vários compartimentos.

Paganini et al. (2015) realizaram amostragens de solos da região de São José do Rio Preto após o período de chuvas (mês de março), e em época de franca estiagem (mês de agosto) para se verificar a variação da concentração de manganês. Como resultados obtiveram que todas as amostras coletadas durante o período de seca apresentaram teores mais elevados do mesmo. As concentrações determinadas são, até 8 vezes, superiores ao valor considerado alto ($> 5,0 \text{ mg dm}^{-3}$) conforme orientação do governo paulista. A lixiviação durante o período de chuvas teve pequena influência na retirada do metal do solo uma vez que cerca de 82% das amostras ainda apresentaram concentração superior ao parâmetro acima.

Estes dados comparativos após período de chuvas e período de estiagem podem ser observados nos Quadros 1 e 2.

Quadro 1. Valores orientadores para manganês no solo para o Estado de São Paulo.

Teor	[Mn] (DTPA) mg dm ⁻³
Baixo	0 – 1,2
Médio	1,3 – 5,0
Alto	>5,0

Fonte: INTERPRETAÇÃO ANÁLISE DE SOLO GOVERNO SP (PRATES, 2011).

Quadro 2. Teores de manganês das amostras de solos da região de São José do Rio Preto durante período de chuvas e na estiagem.

Amostra	[Mn após chuvas] mg dm ⁻³	[Mn estiagem] mg dm ⁻³
1	17,80	20,27
2	4,55	8,68
3	11,85	20,27
4	11,45	11,74
5	5,20	15,11
6	3,70	12,90
7	12,55	21,67
8	11,60	14,37
9	13,20	22,76
10	27,84	39,42
11	9,56	19,14
12	8,84	18,92
13	19,00	28,74
14	7,00	21,48
15	5,24	21,08
16	3,16	9,94
17	9,92	10,74

Fonte: Paganini et al. (2015)

Mallagoli et al. (2013) quantificaram as concentrações dos metais cádmio, níquel e manganês em insumos agrícolas, no caso, fertilizantes comerciais e, após as análises químicas realizadas demonstraram que os dois primeiros metais se encontram, na maioria das vezes, em quantidades altamente proibitivas na formulação dos mesmos. Para o manganês não há subsídios técnicos que permitam essa avaliação, mas, devido aos altos teores encontrados desse metal que chegaram a 1.915,00 mg kg⁻¹ é muito provável que, também, sua concentração se encontre em demasia, nesses produtos.

Os dados dessa quantificação, bem como os limites máximos para cádmio e níquel em fertilizantes podem ser observados nos Quadros 3 e 4.

Quadro 3. Limites máximos de metais pesados tóxicos contidos em fertilizantes minerais.

Fertilizante	[Cd] mg kg ⁻¹	[Ni] mg kg ⁻¹
NPK	0,75	não permitido
mistura mineral	20,00	não permitido

Fonte: Malavolta e Moraes, 2006 (modificado).

Quadro 4. Concentrações de Mn, Cd e Ni nas amostras de fertilizantes

Amostra	[Mn] mg kg ⁻¹	[Cd] mg kg ⁻¹	[Ni] mg kg ⁻¹
1	702,00	208,50	329,00
2	N/D	N/D	1389,00
3 (NPK)	1915,00	N/D	4886,26
4	13,27	81,70	2264,00
5	13,27	N/D	515,70
6 (NPK)	N/D	6,20	5,43
7 (NPK)	N/D	6,72	6,43
8 (NPK)	353,50	9,05	38,55

Fonte: Mallagoli et al. (2013). N/D: não detectado

OBJETIVO

O objetivo desse projeto foi determinar as concentrações de manganês em amostras de águas superficiais e subterrâneas do abastecimento da cidade de São José do Rio Preto (SP) e comparar os resultados encontrados com os parâmetros existentes na legislação pertinente.

A intenção inicial do trabalho era de se estabelecer o comportamento dessas concentrações de acordo com a sazonalidade anual. Infelizmente, o ano de 2016 foi um ano climaticamente atípico, uma vez que as estações não foram bem definidas. A estação seca e a de estiagem não foram muito bem demarcadas, com precipitações de chuvas em meses, historicamente isentos das mesmas. Esse fator afetou diretamente as coletas e demonstrou que não ocorreram diferenças significativas nos resultados

METODOLOGIA

As amostras foram coletadas nos 3 lagos que constituem o sistema de represa da cidade de São José do Rio Preto, sendo que em um mesmo lago, coletou-se amostras em pontos diferentes para concluir se haveria variações consideráveis nas concentrações de manganês. Já as coletas de poços foram feitas em 5 poços diferentes a fim de se observar também, se as concentrações seriam elevadas ou não. A quantidade reduzida de poços com livre acesso à população se deve a uma lei municipal que determinou a lacração desse acesso a uma grande quantidade dos poços da cidade por conta da severa estiagem regional verificada no ano de 2015.

As Figuras 1, 2 e 3 apresentam os 3 lagos que constituem o sistema de represa de São José do Rio Preto, local da amostragem do manancial superficial de abastecimento da cidade.



Figura 1. Local de coleta das amostras de águas de represas de 1 a 10 (Lago 1).



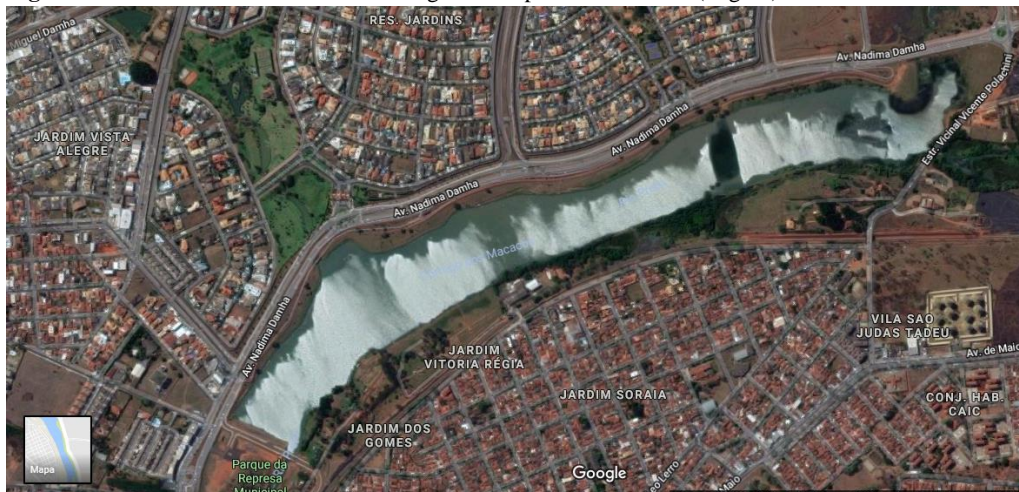
Fonte: Google Maps.

Figura 2. Local de coleta das amostras de águas de represas de 10 a 20 (Lago 2).



Fonte: Google Maps.

Figura 3. Local de coleta das amostras de águas de represas de 21 e 22 (Lago 3).



Fonte: Google Maps.

O Quadro 5 apresenta a localização dos poços amostrados (manancial subterrâneo).

Quadro 5. Local de coleta das amostras de águas superficiais.

POÇOS	ENDEREÇO
Igreja São Judas Tadeus	R. José Bonifácio, 1598 - Jardim Analice, São José do Rio Preto - SP, 15070-400
Escola Laerte Teixeira	Rua Bait Chalela, 170 - Jardim Bordon, São José do Rio Preto - SP, 15055-390
Posto Chiesa	Av. Luiz da Cruz Martins, 755 - Jardim São Paulo, São José do Rio Preto - SP, 15061-450
Coreto UNESP/IBILCE	R. Cristóvão Colombo, 2265 - Jardim Nazareth, São José do Rio Preto - SP, 15054-000
Jardim Soraya	R. Valéria, 420 - Jardim Soraia, São José do Rio Preto - SP, 15075-010

Fonte: Elaborado pelos autores.

As 27 amostras de águas foram coletadas em frascos de vidro e armazenadas em caixa térmica para manter a temperatura real das mesmas até chegar ao laboratório para se iniciar as análises. Posteriormente, foram acondicionadas em frascos de polipropileno, desmineralizados.

As amostras foram analisadas por espectrometria de massas acoplada ao plasma induzido (ICP-MS). A opção por essa técnica levou em consideração a alta sensibilidade do equipamento, capaz de determinar micro concentrações de elementos nos analitos. As análises foram feitas em triplicata. Utilizou-se do material de referência certificado pelo NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS & TECHNOLOGY - NIST 1640^a (Trace Elements in Natural Water) para se validar a exatidão do método.

Conforme Andrela (2017), na utilização do ICP-MS existe a possibilidade de interferências. Essas podem ser matriciais, relacionadas ao transporte da amostra que pode prejudicar o sinal do equipamento ou afetando as condições de ionização e, nesse caso, a causa se deve às diferentes concentrações do ácido utilizado no procedimento que, também, pode resultar no suprimento do sinal. As interferências físicas se devem ao acúmulo de sólidos nos cones da interface. Dentre as interferências espectrais se destacam as poliatômicas que atuam nas razões massa/carga mediante recombinação do gás argônio, presente no plasma, com outros analitos ou espécies provenientes da matriz. Uma das soluções para se remover essas interferências é se operar o equipamento em modo KED, ou seja, com o emprego de célula de colisão por discriminação de energia cinética. Os interferentes de Manganês na técnica de ICP-MS são: $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}$, $^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1$ de acordo com Nunes (2009).

O procedimento se baseou na técnica apresentada por Oliveira (2014). Dessa forma, as vidrarias, frascos, ponteiras, utilizados nos experimentos foram previamente descontaminados e desmineralizados em banhos ácidos contendo 10% (v/v) de HNO_3 durante 24 horas. O preparo das soluções ácidas foi feito utilizando-se HNO_3 concentrado (1%) e água deionizada purificada em sistema Milli-Q[®] (18.2 Ω cm, Millipore, EUA).

Nas amostras de água foram adicionados 5 mL de HNO_3 concentrado (1%) e posteriormente filtradas a fim de se remover a matéria orgânica.

Para se construir as curvas analíticas e realizar o preparo das soluções de calibração necessárias para a análise do metal, foram utilizados padrões preparados a partir de diluições intermediárias de soluções estoque de manganês de 1000 mg L^{-1} , onde as soluções foram

ajustadas quantitativamente para balões volumétricos de 25 mL e as curvas foram construídas com 7 pontos, sendo eles: 0, 1, 5, 10, 20, 50, 75 $\mu\text{g L}^{-1}$.

As curvas de calibração foram realizadas em modo de operação KED do ICP MS e para que se pudesse avaliar a exatidão do método utilizou-se a amostra de referência mencionada anteriormente.

Todas as soluções preparadas foram feitas em meio ácido com HNO_3 1% (v/v). Foi preparada uma amostra em branco contendo apenas ácido nítrico para se medir 10 vezes com a finalidade de se obter o desvio padrão relativo para o cálculo do limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).

Os parâmetros limite de detecção e quantificação, linearidade e exatidão foram determinados a fim de se obter qualidade nos resultados.

RESULTADOS

Os parâmetros acima citados se encontram no Quadro 6. Pode-se observar que o coeficiente de correlação R^2 está em conformidade com o valor recomendado conforme INMETRO (2011), ou seja, $> 0,90$, dessa forma, obteve-se uma boa linearidade para cada curva analítica para o método.

Quadro 16. Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do método.

ICP-MS	
R^2	0,9867
Coefficiente Angular	9866,5
LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$1,74 \cdot 10^{-6}$
LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$5,8 \cdot 10^{-6}$

FONTE: Elaborado pelos autores.

O sistema de lagos que compõem a represa municipal de São José do Rio Preto é classificado como sendo Classe 2. De acordo com a Resolução CONAMA 357/2005 águas doces da Classe 2 são águas que podem ser destinadas: a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; b) à proteção das comunidades aquáticas; c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho e conforme a Resolução CONAMA 274/2000 podem também se destinar: d) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e) à aquicultura e à atividade de pesca.

As concentrações de manganês determinadas nas amostras dos reservatórios de água do sistema de represas de São José do Rio Preto por ICP-MS se encontram no Quadro 7.

Quadro 7. Concentração de manganês nas amostras de águas das represas por ICP-MS.

AMOSTRA	[Mn]µg L ⁻¹	AMOSTRA	[Mn]µg L ⁻¹
1	52,142	12	19,221
2	1,673	13	14,205
3	21,633	14	9,673
4	23,200	15	28,764
5	2,717	16	4,349
6	3,476	17	18,425
7	9,786	18	41,466
8	3,808	19	30,962
9	7,276	20	43,638
10	16,533	21	48,564
11	22,002	22	22,197

Fonte: Elaborado pelos autores.

Como se pode observar, as concentrações variaram entre 1,673 µg L⁻¹ e 52,142 µg L⁻¹, todas abaixo do teor estabelecido pela RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 que é de 100 µg L⁻¹ para águas da Classe 2.

As concentrações de manganês determinadas nas amostras de águas de poços profundos do Aquífero Bauru se encontram no Quadro 8.

Quadro 8. Concentração de manganês nas amostras de águas subterrâneas por ICP-MS.

Amostras	[Mn] µg L ⁻¹
1	0,645
2	0,972
3	1,184
4	0,505
5	0,005

FONTE: Elaborado pelos autores.

Conforme a RESOLUÇÃO CONAMA 396/2008, o limite máximo permitido para a concentração de manganês em águas subterrâneas destinadas ao consumo humano é de 100 µg L⁻¹. Sendo assim, as concentrações determinadas nos poços amostrados são, praticamente, irrisórias.

Como exposto anteriormente, Paganini et al. (2015) e Mallagoli et al. (2013) demonstraram que há concentração elevada do metal manganês em amostras de solos da região de São José do Rio Preto, muito provavelmente, devido ao fato do metal ser disponibilizado por meio da combustão veicular. O manganês, também, deve-se encontrar em excesso na formulação de insumos agrícolas que são vendidos sem controle em casas especializadas e/ou supermercados da cidade. Esses insumos são dispersos nas culturas da região. As represas nas quais as coletas foram realizadas recebem as águas das chuvas que, com certeza, lixiviam o manganês do solo. Outra situação se reside no fato de que se localizam em ponto de elevado tráfego de veículos. Desse modo, supõe-se que o metal tem sido sistematicamente, conduzido, em parte para as represas e, em parte direcionado ao lençol freático (superficial) e dele, ao subterrâneo por

meio das águas de percolação, uma vez que não há barreira entre o aquífero superficial e o subterrâneo, pois as rochas que contém o Aquífero Bauru (subterrâneo) são as mesmas que geraram o solo e que abrigam o lençol superficial (freático).

Em vista disso, havia a possibilidade de que as águas analisadas apresentassem concentrações elevadas de manganês, porém, esse fato não se concretizou e os valores encontrados se mantiveram abaixo dos índices recomendados.

CONCLUSÃO

Após as análises das amostras de águas superficiais e subterrâneas do abastecimento da cidade de São José do Rio Preto, conclui-se que a suspeita de alta dosagem de manganês nas águas amostradas pelo fato deste se encontrar amplamente disponibilizado no solo da região e presente em quantidades elevadas em fertilizantes e demais insumos aplicados na agricultura local, não se concretizou.

A explicação mais plausível para a baixa concentração do metal nas águas do sistema de represas da cidade reside no fato de que o volume de água desse sistema é grande o suficiente para manter essa concentração sob controle.

No caso da baixa concentração verificada nas amostras dos poços profundos do Aquífero Bauru a melhor explicação para esse fato é a eficiência da função filtro promovida pela rocha reservatório, no caso, um arenito poroso e permeável que retém o metal no longo caminho antes da água ser captada pelas bombas de extração.

É plausível se supor que essas condições, também, possam manter controladas as concentrações de outros metais tóxicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRELA, Maira. **Avaliação dos parâmetros instrumentais para determinação de arsênio em amostras de peixes e frutos do mar por espectrometria de massas acoplada ao plasma induzido (ICP-MS)**. 2017. 41 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso). Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. 2017.

BAIRD, Colin. **Química Ambiental**. 2ªed. Porto Alegre. Editora Bookman. 622 p. 2002

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). RESOLUÇÃO 274/2000. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res00/res27400.html>. Acesso em: 25/04/2017

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). RESOLUÇÃO 357/2005. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 25/04/2017.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). RESOLUÇÃO 396/2008. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>>. Acesso em: 25/04/2017.

DAMIÃO, Ana; RAMOS, Ana. **Manganês**. Trabalho realizado no âmbito da disciplina de Toxicologia e Análises Toxicológicas I no ano letivo 2004/05. Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, Portugal. Disponível em: <http://www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0405/manganes/manganes.htm>.

Acesso em: 25/04/2017.

GOOGLE MAPS. São José do Rio Preto, Parque da Represa Municipal, 2017. Disponível em: <<https://www.google.it/maps/place/Parque+da+Represa+Municipal/@-20.8107431,-49.3567164,17z/data=!3m1!4m5!3m4!1s0x94bc4d57a2a787dd:0x330dc881666ffd00!8m2!3d-20.8107481!4d-49.3545277>>. Acesso em: 27/11/2017.

INMETRO. Orientação sobre validação de métodos analíticos. DOQ-CGCRE-008 Revisão 04. Jul. 2011. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_04.pdf> Acesso em: 24/11/2017.

MALAVOLTA, Eurípedes; MORAES, Milton. Ferreira. Sobre a sugestão dos metais pesados tóxicos em fertilizantes e sobre a portaria 49 de 25/04/2005 da Secretaria de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Informações Agronômicas nº 114 – junho/2006. Disponível em: <[http://www.inpofos.org/ppiweb/brazil.nsf/87cb8a98bf72572b8525693e0053ea70/7759ddc6878ca7eb83256d05004c6dd1/\\$FILE/Page10-14-114.pdf](http://www.inpofos.org/ppiweb/brazil.nsf/87cb8a98bf72572b8525693e0053ea70/7759ddc6878ca7eb83256d05004c6dd1/$FILE/Page10-14-114.pdf)>. Acesso em: 17/03/2017.

MALLAGOLI, Ellen Del Maschio; MANZINI, Flávio Fernando; PLICAS, Lidia Maria de Almeida Plicas Teores elevados de metais potencialmente tóxicos em amostras de fertilizantes. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**. v.9, nº11. 2013. p.19-35. Disponível em <http://amigosdanatureza.org.br/publicacoes/index.php/forum_ambiental/article/view/496>. Acesso em: 17/03/2017.

MANZINI, Flávio Fernando ; SA, Kaoara Batista de Sá; PLICAS, Lidia Maria de Almeida. Metais pesados: fonte e ação toxicológica. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**. v. VI, p. 800-815, 2010. Disponível em: <http://www.amigosdanatureza.org.br/publicacoes/index.php/forum_ambiental/article/view/26/28>. Acesso em: 17/03/2017.

NASCIMENTO, Sílvia Cremones. **Comportamento de íons e sua associação a resíduos de indústria siderúrgica em manguezal do sistema estuarino de Santos-Cubatão/SP**. 2007. 127 f. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS & TECHNOLOGY . Certificate of Analysis. Standard Reference Material 1640a: Trace Elements in Natural Water . Disponível em: <<https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/1640a.pdf?CFID=5300354&CFTOKEN=a2db6c0973e16142-5D8E0032-CDC0-3862-98F169543E55A84C&jsessionid=f030f0aec9617f207a896f7e64185b76684a>>. Acesso em: 15/07/2017

NUNES, Juliana Andrade. **Desenvolvimento de método para determinação de Ag, As, Cd, Co, Mn, Ni, Pb, Se em sangue por espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) utilizando diluição das amostras em meio alcalino**. 2009. Dissertação de mestrado. Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo. 2009.

OLIVEIRA, Luciano Henrique Barca de. **Estudo dos aspectos instrumentais para a determinação de arsênio em amostras farmacêuticas e de água para consumo humano por espectrometria de massa acoplada ao plasma induzido (ICP-MS)**. 2014. 47f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso). Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. 2014.

PAGANINI, Éder Ramos; MANZINI, Flávio Fernando; PLICAS, Lidia Maria de Almeida. Comportamento da concentração do metal manganês no solo de acordo com a sazonalidade. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**. v.11, nº8, 2015. p.42-56. Disponível em: <http://www.amigosdanatureza.org.br/publicacoes/index.php/forum_ambiental/article/view/1197>. Acesso em 17/03/2017



PENSAMENTO VERDE. Contaminação da água: As consequências dos metais pesados na água. 2014. Disponível em: <<http://www.pensamentoverde.com.br/meio-ambiente/contaminacao-da-agua-consequencias-dos-metais-pesados-na-agua/>>. Acesso em: 15/07/2017

PRATES, Helena Magalhães. **Avaliação do teor de manganês solúvel e disponível em amostras de solos do Estado de São Paulo**. 2011. 47 f, anexo. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso). Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. 2011.

SOUZA, Líria Alves de. Minerais no organismo: manganês. **MUNDOEDUCAÇÃO**, 2011. Disponível em: <<http://www.mundoeducacao.com.br/quimica/manganes.html>>. Acesso em: 03/03/2017.