



Faculdade de Ciências

Departamento de Química

Licenciatura em Química Industrial

Trabalho de Licenciatura

**Tema: Determinação de Metais Alcalinos e Alcalino-terrosos em
Água Engarrafada Comercializada nas Cidades da Matola e
Maputo**



Autor:

Ronaldo Francisco Muando

Maputo, Abril de 2024



Faculdade de Ciências

Departamento de Química

Licenciatura em Química Industrial

Trabalho de Licenciatura

**Tema: Determinação de Metais Alcalinos e Alcalino-terrosos em
Água Engarrafada Comercializada nas Cidades da Matola e
Maputo**

Autor:

Ronaldo Francisco Muando

Supervisor:

Prof. Doutor Eutilério F.C. Chaúque

Co-Supervisores:

Prof. Doutor Arão Manhique

Lic. Bina Aurora Simião Laquene

Maputo, Abril de 2024

DEDICATÓRIA

À minha família ...

Aos meus pais Francisco Pedro Muando e Dulce Elias Dambe Muando. Aos meus irmãos Denilson Francisco Muando, Francisco Pedro Muando Júnior e Euclides Francisco Muando. À minha pedra preciosa esposa Safira Boana Muando.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Redentor e Salvador Senhor Jesus Cristo, Deus onisciente, onipotente e omnipresente na minha vida, em particular no meu percurso académico; a Ele seja dada a honra, glória e louvor eternamente.

Aos meus pais Francisco Pedro Muando e Dulce Elias Dambe Muando, pelo sacrifício, investimento, suporte e apoio aos meus estudos, desde a infância até aos dias de hoje.

Ao meu supervisor Prof. Doutor Eutilério Chaúque pela orientação, motivação e inspiração académica. Engajado e exigente na excelência do trabalho. Grato pela humildade e sinceridade em todos momentos. Aos meus co-supervisores Prof. Doutor Arão Manhique e Lic. Bina Laquene pela paciência, confiança no projecto e prontidão oferecidas; por sua vez, à Lic. Nelda Calbe pela partilha de experiências e disponibilidade imediata.

À Universidade Eduardo Mondlane, particularmente a Faculdade de Ciências, Departamento de Química e Laboratório Central de Química pela oportunidade de aprendizagem, formação académica, esforço em prol da qualidade de ensino centrado no estudante e oferta de recursos materiais para fins académicos.

Ao corpo docente do Departamento de Química, em particular o Prof. Doutor Eutilério Chaúque, Prof. Doutor Arão Manhique, Prof^ª. Doutora Tatiana Kuleshova, Prof. Doutor Vicente Muteto, Prof. Doutor Jaime Mandlate, Mestre Cláudio Bregueje e Mestre Silvestre Muiambo pela competência, interacção académica, partilha de conhecimentos e conselhos científicos no ramo de Química Industrial.

Ao meu amigo Joabe pelo auxílio na preparação aos exames de admissão para UEM, à turma de 2019 em destaque para o Alberto Constantino, Rogério Matsinhe, Elton Valoi, Artur Bila e Alexandre Muchanga pelo companheirismo e auxílio nos estudos; ao Mestre Lucas Tamele Jr., Lic. Cristóvão Teka e Lic. Andrade Cumbane pela instrução académica e experiência partilhadas.

DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA

Declaro que este trabalho de culminação de curso é da minha investigação e nunca foi apresentado para obtenção de qualquer grau académico ou na sua essência para quaisquer fins e que foi elaborado com base na bibliografia a que se faz referência ao longo deste relatório.

Maputo, Abril de 2024

O autor

(Ronaldo Francisco Muando)

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E ACRÓNIMOS

ANOVA - Análise de Variância

AAS – *Atomic Absorption Spectrometry* (Espectrometria de Absorção Atómica)

APHA – *American Public Health Association*

APIAM – Associação Portuguesa Dos Industriais De Águas Minerais

AWWA – *American Water Works Association*

EEA – *Espectrofotometria de Emissão Atómica*

EPA- *Environmental Public Agency*

EDTA – *Ethylene Diamine Tetraacetic Acid* (ácido etilenodiaminotetracético)

FAAS – *Flame Atomic Absorption Spectrometry* (Espectrometria de Absorção Atómica de Chama)

GFAAS – *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry* (Espectrometria de Absorção Atómica em Forno de Grafite)

IAL – Instituto Adolfo Luz

IC – Intervalo de Confiança

ICP-OES – *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy* (Espectroscopia de Emissão Óptica por Plasma Inductivamente Acoplado)

ICP-MS – *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (Espectrometria de Massa por Plasma Inductivamente Acoplado)

IDR – Ingestão Diária Recomendável

LDL – Low Density Lipoprotein (Lipoproteína de Baixa Densidade)

LOD – Limit of Detection (Limite de Detecção)

LOQ – Limit of Quantification (Limite de Quantificação)

N.D. – Não detectado

ppm – Partes por milhão

ppb – Partes por bilhão

ppt – Partes por trilião

ppq – Partes por quatrilhão

S/d – Sem data

SF- *Saylor Foundation*

UEM – Universidade Eduardo Mondlane

UV – *Ultravioleta*

**Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada
Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo**

VE – Valor experimental

VD – Valor declarado

WEF – *Water Environment Federation*

WHO – *World Health Organization* (Organização Mundial da Saúde)

RESUMO

A busca pela vida saudável tem impulsionado o aumento do consumo da água engarrafada. Deste modo, tem-se observado um crescimento desenfreado na oferta de água engarrafada nas regiões urbanas de Moçambique. Entretanto, pouco se sabe sobre a qualidade desta água devido à falta de laboratórios de controlo de qualidade na maioria das instalações de produção bem como à limitação das condições de análise de parâmetros de qualidade das mesmas. Desta forma, o presente estudo tem como objectivo determinar os metais alcalinos e alcalino-terrosos em água engarrafada comercializada nas cidades da Matola e Maputo.

Foram colectadas um total de 12 amostras de forma triplicada entre Outubro e Novembro de 2022, 7 amostras na cidade de Maputo e as restantes na cidade da Matola. As concentrações dos metais alcalinos (Li^+ , Na^+ e K^+) e alcalino-terrosos (Be^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} e Sr^{2+}) foram determinadas usando a espectroscopia de emissão óptica por plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) e foram comparadas com a legislação nacional e internacional em vigor.

Os resultados evidenciaram que a marca E apresenta maior concentração de $\text{Li}_{(\text{aq})}^+$ (0.381 ± 0.219 mg/L), $\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}$ (35.467 ± 0.517 mg/L), $\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+}$ (24.550 ± 0.517 mg/L); por sua vez, a marca A, apresenta maiores concentrações de $\text{Na}_{(\text{aq})}^+$ (66.097 ± 2.627 mg/L), $\text{Sr}_{(\text{aq})}^{2+}$ (0.079 ± 0.001 mg/L) e, G a maior concentração de $\text{Ba}_{(\text{aq})}^{2+}$ (0.372 ± 0.035 mg/L). Alguns iões não foram detectados em certas marcas, tais como: $\text{K}_{(\text{aq})}^+$ em J e K; $\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+}$ em J e L, $\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}$ em J, K e L; o $\text{Ba}_{(\text{aq})}^{2+}$ em B, C, D, F, J, K e L; e $\text{Sr}_{(\text{aq})}^{2+}$ em B, C, D, F, H, I, J, K e L. O $\text{Be}_{(\text{aq})}^{2+}$ não foi detectado em todas as marcas. Na maioria das marcas existe diferença significativa entre a concentração dos metais analisados e o valor prescrito no rótulo ($p < 0.05$, 2T). A concentração de sódio está abaixo do limite mínimo admissível, excepto na amostra A e, a concentração de potássio está abaixo do mesmo em todas as amostras. Excluindo-se a marca A com 60 mg/L CaCO_3 (água moderadamente dura) e E com 190 mg/L CaCO_3 (água muito dura), as restantes são água mole. Todos os metais estão abaixo do limite máximo admissível assim como da ingestão diária recomendável pela legislação.

Nesta sequência, não há risco à saúde na ingestão da água engarrafada avaliada, pese embora A, E, J, K e L não sejam recomendáveis ao grupo de alto risco.

Palavras-chave: Água engarrafada; metais alcalinos e alcalino-terrosos.

**Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada
Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo**

Índice

DEDICATÓRIA.....	I
AGRADECIMENTOS	II
DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA.....	III
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E ACRÓNIMOS	IV
RESUMO	VI
ÍNDICE DE TABELAS	X
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
ANEXOS	XII
I. INTRODUÇÃO	1
1.1.1. Objectivo geral	2
1.1.2. Objectivos específicos	2
1.2. Metodologia de pesquisa	3
1.3. Pergunta de pesquisa.....	3
1.4. Justificativa do Tema.....	3
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Definições	4
2.2. Classificação da água engarrafada.....	5
2.3. Caracterização dos metais.....	7
2.3.1. Metais alcalinos.....	7
2.3.2. Metais alcalino-terrosos	8
2.4. Métodos comumente aplicados para a determinação de metais nas amostras de água ...	11
2.4.1. Princípio de funcionamento, vantagens e limitações dos métodos comumente aplicados para a determinação de metais nas amostras de água	11
2.4.2. Razões de escolha do método ICP-OES	16

**Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada
Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo**

2.5. Espectroscopia de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)	16
2.5.1. Fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP)	16
2.5.2. Processo de formação do plasma	17
2.5.3. Introdução da amostra	18
2.5.4. Atomização e ionização do analito.....	18
2.5.5. Espectrómetros para fontes de plasma	18
2.5.6. Interferência em espectroscopia de emissão atômica em plasma	19
2.5.7. Componentes principais e princípio de funcionamento do ICP-OES	19
2.5.8. Aplicações	20
2.5.9. Limitações e problemas comuns na operação com ICP-OES	20
2.6. Teste Q de Dixon	21
III. PARTE EXPERIMENTAL.....	22
3.1. Descrição da área de estudo.....	22
3.1.1. Cidade da Matola (Bairro Malhampsene)	22
3.1.2. Cidade de Maputo	22
3.2. Amostragem.....	23
3.3. Materiais, reagentes e equipamentos	23
3.4. Método de análise: ICP-OES.....	24
3.4.1. Procedimento.....	24
3.4.2. Validação do método	27
IV. APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS	28
V. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS.....	31
5.1. Quantificação da concentração dos metais alcalinos e alcalino-terrosos nas amostras de água engarrafada.....	31

**Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada
Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo**

5.2. Comparação das concentrações de metais alcalinos e alcalino-terrosos em água engarrafada com a legislação	31
5.3. Comparação entre resultado experimental e o rótulo	39
5.4. Efeitos dos metais alcalinos e alcalino-terrosos à saúde humana.	41
5.5. Análise estatística dos resultados.....	42
5.5.1. Validação do método.....	42
5.5.2. Variação entre o valor experimental e o declarado no rótulo	42
VI. CONCLUSÕES, RECOMENDAÇÕES E LIMITAÇÕES DO TRABALHO	44
6.1. Conclusões	44
6.2. Recomendações	45
6.3. Limitações do trabalho.....	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

**Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada
Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo**

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Materiais, reagentes e equipamentos	24
Tabela 2: Condições de análise no ICP-OES.....	26
Tabela 3: Comprimentos de onda, limite de detecção e quantificação	26
Tabela 4: Resultados obtidos na validação do método ICP-OES	28
Tabela 5: Concentrações de metais alcalinos e alcalino-terrosos nas amostras de água engarrafada, em mg /L	29
Tabela 6: Concentrações de metais alcalinos e alcalino-terrosos determinados experimentalmente e os descritos nos rótulos das embalagens de água engarrafada, em mg/L	30
Tabela 7: Classificação de dureza total em mg/L CaCO ₃ na água engarrafada.....	37

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de formação do plasma	17
Figura 2: Localização geográfica do bairro Malhampsene (A) e cidade de Maputo (B).	23
Figura 3: Concentração de lítio na água engarrafada.....	32
Figura 4: Concentração de sódio na água engarrafada	34
Figura 5: Concentração de potássio na água engarrafada (o limite mínimo recomendável é de 12 mg/L).....	35
Figura 6: Concentração de cálcio na água engarrafada.	36
Figura 7: Concentração de magnésio na água engarrafada.....	37
Figura 8: Concentração de bário na água engarrafada (o limite admissível é de 1.3 mg/L)	38
Figura 9: Concentração de estrôncio na água engarrafada.	39

**Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada
Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo**

ANEXOS

Anexo 1. Acidificação das amostras e equipamentos usados	A
Anexo 2. Concentração dos metais alcalinos e alcalino-terrosos	B
Anexo 3. Resultado do teste Q (rejeição de dados) e cálculo de IC	D
Anexo 4. Quantidade de água estimada em litros segundo a IDR do metal e exemplo de cálculo da dureza total.....	M
Anexo 5: Marca e lote colectado	N
Anexo 6: Teste t para comparação entre VE e VD de sódio, potássio, cálcio e magnésio.....	O

I. INTRODUÇÃO

A água é indispensável à vida na terra. Ela actua como solvente universal, dispersando compostos orgânicos e inorgânicos; é veículo de transporte que faz intercâmbio das substâncias intracelular e extracelular; desempenha um papel de grande relevância como reagente nas transformações moleculares dentro do organismo; regula a temperatura corporal, entre outros benefícios (Rossiter *et al.*, 2010; Santos e Mohr, 2013; Serafim *et al.*, 2014).

O crescimento populacional aliado a problemas decorrentes da contaminação dos sistemas de abastecimento público, escassez da água, a preocupação das pessoas em ter uma vida saudável através do consumo de alimentos menos industrializados e mais naturais, levaram a mudanças de hábitos. Por conseguinte, houve um expressivo e crescente consumo de água engarrafada, em todo o mundo, particularmente em Moçambique (Braga, 2002; De Carvalho, 2015; Langa, 2017; Rodrigues *et al.*, 2022).

A água engarrafada é um tipo particular de água subterrânea ou superficial proveniente de fontes naturais ou artificialmente captadas, possuindo composição química ou propriedades físicas e físico-químicas distintas das águas comuns, com características que lhes conferem uma acção medicamentosa, isto é, conteúdo definido de sais minerais, oligoelementos, entre outros constituintes (Lima, 2003; Mörschbacher *et al.*, 2015; De Arauz *et al.*, 2021).

Segundo Albu *et al.* (1997) e Ghersetich *et al.* (2001), geralmente a água engarrafada é consumida com finalidade medicinal e por causa das acções terapêuticas. Por sua vez, Pitaluga (2006), unânime com Dos Santos (2009), afirmam que a população adere à água engarrafada por considerá-la sem riscos à saúde.

Entretanto, nas últimas décadas, vários estudos constataram casos de contaminação das águas engarrafadas, por coliformes fecais, alteração de propriedades físico-químicas (por exemplo, pH ácido), metais acima dos limites admissíveis, resultando na desconformidade com os padrões de potabilidade, colocando assim em risco a saúde dos consumidores, isto é, podendo causar danos ao sistema nervoso, rins, fígado e outras partes do organismo (Reis, 1998; Ikem *et al.*, 2002; De Medeiros, 2016; Gonçalves, 2018).

Em particular os metais alcalinos e alcalino-terrosos são importantes no desenvolvimento fetal, nas funções neuronais e estão envolvidos nos sistemas biológicos. Por exemplo, o sódio é essencial para a contracção muscular e transmissão nervosa; o potássio é relevante na

manutenção dos batimentos cardíacos e integridade celular; o cálcio é fundamental na formação dos ossos e coagulação sanguínea (Sizer & Whitney, 2003).

Entretanto, a sua deficiência ou excesso nos alimentos, em particular na água destinada ao consumo humano, causa efeitos adversos à saúde humana, nas pessoas do grupo de alto risco, isto é, hipertensos arteriais, indivíduos com problemas cardiovasculares, diabetes e insuficiência renal (Pirkle *et al.*, 1994; Yen *et al.*, 1997; Hilts *et al.*, 1998; De Medeiros, 2016).

As águas engarrafadas que contêm menores concentrações de sódio devem ser consumidas preferencialmente por pessoas hipertensas (Mörschbacher *et al.*, 2015). Por outro lado, estes indivíduos, com hipertensão arterial, devem consumir água engarrafada e outros alimentos com maior concentração de potássio e cálcio, uma vez que o consumo destes iões metálicos atenua os efeitos causados pela ingestão do ião sódio (Mörschbacher *et al.*, 2015).

Apesar dos efeitos benéficos da água engarrafada, em certos casos podem ser prejudiciais, ou seja, quando os parâmetros de potabilidade estão fora dos limites prescritos nas normas de água destinada ao consumo humano.

Por isso, o presente trabalho avalia a concentração de metais alcalinos e alcalino-terrosos em água engarrafada de diferentes marcas comercializadas nas cidades da Matola e Maputo.

1.1. Objectivos

1.1.1. Objectivo geral

- ✓ Determinar os metais alcalinos e alcalino-terrosos em água engarrafada comercializada nas cidades da Matola e Maputo.

1.1.2. Objectivos específicos

- ✓ Quantificar a concentração dos metais alcalinos (Li, Na e K) e alcalino-terrosos (Be, Mg, Ca, Sr e Ba) em água engarrafada comercializada nas cidades da Matola e Maputo;
- ✓ Verificar se a água engarrafada comercializada nas cidades da Matola e Maputo apresenta a concentração de metais alcalinos e alcalino-terrosos conforme a descrição do rótulo;
- ✓ Comparar as concentrações dos metais alcalinos e alcalino-terrosos em água engarrafada comercializada nas cidades da Matola e Maputo com os valores prescritos em normas de qualidade de água engarrafada nacionais e internacionais.

1.2. Metodologia de pesquisa

- **Revisão bibliográfica** – recorreu-se à consulta de dissertações, artigos científicos, livros e manuais com conteúdos correspondentes ao presente estudo.
- **Realização da parte experimental** – consistiu na amostragem e quantificação de metais alcalinos e alcalino-terrosos.
- **Tratamento estatístico de dados** – aplicou-se o teste Q e t para a rejeição de dados, apresentação de resultado em forma de intervalo de confiança da média e avaliar a variação entre o valor experimental e o declarado no rótulo.
- **Análise e interpretação dos resultados** – aplicou-se Tabelas e gráficos de barras para cada ião metálico, com vista a comparar a concentração média e o padrão estabelecido pelo Decreto n° 39/2006 e WHO (2022).

1.3. Pergunta de pesquisa

- ✓ Será que a concentração de metais alcalinos e alcalino-terrosos está em conformidade com o regulamento sobre a qualidade da água engarrafada destinada ao consumo humano (Decreto n° 39/2006)?

1.4. Justificativa do Tema

A baixa confiança na qualidade do sistema de abastecimento de água destinada ao consumo humano, associada à escassez da água e à busca pela vida saudável tem impulsionado o aumento do consumo da água engarrafada.

Deste modo, tem-se observado um crescimento desenfreado na oferta de água engarrafada nas regiões urbanas de Moçambique. Entretanto, pouco se sabe sobre a qualidade desta água devido à falta de laboratórios de controlo de qualidade na maioria das instalações de produção das mesmas. Por outro lado, existem poucos estudos sobre a qualidade de água engarrafada ao nível nacional.

Desta maneira, considerando-se a limitação tecnológica na quantificação dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, surge a necessidade de efectuar o seu estudo na água engarrafada de diferentes marcas, comercializadas nas cidades da Matola e Maputo. Neste contexto, pretende-se verificar a conformidade das concentrações destes metais com o padrão estabelecido pelo Decreto n° 39/2006 sobre a qualidade da água engarrafada destinada ao consumo humano e pela WHO (2022).

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Definições

- a) **Água destinada ao consumo humano**, conforme o Boletim da República n° 15/2004 de 15 de Setembro, é toda água no seu estado original ou após tratamento, para beber, cozinhar, preparar alimentos ou para outros fins domésticos, independentemente da sua origem e de ser fornecida a partir de um sistema de abastecimento de água com ou sem fins comerciais (BR, 2004).

Ademais, inclui-se a água utilizada em empresas de indústria alimentar para o fabrico, transformação, conservação ou comercialização de produtos destinados ao consumo humano.

- b) **Água potável** – aquela que é própria para o consumo humano, pelas suas qualidades organolépticas, físicas, químicas e biológicas (BR, 2004).
- c) **Água engarrafada** – consiste na água contida em recipientes hermeticamente selados de várias formas, capacidades e composições diversificadas, destinadas ao consumo humano e que se distinguem da água de beber comum pela sua pureza original e pelas suas características minerais, oligoelementos e/ou outros constituintes (Decreto n° 39/2006).
- d) **Água mineral** – aquela de origem subterrânea, proveniente de aquíferos cativos, brotando através de nascente ou emergências naturais e artificialmente captada, que possua propriedades físico-químicas distintas da água proveniente do sistema de abastecimento de água, contendo minerais ou outros elementos químicos em proporções relativamente constantes sem, contudo, sofrer nenhum tratamento nem adição de minerais de modo a manter a sua composição química original (Decreto n° 39/2006).
- e) **Água purificada** – sujeita a um tratamento por destilação, desionização, osmose reversa ou adição de sais minerais de uso permitido em substituição ou enriquecimento aos inicialmente existentes; por outro lado, a água gaseificada com CO_{2(g)} de padrão alimentar, de acordo com as concentrações na composição química, estabelecidos pelo Decreto n° 39/2006.
- f) **Dureza** - inicialmente, a dureza de água era entendida como sendo a medida de capacidade da água em precipitar sabão. O sabão é principalmente precipitado pelos iões cálcio e magnésio. Outros catiões polivalentes, também podem precipitar sabão. Todavia, uma vez que geralmente estão na forma de complexos com os compostos

orgânicos presentes na água, o seu papel na dureza da mesma pode ser mínimo e difícil de definir (APHA *et al.*, 2017).

- g) **Dureza total** - resulta da soma entre a dureza temporária (presença de bicarbonatos dos iões cálcio e magnésio) e de não carbonatos ou dureza permanente (presença de sulfatos, cloretos e nitratos de dos iões de cálcio e magnésio). A dureza temporária resiste à acção de sabões e provoca incrustações. É denominada temporária porque os bicarbonatos, pela acção do calor, decompõem-se em CO₂, água e carbonatos insolúveis que se precipitam. A dureza permanente não pode ser removida por fervura (FUNASA, 2006; WHO, 2022).

De acordo com a concentração de CaCO₃ (mg/L), a água pode ser classificada como: mole (< 60 mg/L CaCO₃); moderadamente dura (60 – 120 mg/L CaCO₃); dura (120 – 180 mg/L CaCO₃) e; muito dura (acima de 180 mg/L CaCO₃), assumindo-se que o limite máximo admissível de dureza total para a água potável é de 500 mg/L CaCO₃ (BR, 2004; WHO, 2022).

- h) **Fontes de água** – parte do sistema de abastecimento de água que serve de ponto de captação de água para o consumo humano, podendo ser poço, furo, lagoa, nascente, rio, cisterna ou outras (BR, 2004). De acordo com a origem pode ser superficial ou subterrânea.
- i) **Água superficial** – a sua maior quantidade encontra-se nos rios, lagos ou albufeiras. Constitui a fonte primária para o consumo humano e diversas actividades, por conta da facilidade de acesso (Cleto, 2008).
- j) **Água subterrânea** – ocorre no subsolo, abaixo da superfície terrestre, independentemente da respectiva profundidade. Dependendo da composição geológica do local, podem apresentar níveis excelentes de potabilidade, isentando influência por actividades humanas (Gulamussen *et al.*, 2015).

2.2. Classificação da água engarrafada

Segundo o Decreto n^o 39/2006, a água engarrafada classifica-se do seguinte modo:

- a) **Quanto à composição química:** oligomineral (pouco mineralizada), radífera (contém substâncias radioactivas que lhe atribuem radioactividade permanente), alcalina bicarbonatada (NaHCO_{3(aq)} a 0.200 g/L), sódica (Na⁺_(aq) maior que 200 mg/L), pobre em sódio (Na⁺_(aq) menor que 20 mg/L), magnésiana (Mg²⁺_(aq) maior que 50 mg/L), cálcica (Ca²⁺_(aq) maior que 150 mg/L), alcalino terrosas (substâncias alcalino terrosas com 0.120 g/L), alcalino terrosas cálcicas (Ca(HCO₃)_{2(aq)} a 0.048 g/L), alcalino magnésianas

Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo

($\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2(\text{aq})$ a 0.030 g/L , sulfatadas (contém $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ ou $\text{MgSO}_4(\text{aq})$ a 0.100 g/L), sulfurosas (contém $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ a 0.001 g/L), nitradas (contém NO_3^- de origem mineral a 0.100g/L) cloretadas (contém $\text{NaCl}(\text{aq})$ a 0.500 g/L), ferruginosas (contém Ferro a 0.500 g/L), carbogasosas (contem $\text{CO}_2(\text{g})$ livre dissolvido a 0.200 mL/L) e, elemento predominante (com elemento ou substância rara ou dignos de nota).

Os limites máximos admissíveis de lítio, potássio e estrôncio não foram estabelecidos pela legislação. Por outro lado, a WHO (2022) recomenda limites mínimos para o sódio 50 mg/L e 12 mg/L para potássio na água engarrafada. Para o berílio e bário os limites máximos admissíveis são 0.0004 mg/L e 1.3 mg/L, respectivamente.

- b) **Quanto à fonte:** classifica-se em água mineral, de nascente, artesiana e do poço. A água mineral e da nascente apresentam mais semelhanças que diferenças. Ou seja, ambas têm origem subterrânea, são microbiologicamente próprias, possuem características físico-químicas adequadas no seu estado natural e são isentas de qualquer tratamento ou adição de minerais. Por outro lado, diferem pelo facto de que a presença de sais minerais ou outros elementos químicos na água mineral natural é permanente (assumindo-se ausência de contaminação) devido ao longo período de circulação subterrânea. Em contrapartida, na água de nascente, a presença de sais minerais ou outros elementos químicos não é constante devido ao curto período de circulação subterrânea anualmente (APIAM, 2015).

A água artesiana e do poço provêm de aquíferos. Todavia, divergem em função do tipo de aquífero: freático e artesiano (confinado). A água do poço provêm do aquífero freático, ao passo que a artesiana é advinda do aquífero artesiano (Feitosa *et al.*, 2008; Hirata *et al.*, 2019).

O aquífero freático (comummente designa-se por lençol freático) origina-se da água de chuva que se infiltra através de camadas permeáveis do solo até encontrar a impermeável. Ademais, estes aquíferos apresentam uma profundidade entre 3 a 20 metros, sujeitam-se à pressão atmosférica e situam-se na zona de aeração, isto é, entre a superfície freática (onde a água está submetida a pressão atmosférica) e a do solo (Feitosa *et al.*, 2008; Hirata *et al.*, 2019).

Por sua vez, nos aquíferos artesianos ou confinados a água situa-se entre camadas impermeáveis (zona de saturação, a qual está abaixo da superfície freática) com profundidade entre 20 a 2000 metros (normalmente não se ultrapassa 600 metros). Dentre

prováveis origens, a água artesiana provém de lagos, rios e chuvas (Feitosa *et al.*, 2008; Hirata *et al.*, 2019).

Os aquíferos artesianos têm água sujeita à pressão superior que a atmosférica, diferentemente dos freáticos (Feitosa *et al.*, 2008; Hirata *et al.*, 2019).

- c) **Quanto ao tratamento:** potável de mesa, de mesa mineralizada, purificada, esterilizada, preparadas para o consumo e, aromatizadas.

2.3. Caracterização dos metais

2.3.1. Metais alcalinos

Os metais alcalinos constituem o grupo de elementos mais electropositivos da Tabela Periódica. Com base nas suas distribuições electrónicas, é de se esperar que o número de oxidação nos seus compostos seja +1. Devido à sua elevada reactividade química, os metais alcalinos não se encontram na natureza na forma elementar, eles aparecem combinados com iões haleto, sulfato, carbonato e/ou silicato. Os metais alcalinos são lítio, sódio, potássio, rubídio, célio e frâncio (Russell, 1994; De Freitas, 2007; SF, 2002).

a) Lítio

É o trigésimo quinto elemento mais abundante na natureza, em peso e, é obtido principalmente a partir de minerais do grupo de silicatos, como espoduménio ($\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$) e a lepidolite ($\text{Li}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3(\text{FOH})_2$) (Peixer, 2013).

Este elemento difere dos demais do grupo I por possuir menor tamanho, tende a formar compostos covalentes (pois a regra de Fajans afirma que “um ião positivo de menor tamanho favorece a covalência”, uma vez que nestes iões, a carga positiva se concentra numa área pequena. Por isso, o ião apresenta elevado poder polarizante, muito adequado para distorcer o ião negativo) e complexos; forma no máximo quatro ligações convencionais, por conter apenas um orbital *s* e três orbitais *p* no nível electrónico mais externo, assumindo ligações formadas por pares de electrões compartilhadas por dois átomos (Atkins *et al.*, 2023).

O órgão principal de toxicidade do lítio é o sistema nervoso central. De acordo com Ohgami *et al.* (2009) e Neves *et al.* (2020), o lítio apresenta um efeito protector cumulativo contra os transtornos de humor.

Teles *et al.* (2009) afirma que o monitoramento do lítio não é muito considerado na água destinada ao consumo humano, devido à inexistência de limite admissível nas normas, tal que não é obrigatória a sua determinação na mesma. Apesar destas ilações, em toxicologia,

independentemente da categoria do alimento, para um indivíduo de 60 kg recomenda-se uma ingestão diária de 1.0 mg Li/dia, sendo que a metade corresponde às crianças (Peixer, 2013).

b) Sódio

É o sétimo elemento mais abundante da crosta terrestre, em peso. Na água do mar é principalmente encontrado em grandes quantidades sob a forma de Cloreto (NaCl). A sua principal fonte é o sal-gema (NaCl), bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), trona ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), salitre (NaNO_3) e mirabilite (Na_2SO_4). Os sais de sódio são solúveis em água (Feltre, 2004; Atkins *et al.*, 2023).

Segundo Sizer e Whitney (2003) é essencial para a contração muscular e transmissão nervosa. A água engarrafada com menor teor de sódio deve ser consumida preferencialmente por pessoas com hipertensão arterial.

Apesar de que os baixos teores de sódio não provocam aumento na pressão sanguínea, estes contribuem para o aumento na ingestão diária recomendada isto é, 50% de 750 mg e 1500 mg para crianças e adultos, respectivamente, de acordo com a WHO (2022).

c) Potássio

É o oitavo elemento mais abundante da crosta terrestre, em peso. Analogamente ao sódio, na água do mar, o potássio é principalmente encontrado em grandes quantidades sob a forma de silvite (KCl), de uma mistura de $\text{KCl}_{(\text{aq})}$ e $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ (silvinite) e, do duplo sal denominado carnalite, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Chang & Golby, 2013). Os sais de potássio são solúveis em água.

O potássio desempenha papel importante na manutenção do equilíbrio hídrico e, transmissão dos impulsos nervosos (Nelson & Cox, 2014).

O consumo diário recomendado para o potássio é de 2350 mg e 4700 mg, para crianças e adultos, respectivamente. Entretanto, assumir-se-á 50% para o consumo de água destinada ao consumo humano (WHO, 2022).

2.3.2. Metais alcalino-terrosos

a) Berílio

Não é muito abundante (em parte devido a sua difícil extracção). É naturalmente encontrado em pequenas quantidades em minerais do grupo dos silicatos, como berilo ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$), fenacite, Be_2SiO_4 (WHO, 2015).

Este elemento tem forte tendência em formar compostos covalentes. Difere dos demais elementos do grupo IIA, uma vez que o átomo de Be e o ião Be^{2+} ambos são extremamente pequenos (regra de Fajans), a sua electronegatividade é elevada e, o seu nível electrónico mais externo comporta no máximo oito electrões (não possui orbitais *d*) (Gutierrez *et al.*, 2008; Atkins *et al.*, 2023).

Em pH neutro, os sais de Be^{2+} dissolvidos na água hidrolisam-se formando hidróxido insolúvel, restando quantidades traço de Be^{2+} dissolvido; em pH alto, formam complexos na forma de ião hidróxido aumentando a solubilidade do Be^{2+} . De forma análoga em pH baixo, o berílio torna-se solúvel, uma vez que o seu complexo, na forma de ião hidróxido, apresenta propriedades anfotéricas. Ou seja, o berílio é solúvel quando o pH é mais ácido e/ou alcalino (Batayneh, 2012).

Segundo Lytle *et al.* (1992) e Taylor *et al.* (2003), este metal não é essencial ao organismo humano, pelo contrário, é tóxico e provoca cancro. A ingestão diária recomendável (IDR) para Be^{2+} é de 0.06 mg e 0.12 mg, para crianças e adultos.

b) Cálcio

É o quinto elemento mais abundante na crosta terrestre. É naturalmente encontrado sob a forma de minerais como calcite (CaCO_3), fluoroapatite ($[\text{3}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2).\text{CaF}_2]$), gesso ($\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$) e anidrite (CaSO_4). Os sais como fluoreto, cromato, carbonato, sulfato, arseniato, iodato, oxalato, fosfato e hidróxido de cálcio são pouco solúveis; os restantes sais são solúveis (Housecroft & Sharpe, 2012; Ebbing & Gammon, 2009).

O Ca^{2+} é um dos constituintes dos ossos e dos dentes, na forma de apatite ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) e do esmalte dos dentes, como fluorapatite. O Ca^{2+} é importante no processo de coagulação do sangue e é necessário para dar início à contração muscular e manter o batimento regular do coração (Murray *et al.*, 2010). O consumo da água rica em cálcio é relativamente inverso ao risco de hipertensão e doenças cardiovasculares, ou seja, a água cálcica mitiga o efeito destas doenças. O IDR para cálcio é de 500 mg e 1000 mg, para crianças e adultos (WHO, 2022).

c) Magnésio

É o sexto elemento mais abundante da crosta terrestre. Na natureza é encontrado, principalmente, sob a forma de dolomite ($\text{MgCO}_3.\text{CO}_3$), magnesite (MgCO_3), epsomite ($\text{MgSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$), Kieserite ($\text{MgSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$), silicatos como olivina ($(\text{Mg.Fe})_2\text{SiO}_4$) e talco

($\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$). Os sais como carbonato, fosfato, cromato, sulfeto e hidróxido de magnésio são pouco solúveis; os restantes sais são solúveis (Ebbing & Gammon, 2009).

Geralmente o Mg^{2+} actua via intracelular, participa como cofator de mais de 300 reacções enzimáticas. A sua deficiência pode aumentar resistência periférica à insulina (principalmente em indivíduos com síndrome metabólica e diabetes mellitus), desenvolvimento de doenças cardiovasculares, aumento de níveis de colesterol, principalmente de lipoproteína de baixa densidade - LDL (Brandão, 2016).

Em termos de IDR para o magnésio, recomenda-se 210 mg e 420 mg para crianças e adultos (WHO, 2022).

d) Bário

É um elemento menos abundante. Ele é naturalmente encontrado sob a forma de barite (BaSO_4), witherite (BaCO_3) em concentrações elevadas. Os sais como sulfato, arsenato, bromato, carbonato, cromato, fluoreto iodato, oxalato e fosfato de bário são pouco solúveis; os restantes sais são solúveis (Housecroft & Sharpe, 2012).

Não é considerado elemento essencial. Em altas concentrações causa contração vascular (enfraquecendo directamente os músculos arteriais), provoca paralisia, inibe a respiração celular, bloqueia os grupos $-\text{SH}$ neuronais, compete com o K^+ intracelular, afectando o sistema nervoso central e auditivo (WHO, 2016; Moreira & Moreira, 2004).

A WHO (2022) unânime com Health Canada (2019) aconselham IDR de 20% em 0.21mg/kg, correspondente a 1.26 mg e 2.52 mg, para crianças e adultos, respectivamente.

e) Estrôncio

Analogamente ao bário, é menos abundante. É naturalmente encontrado, principalmente, sob a forma de celestite (SrSO_4), estroncianite (SrCO_3) em altas concentrações. Os sais como carbonato, fosfato, cromato, sulfeto e hidróxido de estrôncio são pouco solúveis; os restantes sais são solúveis (Chang & Golby, 2013).

O Sr^{2+} quando em excesso afecta os testículos, reduzindo a contagem do esperma (sistema reprodutor masculino). O limite máximo de estrôncio não foi estabelecido pela norma nacional e internacional. Todavia, em termos de ingestão diária, a quantidade é de 50% de 4 mg/L para água destinada ao consumo, sendo 0.6mg/kg (assumindo padrão de 30kg e 60 kg por criança e adulto, respectivamente) (Health Canadá, 2019; WHO, 2022).

Segundo Moreira e Moreira (2004) os efeitos supracitados manifestam-se principalmente sobre as crianças que em adultos.

2.4. Métodos comumente aplicados para a determinação de metais nas amostras de água

Existem vários métodos para a determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos, que incluem a gravimetria, volumetria ou titulometria (métodos clássicos), os métodos de espectrofotometria de absorção atômica (AAS): espectrofotometria de absorção atômica de chama (FAAS) e a espectrofotometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS); espectroscopia de absorção molecular no UV-Visível, espectrofotometria de emissão atômica por chama (fotometria de chama, EEA por chama), espectroscopia de emissão óptica por plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de massa por plasma inductivamente acoplado (ICP-MS) (Skoog *et al.*, 2006; Sneddon e Vicente 2008; Chini *et al.*, 2020; Marguí *et al.*, 2022).

2.4.1. Princípio de funcionamento, vantagens e limitações dos métodos comumente aplicados para a determinação de metais nas amostras de água

2.4.1.1. Métodos gravimétricos

Os métodos gravimétricos são quantitativos e se baseiam na determinação da massa de um composto ao qual o analito está quimicamente relacionado. Geralmente, aplica-se a gravimetria por precipitação e titulometria gravimétrica ou por peso (envolve gravimetria e titulometria).

Na gravimetria por precipitação, o analito é convertido a um precipitado pouco solúvel. Então, esse precipitado é filtrado, lavado para a remoção de impurezas, convertido a um produto de composição conhecida por meio de um tratamento térmico adequado e pesado. Existe agente precipitante para cada analito na amostra. Ou seja, os agentes precipitantes HCl, H_2PtCl_6 , NH_3 , $H_2C_2O_4$ e $(NH_4)_2HPO_4$, precipitam Na (como NaCl do álcool butílico), K como K_2PtCl_6 , Be (BeO), Ca (CaO) e Mg como $Mg_2P_2O_7$, respectivamente. Por sua vez, H_2SO_4 é usado para precipitar o Li (Li_2SO_4), Ba ($BaSO_4$) e Sr ($SrSO_4$) (Skoog *et al.*, 2006).

Por outro lado, a titulometria gravimétrica ou por peso difere da sua correlata volumétrica pelo facto de que uma massa de um titulante é medida em vez de um volume. Assim, na titulação por peso, a bureta e suas marcações são substituídas por uma balança e um doseador de massa.

- a) **Vantagens:** Os métodos gravimétricos não requerem uma etapa de calibração ou padronização (como a maioria dos procedimentos analíticos) porque os resultados são calculados directamente a partir dos dados experimentais e massas atómicas, está isento de erros instrumentais de análise. As medidas de peso podem ser feitas com precisão e exactidão consideravelmente maiores que com as medidas de volumes. Por exemplo, 50 g ou 100 g de uma solução aquosa podem ser rapidamente medidos com precisão de 1 mg, o que corresponde a 0,001 mL. Essa sensibilidade maior torna possível trabalhar-se com quantidades de amostra que podem levar a um consumo de reagentes padrão significativamente menor.
- b) **Limitações:** análise de único elemento durante 4 a 6 horas, maior interferência química.

2.4.1.2. Titulometria

A Titulometria inclui um grupo de métodos analíticos baseados na determinação da quantidade de um reagente de concentração conhecida que é requerida para reagir completamente com o analito. O reagente pode ser uma solução padrão de uma substância química ou uma corrente elétrica de grandeza conhecida (Skoog *et al.*, 2006). A titulometria divide-se em dois principais grupos: volumétrica e gravimétrica (anteriormente abordada).

A titulometria volumétrica envolve a medida de volume de uma solução de concentração conhecida necessária para reagir essencial e completamente com o analito. Uma solução padrão ou padrão primário (material de referência com estabilidade à atmosfera, ausência de água de hidratação, pura, alta massa molecular), normalmente de concentração conhecida, indicadores e bureta são os componentes básicos deste método analítico (Skoog *et al.*, 2006).

A volumetria de complexação, em especial, é comumente aplicada para a determinação de dureza total, através do agente quelante EDTA (ácido etilenodiaminotetracético), a pH 10 ± 1 usando-se o indicador Negro de Eriocromo T (APHA *et al.*, 2017).

- a) **Vantagens:** é económico, apresenta boa exactidão e precisão para analitos em quantidades maior (1% a 100%).
- b) **Limitações:** baixa precisão e exactidão para analitos em quantidades menores (0.01% a 1%) e traço (1 ppb a 100 ppm), faixa dinâmica limitada, requer muita quantidade de amostras (para possíveis diluições e repetições de análise), pouca especificidade, ou seja baixa selectividade (Skoog *et al.*, 2006).

2.4.1.3. Espectrofotometria de absorção atômica (AAS): FAAS e GFAAS

A espectroscopia atômica baseia-se em métodos de análise de elementos de uma amostra, geralmente líquida, que é introduzida numa chama, na qual ocorrem fenômenos físicos e químicos, como evaporação, vaporização e atomização. Para que todos esses processos possam ocorrer em tempos de residência tipicamente inferiores a 5 min, é necessário que amostras líquidas sejam convertidas em um aerossol líquido-gás com partículas inferiores a 5-10 μm para introdução na chama (Skoog *et al.*, 2006).

As chamas aplicadas na espectroscopia atômica incluem combustível/oxidante: gás/Ar (1700 – 1900 °C), gás/O₂ (2700 – 2800 °C), H₂/ar (2000 – 2100 °C), H₂/O₂ (2500 – 2700 °C), C₂H₂/ar (2100 – 2400 °C), C₂H₂/O₂ (3050 - 3150 °C), C₂H₂/N₂O (2600 – 2800 °C). O gás pode ser propano ou gás natural (Skoog *et al.*, 2006).

Basicamente, o AAS consiste na quantificação da intensidade de luz absorvida, num comprimento de onda característico, de uma fonte de radiação incidente sobre a amostra, para a excitação de átomos no estado fundamental.

Os componentes básicos de AAS são os seguintes: atomizador (chama ou forno de grafite), fonte de radiação (cátodo oco ou fonte contínua), selecionador de comprimento de onda (monocromador), detector de radiação, sistema de amplificação e leitura do sinal.

Desta forma, o princípio fundamental deste método envolve a fonte de radiação que emite luz para o analito, por sua vez, o atomizador (chama ou forno de grafite) converte as amostras líquidas em átomos na fase gasosa, os quais absorvem a intensidade de luz incidente; de seguida, o monocromador selecciona o comprimento de onda usado para a medição e, o detector mede a luz absorvida pelos átomos na fase gasosa, cuja leitura é efectuada no computador (Skoog *et al.*, 2006).

Portanto, os dois tipos de atomizadores mais usados em AAS (chama ou forno de grafite) constituem a base para a existência de FAAS e GFAAS.

- a) **Vantagens:** pouca interferência espectral, menos oneroso (especialmente o FAAS), permite análise para analitos em quantidades traço LOD aproximado: GFAAS (1.40 ppt até 1.75 ppb) e FAAS (1.65 ppb até 900 ppm) (Zeiner *et al.*, 2007; Sneddon e Vicente, 2008; Skoog *et al.*, 2006).
- b) **Limitações:** análise elementar (elemento por elemento) e não simultânea, por elemento em cada amostra 15 s (FAAS) e 2 a 3 minutos (GFAAS), menor faixa dinâmica linear,

cerca de 10^3 , único relatório para cada elemento, elevada interferência química e física, em particular o GFAAS, operação complexa, excepto FAAS (Zeiner *et al.*, 2007; Marguí *et al.*, 2022).

2.4.1.4. Espectroscopia de absorção molecular UV-Visível

Este método baseia-se na medida da transmitância (T) ou absorvância (A) de soluções contidas em células transparentes tendo um caminho óptico de b cm. De forma comum, a concentração c de um analito absorvente está relacionada linearmente à absorvância, conforme está apresentado na equação seguinte (Equação de Lambert-Beer):

$$\log A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = abc \quad (1)$$

Onde: **P** – radiação transmitida e **P₀** radiação incidente
a – absortividade molar e **c** – concentração molar

Os componentes básicos deste método incluem a fonte de luz (lâmpada de deutério – UV e tungsténio – visível), monocromador, recipiente para a amostra (cubeta), detector, processador de sinal e dispositivo de leitura.

- a) **Vantagens:** não é destrutiva (a amostra pode ser reusada), eficiente em baixas concentrações (níveis traço) possui alta sensibilidade, boa exactidão e precisão.
- b) **Limitações:** nenhuma lâmpada emite radiação com todos comprimentos de onda necessários para a análise. A troca de lâmpada é um processo demorado. Exige calibração regular do instrumento para manter a sua exactidão e precisão. A escolha do tipo de material a ser utilizado como calibrador requer o conhecimento do tipo de amostra que está sendo analisada. Abrange apenas substâncias que absorvem na região UV-Visível (Skoog *et al.*, 2006).

Por outro lado, apresenta limitações associadas à lei de Lambert-Beer, isto é, esta só é aplicável a radiações monocromáticas, a não linearidade surge em altas concentrações devido a factores químicos e instrumentais (desvio no coeficiente de absorção, dispersão de luz por conta de partículas na amostra, luz não difusa) e ocorrem desvios quando o soluto colorido ioniza-se, dissocia-se ou associa-se em solução (Skoog *et al.*, 2006).

2.4.1.5. Espectrofotometria de emissão atómica por chama (EEA por chama, fotometria de chama)

O fundamento teórico de EEA por chama, consiste no facto de que quando os átomos, na fase gasosa, são excitados pela chama, libertam energia na forma de radiação eletromagnética

ao retornarem para o estado fundamental. Portanto, a intensidade da energia radiante emitida depende da quantidade de espécies (átomos ou iões) no estado excitado (Skoog *et al.*, 2006).

Os metais alcalinos e alcalino-terrosos (exemplo Na, K, Li e Ca) emitem radiação eletromagnética na região do visível, em uma chama gás/ar que opera a temperatura entre 1700 e 1900 °C. Dessa forma, a energia fornecida é baixa, porém suficiente para excitá-los e, conseqüentemente, gerar a emissão de linhas atômicas características para cada elemento.

Os componentes básicos para EEA por chama são: nebulizador, chama (com combustível/oxidante) monocromador, detector, sistema de amplificação do sinal e dispositivo de leitura.

- a) **Vantagens:** é económico, selectivo, permite análise qualitativa e quantitativa, não se limita a baixas concentrações do analito na amostra (ppm ou ppb), pelo contrário, é sensível na faixa traço e ultra-traço. É conveniente para os metais alcalinos e alcalino-terrosos.
- b) **Limitações:** o número de átomos excitados na chama é reduzido, a análise é elementar, não é fácil eliminar as interferências, o número de linhas de emissão dos metais pesados é maior, tornando o espectro complexo (Skoog *et al.*, 2006).

2.4.1.6. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

A espectrometria de massa é uma técnica usada para o estudo das massas dos átomos, moléculas ou fragmentos de moléculas. Os componentes da amostra são convertidos ao estado gasoso e ionizados por meio de aplicação de energia (Skoog *et al.*, 2006, Barnet, 2020).

Os iões formados no plasma são introduzidos no analisador de massas, no qual são selecionados de acordo com sua razão massa-carga (m/z) e detectados. As soluções de amostras são introduzidas no plasma por meio de um nebulizador, como em emissão atômica com ICP. Os sólidos são dissolvidos ou introduzidos diretamente pelos métodos de ablação por laser. Os gases podem ser introduzidos diretamente (Skoog *et al.*, 2006; Barnet, 2020).

Os componentes básicos deste método são: sistema de introdução da amostra (nebulizador, câmara de nebulização), fonte de ionização (ICP), sistema de focalização de iões, analisador de massa (quadripolares, sector magnético e tempo de voo), detectores e processador de sinais (Skoog *et al.*, 2006).

- a) **Vantagens:** análise multi-elementar e simultânea, 1 a 3 minutos por amostra, baixa interferência química e física, único relatório para todos resultados, grande faixa dinâmica linear, cerca de 10^5 , possibilita a análise de analitos em quantidades traço e ultra-traços, isto é, o LOD aproximado para ICP-MS (1.25 ppq até 750 ppm) e ICP-OES (0.75 ppb até 1500 ppm) é favorável para analitos em quantidades traço (1 ppb a 100 ppm) e ultra-traços (abaixo de 1 ppb), operação simples, excepto quando há interferência espectral (Skoog *et al.*, 2006; De Oliveira *et al.*, 2015; Chini *et al.*, 2020; Sultana *et al.*, 2023).
- b) **Limitações:** muita interferência espectral (possibilita análise complexa), oneroso (principalmente ICP-MS).

O ICP-OES será minuciosamente debruçado no subcapítulo 2.5., cujas razões de escolha são apresentadas na secção 2.4.2.

2.4.2. Razões de escolha do método ICP-OES

Para amostra do presente estudo (água engarrafada) aplicou-se o ICP-OES, por razões abaixo descritas, em conformidade com APHA *et al.* (2017) e EPA (2019):

- ✓ Quantidade relativa do analito (em níveis traço, isto é ≤ 0.1 ppm) implica o uso do método instrumental (em particular ICP-OES) ao invés do clássico;
- ✓ Composição química da amostra (o grau de interferência da matriz, isto é, dispõe de baixa interferência química e física);
- ✓ Análise multi-elementar e simultânea;
- ✓ Recurso disponível.

2.5. Espectroscopia de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

O ICP-OES é uma técnica de emissão espectrométrica cuja fonte de atomização e excitação é o plasma de argon, a altas temperaturas (7000 a 10000 K), com vista a produzir átomos excitados numa amostra introduzida sob forma de neblina no centro do plasma, emitindo radiações em comprimentos de onda entre 125 a 950 nm, característicos dos elementos presentes na amostra (Murray *et al.*, 2000; Skoog *et al.*, 2006).

2.5.1. Fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP)

O plasma consiste na mistura gasosa condutora de electricidade, que contém uma concentração significativa de catiões, geralmente iões argon e electrões (Tyler & Yvon, 2003; Skoog *et al.*, 2006).

Existem três tipos de plasma de alta temperatura: plasma indutivamente acoplado (ICP), plasma de corrente contínua (DCP) e o plasma induzido por micro-ondas (MIP). Para o presente trabalho, abordar-se-á apenas do ICP.

A tocha é a fonte típica de ICP. Essencialmente, consiste de três tubos de quartzo concêntricos, através dos quais passam fluxos de gás argônio. O diâmetro do tubo mais grosso é cerca de 2.5 cm, em torno do qual fica uma bobina de indução, resfriada por água, alimentada por um gerador de radiofrequência (Skoog *et al.*, 2006).

2.5.2. Processo de formação do plasma

Um fluxo de gás move-se através do tubo de quartzo, que está dentro dum selenoide (Figura 1A). As linhas geradas pela aplicação de campos magnéticos são paralelas aos eixos do selenoide, que se encontra dentro do tubo e toma a forma de um eclipse no exterior (Figura 1B). Para a formação do plasma, é aplicada uma descarga eléctrica através da ionização parcial do gás presente na tocha (Figura 1C). Os electrões produzidos são sujeitos a um campo magnético induzido. O trajecto do electrão é parado por colisão, resultando no aquecimento e ionização dos outros átomos do gás. O plasma é contínuo e mantém-se por si mesmo (Silva & De Fora, 2015).

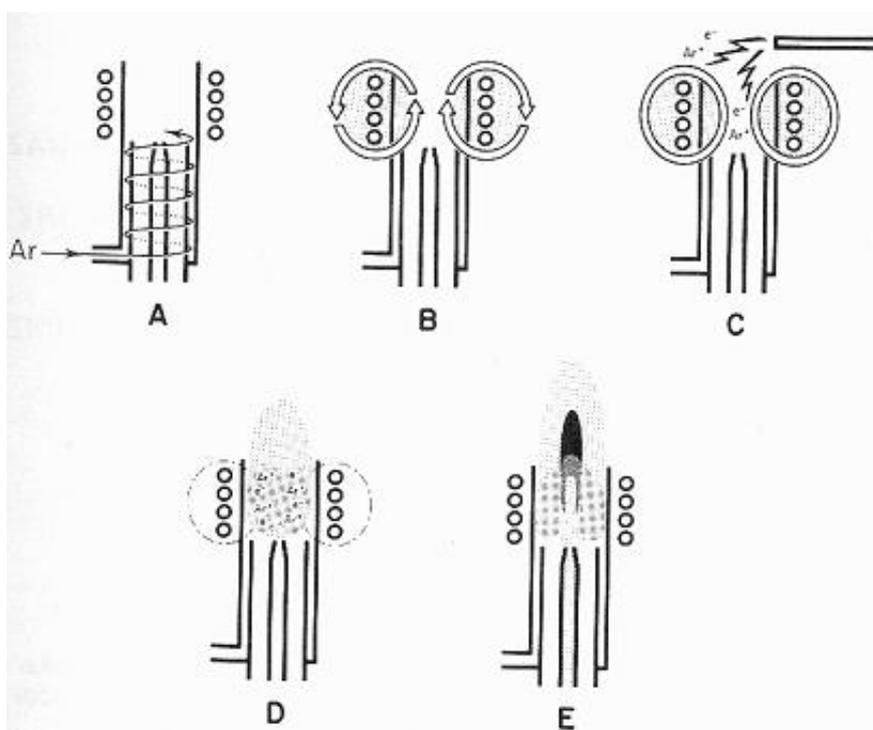


Figura 1: Esquema de formação do plasma

Fonte: Silva & De Fora (2015)

2.5.3. Introdução da amostra

Geralmente, as amostras (líquidas ou sólidas digeridas na forma aquosa) introduzem-se através de nebulizadores (converte o líquido, ou sólido digerido na forma aquosa, em aerossol) e por vaporização electrotérmica (coloca-se a amostra num condutor, onde a corrente eléctrica influencia a evaporação rápida e completa do gás árgon e, por sua vez, transporta-o ao plasma). Usando-se nebulizadores (o mais comum é o de Meinhard), a amostra é absorvida através do tubo de quartzo central, sob alta velocidade do gás árgon (0.3 a 1.5 L/min), o qual divide a amostra em gotas fragmentadas, que são carregados ao atomizador, neste caso o plasma (Cienfuegos e Vaitsman, 2000; Skoog *et al.*, 2006; Hou *et al.*, 2016).

2.5.4. Atomização e ionização do analito

As colisões dos átomos geram grande quantidade de iões árgon e electrões que levam a altas temperaturas: 10000 K na base da tocha e 6000 a 8000 K na região onde a emissão é medida, 15 a 20 mm acima da bobina (Aceto *et al.*, 2002; Hou *et al.*, 2016).

Desta maneira, o plasma oferece melhor atomização que as chamas de combustão (acetileno, óxido nitroso) e possibilidade de menor interferência química. Por sua vez, a interferência de ionização é inexistente ou ínfima, uma vez que a concentração de electrões provenientes da ionização do árgon é maior quando comparada a dos componentes da amostra. Por sua parte, a atomização no plasma ocorre em meio inerte (nas chamas o meio é altamente reactivo) e a temperatura transversal do plasma é uniforme, mitigando os efeitos de auto absorção (Skoog *et al.*, 2006; Gao e Zhang, 2015).

2.5.5. Espectrómetros para fontes de plasma

Para o espectrómetro em estudo, existem dois tipos: espectrómetro sequencial (monocromador) e o multicanal simultâneo (policromador) (Skoog *et al.*, 2006).

Os espectrómetros policromáticos (contêm múltiplas fendas de saída de forma que várias bandas de comprimento de onda podem ser isoladas simultaneamente) são relativamente mais rápidos que os monocromáticos (possuem uma fenda de entrada e uma de saída, detectando um comprimento de onda de cada vez), em termos de medição de diferentes comprimentos de onda ao mesmo tempo, tornando a análise mais rápida (De Carvalho, 2007).

Por outro lado, os policromáticos são inflexíveis na escolha do comprimento de onda de cada elemento na amostra, limitando a análise devido a diversas interferências espectrais. Nos monocromáticos a escolha do comprimento de onda é feita pelo operador (Lee *et al.*, 2016).

Os espectrómetros monocromáticos possuem transdutores fotomultiplicadores. Os policromáticos apresentam dispositivo de acoplamento de carga (abrange mais duma faixa de comprimento de onda de forma simultânea) (De Carvalho, 2007).

2.5.6. Interferência em espectroscopia de emissão atômica em plasma

As interferências do analito alteram a grandeza do sinal do mesmo. Elas podem ser de natureza química e física (ambas não espectrais) bem como espectral.

- a) **Interferência química** – a elevada temperatura do plasma limita a formação de substâncias não voláteis e, a alta concentração de íões reduz os efeitos de ionização. Desta forma, esta interferência não é significativa (Tyler & Yvon, 2003; De Oliveira *et al.*, 2015; Tunali *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2017).
- b) **Interferência física** – alteram os processos de nebulização, aspiração, dessolvatação e volatilização, através da alteração de viscosidade da solução (por substâncias com esta capacidade e que estejam presentes na amostra), pode-se alterar a eficiência do processo de nebulização. Os solventes orgânicos (constituintes combustíveis) podem alterar a temperatura do atomizador (Brittle *et al.*, 2015; Drava & Minganti, 2020; Kulkarni, 2018).
- c) **Interferência espectral** – está directamente relacionada com o poder de resolução do monocromador do espectrómetro e torna-se menor quanto melhor for a resolução.

Geralmente, corrige-se medindo a intensidade do elemento interferente noutra comprimento de onda, obtendo-se assim um factor de correção (Lambkin & Alloway, 2000; APHA *et al.*, 2017; Wakasugi *et al.*, 2020).

2.5.7. Componentes principais e princípio de funcionamento do ICP-OES

O ICP-OES é constituído pelos seguintes componentes: gerador de radiofrequências, indutor para formar o plasma, tocha, sistema de introdução de amostra (inclui nebulizador, câmara de nebulização e injector), colimador (lentes e espelhos), sistema de dispersão e detector (Boss & Fredeen, 1997; Cui *et al.*, 2011; Taftazani *et al.*, 2017).

A amostra é introduzida ao sistema por meio do nebulizador, sob fluxo gasoso em alta velocidade para criar aerossol (suspensão de partículas líquidas ou sólidas divididas em um gás). Por sua vez, excesso de gotas no aerossol descarta-se no dreno e, outra parte direcciona-se à tocha (Jarvis *et al.*, 1992; Montaser, 1998; Skoog *et al.*, 2006).

De seguida, através da energia do plasma (formado na bobina da tocha), os átomos da amostra são excitados (Giné, 1998; Liu *et al.*, 2013; Wiltsche & Wolfgang, 2020).

Os átomos excitados da amostra, retornam ao estado fundamental emitindo raios espectrais correspondentes aos comprimentos de onda. A luz emitida é dirigida para redes de difracção, que contêm diversos sulcos, onde cada sulco dispersa a luz incidente num ângulo largo, havendo relação directa entre o comprimento de onda e o ângulo de difracção (Boss & Fredeen, 1997; Zambetta, 2006; Baraud *et al.*, 2020).

Desta forma, os comprimentos de onda individuais podem ser separados. O espectrómetro separa a radiação emissora em linhas espectrais correspondentes a cada elemento presente na amostra. Medindo-se a intensidade destas linhas espectrais, o espectrómetro dá informação quantitativa da concentração de cada elemento presente na amostra (Barin *et al.*, 2016; Vogel *et al.*, 2019; Rao e Aboul, 2020).

2.5.8. Aplicações

Devido a sua alta estabilidade, baixo ruído, baixa intensidade de emissão de fundo e imunidade a muitos tipos de interferência, o ICP é útil na determinação de traços de metais em amostras ambientais (água potável, poços comunitários, etc.), em produtos de petróleo, alimentos, amostras geológicas, biológicas e no controlo de qualidade industrial (Nölte, 2003; Feist *et al.*, 2008; Ranjbar *et al.*, 2012; Alseroury *et al.*, 2018; Battsengel *et al.*, 2020).

2.5.9. Limitações e problemas comuns na operação com ICP-OES

2.5.9.1. Limitações do método ICP-OES

Eis as limitações do método ICP-OES, em conformidade com Zhang e Ma (2002), Wakasugi *et al.* (2020) e Lee *et al.* (2020):

- ✓ Análise destrutiva;
- ✓ Aerossolização (a análise da amostra não pode ocorrer na sua forma sólida ou líquida original);
- ✓ A preparação da amostra geralmente é prolongada (exemplo geral: decomposição da amostra, seleção do comprimento de onda, validação do método; sendo mais complexa em caso de interferência espectral) (Sultana *et al.*, 2023).

2.5.9.2. Problemas comuns na operação com ICP-OES

Segundo Merson e Evans (2003), Jantzi *et al.* (2016), Atikul *et al.* (2020), Smirnova *et al.* (2021), os problemas comuns na operação com o ICP-OES são os seguintes:

- ✓ Desvio de amostra – devido a factores como parte da amostra não efectivamente aerossolizada, degradação da tubulação (por conta da acidificação elevada) podendo causar instabilidade do sinal.
- ✓ Limite de Detecção (LOD) não ideal – embora o LOD para ICP-OES seja, teoricamente, tão baixo quanto ppb, frequentemente apresentam-se na faixa de ppm. Portanto, para minimizar este problema, faz-se a diluição de amostras, seleciona-se a configuração da geometria (axial, radial ou dupla) para obter um sinal ideal, gerado por plasma.

2.6. Teste Q de Dixon

É um teste estatístico simples, amplamente útil para julgar-se um resultado suspeito deve ser mantido ou rejeitado. Portanto, o valor absoluto da diferença entre o resultado questionável e o resultado mais próximo é dividido pela diferença entre o valor máximo e o mínimo (Rorabacher, 1991).

$$Q_{\text{calc}} = \frac{|\text{valor suspeito} - \text{valor mais próximo}|}{\text{valor máximo} - \text{valor mínimo}} \quad (2)$$

Se o $Q_{\text{crít}}$ (Q crítico ou valor tabelado) for maior que o Q_{calc} (Q calculado), o resultado suspeito é aceite, caso contrário, é rejeitado (Rorabacher, 1991).

Este teste é vantajoso uma vez que permite obter uma interpretação correcta de um conjunto de dados, evitando-se erros na estimativa do desvio da média. Desta maneira, no presente estudo aplicou-se este teste para cada amostra (análise de forma triplicada).

III. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Descrição da área de estudo

3.1.1. Cidade da Matola (Bairro Malhampsene)

Geograficamente, a cidade da Matola localiza-se na parte sul de Moçambique, dentro da província de Maputo. Situa-se a aproximadamente entre os paralelos 25° 41' 36" e 25° 50' 36" de latitude sul e entre os meridianos 32° 24' 02" e 32° 35' 12" de longitude leste. É limitado a noroeste e a norte pelo Distrito de Moamba; a oeste e a sudoeste pelo Distrito de Boane. Ao sul faz fronteira com a Cidade de Maputo, através do Distrito Municipal da Katembe, separado da Baía de Maputo. A leste é limitado pela Cidade de Maputo e a nordeste, faz fronteira com o Distrito de Marracuene.

O Bairro Malhampsene possui uma área total de aproximadamente 6.0 km², sendo 0.4 km² de vegetação (Figura 2A). Situa-se aproximadamente a 25° 52' 48" S de latitude e 32° 26' 1" E, a nordeste da estação de transportes Sikwama e oeste da estação de transportes de Tsalala, no Posto Administrativo da Matola Sede, no Município e Cidade da Matola, acima descrito (Machaieie, 2022).

3.1.2. Cidade de Maputo

É a maior cidade de Moçambique, onde se encontra o centro administrativo, financeiro e mercantil do país (Figura 2B). A cidade fica localizada a sul de Moçambique, a oeste da Baía de Maputo, no estuário Espírito Santo, onde desaguam os rios Tembe, Umbeluzi, Matola e Infulene. Os limites do município se encontram entre as latitudes 25° 49' 09" S (extremo norte) e 26° 05' 23" S (extremo sul) e as longitudes 33° 00' 00" E (extremo leste) e 32° 26' 15" (extremo oeste) (Mastala, 2023).

O Município de Maputo é limitado a noroeste pelo distrito de Marracuene, a oeste pelo distrito de Boane, a sul pelo distrito de Matutuíne. Localiza-se a cerca de 80 km e 120 km das fronteiras com Eswatine e África do Sul, respectivamente (Pimentel, 2013).

O Clima de Maputo é tropical seco. O período mais quente do ano ocorre entre os meses de Novembro e Abril e o mais frio, de Maio a Outubro. O pico da precipitação ocorre entre Novembro e Março (Da Costa & Jorge, 2019).

Abaixo apresenta-se a Figura 2 (Figura 2A e Figura 2B, demonstram a localização das áreas de estudo de forma específica).

Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo

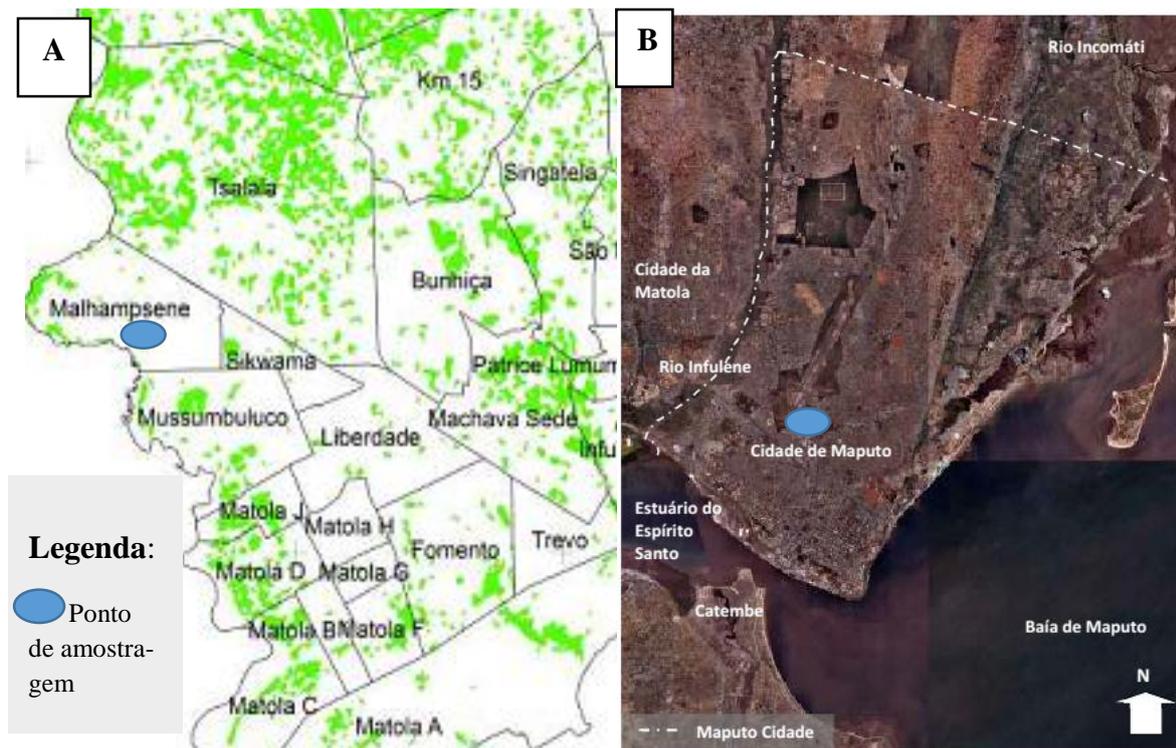


Figura 2: Localização geográfica do bairro Malhampsene (A) e cidade de Maputo (B).

Fonte: Adaptado de Pimentel (2013) e Matule *et al.* (2018).

3.2. Amostragem

Os pontos de amostragem são indicados na Figura 2. As amostras de água engarrafada foram adquiridas aleatoriamente nos supermercados da Cidade de Maputo (Maputo Shopping) e Cidade da Matola (Supermercado de Malhampsene). Foram adquiridas 5 marcas na cidade da Matola (amostras A, B, C, H, K) e 7 marcas na cidade de Maputo (amostras D, J, G, L, E, F, I), no mês de Outubro de 2022. Desta forma, adquiriu-se 12 amostras de forma triplicada, as quais foram conservadas em Coleman a cerca de 4.0 °C, transportadas e conservadas na Universidade Eduardo Mondlane, Faculdade de Ciências, Departamento de Química, Laboratório Central de Química.

3.3. Materiais, reagentes e equipamentos

Os materiais, reagentes e equipamentos utilizados são apresentados na Tabela 1.

**Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada
Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo**

Tabela 1: Materiais, reagentes e equipamentos

Materiais	Reagentes	Equipamentos
Balões volumétricos (50 mL, 100 mL), Micropipetas (10^3 μ L, 200 μ L) pipetas de (1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL, 25 mL) Beckeres (25 mL, 50 mL, 100 mL, 400 mL), proveta de 10 mL, 25 mL, tubos graduados de prolipropileno de 15 mL, coleman, termómetro	Água corrente, água milli-Q, água destilada, amostras de água engarrafada, detergente líquido Maq, product code: Water QC reference Material; Catalog number: QCP-MTL; Lot number: J2-MTL01067, Matrix: 5% (v/v) HNO ₃ , soluções de HNO ₃ 65 – 70% (v/v) densidade 1.42 kg/L (Glassworld), HCl 37% (v/v) densidade 1.19 kg/L (Rochelle Chemicals) e de HClO ₄ 70-72% (v/v) densidade 1.68 kg/L (Rochelle Chemicals); água de referência (500mL; densidade 0.998 g/mL; lote: G2-MIN01124); soluções padrão 0.1; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8 e 1.0 ppm; solução padrão intermediária e estoque, 5 e 100 ppm, respectivamente.	Shimadzu ASC – 9800 autosampler, congelador, ICPE-9820 (Shimadzu) Destilador de água – (WS 8000)

3.4. Método de análise: ICP-OES

O método adoptado é de acordo com APHA *et al.* (2017), EPA (2019) e IAL (2008) que é descrito a seguir:

3.4.1. Procedimento

a) Lavagem do material

Lavou-se o material com água corrente e detergente líquido Maq, a posterior com água destilada. Por sua vez, introduziu-se o material numa solução de HCl 20% (v/v) durante 2 dias. De seguida, borbulhou-se na água destilada e submergiu-se numa solução de HNO₃ 20% (v/v) durante 2 dias. Por sua vez, mergulhou-se o material em água ultrapura (milli-Q) durante 2 dias e secou-se à temperatura ambiente (secagem comum).

Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo

Os tubos graduados de polipropileno eram novos. Desta forma, a lavagem baseou-se no mergulho em HNO₃ 20% (v/v) e depois em água milli-Q.

b) Acidificação de amostras

A acidificação das amostras de água engarrafada seguiu as normas da APHA *et al.* (2017), em que para cada um litro de amostra foi adicionado 1.5 mL de HNO₃ concentrado (HNO₃ 65% p/v) de modo a obter pH < 2 e reduzir interferências. Desta forma, foram adicionados 0.75, 0.90 e 1.5 mL de HNO₃ concentrado (65% p/v) para frascos de água engarrafa de 500 mL, 600 mL e 1.5 L, respectivamente.

c) Análise no ICP – OES

A partir da solução padrão estoque multi-elementar de 100 ppm, contendo Li, Na, K, Be, Ca, Mg, Ba e Sr (*Custom Made Multi-Element Standard*; Matrix 5% HNO₃, 500 mL; Lot: SHIM022-10-20us; *Certified Aqueous Reference Material*; *Spectroscopic Solutions de Bruyn*; *Chemists for Chemists*; Ultraspec; Sanas), preparou-se uma solução padrão intermediária de 5 ppm 50 mL (pipetando-se 2.5 mL da solução estoque). Por sua vez, com vista a preparar 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 e 1.0 ppm, partindo-se da solução intermediária, pipetou-se 1, 2, 4, 6, 8 e 10 mL, respectivamente. Adicionou-se 75 µL de HNO₃ 65% e, completou-se o volume com água milli-Q. Para o branco dos padrões e das amostras, adicionou-se à água milli-Q, 75 µL e 0.75 mL de HNO₃ 65%, respectivamente.

Por fim, transferiu-se 15 mL das amostras para cada tubo graduado de 15 mL e submeteu-se à leitura no ICP-OES. A análise foi feita de forma triplicada.

As condições de análise para leitura das amostras, soluções padrão e o material de referência são descritas na Tabela 2.

**Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada
Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo**

Tabela 2: Condições de análise no ICP-OES

Parâmetro	Valor
Modo de ignição	Normal (água)
Instrumentos acoplados	Mini tocha
Força da rádio frequência	1.20kW
Gás auxiliar	0.60 L/min
Gás plasma	10.00 L/min
Gás carregador	0.70 L/min
Purga do Árgon	Baixa
Tempo de exposição	30 segundos
Direcção de visualização	Axial
Condição	Intervalo amplo
Posição	Baixa
Temperatura de espectrofotómetro	38.04 °C
Pressão do gás Árgon	477.80 kPa

A Tabela 3 evidencia os comprimentos de onda, limite de detecção e quantificação a quando da leitura dos metais alcalinos e alcalino-terrosos.

Tabela 3: Comprimentos de onda, limite de detecção e quantificação

Metal	Comprimento de onda (nm)	Limite de detecção (µg/L)	Limite de quantificação (µg/L)
Li	323.261	186.986	623.287
Na	589.592	157.515	525.049
K	766.490	154.599	515.329
Be	234.861	57.897	192.99
Ca	616.217	369.253	1230.845
Mg	383.231	104.281	347.603
Ba	455.403	51.089	170.296
Sr	421.552	51.828	172.759

3.4.2. Validação do método

O Barnet (2020) e Tosic *et al.* (2015) afirmam que valida-se o método para garantir a qualidade analítica dos resultados obtidos. Desta forma, para o presente estudo usou-se o material de referência certificado para elementos traços de água para o consumo humano, indicado na Tabela 1. Importa salientar que se aplicou validação parcial do método (somente recuperação e coeficiente de variação).

IV. APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos em água engarrafada comercializada nas cidades da Matola e Maputo (incluindo os da validação do método).

A seguir apresentam-se os resultados obtidos na validação do método (Tabela 4). A exactidão e precisão do método foram avaliados através da recuperação e do coeficiente de variação (RSD), respectivamente. O resultado experimental representa o I.C. (a 95% de nível de confiança). O certificado de análise só apresenta os três metais de interesse ao presente estudo.

Tabela 4: Resultados obtidos na validação do método ICP-OES

Metal	Valor certificado (mg/L)	Resultado experimental (mg/L)	t calculado	s	Recuperação (%)	%RSD
Be	$52.5 \times 10^{-3} \pm 0.3 \times 10^{-3}$	$52.4 \times 10^{-3} \pm 1.0 \times 10^{-3}$	1.732	0.0001	100.000	0.191
Ca	4.250 ± 0.020	4.243 ± 0.020	1.580	0.0080	91.429	0.189
Ba	$190 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-3}$	$191 \times 10^{-3} \pm 1.0 \times 10^{-3}$	1.782	0.0006	102.889	0.289

Salientar que o $t_{\text{crítico}}$ (n-1; 95%) para os três metais foi de 4.300.

Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo

A Tabela 5 apresenta o intervalo de concentrações, a 95% de nível de confiança, dos metais alcalinos e alcalino-terrosos presentes na água engarrafada das cidades da Matola e Maputo. Para amostras com concentrações abaixo de LOD colocou-se n.d. (não detectado).

Tabela 5: Concentrações de metais alcalinos e alcalino-terrosos nas amostras de água engarrafada, em mg /L

Amostra	Li ⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Be ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ba ²⁺ (mg/L)	Sr ²⁺ (mg/L)
A	0.354 ± 0.000	66.097 ± 2.627	0.302 ± 0.454	n.d.	12.967 ± 1.653	6.773 ± 1.169	0.118 ± 0.000	0.079 ± 0.001
B	0.208 ± 0.033	4.247 ± 0.237	0.187 ± 0.356	n.d.	0.475 ± 0.296	1.050 ± 0.025	n.d.	n.d.
C	0.236 ± 0.000	7.027 ± 0.301	0.323 ± 0.025	n.d.	1.177 ± 0.437	1.810 ± 0.000	n.d.	n.d.
D	0.204 ± 0.012	0.756 ± 0.067	1.331 ± 0.150	n.d.	2.233 ± 0.013	3.495 ± 0.187	n.d.	n.d.
E	0.381 ± 0.219	7.174 ± 0.314	0.282 ± 0.284	n.d.	35.467 ± 0.517	24.550 ± 0.517	0.060 ± 0.005	0.058 ± 0.012
F	0.189 ± 0.012	2.704 ± 0.038	0.173 ± 0.226	n.d.	1.169 ± 1.252	0.536 ± 0.015	n.d.	n.d.
G	0.217 ± 0.058	25.697 ± 2.483	4.814 ± 3.403	n.d.	0.714 ± 0.064	6.160 ± 0.517	0.372 ± 0.035	0.060 ± 0.030
H	0.214 ± 0.009	34.964 ± 1.274	3.571 ± 0.372	n.d.	4.134 ± 0.079	2.017 ± 0.000	0.197 ± 0.003	n.d.
I	0.224 ± 0.019	13.314 ± 0.176	2.618 ± 1.422	n.d.	4.250 ± 0.394	5.557 ± 1.615	0.051 ± 0.004	n.d.
J	0.237 ± 0.404	1.657 ± 0.203	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
K	0.189 ± 0.002	5.834 ± 0.320	n.d.	n.d.	n.d.	0.115 ± 0.053	n.d.	n.d.
L	0.225 ± 0.011	0.902 ± 0.123	0.390 ± 0.004	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

**Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada
Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo**

A Tabela 6 apresenta as concentrações de metais alcalinos e alcalino-terrosos determinados experimentalmente (designado por valor experimental – VE) e os descritos nos rótulos das embalagens de amostras de água engarrafada (designado por valor declarado – VD), à excepção do Berílio experimentalmente não detectado (n.d.) nem descrito em nenhum dos rótulos das amostras.

Tabela 6: Concentrações de metais alcalinos e alcalino-terrosos determinados experimentalmente e os descritos nos rótulos das embalagens de água engarrafada, em mg/L

Amostra	Designação	Li ⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ba ²⁺ (mg/L)	Sr ²⁺ (mg/L)
A	VE	0.354	66.097	0.302	12.967	6.773	0.118	0.079
	VD	Isento	76.920	5.750	22.000	3.420	Isento	Isento
B	VE	0.208	4.247	0.187	0.475	1.050	n.d.	n.d.
	VD	Isento	<5.000	Isento	<10.000	<5.000	Isento	Isento
C	VE	0.236	7.027	0.323	1.177	1.810	n.d.	n.d.
	VD	Isento	10.000	Isento	2.700	1.800	Isento	Isento
D	VE	0.204	0.756	1.331	2.233	3.495	n.d.	n.d.
	VD	Isento	Isento	Isento	Isento	Isento	Isento	Isento
E	VE	0.381	7.174	0.282	35.467	24.550	0.060	0.058
	VD	Isento	6.200	0.700	41.000	25.500	Isento	Isento
F	VE	0.189	2.704	0.173	1.169	0.536	n.d.	n.d.
	VD	Isento	2.760	Isento	6.740	3.160	Isento	Isento
G	VE	0.217	25.697	4.814	0.714	6.160	0.372	0.060
	VD	Isento	31.000	5.100	2.700	6.100	Isento	Isento
H	VE	0.214	34.964	3.571	4.134	2.017	0.197	n.d.
	VD	Isento	0.714	Isento	<0.005	2.64	Isento	Isento
I	VE	0.224	13.314	2.618	4.250	5.557	0.051	n.d.
	VD	Isento	41.000	4.600	4.600	4.600	Isento	Isento
J	VE	0.237	1.657	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	VD	Isento	Isento	Isento	Isento	Isento	Isento	Isento
K	VE	0.189	5.834	n.d.	n.d.	0.115	n.d.	n.d.
	VD	Isento	Isento	7.200	6.000	3.800	Isento	Isento
L	VE	0.225	0.902	0.390	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	VD	Isento	Isento	Isento	Isento	Isento	Isento	Isento

Isento – significa que o valor declarado (VD) não consta no rótulo. Valor experimental (VE).

V. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

5.1. Quantificação da concentração dos metais alcalinos e alcalino-terrosos nas amostras de água engarrafada

Conforme a Tabela 5 (concentrações de metais alcalinos e alcalino-terrosos nas amostras de água engarrafada, em mg /L) e os gráficos das concentrações de Li^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} isto é, Figuras 3, 6 e 7 a amostra E possui maior concentração de lítio (0.381 ± 0.219 mg/L), cálcio (35.467 ± 0.517 mg/L) e magnésio (24.550 ± 0.517 mg/L). Por outro lado, a amostra A apresenta maior concentração de sódio (66.097 ± 2.627 mg/L) e estrôncio (0.079 ± 0.001 mg/L); a amostra G apresenta maior concentração de bário (0.372 ± 0.035 mg/L). Ou seja, relativamente às restantes amostras, estas apresentam maior possibilidade de exceder a ingestão diária recomendável (IDR), as quais serão minuciosamente abordados no subcapítulo seguinte (5.2.).

Em particular, o berílio não foi detectado em todas amostras analisadas no presente estudo. Igualmente, este metal esteve abaixo do LOD nas pesquisas efectuadas por Alfadul e Khan (2011) bem como De Almeida *et al.* (2020) em 12 e 5 marcas de água engarrafada, respectivamente.

O berílio é raramente encontrado na água engarrafada, por considerar-se que esta apresenta baixa turbidez. O pH não está abaixo de 5 nem acima de 8. Isto é, devido a insolubilidade dos seus óxidos e hidróxidos no intervalo de pH recomendado na mesma (WHO, 2022).

Por outro lado, alguns iões não foram detectados (estão abaixo do LOD) em certas amostras, tais como: potássio em J e K; magnésio J e L, cálcio em J, K e L; o bário em B, C, D, F, I, J, K e L; o estrôncio em B, C, D, F, H, I, J, K e L.

5.2. Comparação das concentrações de metais alcalinos e alcalino-terrosos em água engarrafada com a legislação

✓ Lítio

Conforme o decreto nº 39/2006 e WHO (2022), não existe limite admissível (mínimo e máximo) de lítio. Entretanto, por forma a avaliar o impacto a saúde de um indivíduo normal e principalmente do grupo de alto risco (hipertensos, doentes cardiovasculares), a WHO (2022) estabeleceu a IDR.

Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo

Sendo assim, observando-se a Tabela 5 e o gráfico que ilustra a concentração de lítio na água engarrafada (Figura 3), a amostra E (0.381 ± 0.219 mg/L) seria recomendável ao consumo, uma vez que possibilita menor quantidade relativa. Ou seja, estimando-se a IDR (0.5 mg e 1.0 mg Li /dia para crianças e adultos), seria necessário 0.7 L e 1.3 L para crianças e adultos desta água, respectivamente. Em contrapartida, para as restantes amostras, as quantidades necessárias seriam ainda maiores, isto é, em média cerca de 1.2 L para crianças e 2.3 L aos adultos, de consumo diário.

As concentrações de lítio coincidem com algumas amostras de água engarrafada analisadas por Krachler e Shotyk (2009), entre 0.057 a 5460 $\mu\text{g/L}$ em diversas marcas de água engarrafada.

A Figura 3 ilustra a concentração de lítio na água engarrafada.

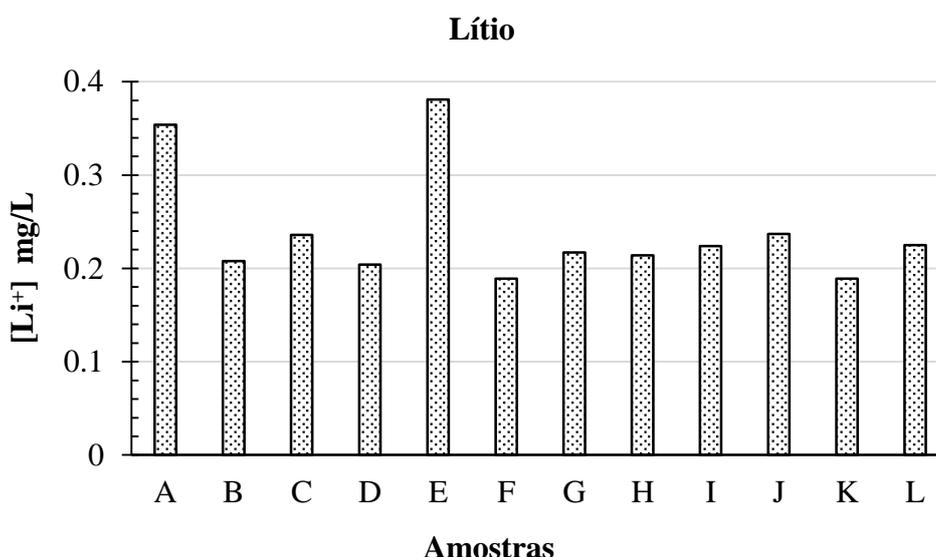


Figura 3: Concentração de lítio na água engarrafada

✓ Sódio

O decreto nº 39/2006 e WHO (2022) estabelecem categorias de água engarrafada (classificação) mediante a concentração de sódio. Portanto, observando-se a Tabela 5 e o gráfico da concentração do sódio na água engarrafada (Figura 4), nenhuma amostra é sódica, isto é, rica em sódio, segundo a legislação. Entretanto, encontram-se marcas de água engarrafada pobres em sódio (abaixo de 20 mg/L Na): B (4.247 ± 0.237 mg/L), C (7.027 ± 0.301 mg/L), D (0.756 ± 0.067 mg/L), E (7.174 ± 0.314 mg/L), F (2.704 ± 0.038 mg/L), I

Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo

(13.314 ± 0.176 mg/L), J (1.657 ± 0.203 mg/L), K (5.834 ± 0.320 mg/L) e L (0.902 ± 0.123 mg/L); por consequência abaixo do limite mínimo admissível (50 mg/L).

Desta maneira, verifica-se concordância com os resultados de Chidya *et al.* (2019) e Alsulaili *et al.* (2015) que em média obtiveram entre 3 a 51 mg/L e <0.01 a 36.29 mg/L de sódio, respectivamente, nas diversas amostras de água engarrafada, os quais afirmaram que na sua maioria as amostras apresentaram baixas concentrações de sódio. Igualmente, Salehi *et al.* (2014) observaram amostras com concentrações entre 2 a 16 mg/L de sódio (água engarrafada hiposódica).

Por outro lado, Sotelo *et al.* (2015) verificaram concentrações de sódio entre 0.03 e 1370 mg/L evidenciando-se que algumas amostras eram pobres e outras ricas em sódio. Acredita-se que a diferença entre os resultados do autor retro referido e do presente estudo, em unanimidade com as pesquisas acima indicadas, é devido a geoquímica regional e o tipo de tratamento da respectiva água engarrafada.

Em contrapartida, à semelhança de outras amostras de Sotelo *et al.* (2015), para o presente estudo A (66.097 ± 2.627 mg/L) > H (34.964 ± 1.274 mg/L) > G (25.697 ± 2.483 mg/L) não são sódicas nem pobres em sódio. Importa salientar que apenas A tem concentração de sódio acima do limite mínimo admissível (50 mg/L). Contudo, em termos de IDR (50% de 750 mg e 1500 mg para crianças e adultos), para a amostra A, seria necessário 6 vezes mais que o recomendado para adultos (aproximadamente 5.7 L e 11.35 L, respectivamente).

A Figura 4 ilustra a concentração de sódio na água engarrafada.

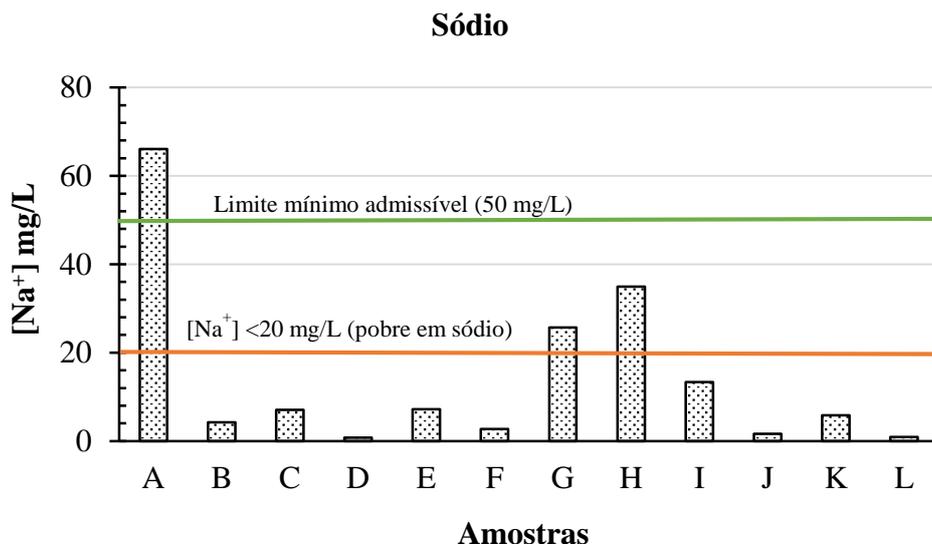


Figura 4: Concentração de sódio na água engarrafada

✓ **Potássio**

Analogamente ao lítio, o decreto nº 39/2006 e WHO (2022) não estabelecem o limite máximo admissível para o potássio. Segundo a Tabela 5 e o gráfico da concentração de potássio na água engarrafada (Figura 5), todas amostras estão abaixo do limite mínimo admissível (12 mg/L). Ademais, a concentração de potássio nas amostras é tão baixa que em termos de IDR (50% de 2350 mg e 4700 mg), a quantidade estimada para a amostra G (apresenta maior concentração relativamente às restantes amostras), seria de 244 L e 488 L para crianças e adultos, respectivamente, as quais são quantidades abismais.

Igualmente, Salehi *et al.* (2014) observaram amostras com concentrações de potássio abaixo do limite mínimo admissível, isto é, entre 0.1 a 0.7 mg/L deste ião metálico.

A posterior apresenta-se o gráfico (Figura 5) da concentração do potássio na água engarrafada.

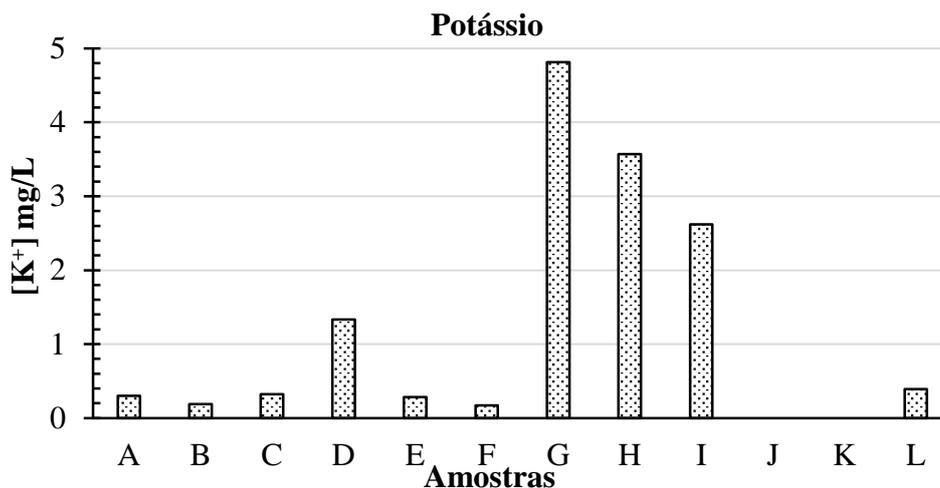


Figura 5: Concentração de potássio na água engarrafada (o limite mínimo admissível é de 12 mg/L)

✓ Cálcio

O decreto n^o 39/2006 e WHO (2022) estabelecem categorias de água engarrafada para o cálcio. Portanto, observando-se a Tabela 5 e o gráfico da concentração de cálcio na água engarrafada (Figura 6), nenhuma amostra é cálcica (estão abaixo de 150 mg/L).

Semelhantemente, Alsulaili *et al.* (2015) verificou concentrações de cálcio entre 0.76 a 51.71 mg/L em diversas amostras de água engarrafada.

Por sua vez, Sotelo *et al.* (2015) para além de concentrações retro referidas, obteve outras em média de 77.1 mg/L (entre 2.67 a 355 mg/L, em 6 amostras). Por seu turno, Chidya *et al.* (2019) verificou concentrações relativamente maiores, isto é, entre 12.8 a 99.3 mg/L de cálcio.

De acordo com a Tabela 7, pode-se observar que 83% das amostras são classificadas como água mole (abaixo de 60 mg/L CaCO₃). Por outro lado, apenas A (60 mg/L CaCO₃) e E (190 mg/L CaCO₃) classificam-se como moderadamente dura e muito dura, respectivamente.

Em contrapartida, Chidya *et al.* (2019) constatou que dentre 12 marcas de água engarrafada nenhuma classifica-se como mole, mas em moderadamente dura (7 amostras entre 64 a 100 mg/L CaCO₃), dura (3 amostras entre 120 a 156 mg/L CaCO₃) e muito dura (duas amostras, 359 e 416 mg/L CaCO₃).

Em termos de IDR (50% de 500 mg e 1000 mg), para água destinada ao consumo humano, a amostra com concentração relativamente melhor às restantes é E (35.467 ± 0.517 mg/L), não obstante ser baixa. Ou seja, a concentração é tão ínfima que seria necessária uma

quantidade abismal de 7.05 L e 14.1 L em média de consumo diário para crianças e adultos, respetivamente.

Vide o gráfico (Figura 6) da concentração de cálcio na água engarrafada

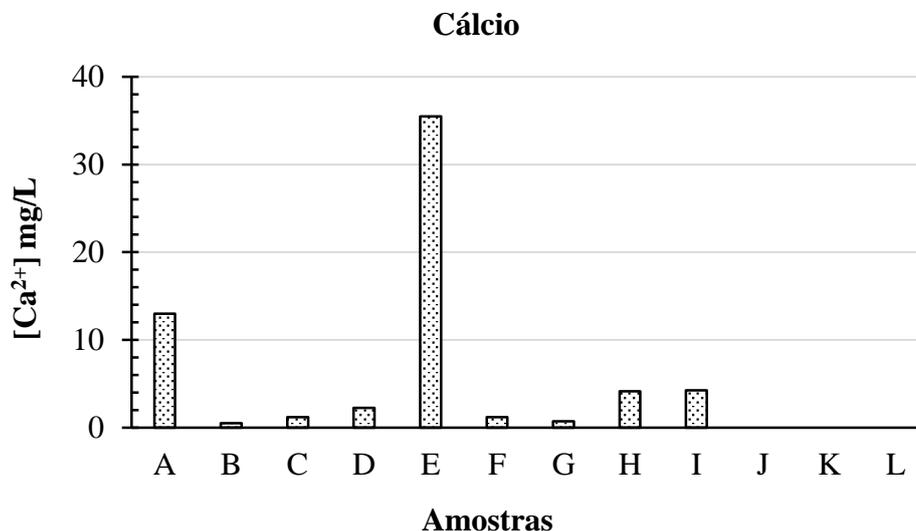


Figura 6: Concentração de cálcio na água engarrafada.

✓ **Magnésio**

Conforme abordado anteriormente, o decreto nº 39/2006 e WHO (2022), também classificam a água engarrafada de acordo com a concentração de magnésio. Portanto, segundo a Tabela 5 e o gráfico da concentração de magnésio na água engarrafada (Figura 7), nenhuma amostra é magnésiana, a maior concentração verifica-se na amostra E (24.550 ± 0.517 mg/L), tal que $E > A (6.773 \pm 1.169$ mg/L) $> G (6.160 \pm 0.517$ mg/L) e a menor em K (0.115 ± 0.053 mg/L).

As concentrações de magnésio nas diversas amostras da presente pesquisa coincidem com algumas amostras analisadas por Sotelo *et al.* (2015), o qual obteve entre 2.40 a 97.1 mg/L em diferentes marcas de água engarrafada. Por sua vez, de forma unânime ao estudo corrente, Alsulaili *et al.* (2015) detectou concentrações deste ião metálico entre 0.41 a 26 mg/L.

Por sua vez Chidya *et al.* (2019) obteve em algumas amostras concentrações entre 40.8 a 48.6 mg/L de magnésio, isto é, maiores que de E, A e G, anteriormente indicadas.

Por outro lado, em termos de IDR (50% de 210 e 420 mg), a amostra com concentração relativamente melhor às restantes é E (24.550 ± 0.517 mg/L). Todavia, a concentração é tão

Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo

ínfima que seria necessária uma quantidade absurda de 4.3 L e 8.55 L em média de consumo diário para crianças e adultos, respetivamente.

Abaixo apresenta-se o gráfico (Figura 7) da concentração de magnésio na água engarrafada

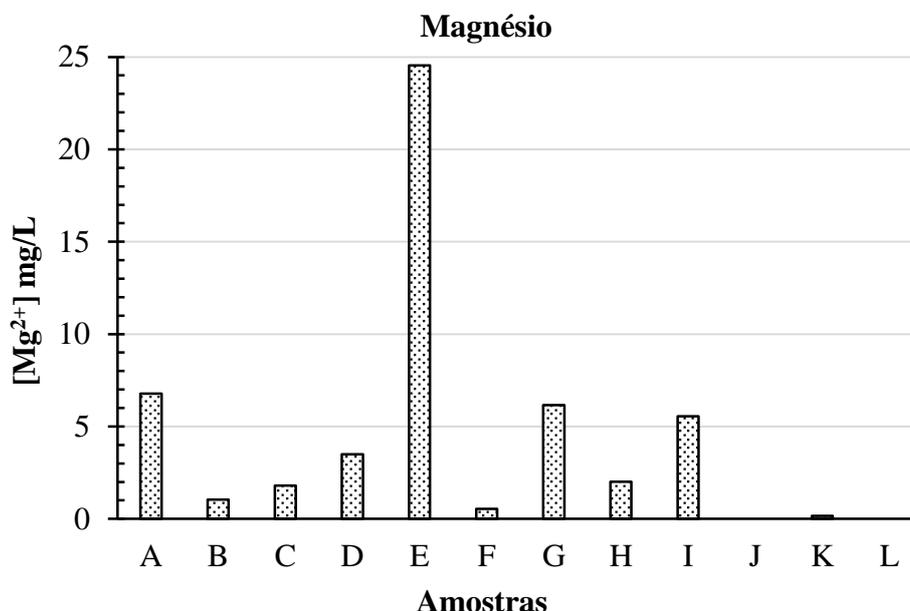


Figura 7: Concentração de magnésio na água engarrafada

Em conformidade com a prática actual, a dureza total é definida como a soma das concentrações de cálcio e magnésio, ambas expressas como CaCO₃, em mg/L.

A Tabela 7 apresenta a classificação da dureza total em mg/L CaCO₃ na água engarrafada.

Tabela 7: Classificação de dureza total em mg/L CaCO₃ na água engarrafada

Classificação da água quanto a dureza (mg/L CaCO ₃)	Amostras (mg/L CaCO ₃)
Água mole ([CaCO ₃] < 60 mg/L)	B (6); C (10); D (20); F (5); G (27); H (19); I (34)
Água moderadamente dura ([CaCO ₃] entre 60 – 120 mg/L)	A (60)
Água dura ([CaCO ₃] entre 120 - 180 mg/L)	-----
Água muito dura ([CaCO ₃] > 180 mg/L)	E (190)

Fonte: WHO (2022) e Autor (2023).

✓ **Bário**

Observando-se a Tabela 5 e o gráfico da concentração de bário na água engarrafada (Figura 8) a maior concentração deste ião metálico está na amostra G (0.372 ± 0.035 mg/L). Contudo, todas amostras apresentam concentração abaixo do limite máximo admissível (1.3 mg/L), conforme o decreto n° 39/2006 e WHO (2022), tal que não detectou-se Ba^{2+} em B, C, D, F, J, K e L.

Analogamente, Alfadul e Khan (2011) verificaram concentrações de bário abaixo do limite máximo admissível (4 amostras entre 21.85 a 22.90 $\mu\text{g/L}$ de bário), pese embora sejam menores em relação ao presente estudo. Por sua vez, Sotelo *et al.* (2015) obtiveram resultados abaixo do limite máximo admissível, isto é, entre 0.02 a 557 $\mu\text{g/L}$ de bário, cuja mediana foi 21.0 em 132 amostras de água engarrafada.

A WHO (2022) refere que a percentagem sobre IDR (20% de 0.21mg/kg) corresponde a 1.26 mg e 2.52 mg para crianças e adultos. Portanto, para a amostra G (0.372 ± 0.035 mg/L), com a concentração relativamente maior, seria necessário em média 3.15 L e 6.3 L de consumo diário para crianças e adultos, respectivamente.

Abaixo o gráfico (Figura 8) da concentração de bário na água engarrafada.

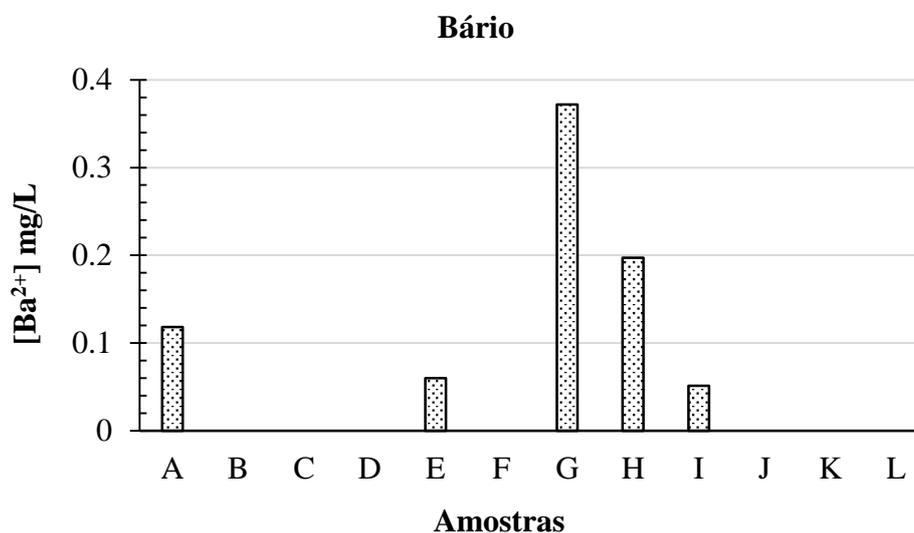


Figura 8: Concentração de bário na água engarrafada (o limite máximo admissível é de 1.3 mg/L)

✓ **Estrôncio**

O decreto n° 39/2006 e WHO (2022) não estabelecem o limite admissível (mínimo e máximo) para a concentração de estrôncio na água engarrafada. Todavia, a partir da Tabela 5

e o gráfico (Figura 9) denota-se uma diferença com os resultados (estão acima das concentrações do presente estudo) de Alsulaili *et al.* (2015), onde amostras locais variaram entre 0.004 a 0.57 mg/L de estrôncio (0.097 mg/L em média) e amostras importadas com a variação entre 0.005 a 1.01 mg/L de estrôncio (0.198 mg/L em média).

Igualmente, Sotelo *et al.* (2015) obtiveram resultados acima das concentrações do presente estudo, ou seja, entre 0.001 a 10.7 mg/L deste ião metálico, cuja mediana foi 0.17 mg/L de estrôncio, em 132 amostras de água engarrafada de diversos países e marcas.

Por outro lado, em termos de ingestão diária (50% de 4 mg), para a amostra A (com concentração relativamente maior), seria necessário em média 12.7 L e 25.3 L para crianças e adultos, respectivamente de acordo com a Health Canada (2019) e WHO (2022).

A seguir o gráfico (Figura 9) da concentração de estrôncio na água engarrafada.

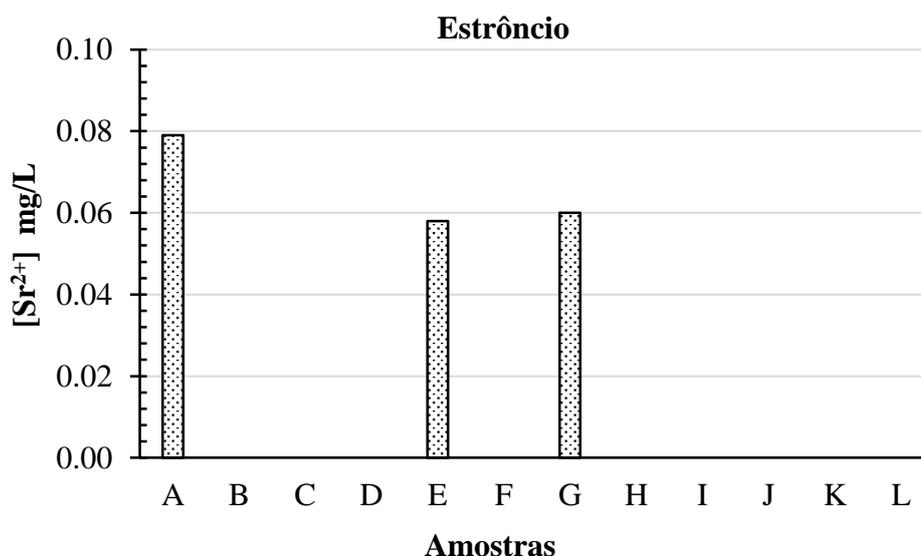


Figura 9: Concentração de estrôncio na água engarrafada.

5.3. Comparação entre resultado experimental e o rótulo

Conforme a Tabela 6 das concentrações de metais alcalinos e alcalino-terrosos determinados experimentalmente e os descritos nos rótulos das embalagens de água engarrafada, em mg/L, o lítio foi isento no rótulo de todas as marcas, o sódio, nas marcas D, J, K e L, potássio em B, C, D, F, H, L, cálcio e magnésio em D, bário em A, E, G, H e estrôncio em A, E e G. Entretanto, estes metais foram detectados experimentalmente nas respectivas marcas.

Há infracção da lei nacional nas amostras retro referidas, principalmente para os iões metálicos essenciais (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) isentos em marcas de água engarrafada, pois, o

Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo

Decreto nº 39/2006 refere que a rotulagem da composição analítica da água engarrafada é obrigatória, ou seja, não deve ser isenta no rótulo.

Conforme Sotelo *et al.* (2015) acredita-se que uma das razões da isenção de lítio, bário e estrôncio nos rótulos é o facto de estes iões pertencerem ao grupo dos metais não essenciais ao organismo humano. É provável que o LOD do método analítico usado nas empresas de tratamento de água esteja acima do LOD da presente pesquisa, reduzindo deste modo a faixa de detecção.

Atentando-se para a amostra K, não foram detectados K^+ e Ca^{2+} , porém estão presentes no rótulo. De acordo com Chidya *et al.* (2019) provavelmente seja o facto de não ter-se considerado a composição analítica actual da amostra, ignorando-se as mudanças na fonte e no processo de tratamento de água engarrafada.

Por seu turno, houve um decréscimo em relação ao valor declarado no rótulo para sódio na amostra A (14.07%), C (29.73%); potássio para A (94.75%), E (59.71%), I (43.09%), G (5.61%); cálcio em A (41.06%), C (56.41%), E (13.49%), F (82.66%), G (73.56%), I (7.61%); magnésio em E (3.73%), F (83.4%), H (23.60%) e K (96.97%).

Por outro lado, houve aumento em relação ao valor do rótulo para sódio em E (13.58%), F (2.03%), G (17.11%), H (97.96%), I (67.53%); e magnésio para A (49.51%), C (0.55%), G (0.98%), I (17.22%). De forma coincidente Salehi *et al.* (2014), Alsulaili *et al.* (2015) e Chidya *et al.* (2019) verificaram diferenças significativas (ANOVA, $p < 0.05$) entre o VE e VD nas concentrações de sódio, potássio, cálcio, magnésio; alguns rótulos não apresentavam concentrações destes metais, mas foram detectados experimentalmente.

Sotelo *et al.* (2015) e Alfadul e Khan (2011) verificaram tais discrepâncias em suas amostras. Deste modo, factores como a precipitação da calcite após a exposição da água engarrafada à luz UV, as condições do armazenamento e prateleira (temperatura, pressão), mudanças na composição hidrogeológica da fonte, a adição ou não de iões metálicos após o tratamento, são identificados como razões fundamentais na variação do valor experimental e o declarado no rótulo. De Maio *et al.* (2002) inclui ainda as modificações no regime de bombeamento e volumes extraídos para explicar as diferenças de VE e VD.

Verificou-se uma convergência entre a análise experimental e a identificação do rótulo, isto é, não detectados e isentos no rótulo: o potássio e cálcio em J; magnésio em J, L; bário em

B, C, D, F, J, K e L; estrôncio em B, C, D, F, H, I, J, K e L. Por sua vez, sódio, cálcio e potássio estiveram dentro do intervalo apresentado no rótulo, para amostra B apenas.

5.4. Efeitos dos metais alcalinos e alcalino-terrosos à saúde humana.

Conforme anteriormente abordado (comparação das concentrações com a legislação) e à semelhança do estudo do Manhique *et al.* (2018), nenhuma amostra do presente estudo apresenta concentrações acima do limite máximo admissível e, por conseguinte, apresentam baixo risco à saúde humana.

Entretanto, as amostras J (ausência de K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}), K (ausência de K^+ e Ca^{2+}) e L (ausência de Mg^{2+} , Ca^{2+}) não são aconselháveis para crianças, pela falta e/ou baixa concentração de potássio, magnésio e cálcio (metais indispensáveis para a transmissão de impulsos nervosos, redução de mau colesterol ao organismo, isto é, LDL, reacções enzimáticas e desenvolvimento do sistema ósseo-muscular, respectivamente) (WHO, 2009; Murray *et al.*, 2010; Nelson & Cox, 2014).

Peso embora o lítio não seja essencial ao organismo humano, influencia ao metabolismo humano. Desta forma, as amostras (principalmente E e A) podem contribuir no desenvolvimento fetal, geralmente no início do período gestacional, em detrimento de recorrer-se a suplementos nutricionais (Neves *et al.*, 2020).

Uma vez que a marca E apresenta baixa concentração de sódio e maiores de potássio e cálcio (atenuam o efeito da ingestão de sódio), torna-se recomendável para minimizar o aumento da pressão sanguínea em pessoas hipertensas, reduzir o efeito das doenças cardiovasculares e ajudar no combate ao stress (Santos *et al.*, 2010; APIAM, 2015; Mörschbacher *et al.*, 2015).

Outrossim, para o magnésio a amostra E (24.550 ± 0.517 mg/L Mg^{2+}) é recomendável. Este ião metálico contribui na redução de níveis de colesterol (principalmente LDL). Águas pobres em magnésio e cálcio (geralmente, água mole, isto é, com dureza total menor que 60 mg/L $CaCO_3$, típico da maioria das amostras do presente estudo) podem contribuir para reduzir riscos aos pacientes com problemas de cálculo renal (De Maio *et al.*, 2002; Kozisek, 2020).

Em contrapartida, a água muito dura (amostra E com 190 mg/L $CaCO_3$), contribui para o efeito laxativo, cálculo renal, desenvolvimento da litíase, eczema se em contacto com a pele (devido aos resíduos de metais e sabões neste órgão excretor) após o banho ou roupas depois

da limpeza, bem como a redução da acção dos detergentes, em casos particulares do uso da água engarrafada para fins domésticos (WHO, 2022).

Por sua vez, peso embora a concentração de bário esteja abaixo do limite máximo admissível, pequena quantidade acima do IDR para amostra G o risco é a paralisia, contração vascular, afectando o sistema nervoso central e auditivo. Por conseguinte, o estrôncio na amostra A, especialmente, pouca quantidade acima afecta os testículos, reduzindo a contagem do esperma (sistema reprodutor masculino) (Health Canada, 2019; WHO, 2022).

Os efeitos acima mencionados manifestam-se principalmente ao grupo de alto risco (hipertensão, doenças cardíacas, doença arterial coronária, diabetes, insuficiência adrenal, insuficiência renal, hipercalemia) e crianças (WHO, 2022).

5.5. Análise estatística dos resultados

5.5.1. Validação do método

Através da Tabela 4 (resultados da validação do método) observa-se que a recuperação do método é boa (uma vez que está entre 80 a 120 %) e RSD menores que 1%; por isso, evidenciou-se que, em termos de precisão, há um bom desempenho do mesmo.

Para averiguar a existência de erros sistemáticos aplicou-se o teste t , pelo que, com 95% de nível de confiança, comprovou-se estatisticamente, que não há evidência dos mesmos erros ($t_{\text{calc}} < t_{\text{crítico}}$). Portanto, o método apresenta uma boa exactidão e precisão.

5.5.2. Variação entre o valor experimental e o declarado no rótulo

a) Metais alcalinos

Uma vez que o lítio foi isento no rótulo de todas marcas, não é possível expressar estatisticamente se a diferença é significativa ou o contrário.

Baseando-se no facto de que o VD de sódio e potássio está fora do IC das suas respectivas concentrações (evidentes na Tabela 5), compreende-se que a variação entre o valor experimental e o declarado é significativa com 95% de nível de confiança, tal que $t_{\text{calc}} > t_{\text{crítico}}$. Isto é, há evidência da discrepância entre a composição analítica actual das amostras e a verificada pelas respectivas empresas de tratamento de água.

b) Metais alcalino-terrosos

Em conformidade com o teste t ($p < 0.05$, 2T) para o caso das concentrações de cálcio e magnésio (Tabela 5), verifica-se uma diferença significativa entre o valor experimental e o declarado no rótulo. Ou seja, há evidências suficientes para afirmar que houve variação entre os resultados experimental e o declarado no rótulo, excepto nas amostras G ($t_{\text{calc}} (0,499) < t_{\text{crítico}} (4,300)$) e I ($t_{\text{cal}} (2,548) < t_{\text{tab}} (4,300)$) (somente magnésio), onde a diferença entre o VE e VD de magnésio não é significativa.

À semelhança do lítio, o bário e estrôncio foram isentos no rótulo de todas marcas. Desta maneira, não é possível expressar estatisticamente a diferença.

VI. CONCLUSÕES, RECOMENDAÇÕES E LIMITAÇÕES DO TRABALHO

6.1. Conclusões

- ✓ Na quantificação de metais alcalinos e alcalino-terrosos observou-se que a marca E apresenta maior concentração de lítio (0.381 ± 0.219 mg/L), cálcio (35.467 ± 0.517 mg/L), magnésio (24.550 ± 0.517 mg/L); por sua vez, a marca A, apresenta maiores concentrações de sódio (66.097 ± 2.627 mg/L), estrôncio (0.079 ± 0.001 mg/L) e G a maior concentração de bário (0.372 ± 0.035 mg/L). O lítio e sódio foram detectados em todas marcas, cujas maiores concentrações foram nas marcas E e A, respectivamente. Alguns iões não foram detectados em certas marcas, tais como: potássio em J e K; magnésio J e L, cálcio em J, K e L; o bário em B, C, D, F, J, K e L; e estrôncio em B, C, D, F, H, I, J, K e L. O berílio não foi detectado em todas marcas.
- ✓ Todos metais alcalinos e alcalino-terrosos em estudo estiveram abaixo do limite máximo admissível em todas marcas. A concentração de sódio está abaixo do limite mínimo admissível (50 mg/L), excepto na marca A. As marcas A, H e G não são pobres nem ricas em sódio, entretanto, as restantes são pobres em sódio. Por sua vez, a concentração de potássio está abaixo do limite mínimo admissível em todas marcas. Quanto a dureza, as marcas classificam-se como sendo água mole, excluindo-se a marca A com 60 mg/L CaCO₃ (água moderadamente dura) e E com 190 mg/L CaCO₃ (água muito dura).
- ✓ O lítio não consta no rótulo de todas marcas, o sódio, nas amostras D, J, K e L, o potássio em B, C, D, F, H, L, o cálcio e magnésio em D, o bário em A, E, G, H, I e estrôncio em A, E e G; em contrapartida, foram experimentalmente detectados nas marcas. O potássio e cálcio não foram detectados na marca K, porém estão presentes no rótulo. O bário e o estrôncio não foram detectados nem constam no rótulo das marcas B, C, D, F, H (excepto o bário), J, K e L. Para as restantes amostras, a concentração dos iões, experimentalmente determinada, difere significativamente a 95% de nível de confiança com o descrito no rótulo das marcas de água engarrafada, excepto os que estão dentro do intervalo de rótulo (sódio, cálcio e magnésio em B) e dos que a diferença não é significativa (magnésio em G e I), no mesmo nível de confiança.
- ✓ Quanto aos metais alcalinos e alcalino-terrosos quantificados neste estudo, nenhuma marca comercializada nas cidades da Matola e Maputo apresenta risco à saúde, pese embora algumas amostras não sejam recomendáveis ao grupo de alto risco;

Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo

- ✓ A marca A não é recomendável para indivíduos com hipertensão e insuficiência renal, a marca E para os indivíduos com problemas de cálculo renal. As marcas J, K e L não são aconselháveis para crianças.

6.2. Recomendações

- ✓ Avaliação de qualidade das marcas nacionais de água engarrafada de forma sistemática e integral;
- ✓ Adição de sódio nas marcas D, J e L, potássio em J e K, cálcio e magnésio em J, K e L.
- ✓ Aplicação do estabelecido no Decreto n° 39/2006 sobre a composição analítica da água engarrafada (identificação integral na rotulagem).
- ✓ Disponibilidade de informação sobre os métodos de análise nas empresas de água engarrafada.

6.3. Limitações do trabalho

- Uso de único método de análise; e
- O foco em análise de metais alcalinos e alcalino-terrosos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aceto, M., Abollinoz, O., Bruzzonitiz, M. C., Mentastiz E., Sarzaniniz C. and Malandrino, M. (2002). Determination of metals in wine with atomic spectroscopy (Flame-AAS, GF-AAS and ICP-OES) - a review. *Food Additives and Contaminants*. **19**: 126-133.
2. Albu, M., Banks, D. and Nash, H. (1997). *Mineral and thermal groundwater resources*. London: Chapman and Hall.
3. Alfadul, M. S. and Khan, M. A. (2011). Water quality of bottled water in the kingdom of Saudi Arabia: A comparative study with Riyadh municipal and Zamzam water. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. **46** (13): 1519-1528. Doi: 10.1080/10934529.2011.609109.
4. Alseroury, F.A., Almeelbi, T., Khan, A., Barakata, M.A, Al-Zahrani, J.H. and Alali, W. (2018). Estimation of natural radioactive and heavy metals concentration in underground water. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*. **11** (4): 373-378. Doi: 10.1016/j.jrras.2018.07.004.
5. Alsulaili, A., Al-Harbi, M. and Al-Tawari, K. (2015). Physical and chemical characteristics of drinking water quality in Kuwait: tap vs. bottled water. *Journal of Engineering Research*. **3** (1): 25-50. Doi: 10.7603/s40632-015-0002-y.
6. APHA, AWWA and WEF. (2017). *Standards methods for the examination of water and wastewater*. 23th edition. Washington: DC- American Public Health Association.
7. Associação Portuguesa dos Industriais de Águas Minerais (2015). *Águas minerais e águas de nascente*. 5^a Edição, Chancela da APIAM. Lisboa.
8. Atikul, I. M., Hwang, I.M., Khan, N., Yeon, S. O., Young, J. J., Hyeon, S. J., Jamila, N. and Kim, K.S. (2020). Authentication of leaves and petioles of Piper betle L. varieties via elemental composition and multivariate chemometric analysis. *Analytical Letters Ahead of Print*. Doi: 10.1080/00032719.2020.1825465.
9. Atkins, P., Jones, L., Laverman, L., Young, K. and Patterson, J. (2023). *Chemical principles: The quest for insight*. Eighth edition: Macmillan Learning.
10. Baraud, F., Zaiter, A., Poree, S. and Leleyter, L. (2020). New approach for determination of Cd, Cu, Cr, Ni, Pb and Zn in sewage sludges, fired brick and sediments using two analytical methods by microwave-induced plasma optical spectrometry and induced coupled plasma optical spectrometry. *SN Applied Science*. **2** (1536) 10 pp. Doi: 10.1007/s42452-020-03220-0.

11. Barin, J.S., Mello, P.A., Mesko, M.F., Duarte, F.A. and Flores, E.M.M. (2016). Determination of elemental impurities in pharmaceutical products and related matrices by ICP based methods: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **408**: 4547-4566. Doi: 10.1007/s00216-016-9471-6.
12. Barnet, L. S. (2020). *Validação de método de especiação química de arsênio em arroz por LC-ICP-MS e determinação de elementos tóxicos e essenciais*. Dissertação de Mestrado em Química. Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 125 pp.
13. Batayneh, A. T., (2012). Toxic (aluminum, beryllium, boron, chromium and zinc) in groundwater: health risk assessment. *International Journal of Environmental Science Technology*. **9**: 153–162. Doi: 10.1007/s13762-011-0009-3.
14. Battsengel E., Murayama, T., Fukushi, K., Nishikizawa, S., Chonokhuu, S., Ochir, A. and Tsetsgee, S., Davaasuren, D. (2020). Ecological and human health risk assessment of heavy metal pollution in the soil of the Ger district in Ulaanbaatar, Mongolia. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. **17** (13): 4668. Doi: 10.3390/ijerph17134668.
15. Boss, C. and Fredeen, K. (1997). *Concepts, instruments and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry*. PerkinElmer. USA.
16. BR – Diploma Ministerial nº 180/2004 de Setembro. Boletim da República. (2004. 15 de Setembro). *Regulamento sobre a qualidade da água para o consumo humano*.
17. Braga, B. (2002). *Introdução à engenharia ambiental*. São Paulo: Prentice Hall, 2002.
18. Brandão, H. B. C. (2016). *Papel do consumo de Águas Minerais Naturais no controlo da Síndrome Metabólica*. Dissertação de Mestrado Integrado em Medicina, Instituto de Ciências Biomédicas Abel Salazar- Universidade do Porto. Porto. 26 pp.
19. Brittle, S.W., Baker, J.D., Dorney, K.M., Dagher, J.M., Ebrahimian, T., Higgins, S.R. and Pavel, S. I. E. (2015). Measuring the silver composition of nanocolloids by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy: a laboratory experiment for chemistry and engineering students. *Journal of Chemical Education*. **92** (6): 1061-1065. Doi: 10.1021/ed500707k.
20. Canham, G. R. and Overton, T. (2010). *Descriptive inorganic chemistry*. Fifth edition: W.H. Freeman and Company. New York.
21. Chang, R. & Golby, K. A. (2013). *Química*. 11ª Edição, AMGH Editora Ltda. São Paulo.

22. Chidya, R. C. G., Singano, L., Chitedze, I. and Mourad, K. A. (2019). Standards Compliance and Health Implications of Bottled Water in Malawi. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. **16** (6): 1-18. Doi: 10.3390/ijerph16060951.
23. Chini, M.K., Purohit, S., Bheemaraju, A., Chakraborty, T., Singh, K.P., Ivaturi, A. and Satapathi, S. (2020). Carbon-based adsorbents from naturally available Bermuda grasses: removal of TDS and arsenic ions. *ChemistrySelect*. **5**: 7571-7580. Doi:10.1002/slct.201902892.
24. Cienfuegos, F. and Vaitsman, D. (2000). *Análise instrumental*. Interciência. Rio de Janeiro.
25. Cleto, C.I.T. (2008). *Alumínio na água de consumo humano*. Tese de Mestrado em Química Industrial/2º Ciclo de estudos. Faculdade de Ciências - Universidade da Beira. Covilhã. 87 pp. Acedido aos 08/10/2022, em <http://hdl.handle.net/10400.6/2842>.
26. Cui, C., He, M. and Hu, B. (2011). Membrane solid phase microextraction with alumina hollow fiber on line coupled with ICP-OES for the determination of trace copper, manganese and nickel in environmental water samples. *Journal of Hazardous Materials*. **187** (1-3): 379-385. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.01.038.
27. Da Costa, A. B. e Jorge, S. (2019). Uma paisagem em mutação: o caso do Bairro dos Pescadores em Maputo, Moçambique. *Finisterra, LIV*. **112**:145-162.
28. De Almeida, C. R., De Oliveira, A. F., Pereira, S. F. P., Freitas, K. H. G., Dos Santos, D. C., Da Costa, H. C. Silva, T. M. e Rocha, R. M. (2020). Quantificação do teor de metais em águas engarrafadas comercializadas no município de Belém através de espectrometria de emissão óptica. *Brazilian Journal of Development*. **6** (6): 40034-40045.
29. De Arauz, L. J., Buzzo, M. L., Mataveli, L. R. V. e Carvalho, M. F. H. (2021). Características de qualidade para substâncias inorgânicas em água mineral envasada comercializada na cidade de São Paulo/SP. *Scientia Plena*. **17** (8): 1 - 10. Acedido aos 10/11/22 em doi:10.14808/sci.plena.2021.081507.
30. De Carvalho, L. D. M. (2007). *Validação de métodos de análise de águas por ICP-OES*. Dissertação de Mestrado em Química Analítica e Controlo de Qualidade Departamento de Química, Universidade de Aveiro. 221 pp.
31. De Carvalho, M. F. (2015). *Avaliação da qualidade da água mineral comercializada em postos de combustíveis no Município de Goiânia*. Dissertação de Mestrado em

- Ecologia e Produção Sustentável, Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa, Pontifícia Universidade Católica de Goiás. Goiás. 70 pp.
32. De Freitas, R. G. (2007). *Química geral e físico-química: problemas e exercícios de Química*. 10ª Edição, Vestseller. Fortaleza.
33. De Maio, F. D., Okada, I. A., Carvalho, M. F. H., Kira, C. S., Duran, M. C. e Zenebon, O. (2002). Avaliação da rotulagem e dos teores de minerais e contaminantes inorgânicos em águas minerais nacionais e importadas. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, **61** (1): 27-32.
34. De Medeiros. F. A. C. (2016). *Qualidade da água mineral em garrações de 20 L no comércio varejista de Natal. Brasil*. Tese de mestrado em Engenharia Sanitária. Faculdade de Engenharia Sanitária – Universidade Federal do Rio grande do Norte. Natal. 30 pp.
35. De Oliveira, S. M., Ribeiro, M.A., Carneiro, M.T.W.D., Athayde, G.P.B., De Castro, E.V.R., Da Silva, F.L.F., Matos, W.O. and De Queiroz, F. R. (2015). Evaluation and determination of chloride in crude oil based on the counterions Na, Ca, Mg, Sr and Fe, quantified via ICP-OES in the crude oil aqueous extract. *Fuel*. **154**: 181-187. Doi: 10.1016/j.fuel.2015.03.079.
36. Decreto nº 39/2006 de 27 de Setembro. Boletim da República (2006. 27 de Setembro). *Regulamento sobre a Qualidade das águas engarrafadas destinadas ao consumo humano*.
37. Dos Santos, M. J., (2009). *O significado de consumo da água*. Dissertação de Mestrado em Administração e negócios – Faculdade de Administração, Contabilidade e Economia. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 154 pp.
38. Drava, G. and Minganti, V. (2020). Influence of an internal standard in axial ICP OES analysis of trace elements in plant materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **35** (2): 301- 306. Doi: 10.1039/c9ja00372j.
39. Ebbing, D. D. and Gammon, S. D. (2009). *General chemistry*. Ninth edition: Houghton Mifflin Company. Boston, New York.
40. EPA (2019). *Analytical Methods Approved for Drinking Water Compliance Monitoring of Inorganic Contaminants and Other Inorganic Constituents*. Acesso: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=P100WD2D.txt>, aos 03/03/2023.

41. Feist, B., Mikula, B., Pytlakowska, K., Puzio, B. and Buhl, F. (2008) *Determination of heavy metals by ICP-OES and F-AAS after preconcentration with 2,2-bipyridyl and erythrosine*. *Journal of Hazardous Materials*. **152**:1122–1129.
42. Feitosa, F. A. C., Filho, J. M., Feitosa, E. G. e Demetrio, J. G. A (2008). *Hidrogeologia: conceitos e aplicações - 3ª Edição*, CPRM. Rio de Janeiro.
43. Feltre, R. (2004). *Química geral – volume I*. 6ª Edição, Moderna. São Paulo.
44. FUNASA- Fundação Nacional de Saúde (2006). *Manual prático de Análise de águas*. 2ª edição. Brasília.
45. Gao, R. and Zhang, N. (2015). ICP-OES determination of palladium in palladium jewellery alloys using yttrium internal standard. *Atomic Spectroscopy*. **36** (5): 216-220.
46. Ghersetich, I., Brazzini, B., Hercogova, J. and Lotti, T. M. (2001). Mineral waters: instead of cosmetics or better than cosmetics? *Clinical Dermatology*. **19**: 478-482.
47. Giné, M. F. (1998). *Espectrometria de emissão atômica plasma acoplado indutivamente: ICP-OES*. Cena, Piracicaba, São Paulo. 143pp.
48. Gonçalves. S. I. A. (2018). *Avaliação dos factores que determinam a opção pelo consumo de água da rede pública versus consumo de água engarrafada: implicações ambientais e de saúde pública*. Tese de mestrado em Engenharia de Qualidade e Ambiente. Faculdade de Engenharia Química – Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. Lisboa. 163 pp.
49. Gulamussen, N., Parruque, A., Manhique, A., Juízo, D., Muiuane, E. e Madivate, C. (2015). *Avaliação e monitoramento da qualidade de águas*. Administração Regional de Águas do Sul. Universidade Eduardo Mondlane. Maputo.
50. Gutierrez R., Rubio-Arias H., Quintana R., Ortega J. e Gutierrez M. (2008). Heavy metals in water of the San Pedro River in Chihuahua, Mexico and its potential health risk. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. **5** (2): 91–98.
51. Health Canada (2019). *Guidelines for canadian drinking water quality: Guideline technical document — Strontium*. Ottawa, Ontario.
52. Hilts, S.R., Bock, S.E., Oke, T.L., Yates, C.L. and Copes, R.A. (1998). Effect of Interventions on Children’s blood lead levels. *Environmental Health Perspectives*. **106** (2): 79-83.
53. Hirata, R., Suhogusoff, A., Marcellini, S. S., Villar, P. C. e Marcellini, L. (2019). *As águas subterrâneas e sua importância ambiental e socioeconómica para o Brasil*. São

- Paulo: Universidade de São Paulo / Instituto de Geociências. Doi: 10.11606/9788563124074.
54. Hou, X., Amais, R. S., Jones, B. T. and Donati, G. L. (2016). Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Acedido aos 19/10/22 em Doi: 10.1002/9780470027318.a5110.pub3.
55. Housecroft, C.E. and Sharpe, A.G. (2012). *Inorganic chemistry*. Fourth edition: Pearson Hall. London.
56. Ikem, A., Oduyungbo, S., Egiebor, N. O. and Nyavor, K. (2002). Chemical quality of bottled waters from three cities in eastern Alabama. *Science of the Total Environment*. **285** (1-3): 4-10.
57. IAL (2008). *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*. 4ª edição. IAL. São Paulo.
58. Jantzi, S.C., Motto-Ros, V., Trichard, F., Markushin, Y., Melikechi, N. and De Giacomo, A. (2016). Sample treatment and preparation for laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta B*. **115**:52-63. Doi: 10.1016/j.sab.2015.11.002
59. Jarvis, K. E., Gray, A. L. and Houk, R.S. (1992). *Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry*. Blackie & Son Ltd. New York.
60. Kozisek, F. (2020). Regulations for calcium, magnesium or hardness in drinking water in the European Union member states. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* acedido aos 20/10/2022, em <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2020.104589>.
61. Krachler, M. and Shotyk, W. (2009). Trace and ultratrace metals in bottled waters: Survey of sources worldwide and comparison with refillable metal bottles. *Science of the Total Environment*. **407**: 1089-1096.
62. Kulkarni, N.M. (2018). Determination of heavy metals in animal feed by inductive coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). *International Archive of Applied Sciences and Technology*. **9** (4): 58-61. Doi: 10.15515/iaast.0976 4828.9.4.586.
63. Lambkin, D. and Alloway, B. (2000). The problem of arsenic interference in the analysis of soils for cadmium by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Science of the Total Environment*. **256** (1): 77-81.
64. Langa, E. F. (2017). *Estudo da qualidade de água das principais fontes de abastecimento do distrito de Namaacha – província de Maputo para fins domésticos*. Trabalho de licenciatura em Química, Faculdade de Ciências – Universidade Eduardo Mondlane, Maputo. 86 pp.

65. Lee H., Kim G., Kim H-A., Maeng, H., Park, H. and Park, K. (2020). Application of laser-induced breakdown spectroscopy for detection of elements in flowback water samples from shale gas wells. *Applied Optics*. **59** (8): 2254-2261.
66. Lee Y.J., Heo, S.W., Han, M.S., Lim, Y. and Yim, Y.H. (2016). Development of exact matrixmatching inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy for the analysis of Cu and K in infant formula. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. **37** (8):1228-1233. Doi: 10.1002/bkcs.10843.
67. Li, F.K., Gong, A.J, Qiu, L.N., Zhang, W.W., Li, J.R., Liu, Y., Liu, Y.N. and Yuan, H.T. (2017). Simultaneous determination of trace rare earth elements in simulated water samples using ICPOES with TODGA extraction/ back extraction. *PLOS One*. **12** (9): 1-16. Doi: 10.1371/journal.pone.0185302.
68. Lima, C.C. (2003). *Industrialização da água mineral*. Trabalho de conclusão de curso para obtenção do título de graduado em Engenharia de Alimentos, Departamento de Matemática e Física/ Engenharia de Alimentos. Universidade Católica de Goiás. Goiás. 65 pp.
69. Liu, N., Joergensen, U. and Laerke, P.E. (2013). Quality determination of biomass for combustion: a new high-throughput microwave digestion method prior to elemental analysis by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy. *Energy & Fuels*. **27** (12):7485-7488. Doi: 10.1021/ef4016747.
70. Lytle D., Summers, R. e Sorg, T. (1992) Removal of beryllium from drinking water by chemical coagulation and lime softening. *Aqua*. **41** (6): 330–339.
71. Machaieie, A. F. (2022). *Análise do impacto da competição eleitoral na responsividade do Governo do Município da Matola (2013-2020)*. Trabalho de Licenciatura em Ciência Política. Faculdade de Letras e Ciências Sociais – Universidade Eduardo Mondlane. Maputo, 112 pp.
72. Manhique, A., Madivate, C. e Sigauque, M. (2018). Análise da qualidade de águas engarrafadas disponíveis no mercado das cidades de Maputo e Matola. *X Conferência Científica 2018 “UEM fortalecendo a investigação e a extensão para o desenvolvimento”*. Recursos naturais e ambiente. Acedido aos 12 de Novembro de 2022 em <http://www.cecoma.uem.mz/conferencias/index.php/ic/cc2018/paper/view/511>.
73. Marguí, E., Dalipi, R., Sangiorgi, E., Štefan, M.B., Sladonja, K., Rogga, V. and Jablan, J. (2022). Determination of essential elements (Mn, Fe, Cu and Zn) in herbal teas by TXRF, FAAS and ICP-OES. *X-ray Spectrometry*. **51**: 204–213.

74. Mastala, M. J., (2023). *Reflexão sobre os critérios de urbanização: a formação do lugar central na cidade de Maputo*. Trabalho de Licenciatura em Arqueologia e Gestão do Património Cultural, Faculdade de Letras e Ciências Sociais – Universidade Eduardo Mondlane. Maputo. 41 pp.
75. Matule, E. D., Ponzoni, F. J. e Chaves, J. M. (2018). Análise espaço-temporal dos índices de cobertura vegetal no Município da Matola, Moçambique. *Sociedade e Natureza*, Uberlândia. **29** (3): 371–385.
76. Merson, S. and Evans, P. (2003). A high accuracy reference method for the determination of minor elements in steel by ICP-OES. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **18**: 372-375. Doi: 10.1039/B301688A.
77. Montaser, A. (1998). *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. Wiley-VCH. New York. 964 pp.
78. Moreira. F. R. e Moreira. J. C. (2004). Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. *Revista Panamericana de Salud Pública*. **15** (2): 29-119.
79. Mörschbacher, A. P., Da Silva, A. M., Souza e De Claucia, F. V. (2015). Determinação do teor de sódio, potássio e cálcio em amostras de água mineral comercializadas no vale do taquari, rs. *Revista destaques acadêmicos*. **7** (4): 150–157.
80. Murray, R. K., Bender, D. A., Botham, K. M., Kennelly, P. J., Rodwell, V. W., Weil, P. A., (2010). *Harper Bioquímica ilustrada*. Traducción: Bernardo Muñoz. 28ª edición, McGraw-Hill Interamericana Editores, México.
81. Murray, R.W., Miller, D.J. and Kric, K.A., (2000). *Analysis of Major and Trace Elements in Rocks, Sediments and Interstitial Waters by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-OES)*, Technical Note 29.
82. Nelson, D.L. e Cox, M.M. (2014). *Princípios de Bioquímica de Lehninger*. 6ª edição, Artmed editora Ltda. Porto Alegre.
83. Neves, M.O., Marques, J., Hans and Eggenkamp, H.G.M. (2020). Lithium in portuguese bottled natural mineral waters – potential for health benefits. *International Journal of Environmental Reseach and Public Health*. **17** (22), 8369. Doi: 10.3390/ijerph17228369
84. Nölte, J. (2003). *ICP emission spectrometry: A practical guide*. Willey-VCH. Weinheim.
85. Ohgami, H., Terao, T., Shiotsuki, I., Ishii, N. and Iwata, N. (2009). Lithium levels in drinking water and risk of suicide. *The British Journal of Psychiatry*. **194** (5): 464-665. Doi: 10.1192/bjp.bp.108.055798.

86. Peixer, L. C., (2013). *Determinação de metais alcalinos e metais alcalinos terrosos em alimentos*. Trabalho de Licenciatura em Ciências da Natureza com Habilitação em Química, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, São José. 98 pp.
87. Pimentel, J. da S., (2013). *Os espaços abertos públicos da cidade de Maputo*. Dissertação de Mestrado em Arquitectura Paisagística. Escola de Ciências e Tecnologia- Universidade de Évora. 53 pp.
88. Pirkle, J.L., Kaufaman, R.B., Brody, D. J., Hickman, T., Gunter, E.W. and Paschal, D.C. (1994). Exposure of the U.S. population to lead, 1991-1994. *Environmental Health Perspectives* **106** (11): 745-750.
89. Pitaluga, C. M. (2006). *Análise dos factores que influenciam o consumo da água mineral*. Dissertação de Mestrado em Agronegócios na área de concentração de competitividade de organizações agroindustriais. Departamento de Economia e Administração. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Campo Grande. 145 pp.
90. Ranjbar, L., Yamini, Y., Saleh, A., Seidi, S. and Faraji, M. (2012). Ionic liquid based dispersive liquid-liquid microextraction combined with ICP-OES for the determination of trace quantities of cobalt, copper, manganese, nickel and zinc in environmental water samples. *Microchimica Acta*. **177** (1-2): 119-127. Doi: 10.1007/s00604-011-0757-2.
91. Rao, Katakam, L. N. and Aboul-Enein, H.Y. (2020). Elemental impurities determination by ICPAES / ICP-MS: a review of theory, interpretation of concentration limits, analytical method development challenges and validation criterion for pharmaceutical dosage forms. *Current Pharmaceutical Analysis*. **16**: 392-403. Doi: 10.2174/1573412915666190225160512.
92. Reis, M. M. (1998). Fontes naturais: Vantagens de uma captação correta. *Revista Engarrafador Moderno*. **60**: 53-56.
93. Rodrigues, J. J., Vieira, P. S. de L., Jovelino, J. R., Gonçalves, H. S., Galdino, P. O. e Araújo, A. dos S., (2022). *Determinação dos parâmetros físico-químicos de águas minerais comercializadas em João Pessoa – PB*. *Conjecturas*. **22** (2): 1830-1839. Doi: 10.53660/conj-905-i07.
94. Rorabacher, D.B. (1991). *Statistical treatment for rejection of deviant values: Critical values of Dixon Q parameter and related subrange ratios at the 95 percent confidence level*. *Analytical Chemistry*. **83** (2): 139–146.

95. Rossiter, H. M. A., Owusu, P. A., Awuah, E., MacDonald, A. M. and Schäfer, A. I. (2010). Chemical drinking water quality in Ghana: Water costs and scope for advanced treatment. *Science of the Total Environment*. **408**: 2378–2386.
96. Russell, J. B. (1994). *Química geral*. Volume I. 2ª Edição, Pearson Universidades. São Paulo.
97. Salehi, I., Ghiasi, M., Rahmani, A.R., Sepehr, M. N., Kiamanesh, M. and Rafati, L. (2014). Evaluation of microbial and physico-chemical quality of bottled water produced in Hamadan province of Iran. *Journal of Food Quality and Hazards Control*. **1**: 21-24.
98. Santos A, Martins M.J, Guimarães J.T, Severo M. and Azevedo I. (2010). Sodium-rich carbonated natural mineral water ingestion and blood pressure. *Revista Portuguesa de Cardiologia*. **29** (2):159-72.
99. Santos, R. de S. e Mohr, T. (2013). Saúde e qualidade da água: Análises microbiológicas e físico-químicas em águas subterrâneas. *Revista contexto e saúde*. **13** (24/25): 46–53.
100. SF (2002). *General chemistry- Principles, patterns and applications*. Acedido aos 21/09/22, em <http://localhost:8080/xmlui/handle/123456789/37>.
101. Serafim, A., Vieira, E. e Lindemann, I. (2014). *Importância da água no organismo humano*. Santa Maria, RS: Unifra.
102. Silva, J. C. J. e De Fora, J. (2015). *Métodos electroanalíticos: Espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma – (ICP-OES/OES)*. Departamento de química, Instituto de Ciências Exactas, Universidade Federal de Juiz de Fora. Acedido aos 09/10/22, em <https://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/Aula-7-ICPOES.pdf>.
104. Sizer, F. S. e Whitney, E. N. (2003). *Nutrição: conceitos e controvérsias*. Barueri, SP: Manole.
105. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. and Crouch, R. S. (2006). *Fundamentos de química analítica*. Tradução da 8ª Edição norte-americana, Thomson. Rio de Janeiro.
106. Smirnova, S.V., Ilin, D.V. and Pletnev, I.V. (2021). Extraction and ICP-OES determination of heavy metals using tetrabutylammonium bromide aqueous biphasic system and oleophilic collector. *Talanta*. **221**. Doi: 10.1016/j.talanta.2020.121485.
107. Sneddon, J. and Vincent, M.D. (2008). ICP-OES and ICP-MS for the determination of metals: application to oysters. *Analytical Letters*. **41** (8):1291-1303.
108. Sotelo, M. F., Henshall-Bell, E.R. and Read, E. D. (2015). Comparison of the chemical composition of British and Continental European bottled waters by multivariate analysis. *Journal of Food Composition and Analysis*. **39**: 33–42.

109. Sultana, S., Khatun, H.A., Faruquee, M., Islam, M.M.U., Tonny, H.J. and Islam, M.R. (2023). Comparison between acid digestion (ICP-OES) and X-ray Fluorescence (XRF) spectrometry for zinc concentration determination in rice (*Oryza sativa* L.). *Foods*, **12** (1044): 1-10. <https://doi.org/10.3390/foods12051044>.
110. Taftazani, A., Roto, R., Ananda, N.R. and Murniasih, S. (2017). Comparison of NAA XRF and ICP-OES methods on analysis of heavy metals in coals and combustion residues. *Indonesian Journal of Chemistry*. **17** (2): 228-237. Doi: 10.22146/ijc.17686.
111. Taylor, T. P., Ding, M. Ehler, D. S., Foreman, T. M., Kaszuba, J. P. and Sauer, N. N. (2003). Beryllium in the Environment: A review. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. **38**: 439-469. Doi: <https://doi.org/10.1081.ESE-120016906>.
112. Teles, V. L. G. T., Cidade, M. J. A., Baccan, N., Cadore, S. e Mendes, T. M. F. F. (2009). Quantificação de lítio em polpas de frutas. *32ª Reunião anual da sociedade brasileira de química (SBQ)*. 1 pp.
113. Tomic, S.B., Mitic, S.S., Velimirovic, D.S., Stojanovic, G.S., Pavlovic, A.N. and Pecev-Marinkovic, E.T. (2015). Elemental composition of edible nuts: fast optimization and validation procedure of an ICP-OES method. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. **95** (11): 2271-2278. Doi: 10.1002/jsfa.6946.
114. Tunali., M., Tunali, M.M. and Yenigun, O. (2020). Characterization of different types of electronic waste: heavy metal, precious metal and rare earth element content by comparing different digestion methods. *Journal of Material Cycles and Waste Management, Ahead of Print*. Doi: 10.1007/s10163-020-01108-0.
115. Tyler, G. and Yvon, J. (2003). *ICP-OES, ICP-MS and AAS techniques compared*. Technical Note 05. Longjumeau, France. Acedido aos 10/10/22, disponível em: https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/OpticalSchool_CN_TN/ICP/ICP-OES_ICP_MS_and_AAS_Techniques_Compared.pdf&ved=2ahUKEwisuZbzq4OCAxUOSfEHchQB4EQFnoECCQQAQ&usg=AOvVaw3NNUp7MN7rw0ymD8qBqX1O.
116. Vogel, K., Wegener, A., Pursch, M., Luschas, P. and Wiesmann, M. (2019). SEC-ICP-OES hyphenation: speciation and quantification of polydimethylsiloxanes at trace levels. *Spectroscopy*. **34** (1): 38-46.
117. Wakasugi DSM, Damatto SR. and Ulrich JC. (2020). Natural radionuclides 226Ra, 228Ra, 210Pb and 210Po and inorganic chemical elements determined in mineral waters

- from A'guas de Contendas and Lambari, Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **326** (1): 51-63. Doi: 10.1007/s10967-020-07357-5.
118. Wiltsche, H. and Wolfgang, M. (2020). Merits of microwave plasmas for optical emission spectrometry - characterization of an axially viewed microwave-sustained, inductively coupled, atmospheric-pressure plasma (MICAP). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **35**: 2369-2377. Doi: 10.1039/D0JA00293C.
119. WHO (2009). Calcium and magnesium in drinking-water: public health significance. Geneva, Switzerland.
120. WHO (2015). Beryllium in Drinking-water Background document for development of WHO *Guidelines for Drinking-water Quality*. WHO. Geneva, Switzerland.
121. WHO (2016). Barium in Drinking-water, Background document for development of WHO *Guidelines for Drinking-water Quality*. Geneva, Switzerland.
122. WHO (2022). Guidelines for drinking-water quality. Fourth edition incorporating the first and second addenda. Geneva, Switzerland.
123. Yen, C. C., Chen, W. K., Hu, C. C., Wei, B. L. and Chung, C.; Kuo, S. C. (1997). Lead determination in whole blood by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Atomic Spectroscopy*. **18** (2): 9-64.
124. Zambetta, P. M. A. (2006). *Espécies químicas inorgânicas (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Sn) no sedimento e nos sólidos em suspensão do rio Corumbataí, SP*. Dissertação de Mestre em Ecologia de Agroecossistemas. Escola superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" – Universidade de São Paulo. São Paulo. 74 pp.
125. Zeiner, M., Rezić, I. and Steffan, I. (2007). Analytical methods for the determination of heavy metals in the Textile Industry. *Kem India*. **56** (11): 587-595.
126. Zhang, Z. and Ma, X. (2002). Methods for correction of spectral interferences in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Current Topics in Analytical Chemistry*. **3**:105-123.

ANEXOS

Anexo 1. Acidificação das amostras e equipamentos usados



Figura A: Esquerda – 12 marcas de amostras; Meio – conservação de amostras; direita – acidificação das amostras.



Figura B: Análise de amostras no ICP-OES.



Figura C: Destilador de água.

**Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada
Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo**

Anexo 2. Concentração dos metais alcalinos e alcalino-terrosos

A. 2.1. Lítio, sódio e potássio

Amostra	Lítio			Sódio			Potássio		
	(mg/L)	Branco	mg/L real (retirando branco)	mg/L	Branco	mg/L real	mg/L	Branco	mg/L real
A1	0.188		0.180	64.9		64.897	2.763		2.461
A2	0.362		0.354	66.9		66.897	3.02		2.718
A3	0.362		0.354	66.5		66.497	3.117		2.815
B1	0.224		0.216	4.26		4.257	0.34		0.038
B2	0.2		0.192	4.15		4.147	0.502		0.200
B3	0.222		0.214	4.34		4.337	0.626		0.324
C1	0.231		0.223	7.14		7.137	0.623		0.321
C2	0.244		0.236	7.05		7.047	0.627		0.325
C3	0.244		0.236	6.9		6.897	0.876		0.574
D1	0.221		0.213	0.736		0.733	1.64		1.338
D2	0.211		0.203	0.752		0.749	1.69		1.388
D3	0.204		0.196	0.789		0.786	1.57		1.268
E1	0.35		0.342	7.32		7.317	0.46		0.158
E2	0.471		0.463	7.13		7.127	0.685		0.383
E3	0.346		0.338	7.08		7.077	0.609		0.307
F1	0.191		0.183	2.71		2.707	0.391		0.089
F2	0.196		0.188	2.69		2.687	0.464		0.162
F3	0.203		0.195	2.72		2.717	0.572		0.270
G1	0.221	0.008	0.213	25.7	0.003	25.697	4.69	0.302	4.388
G2	0.21		0.202	24.7		24.697	4.01		3.708
G3	0.243		0.235	26.7		26.697	6.65		6.348
H1	0.227		0.219	35.1		35.097	3.75		3.448
H2	0.221		0.213	35.4		35.397	4.04		3.738
H3	0.216		0.208	34.4		34.397	3.83		3.528
I1	0.236		0.228	N.D.		N.D.	2.27		1.968
I2	0.235		0.227	13.367		13.364	3.35		3.048
I3	0.224		0.216	13.267		13.264	3.14		2.838
J1	0.209		0.201	1.75		1.747	0.031		N.D.
J2	0.147		0.139	1.64		1.637	0.069		N.D.
J3	0.377		0.369	1.59		1.587	0.065		N.D.
K1	0.2		0.192	5.73		5.727	N.D.		N.D.
K2	0.195		0.187	5.98		5.977	N.D.		N.D.
K3	0.194		0.186	5.8		5.797	N.D.		N.D.
L1	0.259		0.251	0.873		0.870	0.694		0.392
L2	0.217		0.209	0.962		0.959	0.691		0.389
L3	0.223		0.215	0.88		0.877	0.692		0.390

**Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada
Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo**

A.2.2. Cálcio, magnésio, bário e estrôncio

Amostra	Cálcio		Magnésio		Bário			Estrôncio		
	mg/L	Branco	mg/L	Branco	mg/L	Branco	mg/L real	mg/L	Branco	mg/L real
A1	12.200		6.230		0.111		0.108	0.116		0.079
A2	13.400		7.030		0.121		0.118	0.115		0.078
A3	13.300		7.060		0.121		0.118	0.115		0.078
B1	0.346		1.060		0.045		0.042	0.0471		0.010
B2	0.497		1.040		0.043		0.040	0.0438		0.007
B3	0.581		1.050		0.043		0.040	0.0458		0.009
C1	1.081		1.810		0.043		0.040	0.0467		0.010
C2	1.070		1.910		0.044		0.041	0.049		0.012
C3	1.380		1.810		0.044		0.041	0.0489		0.012
D1	0.064		3.420		0.042		0.039	0.0363		N.D.
D2	2.232		3.510		0.039		0.036	0.035		N.D.
D3	2.234		3.570		0.039		0.036	0.0345		N.D.
E1	35.400		24.500		0.061		0.058	0.0894		0.053
E2	35.300		24.200		0.062		0.059	0.0972		0.060
E3	35.700		24.600		0.065		0.062	0.0981		0.061
F1	0.839		0.529		0.042		0.039	0.0455		0.009
F2	0.919		0.539		0.043		0.040	0.0478		0.011
F3	1.750	n.d.	0.54	n.d.	0.044	0.003	0.041	0.0483	0.037	0.012
G1	3.073		6.05		0.369		0.366	0.0911		0.054
G2	0.719		6.03		0.365		0.362	0.0894		0.053
G3	0.709		6.4		0.391		0.388	0.111		0.074
H1	4.163		2.017		0.2		0.197	0.0512		0.014
H2	4.140		2.017		0.2		0.197	0.0536		0.017
H3	4.100		2.007		0.198		0.195	0.053		0.016
I1	4.070		4.81		0.052		0.049	0.0525		0.016
I2	4.370		6.000		0.055		0.052	0.0544		0.018
I3	4.310		5.860		0.054		0.051	0.0535		0.017
J1	0.058		0.052		N.D.		N.D.	0.0372		0.000
J2	0.056		0.052		N.D.		N.D.	0.0325		N.D.
J3	0.057		0.073		N.D.		N.D.	0.050		0.013
K1	N.D.		0.103		N.D.		N.D.	0.0365		0.000
K2	N.D.		0.133		N.D.		N.D.	0.0357		N.D.
K3	N.D.		0.109		N.D.		N.D.	0.0356		N.D.
L1	N.D.		N.D.		N.D.		N.D.	0.0369		0.000
L2	N.D.		N.D.		N.D.		N.D.	0.0355		N.D.
L3	N.D.		N.D.		N.D.		N.D.	0.0362		N.D.

N.B: O berílio não foi detectado em todas amostras.

**Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada
Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo**

Anexo 3. Resultado do teste Q (rejeição de dados) e cálculo de IC

A. 3.1. Teste Q (Rejeição de dados anómalos)

A. 3.1.1. Lítio

Amostra	Lítio						Situação
	mg/L real	Valor suspeito	Máximo	Mínimo	Q calculado	Qcrit. (n=3; 95%)	
A1	0.180						
A2	0.354	0.180	0.354	0.180	1.001		Rejeitado
A3	0.354						
B1	0.216						
B2	0.192	0.192	0.216	0.192	0.926		Aceite
B3	0.214						
C1	0.223						
C2	0.236	0.223	0.236	0.223	1.018		Rejeitado
C3	0.236						
D1	0.213						
D2	0.203	0.213	0.213	0.196	0.575		Aceite
D3	0.196						
E1	0.342						
E2	0.463	0.463	0.463	0.338	0.966		Aceite
E3	0.338						
F1	0.183						
F2	0.188	0.195	0.195	0.183	0.564		Aceite
F3	0.195					0.970	
G1	0.213						
G2	0.202	0.235	0.235	0.202	0.660		Aceite
G3	0.235						
H1	0.219						
H2	0.213	0.219	0.219	0.208	0.524		Aceite
H3	0.208						
I1	0.228						
I2	0.227	0.216	0.228	0.216	0.936		Aceite
I3	0.216						
J1	0.201						
J2	0.139	0.369	0.369	0.139	0.730		Aceite
J3	0.369						
K1	0.192						
K2	0.187	0.192	0.192	0.186	0.794		Aceite
K3	0.186						
L1	0.251						
L2	0.209	0.251	0.251	0.209	0.852		Aceite
L3	0.215						

**Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada
Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo**

A. 3.1.2. Sódio

Amostra	Sódio						
	mg/L real	Valor suspeito	Máximo	Mínimo	Q calculado	Qcrít. (n=3; 95%)	Situação
A1	64.897						
A2	66.897	64.897	66.897	64.897	0.800	0.97	Aceite
A3	66.497						
B1	4.257						
B2	4.147	4.147	4.337	4.147	0.58	0.97	Aceite
B3	4.337						
C1	7.137						
C2	7.047	6.897	7.137	6.897	0.63	0.97	Aceite
C3	6.897						
D1	0.733						
D2	0.749	0.786	0.786	0.733	0.69	0.97	Aceite
D3	0.786						
E1	7.317						
E2	7.127	7.317	7.317	7.077	0.79	0.97	Aceite
E3	7.077						
F1	2.707						
F2	2.687	2.687	2.717	2.687	0.68	0.97	Aceite
F3	2.717						
G1	25.697						
G2	24.697	Nenhum					Válido
G3	26.697						
H1	35.097						
H2	35.397	34.397	35.397	34.397	0.70	0.97	Aceite
H3	34.397						
I1	N.D.						
I2	13.364	Nenhum					Válido
I3	13.264						
J1	1.747						
J2	1.637	1.747	1.747	1.587	0.69	0.97	Aceite
J3	1.587						
K1	5.727						
K2	5.977	5.977	5.977	5.727	0.72	0.97	Aceite
K3	5.797						
L1	0.870						
L2	0.959	0.959	0.959	0.870	0.92	0.97	Aceite
L3	0.877						

**Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada
Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo**

A. 3.1.3. Potássio

Amostra	Potássio						
	mg/L real	Valor suspeito	Máximo	Mínimo	Q calculado	Qcrít. (n=3; 95%)	Situação
A1	2.461						
A2	2.718	2.461	2.815	2.461	0.726	0.97	Aceite
A3	2.815						
B1	0.038						
B2	0.200	0.038	0.324	0.038	0.566	0.97	Aceite
B3	0.324						
C1	0.321						
C2	0.325	0.574	0.574	0.321	0.984	0.97	Rejeitado
C3	0.574						
D1	1.338						
D2	1.388	1.268	1.388	1.268	0.583	0.97	Aceite
D3	1.268						
E1	0.158						
E2	0.383	0.158	0.383	0.158	0.662	0.97	Aceite
E3	0.307						
F1	0.089						
F2	0.162	0.27	0.270	0.089	0.599	0.97	Aceite
F3	0.270						
G1	4.388						
G2	3.708	6.348	6.348	3.708	0.743	0.97	Aceite
G3	6.348						
H1	3.448						
H2	3.738	3.738	3.738	3.448	0.724	0.97	Aceite
H3	3.528						
I1	1.968						
I2	3.048	1.968	3.048	1.968	0.806	0.97	Aceite
I3	2.838						
J1	N.D.						
J2	N.D.	Nenhum					Válido
J3	N.D.						
K1	N.D.						
K2	N.D.	Nenhum					Válido
K3	N.D.						
L1	0.392						
L2	0.389	Nenhum					Válido
L3	0.390						

**Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada
Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo**

A. 3.1.4. Cálcio

Amostra	Cálcio						
	mg/L	Valor suspeito	Máximo	Mínimo	Q calculado	Qcrít. (n=3; 95%)	Situação
A1	12.2						
A2	13.4	12.2	13.400	12.200	0.917	0.97	Aceite
A3	13.3						
B1	0.346						
B2	0.497	0.346	0.581	0.346	0.643	0.97	Aceite
B3	0.581						
C1	1.081						
C2	1.07	1.38	1.380	1.070	0.965	0.97	Aceite
C3	1.38						
D1	0.064						
D2	2.232	0.064	2.234	0.064	0.999	0.97	Rejeitado
D3	2.234						
E1	35.4						
E2	35.3	35.7	35.700	35.300	0.750	0.97	Aceite
E3	35.7						
F1	0.839						
F2	0.919	1.75	1.750	0.839	0.912	0.97	Aceite
F3	1.75						
G1	3.073						
G2	0.719	3.073	3.073	0.709	0.996	0.97	Rejeitado
G3	0.709						
H1	4.163						
H2	4.14	Nenhum					Válido
H3	4.1						
I1	4.07						
I2	4.37	4.07	4.370	4.070	0.800	0.97	Aceite
I3	4.31						
J1	0.058						
J2	0.056	Nenhum					Válido
J3	0.057						

**Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada
Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo**

A. 3.1.5. Magnésio

Amostra	Magnésio						
	mg/L	Valor suspeito	Máximo	Mínimo	Q calculado	Qcrít. (n=3; 95%)	Situação
A1	6.230						
A2	7.030	6.230	7.060	6.230	0.964	0.97	Aceite
A3	7.060						
B1	1.060						
B2	1.040	Nenhum					Válido
B3	1.050						
C1	1.810						
C2	1.910	1.910	1.910	1.810	1.000	0.97	Rejeitado
C3	1.810						
D1	3.420						
D2	3.510	3.420	3.570	3.420	0.600	0.97	Aceite
D3	3.570						
E1	24.500						
E2	24.200	Nenhum					Válido
E3	24.600						
F1	0.529						
F2	0.539	0.529	0.540	0.529	0.909	0.97	Aceite
F3	0.540						
G1	6.050						
G2	6.030	6.400	6.400	6.030	0.946	0.97	Aceite
G3	6.400						
H1	2.017						
H2	2.017	2.007	2.017	2.007	1.000	0.97	Rejeitado
H3	2.007						
I1	4.810						
I2	6.000	4.810	6.000	4.810	0.882	0.97	Aceite
I3	5.86						
J1	0.052						
J2	0.052	0.073	0.073	0.052	1.000	0.97	Rejeitado
J3	0.073						
K1	0.103						
K2	0.133	0.133	0.133	0.103	0.800	0.97	Aceite
K3	0.109						

**Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada
Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo**

A. 3.1.6. Bário

Amostra	Bário						
	mg/L real	Valor suspeito	Máximo	Mínimo	Q calculado	Qcrít. (n=3; 95%)	Situação
A1	0.108						
A2	0.118	0.108	0.118	0.108	1.040	0.97	Rejeitado
A3	0.118						
B1	0.042						
B2	0.040	Nenhum					Válido
B3	0.040						
C1	0.040						
C2	0.041	Nenhum					Válido
C3	0.041						
D1	0.039						
D2	0.036	0.039	0.039	0.036	0.867	0.97	Aceite
D3	0.036						
E1	0.058						
E2	0.059	Nenhum					Válido
E3	0.062						
F1	0.039						
F2	0.040	Nenhum					Válido
F3	0.041						
G1	0.366						
G2	0.362	0.388	0.388	0.362	0.831	0.97	Aceite
G3	0.388						
H1	0.197						
H2	0.197	Nenhum					Válido
H3	0.195						
I1	0.049						
I2	0.052	Nenhum					Válido
I3	0.051						

**Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada
Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo**

A. 3.1.7. Estrôncio

Amostra	Estrôncio						
	mg/L real	Valor suspeito	Máximo	Mínimo	Q calculado	Qcrít. (n=3; 95%)	Situação
A1	0.079						
A2	0.078	Nenhum	0.079	0.078		0.97	Válido
A3	0.078						
B1	0.010						
B2	0.007	Nenhum				0.97	Válido
B3	0.009						
C1	0.010						
C2	0.012	Nenhum				0.97	Válido
C3	0.012						
D1	N.D.						
D2	N.D.	Nenhum				0.97	n.d.
D3	N.D.						
E1	0.053						
E2	0.060	0.053	0.061	0.053	0.851	0.97	Aceite
E3	0.061						
F1	0.009						
F2	0.011	Nenhum					Válido
F3	0.012						
G1	0.054						
G2	0.053	0.074	0.074	0.053	0.912	0.97	Aceite
G3	0.074						
H1	0.014						
H2	0.017	Nenhum					Válido
H3	0.016						
I1	0.016						
I2	0.018	Nenhum					Válido
I3	0.017						
J1	0.000						
J2	N.D.	0.013					Rejeitado
J3	0.013						

- $IC = \bar{X} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$ (3) Vide em seguida o cálculo de IC.

**Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada
Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo**

**A. 3.2. Demonstração de resultado (mg/L) na forma de IC (Aceite (n = 3; t=4.3));
Rejeitado (n= 2; t=12.7)).**

A. 3.2.1. Lítio

Amostra	Lítio					
	Média	t (n-1; 95%)	s	\sqrt{n}	$t*s/\sqrt{n}$	IC
A	0.354	12.700	0.000	1.414	0.000	0.354 ± 0.000
B	0.208	4.300	0.013	1.732	0.033	0.208 ± 0.033
C	0.236	12.700	0.000	1.414	0.000	0.236 ± 0.000
D	0.204	4.300	0.005	1.732	0.012	0.204 ± 0.012
E	0.381	4.300	0.088	1.732	0.219	0.381 ± 0.219
F	0.189	4.300	0.005	1.732	0.012	0.189 ± 0.012
G	0.217	4.300	0.023	1.732	0.058	0.217 ± 0.058
H	0.214	4.300	0.004	1.732	0.009	0.214 ± 0.009
I	0.224	4.300	0.008	1.732	0.019	0.224 ± 0.019
J	0.237	4.300	0.163	1.732	0.404	0.237 ± 0.404
K	0.189	4.300	0.001	1.732	0.002	0.189 ± 0.002
L	0.225	4.300	0.004	1.732	0.011	0.225 ± 0.011

A. 3.2.2. Sódio

Amostra	Sódio					
	Média	t (n-1; 95%)	s	\sqrt{n}	$t*s/\sqrt{n}$	IC
A	66.097	4.300	1.058	1.732	2.627	66.097 ± 2.627
B	4.247	4.300	0.095	1.732	0.237	4.247 ± 0.237
C	7.027	4.300	0.121	1.732	0.301	7.027 ± 0.301
D	0.756	4.300	0.027	1.732	0.067	0.756 ± 0.067
E	7.174	4.300	0.127	1.732	0.314	7.174 ± 0.314
F	2.704	4.300	0.015	1.732	0.038	2.704 ± 0.038
G	25.697	4.300	1.000	1.732	2.483	25.697 ± 2.483
H	34.964	4.300	0.513	1.732	1.274	34.964 ± 1.274
I	13.314	4.300	0.071	1.732	0.176	13.314 ± 0.176
J	1.657	4.300	0.082	1.732	0.203	1.657 ± 0.203
K	5.834	4.300	0.129	1.732	0.320	5.834 ± 0.320
L	0.902	4.300	0.049	1.732	0.123	0.902 ± 0.123

**Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada
Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo**

A. 3.2.3. Potássio

Amostra	Potássio					
	Média	t (n-1; 95%)	s	\sqrt{n}	t*s/ \sqrt{n}	IC
A	0.302	4.300	0.183	1.732	0.454	0.302 ± 0.454
B	0.187	4.300	0.143	1.732	0.356	0.187 ± 0.356
C	0.323	12.700	0.003	1.414	0.025	0.323 ± 0.025
D	1.331	4.300	0.060	1.732	0.150	1.331 ± 0.150
E	0.282	4.300	0.114	1.732	0.284	0.282 ± 0.284
F	0.173	4.300	0.091	1.732	0.226	0.173 ± 0.226
G	4.814	4.300	1.371	1.732	3.403	4.814 ± 3.403
H	3.571	4.300	0.150	1.732	0.372	3.571 ± 0.372
I	2.618	4.300	0.573	1.732	1.422	2.618 ± 1.422
J	n.d.					n.d.
K	n.d.					n.d.
L	0.390	4.3	0.002	1.732	0.004	0.390 ± 0.004

A. 3.2.4. Cálcio

Amostra	Cálcio					
	Média	t (n-1;95%)	s	\sqrt{n}	t*s/ \sqrt{n}	IC
A	12.967	4.300	0.666	1.732	1.653	12.967 ± 1.653
B	0.475	4.300	0.119	1.732	0.296	0.475 ± 0.296
C	1.177	4.300	0.176	1.732	0.437	1.177 ± 0.437
D	2.233	12.700	0.001	1.414	0.013	2.233 ± 0.013
E	35.467	4.300	0.208	1.732	0.517	35.467 ± 0.517
F	1.169	4.300	0.504	1.732	1.252	1.169 ± 1.252
G	0.714	12.700	0.007	1.414	0.064	0.714 ± 0.064
H	4.134	4.300	0.032	1.732	0.079	4.134 ± 0.079
I	4.250	4.300	0.159	1.732	0.394	4.250 ± 0.394
J	n.d.					n.d.

A. 3.2.5. Magnésio

Amostra	Magnésio					
	Média	t (n-1; 95%)	s	\sqrt{n}	t*s/ \sqrt{n}	IC
A	6.773	4.300	0.471	1.732	1.169	6.773 ± 1.169
B	1.050	4.300	0.010	1.732	0.025	1.050 ± 0.025
C	1.810	12.700	0.000	1.414	0.000	1.810 ± 0.000
D	3.495	4.300	0.075	1.732	0.187	3.495 ± 0.187
E	24.550	4.300	0.208	1.732	0.517	24.550 ± 0.517
F	0.536	4.300	0.006	1.732	0.015	0.536 ± 0.015
G	6.160	4.300	0.208	1.732	0.517	6.160 ± 0.517
H	2.017	12.700	0.000	1.414	0.000	2.017 ± 0.000
I	5.557	4.300	0.650	1.732	1.615	5.557 ± 1.615
J	n.d.					n.d.
K	0.115	4.300	0.021	1.732	0.053	0.115 ± 0.053

**Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada
Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo**

A. 3.2.6. Bário

Amostra	Bário					
	Média	t (n-1;95%)	s	\sqrt{n}	$t*s/\sqrt{n}$	IC
A	0.118	12.700	0.000	1.414	0.000	0.118 ± 0.000
B	0.041	4.300	0.001	1.732	0.003	0.041 ± 0.003
C	0.041	4.300	0.001	1.732	0.001	0.041 ± 0.001
D	0.037	4.300	0.002	1.732	0.004	0.037 ± 0.004
E	0.060	4.300	0.002	1.732	0.005	0.060 ± 0.005
F	0.040	4.300	0.001	1.732	0.002	0.040 ± 0.002
G	0.372	4.300	0.014	1.732	0.035	0.372 ± 0.035
H	0.197	4.300	0.001	1.732	0.003	0.197 ± 0.003
I	0.051	4.300	0.002	1.732	0.004	0.051 ± 0.004

A. 3.2.7. Estrôncio

Amostra	Estrôncio					
	Média	t (n-1;95%)	s	\sqrt{n}	$t*s/\sqrt{n}$	IC
A	0.079	4.300	0.001	1.732	0.001	0.079 ± 0.001
B	0.009	4.300	0.002	1.732	0.004	0.009 ± 0.004
C	0.011	4.300	0.001	1.732	0.003	0.011 ± 0.003
D	n.d.	4.300	0.001	1.732	0.002	n.d.
E	0.058	4.300	0.005	1.732	0.012	0.058 ± 0.012
F	0.010	4.300	0.001	1.732	0.004	0.010 ± 0.004
G	0.060	4.300	0.012	1.732	0.030	0.060 ± 0.030
H	0.016	4.300	0.001	1.732	0.003	0.016 ± 0.003
I	0.017	4.300	0.001	1.732	0.002	0.017 ± 0.002
J	n.d.	4.300	0.009	1.732	0.022	n.d.
K	0.000	4.300	0.000			0.000 ± 0.000
L	0.000	4.300	0.000			0.000 ± 0.000

Anexo 4. Quantidade de água estimada em litros segundo a IDR do metal e exemplo de cálculo da dureza total

Quantidade de água estimada em litros segundo o IDR do metal

Para os metais em estudo, a WHO (2022), Health Canada (2019) estabeleceram percentagem de IDR somente para sódio, bário e estrôncio. Todavia, para os outros metais desta pesquisa, o cálculo é feito assumindo-se 50% de IDR para a água destinada ao consumo humano, uma vez que existem outras fontes de iões metálicos nos alimentos.

- **Quantidade de água em litros** = $\frac{\text{IDR}}{\text{concentração em mg/L}}$ (4)

Determinação de Metais alcalinos e Alcalino-terrosos em Água Engarrafada Comercializada nas Cidades da Matola e Maputo

Exemplo: íão Li^+ (amostra E, para adultos) = $\frac{0.5 \times 1 \text{ mg}}{0.381 \text{ mg/L}} = 1.31 \text{ L}$

Dureza total (mg/L CaCO_3)

A dureza total é definida como a soma das concentrações de cálcio e magnésio, ambas expressas como CaCO_3 , em mg/L (APHA *et al.*, 2017).

$$\text{Dureza total} = 2.497 [\text{Ca}^{2+}] \text{ mg/L} + 4.117 [\text{Mg}^{2+}] \text{ mg/L. (5)}$$

Onde: 2.497 e 4.117 são os rácios dos equivalentes-grama de Ca e Mg com os de CaCO_3 . Por sua vez, $[\text{Ca}^{2+}]$ e $[\text{Mg}^{2+}]$ são as concentrações (mg/L) em cada amostra (APHA *et al.*, 2017).

Exemplo: amostra E (dureza total) = $2.497 \times 35.467 \text{ mg/L} + 4.117 \times 24.550 \text{ mg/L} = 189.633 \text{ mg/L CaCO}_3$.

O Anexo 5 apresenta as marcas, os lotes e a validade de água engarrafada que colectou-se durante a amostragem. Algumas marcas não apresentavam o lote e outras a validade

Anexo 5: Marca e lote colectado

Marca	Lote	Validade
Namaacha	L ₄₃₆	18/08/2022
Vumba	L ₃₁₈	23/08/2022– 23/08/2023
Fonte de Vida	Sem lote	2022/10/13 – 2023/10/12
Caramulo	L ₁₁₀₅₃₂₂	02/2022 – 02/2024
Bonaqua	MG2	30/08/2022 – 29/08/2023
Valbom	06062201	06/06/2023
Matisana	L ₂₅₆	09/2022 – 09/2023
Vengo	L ₁₅₂	01/09/2022 – 01/09/2023
AQ	BN 181	s/d
Nestle	Sem lote	18/08/2022 – 18/08/2023
Aquaplus	BNA 245	11/10/2022 – 10/10/2023
Fonte Fresca	L ₅₃₇	17/09/2022 – 17/09/2023

O anexo 6 apresenta o exemplo da aplicação do teste-*t* para o VE e VD de sódio, potássio, cálcio e magnésio, respectivamente.

Anexo 6: Teste t para comparação entre VE e VD de sódio, potássio, cálcio e magnésio

$$t_{\text{calc}} = \frac{(\bar{X} - \mu)\sqrt{n}}{s} \quad (6)$$

Onde:

n – número de réplicas

\bar{X} – Média (indicada em A.3.2. para cada ião metálico).

μ – É VD.

s – Desvio padrão amostral (vide os valores no A.3.2. para cada ião metálico).

Exemplo: Magnésio na amostra G.

$$t_{\text{calc}} = \frac{(6.160 - 6.100)\sqrt{3}}{0.208} = 0.499$$

Para o sódio, potássio, cálcio e outras marcas de magnésio (excepto G e I) o VD esteve fora do intervalo de confiança (95%) do VE ($t_{\text{cal}} > t_{\text{crítico}}$), conforme abordado no subcapítulo 5.5.2. Por sua vez, a demonstração do resultado na forma de IC para cada ião metálico, efectuou-se no anexo 3.2.