

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ – UNIOESTE**

***CAMPUS CASCAVEL***

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA**

**TEORES DE ÍONS METÁLICOS NO RIO SÃO FRANCISCO VERDADEIRO E  
TRIBUTÁRIOS**

**KAYLA WALQUIRIA GARMUS**

**CASCAVEL – PARANÁ - BRASIL**

**2014**

**KAYLA WALQUIRIA GARMUS**

**TEORES DE ÍONS METÁLICOS NO RIO SÃO FRANCISCO VERDADEIRO E  
TRIBUTÁRIOS**

**Tese apresentada ao Programa de Pós  
Graduação em Engenharia Agrícola em  
cumprimento aos requisitos para  
obtenção do título de Doutor em  
Engenharia Agrícola, área de  
concentração em Recursos Hídricos e  
Saneamento Ambiental.**

Orientadora: Prof. Dra. Maria Hermínia  
Ferreira Tavares.

Co-orientador: Prof. Dr. Silvio César  
Sampaio

CASCADEL – PARANÁ - BRASIL

Julho – 2014

### Ficha Catalográfica

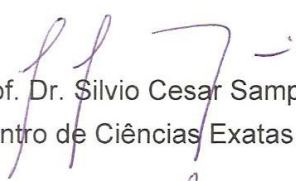
G233p	<p>GARMUS, Kayla Walquiria. Parâmetros físicos e químicos da água na bacia hidrográfica do rio São Francisco verdadeiro. / Kayla Walquiria Garmus. – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2014.</p> <p>70 f.; 30 cm Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Maria Hermínia Ferreira Tavares. Co-Orientador: Dr. Silvio Cesar Sampaio Tese (Doutorado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.</p> <p>1. Impacto Ambiental - Rio São Francisco. 2. Qualidade da água – Bacias hidrográficas. 3. CONAMA 357/05. I. Kayla Walquiria Garmus. II. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDD 363.7</p>
-------	---

**KAYLA WALQUIRIA GARMUS**

"Teores de íons metálicos no Rio São Francisco Verdadeiro e tributários"

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação "*Stricto Sensu*" em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de doutora em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, **aprovada** pela seguinte banca examinadora:

Co-orientador: Prof. Dr. Silvio Cesar Sampaio

  
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Unioeste


Prof. Dr. Manoel Moisés Ferreira de Queiroz

  
Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar, UFCG


Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Eliane Hermes

  
Departamento de Engenharias e Exatas, UFPR

Prof. Dr. Eloy Eemos de Mello

  
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Unioeste

Prof. Dr. Ralpho Rinaldo dos Reis

  
Centro de Ciências Médicas e Farmacêuticas, Unioeste

Cascavel, 15 de julho 2014.

## **BIOGRAFIA**

Kayla Walquiria Garmus, nascida em 10/12/1972, é natural de Coronel Freitas, SC. Possui graduação em Engenharia Agrícola pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (1995), curso de Pós-Graduação Lato Sensu MBA em Gestão Empresarial pela FGV (2004) e mestrado em Engenharia Agrícola pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (2007). No momento, é aluna regular do doutorado de Engenharia Agrícola - Saneamento e Meio Ambiente da UNIOESTE. Trabalhou na UNIPAN, como Coordenadora do Curso de Engenharia de Produção Agroindustrial. Atualmente, trabalha no Instituto Federal do Paraná – Campus Foz do Iguaçu, onde ministra aulas para os cursos técnicos em Hidrologia e Edificações.

“Nas quedas é que o rio cria energia.”

Hermógenes

Dedico e ofereço:

Aos meus pais, Ivo Francisco e Ana Célia, e aos meus filhos, Leonardo e Isadora, por estarem juntos comigo nos melhores e piores momentos da minha vida. Amo vocês.

## **AGRADECIMENTOS**

A Jeová, meu Deus, que me deu a vida, as oportunidades e força para desenvolver esse trabalho;

À orientadora, professora Maria Hermínia Ferreira Tavares, pela sua dedicação, preocupação e paciência;

Ao meu co-orientador, Silvio César Sampaio, por sua orientação e amizade;

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola da UNIOESTE, pela oportunidade. Agradeço também àqueles que se dedicaram para que o programa surgisse e se consolidasse;

A todos os professores do programa que contribuíram com ajudas técnicas, com uma palavra amiga, por acreditarem no meu trabalho, em especial à professora Silvia Coelho e ao professor Eloy Lemos de Mello;

Ao amigo Adir Otto Schimidt , pela oportunidade, paciência e amizade;

Ao técnico Edison Barbosa da Cunha, pelo apoio no laboratório e pela força incondicional no campo. Agradeço também àqueles que, desde a madrugada até a noite, se dedicam ao bom funcionamento institucional;

Aos amigos e colegas: Claudia Reis, Jian Frigo, Marcelo Remor, Tabatá Bischoff, Mauren Sorace, Shaiane Lucas, Norma Barbado e Danieli Cassuli pela amizade, pela ajuda. Acreditem! Sem vocês eu não teria desenvolvido esse trabalho.



# TEORES DE ÍONS METÁLICOS NO RIO SÃO FRANCISCO VERDADEIRO E TRIBUTÁRIOS

## RESUMO

A Bacia Hidrográfica do São Francisco Verdadeiro abrange onze municípios do Oeste do Paraná, com nascente na área urbana de Cascavel. Assim, surgiu a necessidade do monitoramento da qualidade da água dessa bacia. Para a avaliação, foram selecionados 10 pontos de coletas, nos quais os seguintes parâmetros físicos e químicos da água foram medidos: vazão, pH, temperatura, carbono orgânico total, carbono orgânico, condutividade elétrica e concentrações de Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni e Zn, os quais foram avaliados quinzenalmente, de 01 de agosto de 2012 a 17 de julho de 2013, totalizando 26 coletas para cada local pesquisado. As coletas de água foram realizadas em garrafa de vidro âmbar, com capacidade de 2,5 litros, amostrador modelo US DH-48 e haste. Para o preparo das amostras, foi utilizado o procedimento descrito pela NBR 13809:1997. Após a etapa de digestão, os extratos foram submetidos à análise multielementar, para determinação dos teores dos metais em espectrofotômetro de absorção atômica, com comprimentos específicos de onda bem como as curvas de calibração. Os resultados foram analisados em gráficos Boxplot em função do ponto de coleta, a fim de possibilitar tanto a observação da faixa de variação como a presença de valores extremos dos parâmetros. Gráficos de linhas foram construídos para analisar a distribuição das concentrações dos elementos ao longo do tempo. Os resultados foram comparados com os limites determinados pela resolução CONANA 357/2005. Para verificar a qualidade da água nos pontos de coleta em função do uso do solo, realizou-se a análise de componentes principais. Concluiu-se que a concentração de Cr no ponto S01, as concentrações de Cu e Mn nas regiões agrícolas bem como as concentrações de Ni e Zn nas regiões agrícolas e urbanas estão acima dos valores prescritos pela Resolução CONAMA 357/2005, dados que indicam a ocorrência de impactos ambientais, nos meios urbano e agrícola da bacia em estudo.

**PALAVRAS-CHAVE:** CONAMA 357/05, impacto ambiental, qualidade da água.

## **ABSTRACT**

### **LEVELS OF METAL IONS IN THE SÃO FRANCISCO VERDADEIRO RIVER AND TRIBUTARIES**

Eleven counties in the Western Paraná take part of São Francisco Verdadeiro River Basin, whose headspring is in the urban area of Cascavel City. Thus, the importance of monitoring its water quality came to light. In order to evaluate it, ten collection points were selected, so that physical and chemical water parameters such as flow rate, pH, temperature, total organic carbon, organic carbon, electrical conductivity and concentrations of Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni and Zn were evaluated fortnightly from August 1<sup>st</sup>, 2012 to July 17<sup>th</sup>, 2013, totalizing 26 samples for each researched site. The water samplings were stored in an amber glass bottle with 2.5-liter capacity, U.S. DH - 48 sampler model and stem. The samples preparation was carried out according to the procedure described by NBR 13809:1997. In the laboratory, after the digestion step, the extracts were submitted to multi-elemental analysis to determine the metal contents by atomic absorption spectrophotometer, with wavelengths and specific calibration curves. The results were graphically analyzed by boxplot according to the collection points, to enable the observation of variation range and extreme values presence. Therefore, line graphs were drawn to analyze the element concentrations distribution over time. The results were compared to the limits established by CONAMA 357/2005 Resolution. Thus, in order to record water quality at the collection points, according to land use, it was carried out the analysis of the most important components. Lastly, it is concluded that the Cr concentration in point S01, Cu and Mn concentrations in agricultural regions and Ni and Zn concentrations in agricultural and urban areas are above the levels prescribed by CONAMA 357/2005 Resolution. These data have indicated that there are some basin environmental impacts in the agricultural and urban areas.

**KEYWORDS:** CONAMA 357/05, environmental impact, water quality.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>X</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>XI</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS</b> .....	<b>XII</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>15</b>
<b>2.1 Objetivo Geral</b> .....	<b>15</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos</b> .....	<b>15</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA</b> .....	<b>16</b>
<b>3.1 Qualidade da Água</b> .....	<b>16</b>
<b>3.2. Elementos químicos na água</b> .....	<b>17</b>
<b>3.3. Especificações sobre metais</b> .....	<b>20</b>
3.3.1 Cálcio.....	20
3.3.2 Cobre.....	20
3.3.3. Cromo.....	21
3.3.4 Ferro .....	21
3.3.5 Magnésio .....	22
3.3.6 Manganês .....	22
3.3.7 Níquel .....	22
3.3.8 Potássio.....	23
3.3.9 Sódio .....	23
3.3.10 Zinco.....	24
<b>3.4 Especificações sobre parâmetros físicos e químicos</b> .....	<b>24</b>
3.5.1 pH.....	24
3.5.2. Condutividade Elétrica (CE) .....	25
3.5.3 Oxigênio Dissolvido .....	25
3.5.4 Temperatura .....	26
<b>3.5 Monitoramento da Qualidade da Água</b> .....	<b>27</b>
<b>3.6 Análise estatística</b> .....	<b>27</b>
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>29</b>
<b>4.1 Caracterização da Área de Estudo</b> .....	<b>29</b>
<b>4.2 Coleta e Preservação de Amostras</b> .....	<b>31</b>
<b>4.3 Determinação da Vazão (Q)</b> .....	<b>32</b>
<b>4.4 Parâmetros Avaliados</b> .....	<b>32</b>
<b>4.5 Determinação dos teores de elementos químicos</b> .....	<b>34</b>
<b>4.6 Limites e Parâmetros para Enquadramento na Classe II – Resolução 357/05 - CONAMA</b> .....	<b>34</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>37</b>
<b>5.1 Parâmetros Avaliados</b> .....	<b>37</b>
5.1.1 Vazão .....	38
5.1.2 Oxigênio Dissolvido (OD).....	39
5.1.3 Condutividade elétrica.....	41
5.1.4 Turbidez.....	42
5.1.5 Carbono Total .....	43
5.1.6 Carbono Orgânico Total.....	43
5.1.7 Cobre.....	45

5.1.8 Cromo.....	46
5.1.9 Manganês.....	47
5.1.10 Níquel.....	48
5.1.11 Sódio.....	49
5.1.12 Zinco.....	50
<b>5.2 Análise de Componentes Principais.....</b>	<b>51</b>
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>53</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>54</b>
<b>ANEXO I.....</b>	<b>66</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Localização e caracterização dos pontos de coleta no Rio São Francisco Verdadeiro e seus tributários .....	30
Tabela 2	Parâmetros e respectivas unidades, equipamentos e metodologias empregadas.....	33
Tabela 3	Limites máximos aceitáveis para enquadramento de um corpo d'água na classe II – Resolução 357/05 - CONAMA .....	35
Tabela 4	Valores médios dos parâmetros medidos .....	37
Tabela 5	Valores médios de vazão .....	38

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Localização da bacia hidrográfica, perímetros urbanos e locais de coleta no Rio São Francisco Verdadeiro e seus tributários. ....	29
Figura 2	Mapa de taxa de ocupação e uso do solo da sub-bacia do Rio São Francisco Verdadeiro.....	31
Figura 3	Boxplot da vazão nos pontos de coleta. M= Média geral (a). Distribuição da Q ao longo do tempo (b). ....	39
Figura 4	Boxplot do oxigênio dissolvido nos pontos de coleta. M= Média geral. C= Resolução CONAMA 357/2005 (a). Distribuição do oxigênio dissolvido ao longo do tempo (b).....	40
Figura 5	Boxplot da condutividade elétrica nos pontos de coleta. M= Média geral. (a). Distribuição da condutividade elétrica ao longo do tempo (b) .....	41
Figura 6	Boxplot da turbidez da água nos pontos de coleta. M= Média geral. C= Resolução CONAMA 357/2005. Distribuição da turbidez ao longo do tempo (b).....	42
Figura 7	Boxplot do carbono total da água nos pontos de coleta. M= Média geral (a). Distribuição da turbidez ao longo do tempo (b) .....	43
Figura 8	Boxplot do carbono orgânico total da água nos pontos de coleta. M= Média geral (a) Distribuição do carbono orgânico total ao longo do tempo (b).....	44
Figura 9	Boxplot da concentração de cobre nos pontos de coleta. M = Média geral (a). Distribuição da concentração de cobre total ao longo do tempo (b).....	45
Figura 10	Boxplot da concentração de cromo nos pontos de coleta. M = Média geral. C=Resolução CONAMA 357/2005 (a). Distribuição da concentração de cobre total ao longo do tempo (b) .....	46
Figura 11	Boxplot da concentração de manganês nos pontos de coleta. M= Média geral. C=Resolução CONAMA 357/2005 (a). Distribuição da concentração de manganês ao longo do tempo (b) .....	47
Figura 12	Boxplot da concentração de níquel nos pontos de coleta. M= Média geral C=Resolução CONAMA 357/2005 (a). Distribuição da concentração de níquel ao longo do tempo (b). ....	48
Figura 13	Boxplot da concentração de sódio nos pontos de coleta. M= Média geral. C=Resolução CONAMA 357/2005 (a). Distribuição da concentração de sódio ao longo do tempo (b). ....	49
Figura 14	Boxplot da concentração de zinco nos pontos de coleta. M= Média geral. C=Resolução CONAMA 357/2005 (a). Distribuição da concentração de zinco ao longo do tempo (b).....	50
Figura 15	Análise das componentes principais. ....	52

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CE - Condutividade elétrica  
CO - Carbono orgânico  
COT – Carbono orgânico total  
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente  
CV - Coeficiente de variação  
NTU - Unidade nefelométrica de turbidez  
OD - Oxigênio Dissolvido  
pH - Potencial hidrogeniônico  
Q - Vazão  
S01 - Local 01  
S02 - Local 02  
S03 - Local 03  
S04 - Local 04  
S05 - Local 05  
S06 - Local 06  
S07 - Local 07  
S08 - Local 08  
S09 - Local 09  
S10 - Local 10  
T – Temperatura  
Tu - Turbidez

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil é mundialmente conhecido pela abundância em água; entretanto, a demanda por recursos hídricos está aumentando devido ao desenvolvimento das indústrias, cidades e agricultura. Nas últimas décadas, a qualidade da água passou por processos de degradação (ALEXANDRE et al., 2010; PALÁCIO et al., 2011; LI et al., 2011; GUEDES et al., 2012). Esses estudos demonstram a tendência dos recursos hídricos para tornarem-se cada vez mais escassos, tanto quantitativa quanto qualitativamente. Devem ser tomadas medidas claras que visem melhorar a gestão da oferta e demanda de água para diferentes usos. Assim, a manutenção do fornecimento de água, não só em quantidade, mas também em termos de qualidade, é o maior desafio a ser superado pela sociedade.

A avaliação da qualidade da água deve incluir o acompanhamento das tendências que se desenvolvem no espaço e no tempo, como ferramenta importante na gestão da água. Logo, essa permite a identificação dos fatores antrópicos e naturais que determinam a qualidade das águas superficiais (BRODNJAK – VONCINA et al., 2002; ANDRADE et al., 2007; BOUZA - DEANO et al., 2008; LI et al., 2011).

O monitoramento e a avaliação da qualidade das águas superficiais e subterrâneas são fatores primordiais para a adequada gestão dos recursos hídricos, os quais permitem a caracterização e a identificação de tendências dos parâmetros físico-químicos em bacias hidrográficas. E são essenciais para várias atividades de gestão, tais como: planejamento, outorga, cobrança e enquadramento dos cursos de água.

A avaliação da qualidade da água bem como sua evolução temporal e espacial serão possíveis somente pela implementação de acompanhamento sistemático a partir de programas de monitoramento. E o resultado disso é uma série de dados históricos que, no futuro, podem ser analisados a fim de que se estabeleçam padrões para distribuição temporal e espacial (LOPES et al., 2014).

A Política Nacional de Recursos Hídricos estabelece como um de seus fundamentos que a gestão dos recursos hídricos deve sempre proporcionar o uso múltiplo das águas, sendo que os usos da água são condicionados pela sua qualidade. As águas com melhor qualidade permitem a existência de usos mais exigentes, enquanto águas com pior qualidade permitem apenas os usos menos exigentes.



Os países em desenvolvimento também sofrem o crescente problema de poluição hídrica ou no solo devido, por exemplo, à toxicidade de metais pesados presentes nas descargas das indústrias, resíduos agrícolas e esgotos urbanos (VALDMAN et al. 2001).

A área de estudo, o Rio São Francisco Verdadeiro, é o maior tributário do rio Paraná, e é de fundamental importância para a economia e o abastecimento público da região, onde são realizadas atividades, tais como: agricultura, suinocultura, avicultura, indústrias e abastecimento urbano. Por isso, apesar da região não ter problemas com a quantidade de água oferecida, existe a preocupação da alteração da qualidade da água, pois, o rio São Francisco Verdadeiro e seus afluentes são classificados de acordo com a resolução CONAMA 357/05, como rios de classe II, de acordo com seus usos múltiplos da água. Por conseguinte, torna-se necessário verificar se o uso e a ocupação da bacia hidrográfica alteram a qualidade da água. Para tanto, o monitoramento foi realizado a partir da determinação de parâmetros físicos e químicos e foram verificados os impactos ambientais ocasionados pelas ações antrópicas realizadas na região.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Caracterizar a qualidade físico-química da água da bacia hidrográfica do Rio São Francisco Verdadeiro

### **2.2 Objetivos Específicos**

1. Verificar os valores individuais de cada parâmetro estudado em relação aos limites estabelecidos na Resolução CONAMA 357/05.
2. Verificar a qualidade da água nos pontos de coleta em função do uso do solo.
3. Identificar os parâmetros que estão impactando cada ponto de coleta.
4. Determinar a vazão nos pontos de coleta.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

#### 3.1 Qualidade da Água

A humanidade, até algumas décadas atrás, tinha a água como um bem infinito, tanto em quantidade como em sua capacidade de autodepuração. Mas, nas últimas décadas, o rápido desenvolvimento industrial e o aumento do número de habitantes e da produtividade agrícola trouxeram como consequência a preocupação com a qualidade e disponibilidade da água para consumo humano, devido à rápida degradação dos corpos d'água (MARQUES et al., 2007).

O planejamento inadequado dos meios urbano e rural, na maioria das cidades brasileiras, vem ocasionando alterações no meio ambiente que podem influenciar direta ou indiretamente a qualidade de vida da população. Esse processo provoca alterações no meio ambiente, tais como: desmatamento, impermeabilização do solo, movimentos de terra, alteração da topografia, aterramentos de áreas baixas ou alagadas e a veiculação de poluentes. Em consequência, sob certas condições ambientais, as ocupações urbanas podem se tornar importantes fontes de poluição dos recursos hídricos (GÖBEL et al., 2007; CHALMERS et al., 2007).

Segundo Hadlich e Scheibe (2007), a ocupação e o uso do solo por atividades humanas alteram os processos biológicos, físicos e químicos dos sistemas naturais. Alterações ocorridas em uma bacia hidrográfica podem ser avaliadas por meio do monitoramento da qualidade da água, pois, pelo ciclo hidrológico, as precipitações sobre as vertentes possibilitam o escoamento superficial e subsuperficial das águas e propiciam o transporte de poluentes para a rede de drenagem. Dessa forma, os rios integram consequências de diversos fenômenos ocorrentes na bacia.

Portanto, a poluição das águas é, principalmente, fruto de um conjunto de atividades humanas e os poluentes alcançam águas superficiais e subterrâneas de formas diversas. Esse aporte é arbitrariamente classificado como pontual e difuso, principalmente para efeito de legislação (ZIMMERMAN et al., 2008). Fontes pontuais compreendem a descarga de efluentes a partir de indústrias e estações de tratamento de esgotos, dentre outras. Estas fontes são de fácil identificação e podem ser monitoradas e regulamentadas. Por outro lado, as fontes difusas apresentam características bastante diferenciadas. Espalham-se por inúmeros locais e são particularmente difíceis de serem determinadas, em função das características

intermitentes das suas descargas e também pela abrangência sobre extensas áreas agrícolas e urbanas (BUNCE, 1994; JAMWAL, 2008).

De maneira geral, observa-se grande dificuldade para avaliar as tendências temporais e espaciais da qualidade da água, utilizando-se os dados de caracterização disponíveis. As cargas de poluentes medidas nas seções de controle de qualidade da água são bem menores do que os valores previstos. As cargas de contaminantes, sejam de fontes pontuais ou de fontes difusas, sofrem algum tipo ou grau de redução entre a fonte emitente e a chegada ao corpo principal, onde são medidas. Na realidade, esta atenuação ocorre nos arroios e canais que conduzem as drenagens contaminadas e, posteriormente, pelo poder de auto-depuração do próprio corpo d'água (LUCA et al., 1996).

Porém, segundo Tundisi (2003), a quantificação da carga poluidora que aporta a um corpo d'água é elemento fundamental para qualquer manejo que objetive a conservação e o uso sustentável da água. A partir da análise integrada entre os dados de qualidade da água e as características de uso e ocupação do solo em uma bacia hidrográfica, juntamente com a distribuição da população urbana e a disponibilidade de infraestrutura urbana e industrial, torna-se possível definir relações de causa e efeito entre as condições de ocupação da bacia e a qualidade da água.

Deste modo, a resolução CONAMA 357/05 estabelece valores de limites de tolerância para cada parâmetro e também determina as demais avaliações para a verificação da qualidade da água. Assim, os limites estabelecidos para utilização de água de Classe II são tidos como os parâmetros de maior importância de acordo com Brasil (2005a).

### **3.2. Elementos químicos na água**

Quando se afirma sobre a poluição referente aos metais-traço, trata-se da presença de determinado elemento, substância ou material que não está em seu local de origem ou encontra-se em concentrações acima das estabelecidas pela resolução 357/05 do CONAMA (KEHRIG et al., 2011).

Os metais-traço possuem características toxicológicas e efeitos específicos individuais. Causam contaminação aérea, terrestre e aquática bem como sérios problemas à saúde humana, inclusive danos reprodutivos. A contaminação humana pode ocorrer ao se ingerir água contaminada e pode ocorrer o fenômeno da biomagnificação, o

qual consiste no acúmulo de um contaminante que se transfere pela cadeia alimentar. Novamente, os efeitos da concentração de metais-traço, nos sucessivos níveis da cadeia trófica, afetam o homem por intermédio do pescado contaminado (KEHRIG et al., 2011).

Alguns metais, em pequenas quantidades, são essenciais à vida (sódio, potássio, cálcio, manganês, ferro, molibdênio, níquel, cobalto, cobre e zinco), no entanto, grandes quantidades podem trazer danos à saúde. Todavia, outros metais tais como: mercúrio, cádmio, níquel, cromo, chumbo não são essenciais e têm efeitos tóxicos sobre o organismo (BUENO et al., 1997). Os metais-traço incluem alguns elementos que estão presentes nos organismos vivos em pequenas quantidades (os denominados micronutrientes essenciais), que se tornam tóxicos com o aumento das concentrações (bioacumulação), enquanto alguns elementos são naturalmente tóxicos (RIBEIRO et al., 2012).

Os metais são onipresentes no meio ambiente, introduzidos naturalmente pelo intemperismo de pedras além de várias atividades humanas tais como mineração, fundição, galvanoplastia e outros processos industriais que utilizam metais. Além disso, a agricultura também foi identificada como fonte de metais pesados através de fertilizantes (KIDD et al., 2007; MICO et al., 2006, MICHEL et al., 2000).

A mudança dos padrões dos metais nos corpos hídricos tem impactos significativos na saúde humana e na biota aquática. Segundo Förstner e Wittmann (1983), os metais chegam ao meio hídrico por meio de três vias principais: deposição de material particulado atmosférico, escoamento superficial da água da chuva após lavagem e lixiviação do solo e lançamento direto de despejos industriais e urbanos nos corpos d'água. Os metais tóxicos são transportados pelas águas, sob duas formas físicas: as espécies dissolvidas e as espécies associadas às partículas sólidas.

As concentrações de metais pesados dissolvidos tendem a variar ao longo do tempo e dos diferentes pontos de coleta. Isso se deve ao grande número de variáveis, tais como variações diárias e sazonais no fluxo d'água, descargas locais de efluentes urbanos e industriais, variações de pH, salinidade e temperatura (FÖRSTNER e WITTMANN, 1983). Apesar dessas variações, a determinação das concentrações dos metais dissolvidos na água constitui uma ferramenta útil na avaliação do grau de contaminação de determinado ecossistema e tem sido utilizada por diferentes pesquisadores em todo o mundo (GARBARINO et al., 1995; HURLEY et al., 1995; HURLEY et al., 1998; MARJANOVIC et al., 1995; WATRAS et al., 1995; SMITH et al., 1996; MASTRINE et al., 1999).

Para Alloway & Ayres (1997), a agricultura é uma das maiores fontes não pontuais de poluição por metais pesados, porém, as fontes principais vêm das impurezas de fertilizantes (Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn); pesticidas (Cu, As, Hg, Pb, Mn, Zn); preservativos de madeiras (As, Cu, Cr) e dejetos de produção de aves e suínos (Cu, Zn).

O uso de agrotóxicos e o aumento no número de indústrias têm contribuído para o lançamento de Cd, Cr, Pb e Ni a uma taxa bastante superior às aceitáveis no ambiente nos últimos anos (RAJA, ANBAZHAGAN, SELVAM, 2006).

Vários rios brasileiros são afetados pela poluição, principalmente, devido às descargas industriais, agrícolas e urbanas, e o Rio Paraná faz parte desse grupo. No final dos anos 90, Yabe e Oliveira (1998) detectaram presença de chumbo, níquel, cádmio, cromo, cobre, ferro, manganês e molibdênio na bacia hidrográfica do Ribeirão Cambé, no Estado do Paraná. Já Zanello, Mello e Wowk (2008) observaram a presença de metais pesados (cromo, níquel, cobre, zinco e chumbo) em solos no entorno do aterro sanitário da Caximba em Curitiba, PR, próximo ao Rio Iguaçu, os quais podem ser lixiviados para os rios durante as precipitações.

A bacia do Rio São Francisco Verdadeiro sofre despejos de várias fontes antropogênicas, desde indústrias de curtume até a produção intensiva vegetal e animal, além do esgoto urbano. Associados a essa carga de poluição estão os metais pesados, fonte de problemas para a saúde humana, animal e ambiental, os quais permanecem no ambiente por longos períodos (CIH, 2009). Em se tratando de uma escala de bacia hidrográfica, as mudanças na frequência de inundações podem levar a alterações tanto no carreamento como na deposição de sedimentos e contaminantes associados, como metais-traço (THONON et al. 2006). Além disso, as alterações climáticas podem influenciar as condições físico-químicas em sedimentos, que controlam a disponibilidade de metais-traço (POOT, GILLISSEN, KOELMANS, 2007).

### 3.3. Especificações sobre metais

#### 3.3.1 Cálcio

O cálcio ocorre nos minerais gipsita ( $\text{CaSO}_4$ ), apatita ( $\text{CaF}_2, 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), e em enormes quantidades na dolomita ( $\text{MgCO}_3$ ), no giz, calcários e mármore, que são as diversas formas do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Os sais de cálcio ocorrem na maioria das águas naturais e são componentes essenciais tanto dos tecidos das plantas como dos animais, e das conchas e ossos (RUSSEL, 1994). Aparentemente, o cálcio reduz o efeito tóxico de outros íons, notadamente sódio e magnésio, quando absorvidos pelas raízes (PAGANINI, 1997). Também interage com o magnésio e o potássio em altas concentrações, podendo ocasionar a deficiência de ambos nas plantas (DIAS & ALVAREZ, 1996). Por isso, é importante conhecer a concentração de cálcio na água em relação ao sódio para avaliar a qualidade da água para irrigação.

#### 3.3.2 Cobre

O cobre (Cu) é encontrado principalmente na calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) e cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Nas rochas, as maiores concentrações estão nos argilitos marinhos, folhelhos, carbonatos e granitos feldspáticos (TRINDADE, HORN, RIBEIRO, 2012). É micronutriente necessário para a biota, que entra no ciclo biogeoquímico natural. As fontes antrópicas de cobre geralmente estão associadas ao uso de fertilizantes, pesticidas, algicidas, indústrias de tintas e ligas metálicas (PETRONI, 1999). Apesar de ser um micronutriente, quando presente em doses elevadas, é tóxico à biota.

Os derivados do cobre são grandes responsáveis pela contaminação e intoxicação de pessoas. A ingestão de grandes quantidades de cobre pode causar vômito, dor gástrica, náuseas, anemia, convulsões, danos ao fígado, coma e morte (SAX, 1979; LEWIS, 1996).

### 3.3.3. Cromo

O principal mineral de ocorrência do cromo (Cr) é a cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), comum em rochas ultramáficas. O cromo é considerado um elemento-traço essencial para o ser humano. Entretanto, se encontrado em altas concentrações, também pode ser tóxico aos indivíduos (CORTECCI, 2002). A intoxicação geralmente conduz à corrosão do aparelho digestivo, diarreias, náuseas, efeitos cutâneos, danos aos rins, fígado e pulmões, hemorragias internas e desenvolvimento de carcinomas (CORTECCI, 2002). Para Silva et al. (2006), os rejeitos industriais e urbanos são as principais fontes de contaminação.

A contaminação por esse metal ocorre devido à ação do homem, que o utiliza em indústrias, na produção de cromados, na soldadura de aço, no acabamento de metais, no curtimento de couros etc. A presença de concentrações elevadas de cromo na água possivelmente indica uma poluição antropogênica, já que a concentração média deste elemento em águas naturais é de  $0,43 \mu\text{g L}^{-1}$  (BEREZUK, 2002).

### 3.3.4 Ferro

O ferro (Fe) é um dos elementos principais nas rochas magmáticas básicas. Os processos de intemperismo o liberam da rocha original e o introduzem no ciclo biogeoquímico. Sob a ação do ciclo hidrológico, o ferro chega aos corpos d'água, seja na forma de íon livre, seja complexado e/ou particulado (SOUZA, 2010). A ação antrópica desse metal reside no seu amplo emprego. Por exemplo, na construção civil, em estruturas metálicas, máquinas, veículos, ferramentas, pigmentos eletrônicos para televisores etc (SANTOS et al., 2008).

O ferro pode exercer efeitos nocivos sobre peixes e outras vidas aquáticas bem como sedimentar, 'cobrir' o fundo dos rios e destruir os invertebrados, plantas e ovos de peixes em incubação que habitam as áreas mais profundas dos rios. Com o tempo, este material pode ligar-se, adquirir características semelhantes ao cimento e tornar o local não apropriado para a desova de peixes (SANTOS et al., 2008). O ferro é um elemento-traço essencial às plantas e aos animais. Em algumas águas, é um fator limitante para o crescimento de algas e outras plantas (SOUZA, 2010).



### 3.3.5 Magnésio

O magnésio (Mg) tem ação ativadora sobre enzimas do sistema vegetativo das plantas e papel importante na atividade fotossintética porque ele forma a parte essencial do núcleo da molécula da clorofila "a" (MALAVOLTA, 1981).

Entretanto, de acordo com Ayers & Westcot (1991), a produtividade das culturas parece ser menor nos solos com altos teores de magnésio, ou quando são irrigados com águas que contêm altos níveis deste elemento, mesmo quando a infiltração é adequada. Isto se deve possivelmente à deficiência de cálcio induzida por excesso de magnésio trocável no solo.

### 3.3.6 Manganês

O manganês (Mn) tem ocorrência natural nas matrizes ambientais não-poluídas. É um micronutriente e participa no ciclo biogeoquímico natural. Neste ciclo, é liberado durante a decomposição das plantas e animais (SOUZA, 2010).

Utiliza-se o manganês combinado com outros elementos de produção de pilhas, agentes oxidantes, pirotecnia, catalisadores, desinfetantes, desodorizantes e medicamentos (SANTOS, 2008). É um elemento essencial para nutrição, tanto de animais como de seres humanos, portanto, tanto a falta quanto o excesso do mesmo produz efeitos colaterais. O envenenamento por manganês produz efeitos semelhantes aos da doença de Parkinson, distúrbios psicológicos e falta de coordenação motora (EPA, 1972).

### 3.3.7 Níquel

É considerado um micronutriente essencial para a vida de diversas espécies. Bastante utilizado na agricultura, em particular nas monoculturas de soja. Esse elemento pode aumentar a atividade da uréase foliar e impedir a acumulação de quantidades tóxicas de ureia. Os principais minerais para a obtenção do Níquel são pentlandita, polidimita ( $\text{Ni}_3\text{S}_4$ ), heazlewoodita ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ), nicolita ( $\text{NiAs}$ ), cloantita [ $(\text{Ni},\text{Co})\text{As}_3$ ], gersdorffita, bravoíta [ $(\text{Ni},\text{Fe})\text{S}_2$ ], millerita ( $\text{NiS}$ ), rammelsberguita ( $\text{NiAs}_2$ ), revdanskita

(silicato de Níquel do grupo das serpentinas), nontronita (aluminossilicato básico hidratado de Fe), pirrotita e garnierita (TRINDADE et al., 2012).

### 3.3.8 Potássio

O potássio (K) pode deslocar o sódio pela capacidade de troca catiônica do solo. Muitos minerais, em meio argiloso, têm grande capacidade de fixar o potássio por substituição isomórfica. Esse fenômeno é importante ao longo do tempo, com a incorporação do potássio na formação de minerais secundários (PAGANINI, 1997). O potássio é também um macronutriente importante no desenvolvimento das plantas por agir na ativação de diversas enzimas e ajudar na formação de raízes e tubérculos dentre outros efeitos benéficos (DIAS & ALVAREZ, 1996).

### 3.3.9 Sódio

O sódio (Na) é um importante parâmetro de qualidade de água que interfere na permeabilidade do solo. A adsorção dos íons de sódio às partículas do solo leva à dispersão coloidal, com o consequente bloqueio dos poros do solo (AYERS E WESTCOT, 1991).

Além do sódio, outros íons carregados positivamente, como o cálcio, o magnésio e o potássio, aderem-se à superfície carregada negativamente dos colóides (partículas de argila). Uma partícula saturada com íons adsorvidos de sódio forma uma atmosfera iônica relativamente grande, com tendência a dispersar-se no solo, a qual pode ser transportada, através do perfil do solo e acumular-se abaixo de sua superfície. Em consequência, desenvolve-se uma camada densa e de baixa permeabilidade. Outro efeito do sódio é a toxicidade sobre as plantas: elevadas concentrações desse íon, quando absorvidas pelas plantas, se acumulam nas folhas e provocam queimaduras e necroses nas bordas (AYERS E WESTCOT, 1991).

### 3.3.10 Zinco

O zinco (Zn) tem como principais minerais esfalerita (ZnS), smithsonita ( $\text{ZnCO}_3$ ), hemimorfita (silicato básico hidratado de Zn) e franklinita (espinélio de Zn e Fe -  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ). Em rochas sedimentares, a distribuição do zinco é, em princípio, controlada pela abundância de silicatos ferromagnesianos, magnetita e argilominerais, (WEDEPOHL, 1978). Dentre as unidades litológicas, os argilitos marinhos, folhelhos e filitos apresentam as maiores concentrações de zinco.

É considerado um elemento-traço essencial em todos os sistemas vivos e desempenha papel importante nas atividades enzimáticas, metabolismo dos ácidos nucléicos, síntese de proteínas, manutenção da estrutura e função das membranas, atividade hormonal, reprodução e maturidade sexual (KOLJONEN et al., 1992).

No corpo humano, esse elemento é encontrado em todos os tecidos e fluidos; no entanto, quando ingerido em grandes doses em um período curto, pode causar convulsões estomacais, vômitos e náusea. Se ingerido por longo período de tempo, pode causar anemia e decréscimo do nível de colesterol. A inalação de grandes quantidades de Zn pode causar uma doença chamada febre da poeira metálica bem como câncer de pulmão (WINTER, 1998).

Apesar de o zinco ser um micronutriente necessário à biota, em determinadas condições, ele pode ser considerado como indicador da ação antrópica, isto é, de poluição proveniente de indústrias metalúrgicas, acabamentos de metais, mineração e carvão. Segundo Sax (1979) e Lewis (1996), o índice de toxicidade do zinco é baixo, mas causa efeitos nocivos ao organismo se o indivíduo ficar muito tempo exposto a este elemento, que pode ocasionar úlceras nos dedos, mãos e antebraços e promove a falha no crescimento. As principais fontes antrópicas de zinco estão relacionadas com as indústrias metalúrgicas, elétricas, galvanizadoras, mineradoras e práticas agrícolas (PETRONI, 1999).

## 3.4 Especificações sobre parâmetros físicos e químicos

### 3.4.1 pH

A variação do pH da água está associada ao tipo de rocha que passa por decomposição, à oxidação da matéria orgânica e à fotossíntese (SIPAÚBA-TAVARES & BRAGA, 2008). Contudo, o homem é responsável por grandes mudanças no pH das

águas, principalmente devido aos resíduos domésticos que oxidam a matéria orgânica ou matérias industriais, como a lavagem ácida de curtumes. Assim, o pH ácido tem potencial corrosivo e de agressividade nas tubulações e peças de água de abastecimento. Já o pH alcalino pode causar incrustações nas tubulações e peças de água de abastecimento. Logo, os valores de pH afastados da neutralidade podem afetar a vida aquática e dos microrganismos responsáveis pelo tratamento biológico dos esgotos (VON SPERLING, 2005). Tanto a matéria orgânica em decomposição como as características do solo das bacias hidrográficas influenciam em um pH mais ácido ou não da água. Isso dependerá da ação dos microrganismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica ou do tipo do solo.

#### 3.4.2. Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica (CE) da água é útil para avaliar variações na concentração de minerais dissolvidos em água bruta ou em águas residuárias. Representa uma medida indireta da concentração de poluentes. Em geral, níveis superiores a  $100 \mu\text{S cm}^{-1}$  indicam ambientes impactados (CETESB, 2007).

Variações sazonais pequenas encontradas em águas de reservatórios contrastam fortemente com as flutuações diárias em algumas águas de rios poluídos. Ainda, podem-se estimar os sólidos totais dissolvidos em uma amostra ao se multiplicar a condutividade por um fator empírico. Este fator pode variar entre 0,55 e 0,9, dependendo dos componentes solúveis da água e da temperatura de medição (APHA, 1998). Em razão da rapidez e da facilidade da determinação, a condutividade elétrica é largamente utilizada quando se quer expressar a concentração total de sais solúveis na água de irrigação e no solo. Sampaio et al. (2007) estudaram a relação existente entre condutividade elétrica e a concentração de sólidos em águas residuárias e concluíram que, em alguns casos, pode ser obtida uma estimativa com boa confiabilidade.

#### 3.4.3 Oxigênio Dissolvido

O oxigênio dissolvido (OD) é fundamental à sobrevivência dos organismos aeróbios no ambiente aquático. É introduzido na água por processo físico, que varia ao longo do rio, devido às alterações em suas características ambientais, em consequência

das condições climáticas e pela atividade fotossintética de algas e outros vegetais aquáticos (SPERLING, 2007).

Águas poluídas por esgotos apresentam baixa concentração de oxigênio dissolvido, pois o mesmo é consumido pelos microrganismos no processo de decomposição da matéria orgânica (SPERLING, 2007). Águas limpas apresentam concentrações mais elevadas de oxigênio dissolvido, geralmente superiores a  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , exceto se houver condições naturais que causem baixos valores desse parâmetro. Águas enriquecidas com nutrientes podem apresentar concentrações de oxigênio superiores a  $10 \text{ mg L}^{-1}$ .

A supersaturação ocorre durante o dia, principalmente em lagos e represas com o excessivo crescimento das algas. Durante a noite, não ocorre fotossíntese e a respiração dos organismos faz com que as concentrações de oxigênio diminuam bastante, podendo causar mortandade de peixes (APHA, 1998; ESTEVES, 2011).

#### 3.5.4 Temperatura

A temperatura (T) tanto do ar como da água é fundamental como parâmetro de qualidade, haja vista o fato de as temperaturas elevadas poderem alterar as reações químicas e biológicas da água, cuja consequência é a menor solubilidade dos gases e maior taxa de transferência desses. Tais reações produzem mau cheiro, se houver liberação de gases com odores desagradáveis (RIBEIRO, 2005).

A temperatura influencia outros parâmetros físico-químicos da água, tais como a tensão superficial e a viscosidade que afetam as concentrações de gases. Os organismos aquáticos também são afetados por temperaturas fora de seus limites de tolerância térmica e isso causa impactos sobre o crescimento e a reprodução dos mesmos. Todos os corpos d'água apresentam variações de temperatura ao longo do dia e das estações do ano. Embora não haja limites mínimo e máximo para temperatura da água, o lançamento de efluentes com altas temperaturas pode causar impacto significativo nos corpos d'água (APHA, 1998).

### **3.5 Monitoramento da Qualidade da Água**

Von Sperling (2005) registrou vários dados sobre monitoramentos das águas no Brasil, desde o processo evolutivo da gestão dos recursos hídricos até a função das empresas ligadas ao assunto e ratificou a importância de se cadastrarem dados de modo consolidado para que se faça o gerenciamento dos corpos hídricos a partir do que cada realidade precisa. Faz-se necessário tal controle para que se gerencie sabendo o que se conhece. Dentro desse cenário, o autor destaca a participação das universidades que, a partir dos projetos de pesquisa, dão continuidade e integram a rede de monitoramento da água nas várias regiões brasileiras.

Devido às influências antrópicas, tem-se observado a crescente necessidade de que sejam avaliadas e monitoradas as alterações ambientais e seus efeitos sobre os recursos hídricos, principalmente no que se refere à presença de metais pesados e aos parâmetros físico-químicos. O monitoramento dos rios, como ferramenta de avaliação dos ecossistemas fluviais, tem fornecido subsídios para uma análise integrada quanto à qualidade desses. Portanto, de acordo com a resolução 357-2005 do CONAMA, existem limites determinados para descarga de efluentes nos recursos hídricos.

### **3.6 Análise Estatística**

A análise estatística multivariada é uma ferramenta de grande importância para a análise dos resultados determinados em experimentos realizados em bacias hidrográficas. A qualidade das águas é avaliada levando-se em conta uma série de parâmetros físico-químicos e microbiológicos, ensaios de custo elevado e de difícil execução. Uma vez que esta bateria de ensaios costuma ser aplicada a um grande número de amostras, colhidas em estações e períodos diferentes, a obtenção de grandes volumes de informações é um fato corrente, assim como as dificuldades encontradas na sua interpretação (FERREIRA, 1999).

Em geral, a interpretação de tais dados é realizada de maneira univariada, pois se analisa uma variável por vez, ou estudam-se correlações entre, no máximo, duas ou três variáveis. Logicamente que, por se tratar de sistemas naturais em que as variáveis costumam interagir fortemente, esta aproximação univariada é inadequada para uma correta

interpretação dos resultados. Assim, é dificultada a avaliação temporal e sazonal sobre as principais fontes de poluição pontuais e difusas (VEGA et al., 1998).

Para tarefas como essa, utilizam-se várias ferramentas multivariadas, dentre as quais destaca-se a análise de componentes principais (PCA). A PCA pode ser considerada como uma ferramenta de compressão, que permite diminuir a dimensionalidade da matriz de dados, a fim de facilitar sua visualização (ALEXANDRE et al., 2010; LI et al., 2011; ZHANG et al., 2011). Em geral, espera-se que um menor número de componentes principais possa explicar a maior parte da variância dos dados originais, sem perda de informação relevante (MARTEN & NAES, 1991).

Muitas vezes, um pequeno número de componentes principais pode ser usado para substituir as variáveis originais, para desenhar representações gráficas, análise de regressão, análise de cluster, análise de fatores, dentre outros (CONAGIN et al., 2006).

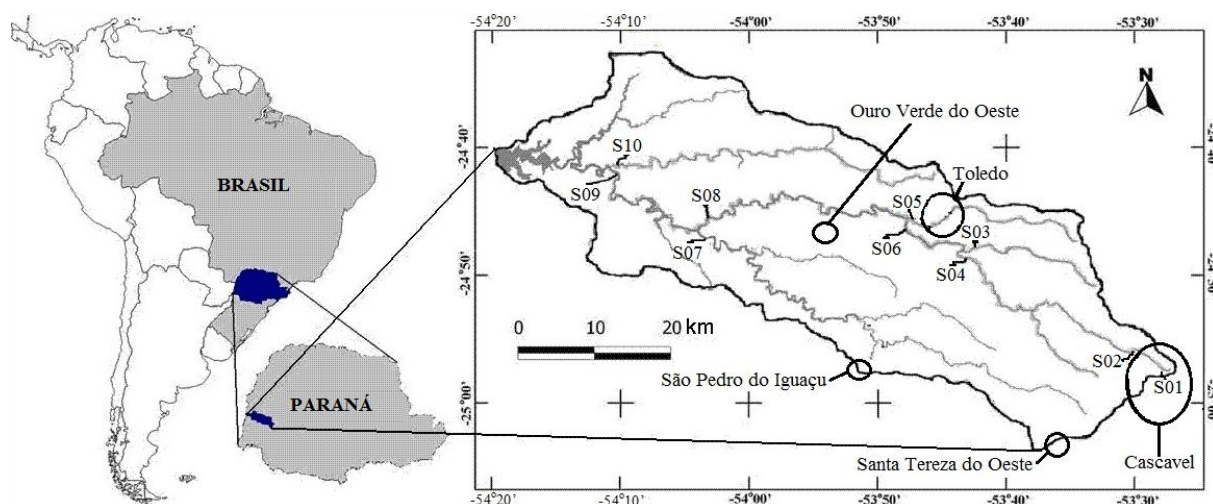
A estatística multivariada, juntamente com a análise das componentes principais (PCA), tem sido amplamente usada em dados de monitoramento da qualidade da água (SINGH et al., 2004; ANDRADE et al., 2007, FERNANDES et al., 2010; TANRIVERDI & DEMIRKIRAN, 2010; GUEDES et al., 2012). Este tipo de análise reduz os dados observacionais e permite a interpretação individual de vários componentes, uma vez que pode indicar associações entre as amostras e / ou variáveis, além de permitir a identificação de possíveis fatores e fontes que influenciam o sistema de água (BOUZA - DEANO et al., 2008; PALÁCIO et al., 2011; GUEDES et al., 2012; VAROL et al., 2012).

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada na bacia hidrográfica do Rio São Francisco Verdadeiro, localizada no extremo Oeste do Estado do Paraná, Sul do Brasil, com coletas quinzenais, no período de 01 de agosto de 2012 a 17 de julho de 2013, totalizando 26 coletas para cada ponto amostrado. O monitoramento foi realizado em 10 pontos de coleta, totalizando 260 amostras durante todo o estudo.

### 4.1 Caracterização da Área de Estudo

A bacia hidrográfica do Rio São Francisco Verdadeiro localiza-se no terceiro planalto paranaense, formado entre os períodos jurássico superior e cretáceo inferior. Apresenta área de drenagem de 2.219,1 km<sup>2</sup>; abrange 11 municípios do Oeste do Paraná, com vazão média de 46,9 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, precipitação média de 1.800 mm ano<sup>-1</sup> e altitude entre 729 e 221 metros. A atividade predominante é a agricultura, com 69 % de ocupação em relação à área total (CIH, 2009).



**Figura 1** Localização da bacia hidrográfica, perímetros urbanos e locais de coleta no rio São Francisco Verdadeiro e seus tributários.

**Fonte:** Schmidt (2014).



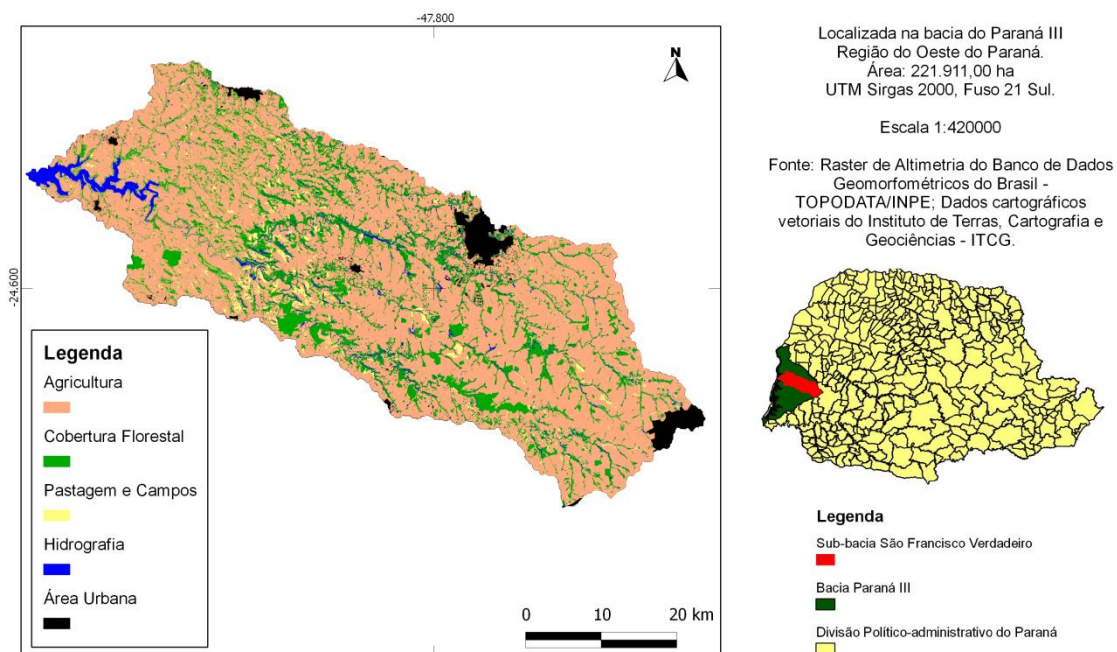
A partir da nascente, localizada na área urbana de Cascavel, até a foz no reservatório da usina hidrelétrica de Itaipu, o rio São Francisco Verdadeiro percorre cerca de 240 km. Seus afluentes atravessam pequenas propriedades, que cultivam milho e soja, agregam valor à produção agrícola pela industrialização de carne suína e de aves, e que têm na produção de leite importante contribuição econômica (CIH, 2009).

Os dez pontos de coleta, onde a bacia hidrográfica do rio São Francisco Verdadeiro e seus principais afluentes foram divididos em 09 sub-bacias, cada uma com seu uso e ocupação característicos estão apresentados na Tabela 1, a fim de possibilitar o estudo de diferentes ações antrópicas.

**Tabela 1** Localização e caracterização dos pontos de coleta no Rio São Francisco Verdadeiro e seus tributários

Local	Rio	Coordenadas Geográficas	Características
S01	Fonte dos Mosaicos	S 24° 57' W 53° 28'	Uma das várias nascentes do rio São Francisco Verdadeiro dentro do perímetro urbano de Cascavel.
S02	São Francisco Verdadeiro após perímetro urbano	S 24° 55' W 53° 30'	Após perímetro urbano de Cascavel e descarga da estação de tratamento de esgoto.
S03	Lopeí (foz)	S 24° 47' W 53° 43'	Tributário de região de agricultura e tanques para criação de peixes.
S04	São Francisco Verdadeiro /Lopeí	S 24° 47' W 53° 43'	Região Agrícola.
S05	Toledo (foz)	S 24° 45' W 53° 47'	Tributário de região de agricultura que recebe esgoto doméstico e industrial do perímetro urbano de Toledo.
S06	São Francisco Verdadeiro/Toledo	S 24° 45' W 53° 47'	Região agrícola com influência do perímetro urbano de Toledo.
S07	Santa Quitéria (foz)	S 24° 46' W 54° 04'	Tributário de região de agropecuária extensiva.
S08	São Francisco Verdadeiro/Santa Quitéria	S 24° 46' W 54° 04'	Região com maior declive do terreno (construção de uma pequena central hidrelétrica) com agricultura e pastagens.
S09	São Francisco Verdadeiro (foz)	S 24° 44' W 54° 07'	Próximo ao reservatório da hidrelétrica de Itaipu: região agrícola e pastagem com maior declive do terreno.
S10	Marrecos (foz)	S 24° 41' W 54° 09'	Próximo ao reservatório da hidrelétrica de Itaipu: região agrícola, com produção intensiva de suínos e aves.

As quatro importantes ações antrópicas que provocam alterações na bacia hidrográfica são: atividades urbanas (efluentes domésticos e industriais); atividades agrícolas (aplicação de produtos químicos); atividades de pecuária extensiva (erosão provocada pela pastagem); atividade avícola e suinícola (despejo de dejetos de animais), conforme Figura 2.



**Figura 2** Mapa de taxa de ocupação e uso do solo da sub-bacia do rio São Francisco Verdadeiro.

**Fonte:** Raster de Altimetria do Banco de Dados Geomorfométricos do Brasil – TOPODATA/INPE; Dados cartográficos vetoriais do Instituto de Terras, Cartografia e Geociências – ITCG.

#### 4.2 Coleta e Preservação de Amostras

As coletas das amostras de água foram realizadas em recipiente de vidro, com amostrador com haste manual. Em cada local, a seção do rio foi dividida em pelo menos 10 verticais e, em cada uma delas, foi realizada uma coleta. Para isto, o amostrador era posicionado a aproximadamente 0,10 metros do fundo, sendo trazido de volta à superfície em velocidade constante para coleta de volume proporcional ao fluxo do rio naquela vertical. O volume coletado foi armazenado em recipiente de vidro com capacidade para 2,5 L para ponto de coleta. Os recipientes contendo as amostras foram preparados para que o seu conteúdo não recebesse luz. Após a coleta, as amostras

foram acondicionadas em caixa isotérmica com gelo de modo a ficarem refrigeradas à temperatura de no máximo 4 °C até a chegada ao laboratório.

As análises foram iniciadas sempre no mesmo dia da coleta para que não houvesse necessidade de preservação das amostras além do tempo necessário ao transporte.

### 4.3 Determinação da Vazão (Q)

A vazão foi determinada a partir do método volumétrico direto para o local S01 (Figura 1). Todavia, para os outros locais estudados, pelo menos sete medições de vazão foram realizadas em cada ponto. Tal conduta possibilitou a confecção das curvas-chave. A medição de vazão foi realizada com um molinete fluviométrico, modelo MLN-7 e contador acoplado de pulsos. A medição por haste a vau foi feita quando a profundidade do escoamento era inferior a 0,90 metros, porém, o guincho hidrométrico instalado sobre o barco foi utilizado quando o local de medição apresentava profundidade superior a 0,90 metros.

Em cada local, a seção do rio foi dividida em pelo menos 10 seções verticais iguais. Em cada uma, foi registrada a velocidade do fluxo em dois pontos nas verticais onde a profundidade do rio era superior a 0,60 metros e em um ponto onde a profundidade era menor, foi utilizado o método de velocidade-área. As verticais foram definidas a cada 0,50 metros. Com base na contagem de pulsos de cada ponto de amostragem, em um tempo fixo de 40 segundos, obteve-se o número de rotações por segundo. Os valores foram submetidos às equações hidrométricas do molinete utilizado (Equações 1 e 2), as quais produziram os resultados das velocidades de fluxo de cada uma das seções.

$$v = 0,027351188 + 0,224036774N \quad \text{para } N \leq 0,65 \text{ rps} \quad R^2 = 0,9994 \quad (1)$$

$$v = 0,015424907 + 0,290342202N \quad \text{para } N > 0,65 \text{ rps} \quad R^2 = 0,9960 \quad (2)$$

Em que,

v: velocidade média do fluxo em  $\text{m s}^{-1}$ ;

N: rotações por segundo em rps.

### 4.4 Parâmetros Avaliados

Os parâmetros, os equipamentos e as metodologias utilizados estão na Tabela 2.

**Tabela 2** Parâmetros e respectivas unidades, equipamentos e metodologias utilizados.

Parâmetros	Unidades	Equipamentos			Metodologias
Vazão	m <sup>3</sup> /s	molinete fluviométrico modelo MLN-7			Velocidade - área
Oxigênio dissolvido	mg L <sup>-1</sup>	medidor Instrutherm MO-910			Leitura direta no local
pH	Unidade	multiparâmetro EPC70	Instrutherm	PH1500 +	Leitura direta no local
Condutividade elétrica	mS cm <sup>-1</sup>	multiparâmetro SC100	Instrutherm	PH1500 +	Leitura direta no local
Temperatura da água	°C	multiparâmetro ST100	Instrutherm	PH1500 +	Leitura direta no local
Turbidez	UNT	turbidímetro Hach 2100P			Leitura direta no laboratório
Cádmio					
Cálcio					
Chumbo					
Cobalto					
Cobre					
Cromo	mg L <sup>-1</sup>	espectrofotômetro de absorção atômica, Shimadzu 6300			Método do ácido nítrico com ácido clorídrico. NBR 13809:1997
Ferro					
Magnésio					
Manganês					
Potássio					
Sódio					
Zinco					
Carbono orgânico	mg L <sup>-1</sup>	Analisador de Carbono Total Shimadzu TOC-V CPH			Oxidação e combustão a 680 °C.
Carbono orgânico total					

Valores médios de 26 coletas. vazão (Q), oxigênio dissolvido (OD), pH, condutividade elétrica (CE), temperatura (T), turbidez (Tu), carbono orgânico total (COT), carbono orgânico (CT), cádmio (Cd), cálcio (Ca), chumbo (Pb), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), ferro (Fe), magnésio (Mg), manganês (Mn), potássio (K), sódio (Na), Níquel (Ni) e zinco (Zn))

#### **4.5 Quantificação dos Metais**

As análises para quantificação de metais nas amostras de água foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental e no Laboratório de Biosistemas Agrícolas da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, *Campus Cascavel*.

O preparo das amostras seguiu o procedimento descrito pela NBR 13809:1997. De acordo com essa norma, as amostras sofrem digestão ácida ao serem tratadas com ácido nítrico concentrado, até o pH ficar abaixo de 2. Desta maneira, deve-se transferir uma alíquota de 250 mL de cada amostra para um béquer de 250 mL e adicionar 5 mL de ácido nítrico concentrado, evaporar em chapa de aquecimento sem ferver, até o volume atingir aproximadamente 15 mL. Espera-se esfriar para, em seguida, a adição de 5 mL de ácido clorídrico concentrado. É preciso cobrir o béquer com um vidro de relógio e aquecer de modo a manter um leve refluxo nas paredes do béquer. E continuar o processo com a adição de mais ácido clorídrico até que a digestão se complete, o que é indicado pela obtenção de uma solução límpida. Faz-se a adição de 1 a 2 mL de ácido clorídrico para dissolver qualquer possível resíduo. Em seguida, as paredes são esfriadas e lavadas com água destilada e deionizada. Filtra-se a solução para separar compostos insolúveis e evitar entupimento do nebulizador. Transfere-se o sobrenadante para um balão volumétrico de 50 ml e completa-se o volume com água destilada e deionizada. Por fim, as amostras tratadas são armazenadas e identificadas em frasco de vidro.

Após a etapa de digestão, os extratos foram submetidos à análise multielementar, para a determinação dos teores de Cd, Ca, Pb, Co, Cu Cr, Fe, Mg, Mn, K, Na, Ni e Zn.

#### **4.6 Limites e Parâmetros para Enquadramento na Classe II – Resolução 357/05 - CONAMA**

A lei nº 9.433/97 - Política Nacional de Recursos Hídricos - prevê como instrumento de gestão de recursos hídricos, em seu artigo 5º, o enquadramento dos corpos de água em classes, segundo os usos preponderantes da água.

A resolução 357/05 – CONAMA define que as águas de classe II podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;

- c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho;
- d) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto;
- e) à aquicultura e à atividade de pesca.

O Rio São Francisco Verdadeiro e seus afluentes foram classificados de acordo com a resolução 357/05 – CONAMA como rio de classe II conforme Tabela 3.

**Tabela 3** Limites máximos estabelecidos para enquadramento de um corpo d'água na classe II – Resolução 357/05 - CONAMA

Parâmetros	Valor limite
Turbidez	100 UNT <sup>(a)</sup>
Oxigênio dissolvido	5,0 mg/L <sup>(b)</sup>
pH	entre 6 e 9 <sup>(c)</sup>
Cádmio	0,001 mg/L Ca
Chumbo	0,01 mg/L Pb
Cobalto	0,05 mg/L Co
Cobre	0,02 mg/L Cu
Cromo	0,05 mg/L Cr
Manganês	0,1 mg/L Mn
Níquel	0,025 mg/L Ni
Zinco	0,18 mg/L Zn

<sup>(a)</sup> máximo aceitável; <sup>(b)</sup> mínimo aceitável; <sup>(c)</sup> faixa aceitável.

#### 4.7 Tratamento estatístico

Os valores individuais de cada parâmetro estudado foram verificados em relação aos limites propostos na Resolução CONAMA 357/05. Os resultados obtidos para cada parâmetro são apresentados e analisados em gráficos Boxplot em função de ponto de coleta, os quais possibilitam a observação da faixa de variação e a presença de valores extremos. Para cada local de coleta, os resultados são apresentados em um retângulo

que compreende 50% dos dados, dividido pela mediana. O círculo com uma cruz no centro representa a média da variável para o ponto. As linhas horizontais representam o limite de 1,5 vezes o quartil superior inferior. Valores fora dessa faixa são representados por asterisco.

Gráficos de linhas foram construídos para analisar a distribuição da concentração dos elementos ao longo do tempo. Os dados da distribuição da vazão em função do tempo foram transformados de acordo com a Equação 3, devido à alta variabilidade dos pontos de coleta.

$$Q = \text{Log} (x + 1) \quad (3)$$

A qualidade da água nos pontos de coleta foi verificada em função do uso do solo e também foram identificados os parâmetros que impactam cada ponto de coleta. De acordo com as análises, os resultados das variáveis não apresentaram distribuição normal pelo teste de Shapiro-Wilk a 5% de significância, por isso, os dados foram transformados segundo a Equação 3 para a realização da análise de componentes principais. O critério utilizado para determinar o número de componentes principais foi sugerido por Broken-Stick (McLUNE & GRACIE, 2002). Segundo a análise de Broken-Stick, foi realizada a interpretação da componente principal 1 (CP1) e componente principal 2 (CP2), utilizando o programa PC-ORD 4.0 (McCUNE e MEFFORD, 1999).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Parâmetros Avaliados

As concentrações de Cd, Co e Pb apresentaram concentrações inferiores aos limites de detecção em espectrofotômetro de absorção atômica, sendo estes parâmetros não avaliados. Os valores médios dos parâmetros estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4** Valores médios dos parâmetros medidos

Parâmetros\Local	S01	S02	S03	S04	S05	S06	S07	S08	S09	S10
Q ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ )	0,001	0,56	2,78	8,95	3,05	13,28	19,80	26,75	49,85	9,80
OD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	6,23	7,08	7,90	7,96	7,08	8,19	8,28	8,30	8,24	7,84
pH	5,47	7,19	7,38	7,26	7,33	7,49	7,36	7,41	7,47	7,49
CE ( $\text{mS cm}^{-1}$ )	0,062	0,112	0,008	0,008	0,125	0,009	0,013	0,022	0,017	0,051
T água ( $^{\circ}\text{C}$ )	22,71	22,01	20,79	20,42	21,47	21,00	21,36	21,21	21,32	21,22
Tu (NTU)	0,35	20,77	69,70	83,70	78,60	81,60	85,50	48,02	71,30	92,20
TOC ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,87	6,32	2,04	1,96	5,81	1,99	1,72	1,78	1,93	2,38
CT ( $\text{mg L}^{-1}$ )	15,12	19,72	5,22	4,56	17,00	4,51	5,39	4,83	5,63	8,73
Ca ( $\text{mg L}^{-1}$ )	39,14	41,52	34,49	33,58	42,53	36,51	38,88	40,77	41,21	44,86
Cu ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,0150	0,0074	0,0125	0,0174	0,0143	0,0174	0,0190	0,0129	0,0160	0,0195
Cr ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,0795	0,0853	0,1087	0,1042	0,1067	0,1052	0,1081	0,0721	0,0959	0,0794
Fe ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,2157	0,7991	1,712	1,546	1,546	1,524	1,395	1,379	1,0402	1,434
Mg ( $\text{mg L}^{-1}$ )	7,296	7,94	7,13	6,94	8,48	7,42	7,86	7,59	7,91	8,25
Mn ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,0717	0,0537	0,0835	0,0929	0,0898	0,0809	0,1165	0,0814	0,1003	0,1632
K ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,6545	2,091	1,027	0,855	3,176	1,138	1,024	1,176	1,120	1,807
Na ( $\text{mg L}^{-1}$ )	11,010	8,000	2,073	3,111	8,677	2,535	2,327	2,956	3,054	3,645
Ni ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,01757	0,01459	0,02113	0,0320	0,01507	0,02112	0,01133	0,01368	0,01513	0,01389
Zn ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,1305	0,1534	0,2135	0,2133	0,2552	0,1935	0,2467	0,3088	0,3545	0,3192

Os resultados obtidos para cada parâmetro são apresentados e analisados em



gráficos Boxplot em função de ponto de coleta, os quais possibilitam a observação da faixa de variação e a presença de *outliers*.

### 5.1.1 Vazão

O método volumétrico foi utilizado para determinação da (Q), no ponto S01 e, para o restante dos pontos de coleta, utilizou-se o método da velocidade-área.

Os valores médios de Q para cada local de coleta são apresentados na Tabela 5. Coeficientes de variação maiores indicam maior heterogeneidade na Q para os locais de pesquisa médios e finais da bacia hidrográfica.

**Tabela 5** Valores médios de vazão

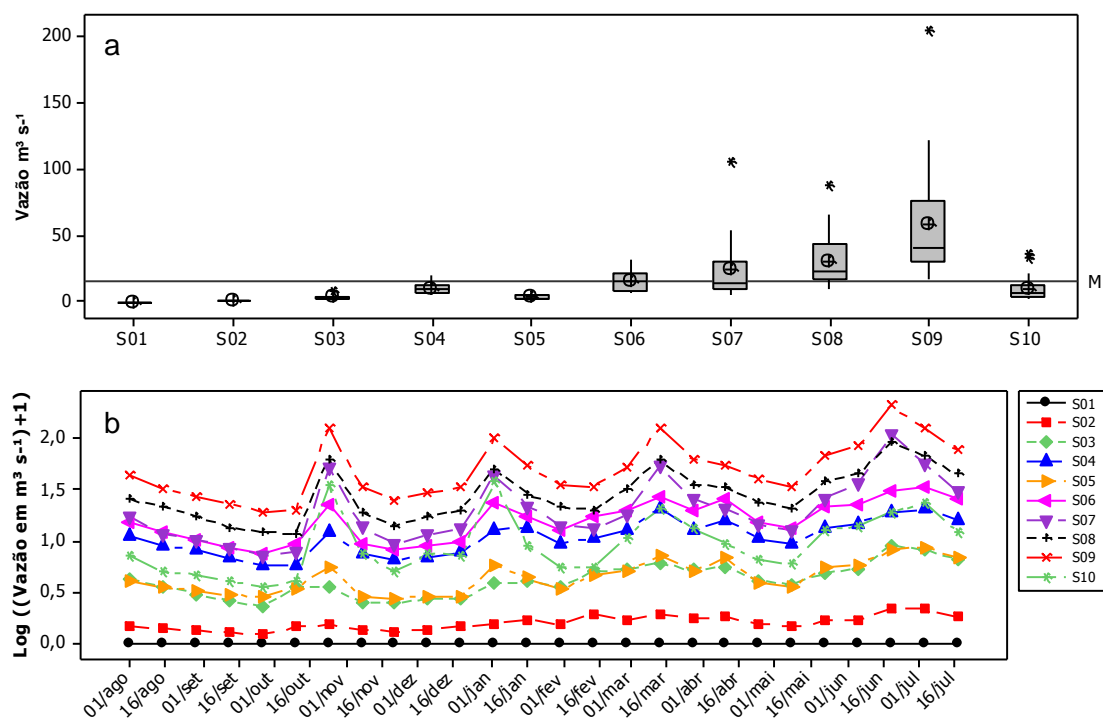
Local	Q Média $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	D. P.	CV	Mín.	Max.	Área drenada $\text{km}^2$	Equação das curvas-chave
S01	0,0008	0,0003	0,38	0,0002	0,0012	Nascente	-
S02	0,56	0,29	0,52	0,27	2,07	18,40	$y = 8,6848x^2 - 1,6575x + 0,1139$
S03	2,78	1,43	0,51	0,82	7,92	93,05	$y = 8,8514x^2 + 4,2015x + 0,3069$
S04	8,95	3,97	0,44	2,09	19,51	281,07	$y = 1,6811x^2 + 23,173x - 1,6584$
S05	3,05	1,52	0,50	1,34	7,28	91,80	$y = -1,6137x^2 + 7,1954x + 0,5037$
S06	13,28	6,90	0,52	3,73	30,34	442,25	$y = -2,4311x^2 + 22,475x - 5,8886$
S07	19,80	21,20	1,07	3,33	105,75	613,25	$y = 15,942x^2 + 16,751x + 5,2361$
S08	26,75	20,89	0,78	2,70	111,75	754,50	$y = 10,399x^2 + 24,49x + 0,4092$
S09	49,85	43,83	0,88	11,34	221,21	1454,17	$y = 17,547x^2 + 29,341x - 5,6444$
S10	9,80	12,07	1,23	1,88	70,68	329,42	$y = 17,508x^2 + 22,276x - 2,1288$

CV – Coeficiente de variação  
Fonte: SCHMIDT (2014)

A variabilidade de Q pode ser confirmada pela observação da Figura 3a que apresenta *outliers* para os locais S07, S08, S09 e S10, os quais, embora extremos, representam grandes cheias encontradas durante a realização das coletas.

Os valores de Log (Q+1), ao longo do tempo, estão apresentados na Figura 3b. Nas datas 01/10/2012, 01/01/2013, 01/03/2013 e 01/07/2013, foram encontrados maiores

picos de Q, referentes a cada ponto de coleta. A distribuição dos valores de Q segue uma tendência similar e respeita as devidas características de cada ponto de coleta.



**Figura 3** Boxplot da vazão nos pontos de coleta. M= Média geral (a). Distribuição da Q ao longo do tempo (b).

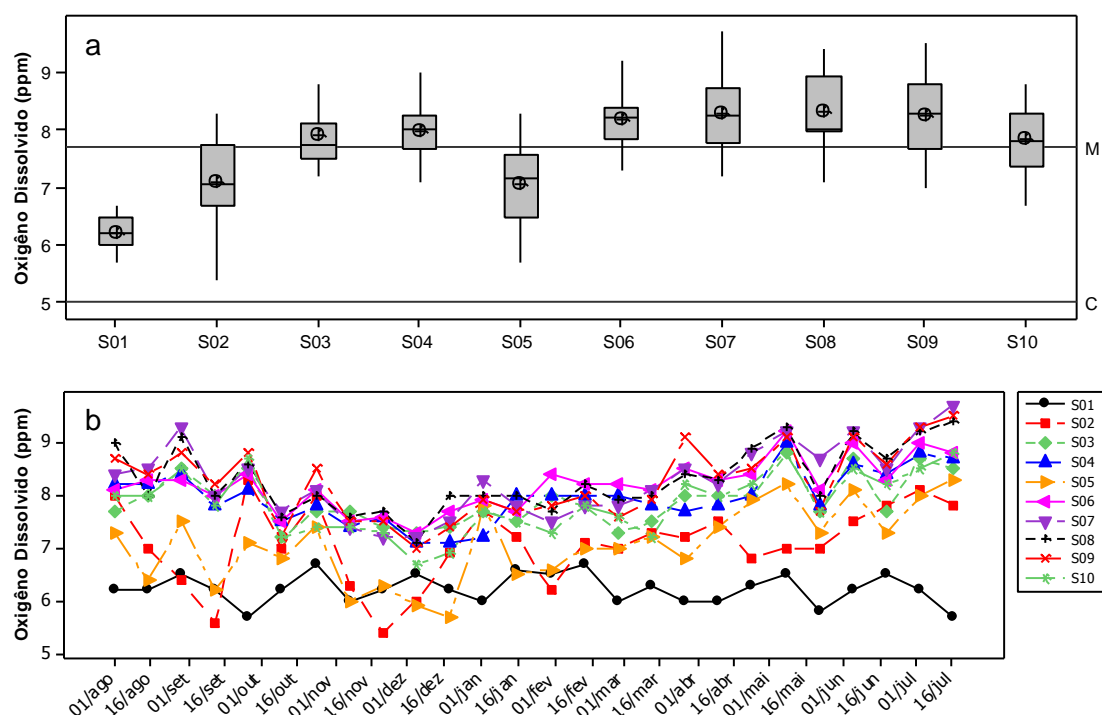
### 5.1.2 Oxigênio Dissolvido (OD)

As concentrações de OD nos pontos de coleta estão apresentadas na Figura 4a, e não apresentam valor abaixo de  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ , valor mínimo determinado pela resolução 357/05 – CONAMA para rios classe II.

O ponto S01 apresentou baixos valores de concentração de OD, por se tratar de uma fonte natural. Zanini (2009) registrou OD próximo a  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$  durante todo o ano em uma nascente. Os pontos S02 e S05 apresentam as menores concentrações de OD, em relação aos demais pontos. Podem-se associar tais respostas ao fato de esses receberem esgoto doméstico tratado das cidades de Cascavel e Toledo, respectivamente. Os microrganismos aeróbios consomem o OD da água, portanto, reduzem a disponibilidade para o restante da biota. Estudos comprovam a ligação entre a

redução do OD com o lançamento de efluentes orgânicos não estabilizados, incluindo esgotos domésticos, nos mananciais (ESTEVES, 2011). Os resultados obtidos nos estudos demonstram que o sistema de tratamento de esgoto das cidades de Cascavel e Toledo ou possíveis descartes clandestinos estão reduzindo a concentração de OD nos dois pontos (Figura 4a).

Os valores de OD nos pontos de coleta foram distribuídos ao longo do tempo (Figura 4b). Os pontos S01, S02 e S05 apresentaram os menores valores, como demonstrado pelo gráfico *boxplot* (Figura 4a). Os demais pontos de coleta apresentaram valores e distribuição semelhantes. A faixa de valores foi de 7 a 10 ppm. Os menores valores foram encontrados entre novembro/2012 e fevereiro/2013, o qual foi o período mais quente do ano. O aquecimento da água facilita a troca de gases e favorece a perda de OD.

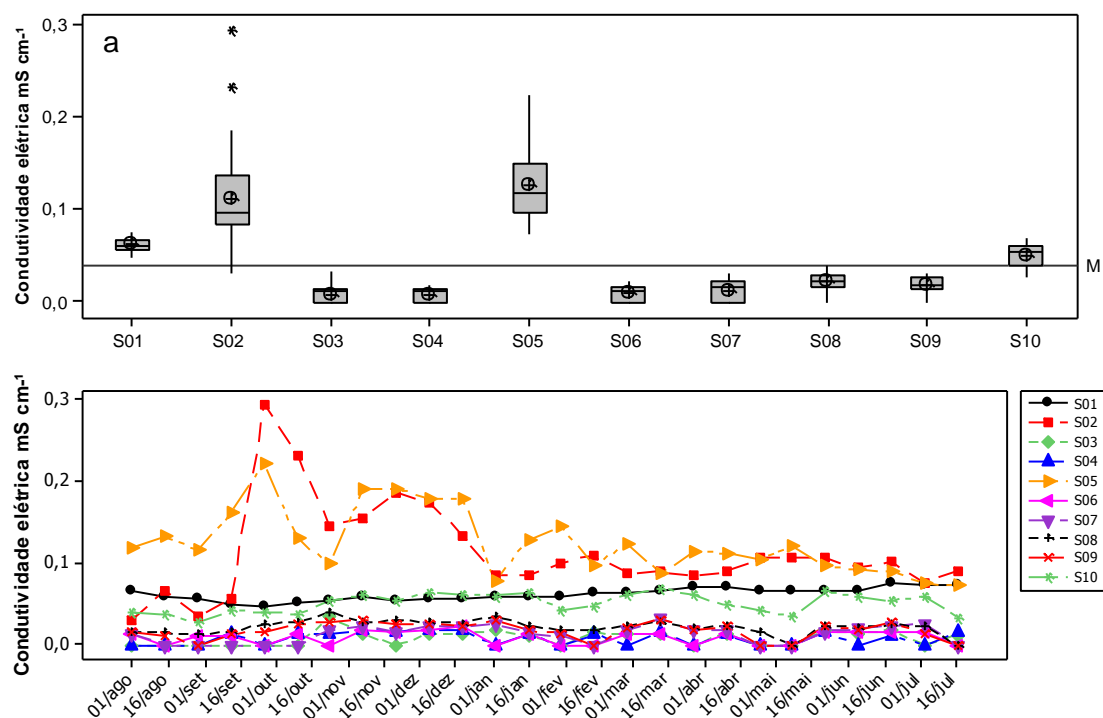


**Figura 4** *Boxplot* do oxigênio dissolvido nos pontos de coleta. M= Média geral. C=Resolução CONAMA 357/2005 (a). Distribuição do oxigênio dissolvido ao longo do tempo (b)

### 5.1.3 Condutividade elétrica

Os valores de CE nos pontos de coleta estão apresentados na Figura 5a. Nos pontos S02 e S05, os valores de CE apresentam-se mais elevados, possivelmente influenciados pela urbanização e descarte de efluentes não completamente estabilizados. As descargas de esgotos elevam a CE, pois aumentam as partículas de sólidos dissolvidos na água (ALVES et al., 2012). Os pontos S01 e S10 apresentam valores intermediários e os demais pontos de coleta apresentam valores baixos. Isso ocorre no ponto S01 por ser uma fonte natural. Segundo APHA (1998), a CE está associada à presença de íons em solução na água. Porém, no ponto S10, pode estar ocorrendo a CE devido à agricultura intensiva. MOSCA (2003) relatou que a entrada de fertilizantes e defensivos agrícolas aumenta as concentrações iônicas nos corpos d'água e altera a CE.

Os valores de CE nos pontos de coleta distribuídos ao longo do tempo estão apresentados na Figura 5b. S02 e S05 apresentaram os maiores valores de CE, com distribuição diferente dos demais pontos de coleta.

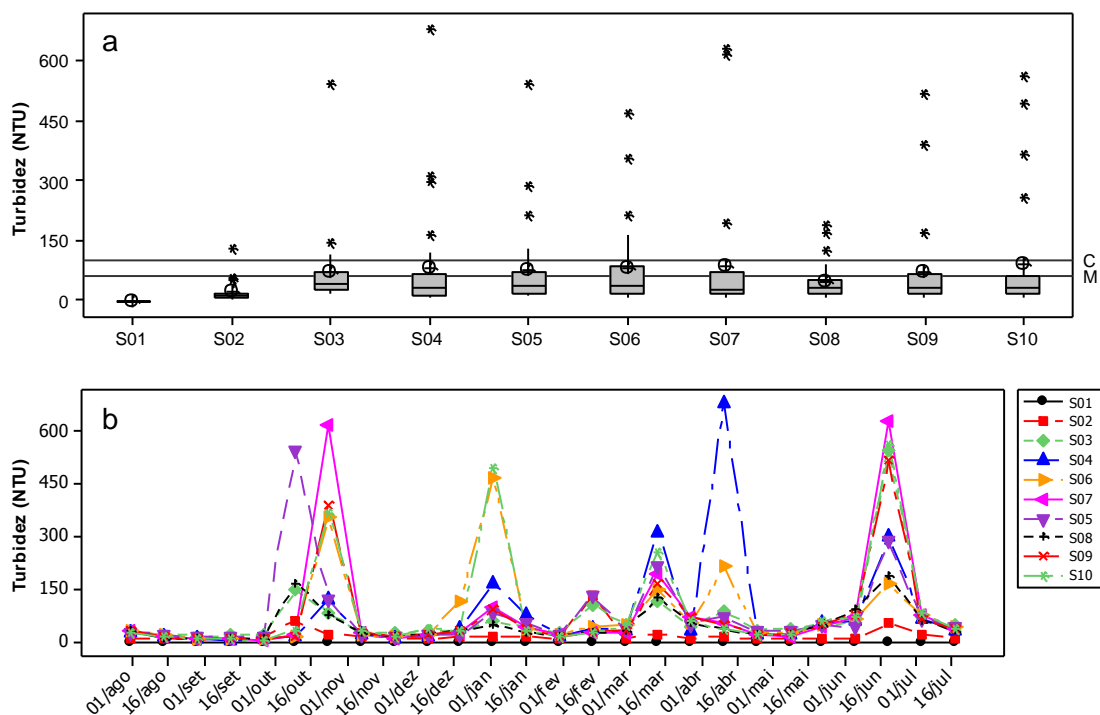


**Figura 5** Boxplot da condutividade elétrica nos pontos de coleta. M= Média geral. (a). Distribuição da condutividade elétrica ao longo do tempo (b)

### 5.1.4 Turbidez

Os valores de turbidez (Tu) da água nos pontos de coleta estão na Figura 6a. Em geral, os valores de Tu ficam abaixo do limite estipulado pela resolução do CONAMA, exceto em alguns eventos, em que os valores extrapolam em muito o limite máximo estipulado pelo CONAMA. Esse incremento, nos valores da Tu, pode ocorrer em função dos eventos de precipitação que causam escoamento superficial e carregam material particulado para dentro do sistema aquático (THONON et al. 2006). Com exceção do ponto S01, todos os pontos de coleta tiveram *outliers*, devido aos picos de precipitação ocorridos durante as coletas. Por conseguinte, os valores ficaram acima dos limites determinados pela resolução 357/05 – CONAMA para rios classe II. O ponto S08 teve pequena variação de Tu, ou seja, apresenta indício de processo de sedimentação no reservatório localizado entre os pontos S06 e S08.

Os valores de Tu nos pontos de coleta distribuídos ao longo do tempo estão na Figura 6b. A distribuição dos valores de Tu foi semelhante nos pontos de coleta, exceto no ponto S01. Observa-se que ocorreu uma tendência entre os picos de Q e Tu.

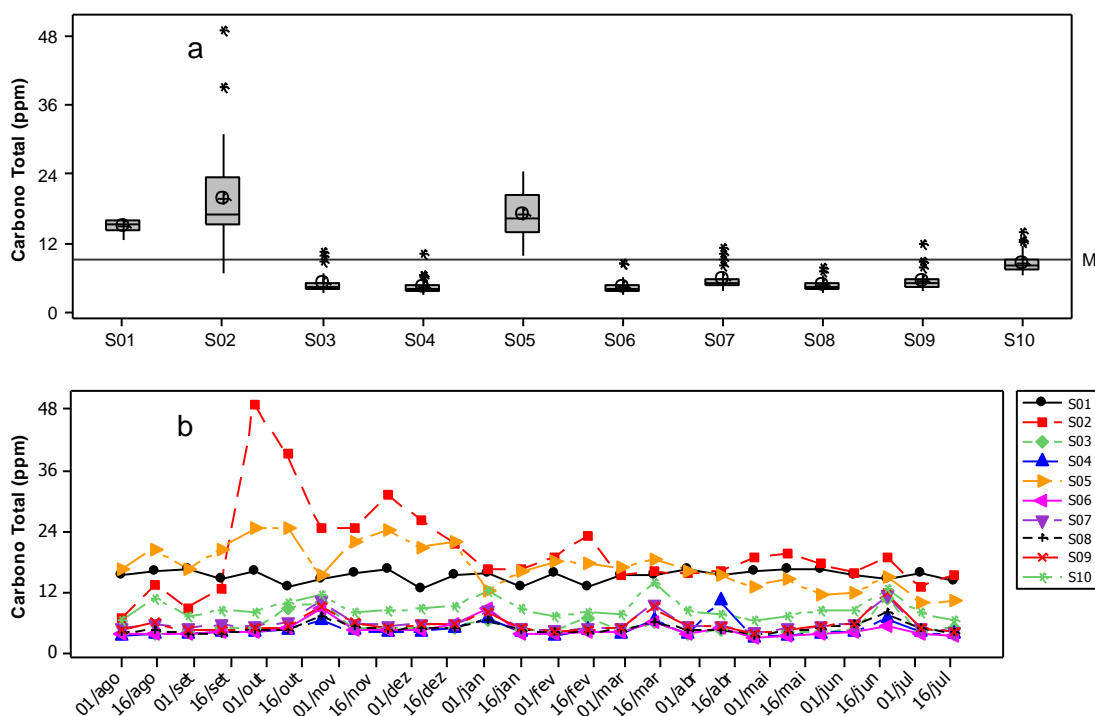


**Figura 6** *Boxplot* da turbidez da água nos pontos de coleta. M= Média geral. C= Resolução CONAMA 357/2005. Distribuição da turbidez ao longo do tempo (b)

### 5.1.5 Carbono Total

Os valores de Carbono Total (CT) da água nos pontos de coleta estão apresentados na Figura 7<sup>a</sup> e pode-se observar que os pontos S01, S02 e S05 apresentaram os maiores valores de carbono total. Os pontos S02 e S05 destacam-se por apresentarem todos os valores acima da média geral, ou seja, há indicação de poluição causada pelo lançamento de esgoto doméstico nos dois pontos.

Os valores de CT nos pontos de coleta, os quais estão distribuídos ao longo do tempo, estão apresentados na Figura 7b. Os pontos S02 e S05 apresentaram valores elevados de CT, porém, não mostraram distribuição ao longo do tempo, resposta semelhante às obtidas nos demais pontos, que apresentaram distribuição semelhante ao longo do tempo. Essa distribuição teve a mesma tendência que a distribuição da Q.



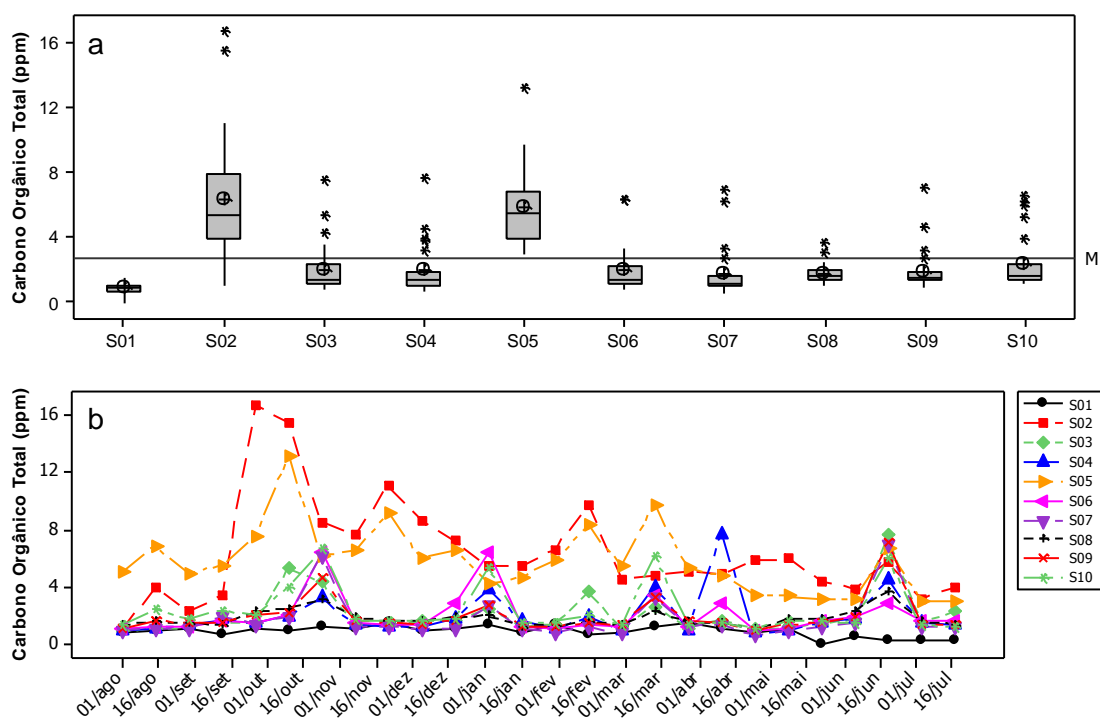
**Figura 7** Boxplot do carbono total da água nos pontos de coleta. M= Média geral (a). Distribuição da turbidez ao longo do tempo (b)

### 5.1.6 Carbono Orgânico Total

Os valores de Carbono Orgânico Total (COT) da água nos 10 pontos de coleta estão apresentados na Figura 8<sup>a</sup>. Todos os pontos de coleta, com exceção do ponto S01, apresentaram *outliers*. Porém, os pontos S02 e S05 destacam-se por apresentarem todos

os seus valores acima da média geral, ou seja, há indicação de poluição causada pelo lançamento de esgoto doméstico nos dois pontos. O ponto S01 apresentou valores elevados de CT e baixos valores de COT, portanto, há indício de que a maior parte do carbono existente na água é inorgânico, pois segundo Esteves (1998), águas subterrâneas possuem elevada concentração tanto de  $\text{CO}_2$  como de bicarbonatos. Os pontos S02 e S05 apresentam elevados valores de CT e COT, indicando entrada de carbono não estabilizado, o qual pode ser proveniente da ineficiência das unidades de tratamento de esgoto doméstico ou ligações clandestinas.

Os valores de COT nos pontos de coleta, os quais estão distribuídos ao longo do tempo estão apresentados na Figura 8b. Os pontos S02 e S05 apresentaram os maiores valores, porém não apresentaram distribuição semelhante aos demais pontos. Os demais pontos possuem distribuição semelhante entre si, os quais seguem a mesma tendência da Q. A semelhança entre a Q e o COT pode ser proveniente da poluição difusa. O escoamento superficial carrega material particulado para dentro do rio, contendo carbono não estabilizado, assim, ocorre o aumento da quantidade de COT nos corpos hídricos. Assim, a poluição orgânica de um curso d'água pode ser avaliada pelo decréscimo da concentração de oxigênio dissolvido e/ ou pela concentração de matéria orgânica em termos de concentração de oxigênio para oxidá-la (VALENTE et al.,1997).

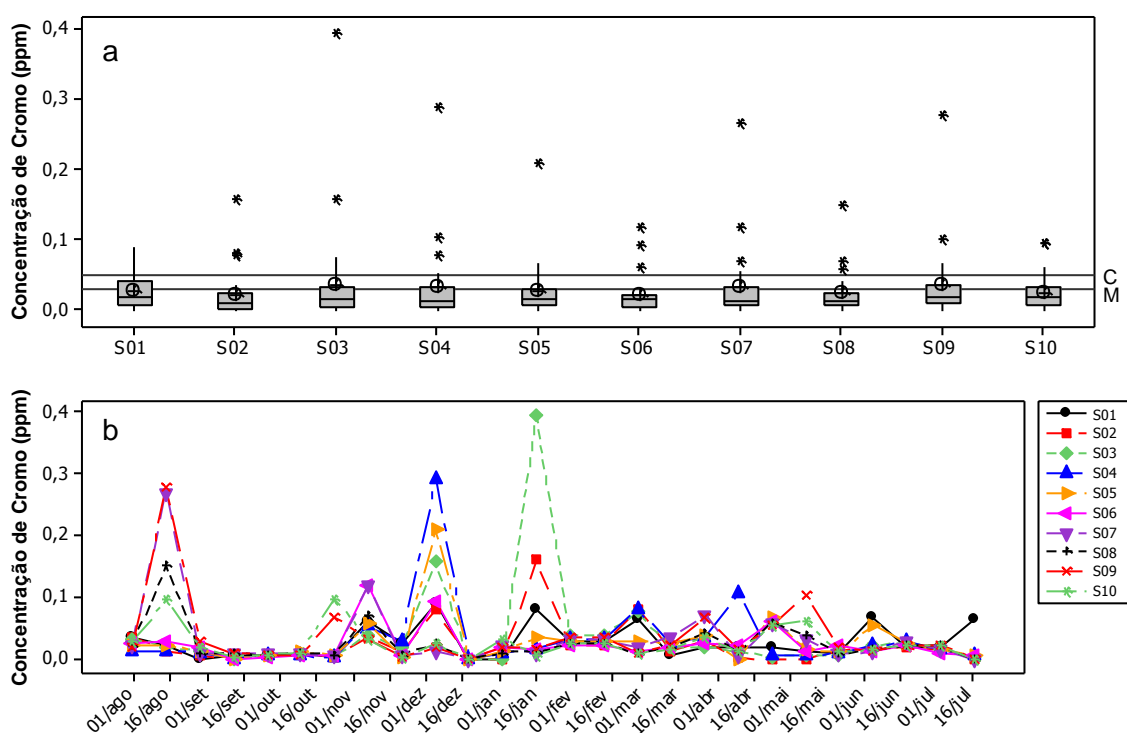


**Figura 8** Boxplot do carbono orgânico total da água nos pontos de coleta. M= Média geral (a) Distribuição do carbono orgânico total ao longo do tempo (b)

### 5.1.7 Cobre

Os valores de concentração de Cobre (Cu) nos pontos de coleta estão apresentados na Figura 9a. É possível afirmar que a média da concentração de Cu do ponto S01 ficou mais próxima da média geral de concentração de Cu. O ponto S10 apresentou maior média de concentração de Cu, a qual pode ter origem nos esgotos domésticos e industriais ou por lixiviação de produtos agrícolas (ALVES et al. 2010). Na atividade agrícola, o cobre é utilizado, principalmente, na forma de  $\text{CuSO}_4$ , como fungicida, no cultivo da uva e no combate à ferrugem do café (SAX, 1979; LEWIS, 1996).

Os valores de Cu nos pontos de coleta, distribuídos ao longo do tempo, estão apresentados na Figura 9b. Os pontos seguem uma mesma tendência de distribuição. Os pontos S04, S06 e S10 apresentaram picos de valores de concentração de Cu devido às atividades agrícolas (S04, S06 e S10), e às atividades de suinocultura e avicultura (S10). Todavia, segundo Jondreville et al. (2013), o cobre é utilizado para prevenir doenças, melhorar a digestão e estimular o crescimento dos animais.



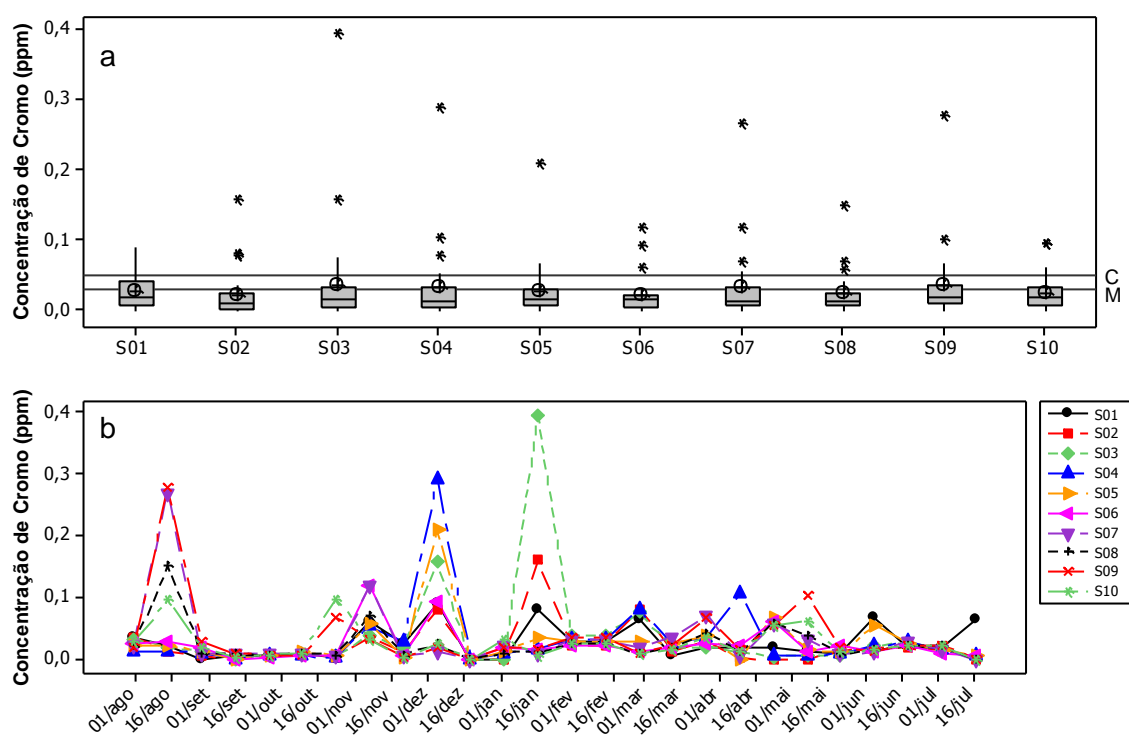
**Figura 9** Boxplot da concentração de cobre nos pontos de coleta. M = Média geral (a). Distribuição da concentração de cobre total ao longo do tempo (b)



## 5.1.8 Cromo

Os valores da concentração de Cromo (Cr) nos pontos de coleta estão apresentados na Figura 10a. Todos os pontos amostrais apresentam *outliers*, os quais influenciaram a média geral, deixando-a acima do padrão recomendado pela Resolução CONAMA 357/2005, para rios de classe II ( $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ ). Os valores mínimos para os pontos de coleta foi zero, assim, demonstra-se que a concentração encontrada de Cr não provém de minerais característicos do solo. A concentração média desse elemento em águas naturais é de  $0,00043 \text{ mg L}^{-1}$ , (BEREZUK, 2002), a qual indica influência antrópica, advinda de indústrias, na produção de cromados, na soldadura de aço, no acabamento de metais no curtimento de couros etc. (SANTOS, 2008). Os pontos S01 e S09 possuem pelo menos 25% das amostras com valores acima do recomendado pelo CONAMA 357/2005.

Os valores de concentração de Cr nos pontos de coleta distribuídos ao longo do tempo estão na Figura 10b. Houve um pico de concentração de Cr nas coletas dos dias 01/02/2013 e 16/01/2013.

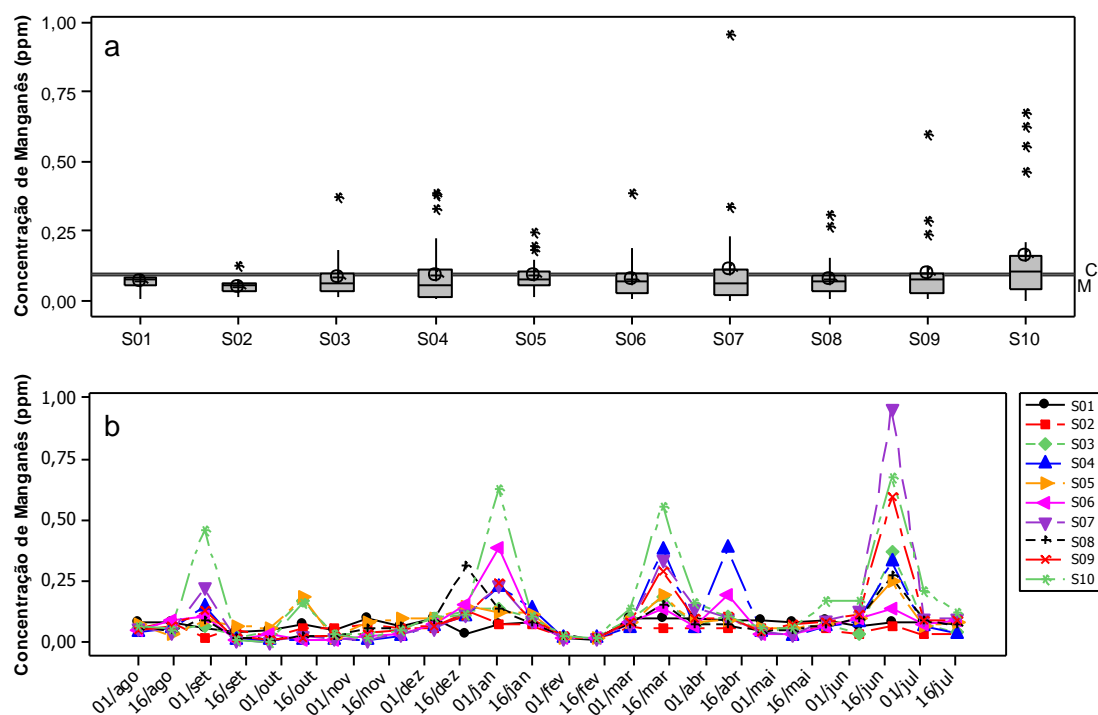


**Figura 10** Boxplot da concentração de cromo nos pontos de coleta. M = Média geral. C=Resolução CONAMA 357/2005 (a). Distribuição da concentração de cobre total ao longo do tempo (b)

### 5.1.9 Manganês

Os valores da concentração de Mn nos pontos de coleta estão apresentados na Figura 11a. O ponto S10 possui 50% dos valores amostrados acima do limite da Resolução CONAMA 357/2005, para rios classe II. Os pontos S03, S04, S05, S07 e S09 possuem pelo menos 25% dos valores acima do limite da Resolução CONAMA 357/2005, em função das atividades antrópicas desenvolvidas na bacia, agricultura (S03, S04, S05, S09), urbano (S05) e pecuária (S07, S09 e S10). Utiliza-se o Manganês (Mn) combinado com outros elementos na produção de pilhas, agentes oxidantes, pirotecnia, catalisadores, desinfetantes, desodorizantes, produtos agrícolas e medicamentos para uso humano e uso animal (SANTOS et al, 2008).

Os valores de Mn nos pontos de coleta, distribuídos ao longo do tempo, estão apresentados na Figura 11b e todos os pontos de coleta apresentaram distribuição semelhante. Os maiores valores foram encontrados nas seguintes datas de coleta: 01/setembro/2012, 16/outubro/2012, 01/janeiro /2013, 16/março/2013, 16/abril e 16/julho/2013. O ponto S10 apresentou maiores concentrações de Mn nos picos de concentração de Mn.

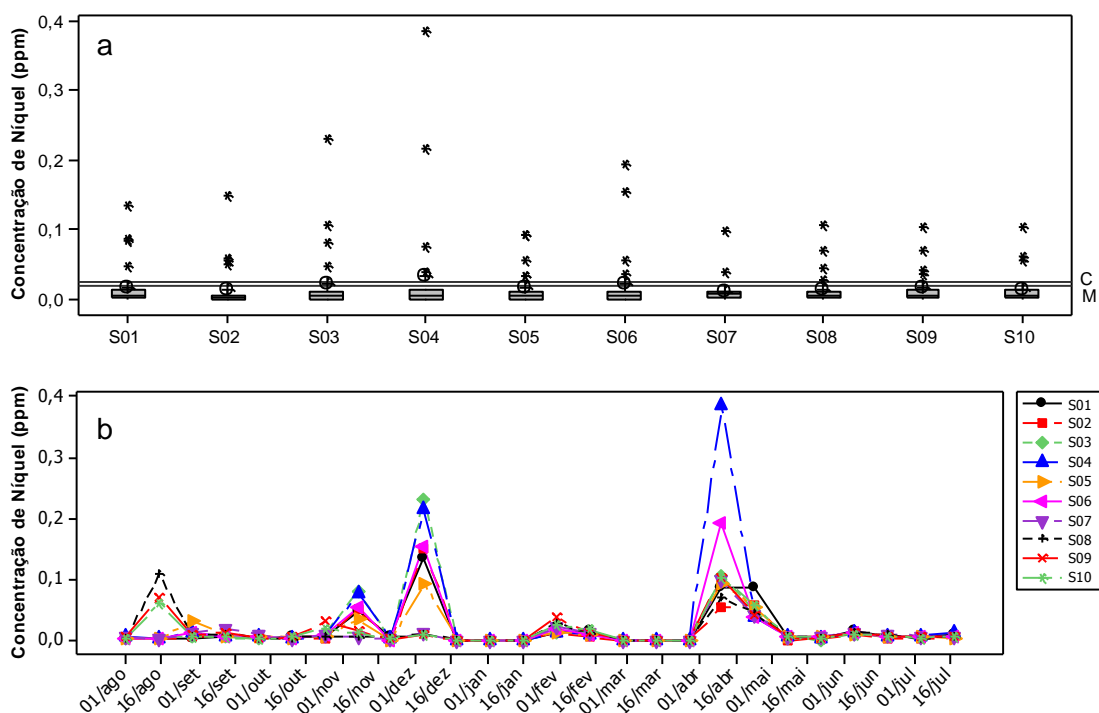


**Figura 11** Boxplot da concentração de manganês nos pontos de coleta. M= Média geral. C=Resolução CONAMA 357/2005 (a). Distribuição da concentração de manganês ao longo do tempo (b)

### 5.1.10 Níquel

Os valores das concentrações de Níquel (Ni), nos pontos de coleta, estão apresentados na Figura 12a. Todos os pontos de coleta apresentam *outliers*, que superam o limite determinado pela Resolução CONAMA 357/2005. Tal dado indica que as concentrações de Ni advêm de ações antrópicas. O uso de agrotóxicos e o aumento no número de indústrias têm contribuído para o lançamento de Cr e Ni a uma taxa bastante superior às aceitáveis no ambiente nos últimos anos (RAJA, ANBAZHAGAN, SELVAM, 2006).

Os valores de concentração de níquel nos pontos de coleta, distribuídos ao longo do tempo, estão na Figura 12b. Todos os pontos de coleta apresentaram distribuições semelhantes. Os maiores valores foram encontrados nas seguintes datas de coleta: 16/agosto/2012, 16/novembro/2012, 01/dezembro/2012, 16/abril de 2012, 01/setembro/2012, 16/outubro/2012, 01/janeiro /2013, 16/março/2013, 16/abril e 16/julho/2013. O ponto S04 destacou-se nos picos de concentrações de Ni.

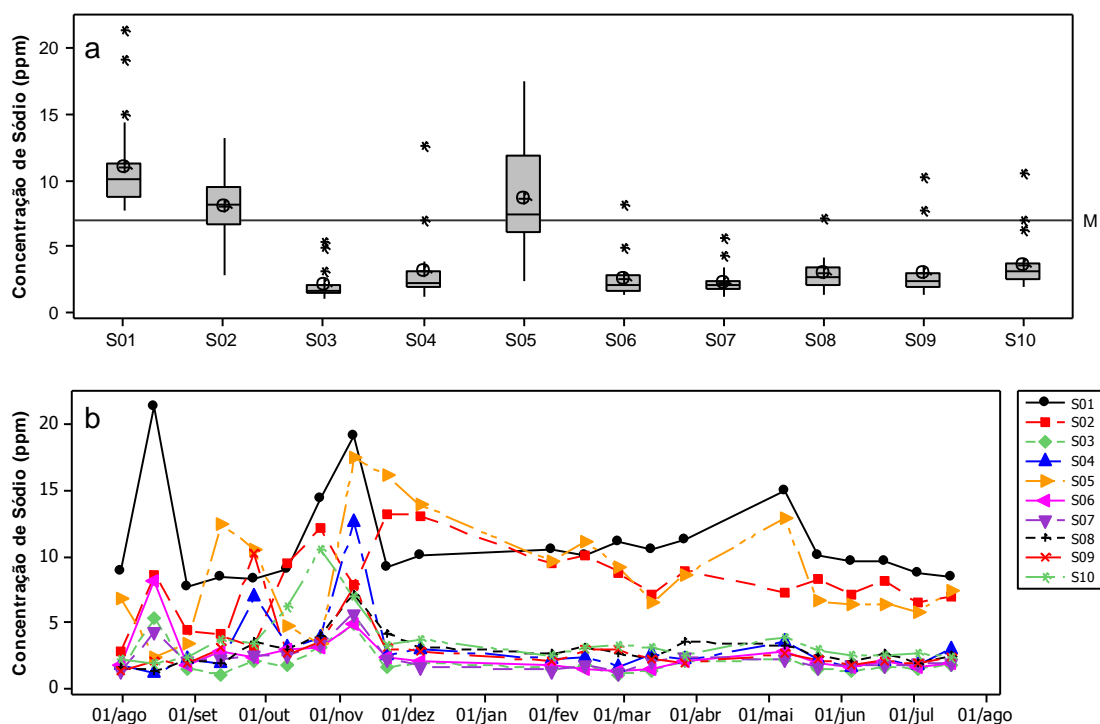


**Figura 12** Boxplot da concentração de níquel nos pontos de coleta. M= Média geral C=Resolução CONAMA 357/2005 (a). Distribuição da concentração de níquel ao longo do tempo (b).

### 5.1.11 Sódio

Os valores da concentração de Sódio (Na) nos pontos de coleta estão na Figura 13a. O ponto S01 apresenta todos os valores de concentração de Na acima de média geral, por se tratar de uma fonte de água natural. Os pontos S02 e S05 apresentam mais de 50% dos valores de concentração de Na acima da média geral, possivelmente oriundo do tratamento de esgoto. Já os demais pontos apresentam apenas os *outliers* acima da média geral.

Os valores de Na nos pontos de coleta, distribuídos ao longo do tempo, estão apresentados na Figura 13b. Os pontos S02 e S05 apresentaram valores elevados de Na com distribuição semelhante ao longo do tempo. O ponto S01 apresentou valores elevados durante todo o período de coleta, indicando ser uma característica mineral da fonte natural. Os demais pontos de coleta apresentaram distribuição e valores semelhantes ao longo do tempo.

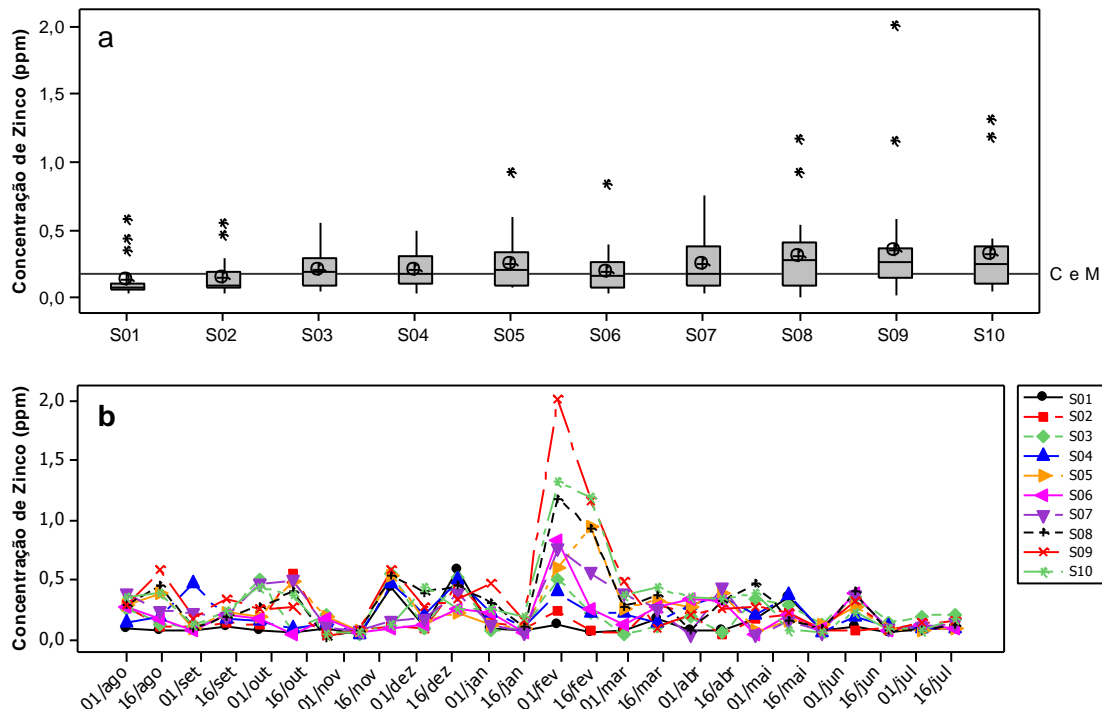


**Figura 13** *Boxplot* da concentração de sódio nos pontos de coleta. M= Média geral. C=Resolução CONAMA 357/2005 (a). Distribuição da concentração de sódio ao longo do tempo (b).

## 5.1.12 Zinco

Os valores da concentração de Zinco (Zn) nos pontos de coleta estão apresentados na Figura 14a. As médias amostrais do ponto S01 apresentaram valores de concentração de Zn acima da legislação em três coletas durante este experimento. Os pontos S02 e S06 apresentaram concentrações superiores às determinadas na legislação em, pelo menos, 25 % das coletas. Vale ressaltar que, metais como Cu, Pb e Zn são constituintes de despejos domésticos. Baseados em estudos de fluxo de massa, uma contribuição de 50-80% desses metais pode ser proveniente dos esgotos urbanos (BOLLER 1997). Enquanto os demais pontos apresentaram valores, referentes à concentração de Zn, acima do limite da resolução CONAMA 357/2005, em pelo menos 50 % das coletas. A justificativa baseia-se no fato de esses pontos serem predominantemente agrícolas.

Os valores de Zn nos pontos de coleta, distribuídos ao longo do tempo, estão apresentados na Figura 14b. Os pontos de coleta apresentaram valores elevados de concentração de Zn em toda a distribuição ao longo do tempo. Os maiores valores de concentração de Zn nos pontos de coleta S05, S06, S07, S08, S09 e S10 ocorreram no dia 01/02/2013.

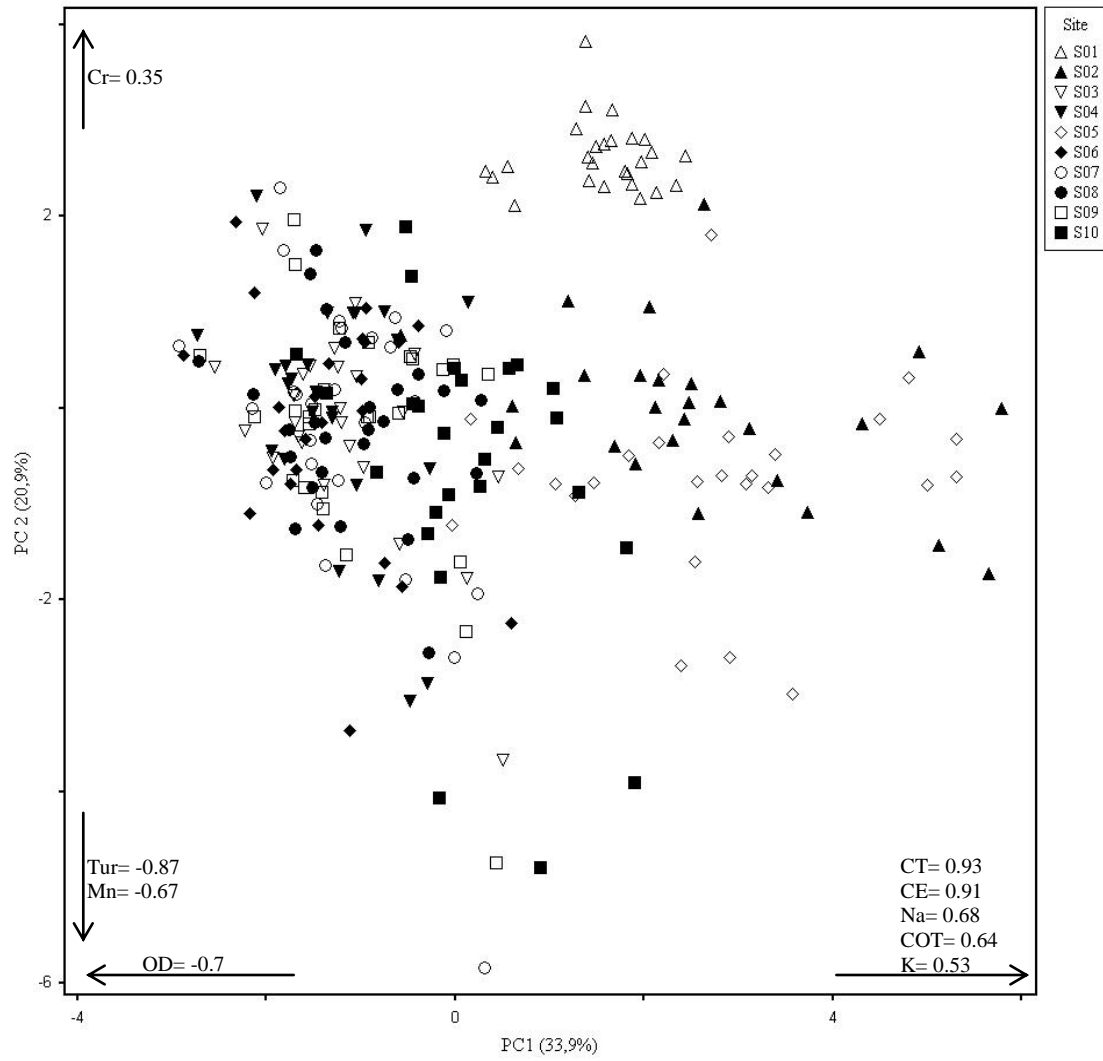


**Figura 14** *Boxplot* da concentração de zinco nos pontos de coleta. M= Média geral. C=Resolução CONAMA 357/2005 (a). Distribuição da concentração de zinco ao longo do tempo (b).

## 5.2 Análise de Componentes Principais

A análise das componentes principais (Figura 15) resultou em duas PCs de combinações lineares significativas, segundo análise de Broken-Stick (Tabela 20 - Anexo). A análise das componentes principais ordenou os pontos em três grupos; fonte natural, urbano e agrícola.

A PC1, com 33,90% de explicação, diferenciou os pontos em dois grupos: o grupo 1 e grupo 2. O grupo 1 é formado pelos pontos S01 (fonte natural), S02 e S05 (urbanos), os quais foram agrupados em função dos elevados valores de CT, CE, Na e K, e da baixa concentração de OD. O grupo 2 é formado pelos demais pontos (agrícolas), os quais foram agrupados em função dos baixos valores de CT, CE, Na e K, e da alta concentração de OD. A PC2, com 20,95% de explicação, diferenciou os pontos em dois grupos; grupo 1, formado pelo S01 (fonte natural) com baixos valores de Tu, Mn e COT, e elevados valores de Cr. O grupo 2 é formado pelos demais pontos (urbano e agrícola), com elevados valores de Tu, Mn e COT. Com base na análise de componentes principais, observa-se que os pontos com influência agrícola, embora possuam atividades distintas, conforme Tabela 1, apresentam o mesmo comportamento em função das variáveis estudadas.



**Figura 15** Análise das componentes principais.

## 6. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que:

- Os elementos químicos Cd, Co e Pb apresentaram concentrações inferiores aos limites de detecção.
- Os pontos de coleta apresentaram elevadas concentrações de Ca, Fe, Mg e K, mas, de acordo com sua distribuição, conclui-se serem oriundas do tipo de minerais que formam o solo.
- Os valores dos parâmetros físicos e químicos estudados em cada ponto classificam os pontos em três grupos: fonte natural, área urbana e área agrícola.
- A concentração de Cr possui valores acima dos limites prescritos pela Resolução CONAMA 357/2005, no ponto S01 (fonte natural, local onde a população busca água para consumo) e nos demais pontos de coleta.
- As concentrações de Cu e Mn apresentaram valores acima dos limites prescritos pela resolução CONAMA 357/2005, nas regiões agrícolas.
- Os pontos S01, S02 e S05 (região urbana) apresentaram baixos valores de OD e elevados valores de CE, COT e Na, os quais indicam degradação da qualidade da água por poluição pontual.
- As concentrações de Ni e Zn apresentaram valores acima dos prescritos pela Resolução CONAMA 357/2005, nas regiões urbanas e agrícolas.

A qualidade da água na bacia hidrográfica do rio São Francisco Verdadeiro, de acordo com o estudo, indicou impacto ambiental negativo, tanto no meio urbano como no agrícola.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRE, D. M. B.; ANDRADE, E. M.; LOPES, F. B.; PALÁCIO, H. A. Q.; FERREIRA, A. C. S. The water quality investigation using GIS and multiable analysis in a semiarid region reservoir. **Revista Ciência Agronômica**, v.41, p.554-561. 2010.

ALVES, R. I. S.; TONANI, K. A. A.; NIKAIDO, M.; CARDOSO, O. O. C.; TREVILATO, T. M. B.; SEGURA-MUNÓZ, S. I. Avaliação das concentrações de metais pesados em águas superficiais e sedimentos do Córrego Monte Alegre e afluentes. Ribeirão Preto, SP, Brasil. **Revista Ambiente e Água**,: v.5, n.3, 2010.

ALVES, I. C. C.; EL-ROBRINI, M.; SANTOS, M. L. S.; MONTEIRO, S. M.; BARBOSA, L. P. F.; GUIMARÃES, J. T. F. Qualidade das águas superficiais e avaliação do estado trófico do Rio Arari (Ilha de Marajó, norte do Brasil). **Acta Amazônica**, v.42, p.115-124, 2012.

ALLOWAY, B. J. & AYRES, D. C. **Chemical Principles of Environmental Pollution**. New York. Ed. Chapman & Hall, 2ª Ed. New York. 1997.

ANDRADE, E. M.; ARAÚJO, L. F. P.; ROSA, M. F.; DISNEY, A. Seleção os indicadores da qualidade das águas superficiais na bacia do Baixo Acaraú, Ceará, pelo emprego da análise multivariada. **Engenharia Agrícola**, v.27, p.683-690. 2007.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20ª ed. Washington D.C./USA, American Public Health Association, 1998.

AYRES, R. S.; WESTCOT, D. W. **A qualidade da água na agricultura**. Water Quality for Agriculture. Tradução H.R. Ghety e J. F. de Medeiros, UFPB, Campina Grande-PB. 217p. 1991.

BERESUK, A.G. **Classificação e análise da água subterrânea da cidade de Maringá – PR 2002**. Dissertação (Mestrado em Geografia)-Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2002.

BOLLER M. Tracking heavy metals reveals sustainability deficits of urban drainage systems. **Water Science and Technology**. V. 35, n. 9, p. 77-87, 1997.

BOUZA - DEAÑO, R.; TERNERO - RODRÍGUEZ, M.; FERNÁNDEZ-ESPINOSA, A.J. Trend study and assessment of surface water quality in the Ebro River (Spain). **Journal of Hydrology**, v.361, p.227-239. 2008

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**. 18 de março de 2005(a).

BRASIL; RESOLUÇÃO CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Brasília, **Diário Oficial da União**. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 02 de jun. 2011.

BRODNJAK-VONCINA, D.; DOBČNIK, D.; NOVIC, M.; ZUPAN, J. Chemometrics characterization of the quality of river water. **Analytica Chimica Acta**, Maribor, v.462, p.87-100. 2002.

BUENO, J. L. H. SASTRE; A. G. LAVÍN. **Contaminación e Ingeniería Ambiental**. FICYT, Oviedo, 1997.

BUNCE, N.; **Química Ambiental**, 2ª ed., Wuerz: Winnipeg, 1994.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Anexo III da série relatórios – **Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo: índices de qualidade das águas**. São Paulo, p.23, 2007.

CHALMERS, A. T.; VAN METRE, P. C.; CALLENDER, E. The chemical response of particle-associated contaminants in aquatic sediments to urbanization in New England, U.S.A. **Journal of Contaminant Hydrology**, Available online, v.91, n.1-2, p.4-25, 2007.

CIH - Centro Internacional de Hidroinformática. **Bacia Hidrográfica São Francisco Verdadeiro Paraná – Brasil**. Disponível em: <<http://saofrancisco.hidroinformatica.org/br/arquivos>>. Acesso em: 14 set. 2009.

CONAGIN, A.; NAGAI, V.; AMBRÓSIO, L. A. **Princípios de Técnica Experimental e Análise Estatística de Experimentos**. Campinas: FUNDAG / IAC. 2006, v.1.994p.

CORTECCI G. 2002. Geologia e saúde. Trad. Wilson Scarpelli. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/pgagem/artigoind.htm>. Acesso em 10 mai 2010. Discussão do termo em **Chemistry International**. Vol. 23 Nº 6 November 2001 - Heavy Metals - A Meaningless Term por John H. Duffus.

DIAS, L. E.; ÁLVAREZ, V. H. V. **Fertilidade do solo**. Viçosa-MG. UFV. 1996. 204p.

DUFFUS, J. H. Discussão do termo em **Chemistry International**. V. 23, Nº. 6, November 2001 - Heavy Metals - A Meaningless.

EPA. **Water Quality Criteria**, Washington, D.C. 595 p., 1972.

ESTEVES, F. A. 2ª ed. 1998. **Fundamentos de Limnologia**. Rio de Janeiro, Interciência, 602p.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 3ª edição. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2011.

FERNANDES, F. B. P.; ANDRADE, E. M.; FONTENELE, S. B.; MEIRELES, A. C. M.; Ribeiro, J. A. Análise de agrupamento como suporte à gestão qualitativa da água subterrânea no semiárido cearense. **Revista Agro@mbiente**, v.4, p.86-95. 2010.

ESTEVES, F.A. **Fundamentos de Limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência, p.575, 1988.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W. **Metal pollution in the aquatic environment**. Berlin: Springer-Verlag. p. 486, 1983.

GARBARINO, J. R.; HAYES, H. C.; ROTH, D. A.; ANTWEILER, R. C.; RINTON, T. I.; TAYLOR, H. E. Heavy metals in the Mississippi River. Reston: **US Geological Survey**, 1995. (Circular, 1133).

GHUNMI, L. A.; ZEEMAN, G.; FAYYAD, M.; LIER, V. J. B. Grey water treatment in a series anaerobic - aerobic system for irrigation. **Bioresource Technology**, Amann, n.101, p.41-50, 20 ago. 2009.

GÖBEL, P.; DIERKES, C.; COLDEWEY, W. G.; J. Storm water runoff concentration matrix for urban areas. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 91, n. 1-2, p. 26-42, 2007.

GUEDES, H. A. S.; SILVA, D. D.; ELESBON, A. A. A.; RIBEIRO, B. M.; MATOS, A. T.; SOARES, J. H. P. Aplicação da análise estatística multivariada no estudo da qualidade da água do Rio Pomba, **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande v.16, p.558-563. 2012.

HADLICH, G. M. e SCHEIBE, L. F. Dinâmica físico-química de águas superficiais em região de intensa criação de suínos: exemplo da bacia hidrográfica do rio Coruja-Bonito, município de Braço do Norte, SC. **Geochimica Brasiliensis**, v.21, n.3, p.245-260, 2007.

HURLEY, P. J.; BENOIT, J. M.; BABIARZ, C. L; SHAFER, M. M.; ANDREN, A. W.; SULLIVAN, J. R.; HAMMOND, R; WEBB, D. A. Influences of watershed rivers. **Environmental Science and Technology**, 1995, v. 29, p.1867-1875.

HURLEY, P. J.; COWELL, S. E.; SHAFER, M. M.; HUGHES, P. E. Tributary loading of mercury to lake Michigan: importance of seasonal events and phase partitioning. **The Science of the Total Environment**, v. 213: p.129-137, 1998.

ISIDORO, D.; QUÍLEZ. D.; ARAGÜÉS, R. Drainage water quality and member identification in La Violada irrigation district (Spain); **Journal of Hydrology**, Zaragoza, p.154-162, 2010.

JAMWAL, P.; MITTAL, A. K.; Mouchel, J. M. Point and non-point microbial source pollution: A case study of Delhi. **Physics and Chemistry of the Earth**. 2008. In Press.

JONDREVILLE , C.; REVY, P. S.; DOURMAD, Dietary means to better control the environmental impact of copper and zinc by pigs from weaning to slaughter, **Livestock Prod. Sci.**, v. 84, p. 147-156, 2003.

KEHRIG, H. A. ET AL. Bioconcentração e biomagnificação de metilmercúrio na baía de Guanabara, Rio de Janeiro. **Química Nova**, v. 34, n. 3, 377-384, 2011.

KIDD, P. S., DOMINGUEZ-RODRIGUEZ, M. J., DIEZ, J., & MONTERROSO, C. Bioavailability and plant accumulation of heavy metals and phosphorus in agricultural soils amended by long-term application of sewage sludge. **Chemosphere**, v. 66, p. 1458-1467, 2007.

KOLJONEN T. The Geochemical Atlas of Finland. 2ª ed. Till. Espoo. **Geological Survey of Finland**. p. 218p, 1992.

LEWIS, R. J. **Sax's dangerous properties of industrial materials** 9ª ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1996.

LI, S.; LI, J.; ZHANG, Q. Water quality assessment in the rivers along the water conveyance system of the Middle Route of the South to North Water Transfer Project (China) using multivariate statistical techniques and receptor modeling. **Journal of Hazardous Materials**, v.195, p.306-317. 2011.

LOPES, F. B. Assessment of the water quality in a large reservoir in semiarid region of Brazil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Campina Grande. v.18, n.4, p.437–445, 2014.

LUCA, S. J.; PRATES, S.; SAMPAIO, A.; KOTLAR, M.; CANTELLI, M. D.; **Anais do 3º Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Gramado, Brasil, 1996.

MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola: adubos e adubação**. 3º ed. São Paulo. Editora Agronômica Ceres. p. 596, 1981.

MARJANOVIC, P.; MILORADOV, M.; CUKIC, Z. Heavy metals in the Danube River Yugoslavia. In: SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U.; MADER, P. (Ed.) Heavy metals: problems and solutions. Berlin: **Springer**, v. 18, p. 301-321, 1995.

MARQUES, M. N.; COTRIM, M. B.; PIRES, M. A. F. Avaliação do impacto da agricultura em áreas de proteção ambiental, pertencentes à bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape, São Paulo. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1171-1178, 2007.

MARTEN, H.; NAES, T. **Multivariate Calibration**, John Wiley and Sons: Chichester, 1991.

MASTRINE, J. A.; BONZONGO, J. C. J.; LYONS, W. B. Mercury concentrations in surface waters from fluvial systems draining historical metals mining areas in southeastern U.S.A. **Applied Geochemistry**, v. 14: p. 147-158, 1999.

McCune, B. and Mefford, M. J. **Multivariate analysis on the PC-ORD system. Version 4**. MjM Software, Gleneden Beach, Oregon, 1999.

McLUNE; B.; GRACE, J. B. **Analysis of Ecological Communities. MJM Software Design**, Glenden Beach, Oregon, U.S.A; p. 300, 2002.

MICHEL, P., BOUTIER, B., & CHIFOLEAU, C. J. F. Net fluxes of dissolved arsenic, cadmium, copper, zinc, nitrogen and phosphorous from the Gironde Estuary(France): Seasonal variations and trends. **Estuarine, Coast and Shelf Science**, v. 51, p. 451-462, 2000.

MICO, C., RECATALA, L., PERIS, M., & SANCHEZ, J. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. **Chemosphere**, v. 65, p. 863-872, 2006.

MOSCA, A. A. O. **Caracterização hidrológica de duas microbacias visando à identificação de indicadores hidrológicos para o monitoramento ambiental do manejo de florestas plantadas**. 2003. 120 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba - SP, 2003.

PAGANINI, W. S. **Disposição de esgoto no solo – Escoamento á superfície**. 2º ed. São Paulo. Fundo editorial da AESABESP, p. 232, 1997.

PALÁCIO, H. A. Q.; ARAÚJO Neto, J. R.; MEIRELES, A. C. M.; ANDRADE, E. M.; SANTOS, J. C. N.; CHAVES, L. C. G. Similaridade e fatores determinantes na salinidade das águas superficiais do Ceará, por técnicas multivariadas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.15, p.395-402. 2011.

PETRONI, S. L. G. **Estudos de adsorção de zinco e cádmio em turfa. Potencialidade de utilização de um bioadsorvedor natural em sistemas de tratamento de efluentes.** São Paulo, 1999. 99p. Dissertação (mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo.

POOT, A., GILLISSEN F., KOELMANS A. A. Effects of flow regime and flooding on heavy metal availability in sediment and soil of a dynamic river system. **Environmental Pollution**. v. 148, p. 779-787, 2007.

RAJA, C. E., ANBAZHAGAN, K., SELVAM, G. S. Isolation and characterization of a metal-resistant *Pseudomonas aeruginosa* strain. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, v. 22, p. 577–585, 2006.

RIBEIRO, T. A. P.; AIROLDI, R. P. S.; PATERNIANI, J. E. S.; SILVA, M.J.M. Variação dos parâmetros físicos, químicos e biológicos da água em um sistema de irrigação localizada. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, n3, p.295-301, 2005.

RIBEIRO, T. de S.; ALMEIDA, M. G. de; OLIVEIRA, K. C.; SOUSA, C. M. M.; AZEVEDO, R. A. de; REZENDE, C. E.; VITÓRIA, A. P. **Metais Pesados em Sedimentos dos Rios Imbé (RJ) e Alto, Médio e Baixo Paraíba do Sul (RJ/SP).** Disponível em: [www.instituto milênio estuários.com.br/pdfs/Paticipacao\\_Eventos/4\\_Congresso Geoquimica/06\\_Ribeiro\\_et\\_al.pdf](http://www.instituto milênio estuários.com.br/pdfs/Paticipacao_Eventos/4_Congresso Geoquimica/06_Ribeiro_et_al.pdf). Acessado em: 12 de fev.2013.

RIBEIRO, M. S.; LIMA, L.A.; FARIA, F. H. S.; REZENDE, F. C, FARIA, L. A. Efeitos de águas residuárias de café no crescimento vegetativo de cafeeiros em seu primeiro ano. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 29, n. 04, p.569-577, 2009.

RUSSEL, J. B. **Química geral**. 2ª. ed. São Paulo, McGraw- Hill, 1994. v.2, p.1048-1060.

SAMPAIO, S. C.; SILVESTRO, M. G.; FRIGO, E. P.; BORGES, C. M. Relação entre série de sólidos e condutividade elétrica em diferentes águas residuárias. **Irriga**, v.12, p.557-562, 2007.

SANTOS, M. L.; LENZI, E.; COELHO, A. R.; Ocorrência de metais pesados no curso inferior do rio Ivaí, em decorrência do uso do solo em sua bacia hidrográfica. **Revista Acta Scientiarum Technology**. v. 30, n. 1, p. 99-107, 2008.

SAX, N. I. **Dangerous properties of industrial materials**. 5 ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1979.í,

SCHMIDT, A. O., **Impactos do uso e ocupação do solo na qualidade física e química do rio São Francisco Verdadeiro**. 2014. 77p. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel. 2014.

SILVA C.R., FIGUEIREDO B.R., CAPITANI E.M. 2006. **Geologia médica no Brasil**. In: Silva C.R. (ed.) *Geologia médica no Brasil: efeitos dos materiais e fatores geológicos na saúde humana, animal e meio ambiente*. Rio de Janeiro CPRM, p. 6-14, 2006.

SINGH, K. P.; MALIKA, A.; MOHANA, D.; SINHAB, S. Multivariate statistical techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality of Gomti River (Índia) - A case study. **Water Research**, v.38, p.3980-3992. 2004.

SIPAUBA-TAVARES, L. H.; PEREIRA, A. M. L. Large scale laboratory cultures of *Ankistrodesmus gracilis* (Reisch) Korsikov (Chlorophyta) and *Diaphanosoma biergei* Korinek, 1981 (Cladocera). **Brazilian Journal of Biology**. São Carlos, v. 68, n. 4, nov. 2008(b).

SMITH, S.; CHEN, M. H.; BAILEY, R. G.; WILLIAMS, W. P. Concentration and copper and cadmium in water, sediments, detritus, plants and animals in a hardwater lowland river. **Hydrobiologia**. Frankfurt. 341: p. 71-80, 1996.

SOUZA, G. S.; LIMA, J. S. S.; XAVIER, A. C.; ROCHA, W. S. D. Krigagem ordinária e Inverso Quadrado da Distância aplicados na espacialização de atributos químicos de um argissolo. **Scientia Agrária**, Curitiba, n.1, p.073-081, 2010.

SPERLING, M. V. Estudos e modelagem da qualidade da água de rios. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerai. 2007. 588 p.

TANRIVERDI, D., DEMIRKIRAN, A. R. Assessment of surface water quality of the Ceyhan River basin, Turkey. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.167, p.175-184. 2010.

TRINDADE, W. M., HORN, A. H., RIBEIRO, E. V.; Concentrações de metais pesados em sedimentos do rio São Francisco entre Três Marias e Pirapora – MG. Geoquímica e classificação de risco ambiental. Belo Horizonte, **Geonomos**, v. 20(1), p. 64-75, 2012.

THONON, I., MIDDELKOOP, H., van der Perk, M. The impact of river rehabilitation, climate and land-use change on the deposition of sediment and heavy metals on floodplains. **Nederlandse Geografische Studies**. v. 337, p. 129 e p.149, 2006.

TUNDISI, J. G.; **Água no século XXI: Enfrentando a escassez**, Rima: São Carlos, 2003.

VALDMAN, E.; ERIJMAN, L.; PESSOA, F. L. P. & LEITE, S. G. F. **Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum* sp.** Process Biochemistry, v.36, 2001, p. 869 - 873.

VALENTE, J. P. S.; PADILHA, P. M.; SILVA, A. M. M., da. Oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) como parâmetros de poluição no ribeirão Lavapés/Botucatu - SP. **Eclética Química**, São Paulo, v. 22, p. 49-66, 1997.

VAROL, M.; GÖKOT, B.; BEKLEYEN, A.; ŞEN, B. **Spatial and temporal variations in surface water quality of the dam reservoirs in the Tigris River basin.** Turkey. *Catena*, v.92, p.11-21, 2012.

VEGA, M.; PARDO, R.; BARRADO, E.; DEBÁN, L. **Assessment of seasonal and polluting effects on the quality of river water by exploratory data analysis.** *Water Res.*, v. 32, p. 3581, 1998.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** Ed. UFMG, 2005.

WATRAS, C. J.; MORRISON, K. A.; BLOOM, N. S. Mercury in remote Rocky Mountain lakes of Glacier National Park, Montana, in comparison with other temperate North American regions. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 52, p. 1220-1228, 1995.

WEDEPOHL, K. H. (Ed.) **Handbook of Geochemistry**. Springer Verlag, Berlim/Heidelberg, v. 2. p. 618, 1978.

WINTER, M. 1998 Web **Elements**. Disponível em: <http://www.shef.ac.uk/~chem/web-elements>. Acessado em 10 jun. 2013.

YABE, M. J. S.; OLIVEIRA, E. de. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. **Química Nova**, v.21, n.5, p. 551-556. 1998.

ZANELLO, S.; MELO, V.; WOWK, G. Mineralogy and chromium, nickel, copper, zinc and lead contents around Caximba landfill in Curitiba-PR. **Scientia Agraria**, v.10, n.1, p. 51-60, 2008.

ZIMMERMANN, C. M.; GUIMARÃES, O. M.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Avaliação da qualidade do corpo hídrico do rio Tibagi na região de Ponta Grossa utilizando análise de componentes principais (PCA). **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1727-1732, 2008.

ZHANG, X.; WANG, Q.; LIU, Y.; WU, J.; YU, M. Application of multivariate statistical techniques in the assessment of water quality in the Southwest New Territories and Kowloon, Hong Kong. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.137, p.17-27. 2011.

ZANINI, H. L. H. T. **Caracterização limnológica e microbiológica do córrego rico que abastece Jaboticabal (SP)**. São Paulo: Universidade Estadual Paulista, 2009. 75p. Tese Doutorado.

## APÊNDICE I



**Tabela 1** - Número de medições e cotas mínimas e máximas observadas durante as medições de vazão e coletas de amostra realizadas em 9 locais de coleta

Local	Número de medições	R <sup>2</sup>	min - max <sup>(a)</sup>	min - max <sup>(b)</sup>
S02	8	0.999	0.24 - 0.92	0.26 - 0.58
S03	8	0.996	0.09 - 0.48	0.10 - 0.59
S04	7	0.996	0.16 - 0.67	0.16 - 0.78
S05	7	0.995	0.10 - 1.68	0.12 - 1.35
S06	7	0.995	0.44 - 2.38	0.45 - 2.08
S07	7	0.997	0.84 - 1.95	0.87 - 3.00
S08	7	0.997	0.04 - 1.90	0.09 - 2.30
S09	7	0.998	0.38 - 1.60	0.41 - 2.84
S10	7	0.999	0.15 - 1.24	0.16 - 1.50

<sup>(a)</sup> cotas mínima e máxima durante as medições de vazão; <sup>(b)</sup> cotas mínima e máxima durante as coletas de amostra.

**Tabela 2** - Análise descritiva da vazão em função dos pontos de coleta.

Ponto de coleta	Média	Variância	C.V.	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Assimetria	Curtosi
S01	0,000833	0,000000	40,27	0,000162	0,000552	0,000959	0,001109	0,001218	-0,81	-0,61
S02	0,5806	0,0611	42,57	0,2163	0,3896	0,5335	0,7507	1,1267	0,72	-0,02
S03	3,321	2,869	51,00	1,277	1,913	2,863	4,237	7,921	1,16	1,25
S04	10,348	18,476	41,54	4,721	6,597	9,604	12,663	19,514	0,67	-0,28
S05	3,632	2,939	47,20	1,680	2,137	3,182	4,750	7,544	0,78	-0,35
S06	15,90	54,29	46,35	6,53	8,56	15,02	21,16	31,67	0,46	-0,84
S07	23,82	485,32	92,48	6,11	10,42	14,51	30,80	105,75	2,37	6,88
S08	31,07	389,27	63,51	10,57	17,12	23,24	42,93	87,71	1,33	1,36
S09	57,82	1917,90	75,74	17,80	29,92	40,08	75,42	203,49	1,82	3,71
S10	10,25	79,59	87,06	2,45	4,38	6,46	12,31	36,52	1,84	3,04

**Tabela 3** - Análise descritiva do oxigênio dissolvido em função dos pontos de coleta.

Local de coleta	Média	Variância	C.V.	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Assimetria	Curtosi
S01	6,2269	0,0788	4,51	5,7000	6,0000	6,2000	6,5000	6,7000	-0,12	-0,55
S02	7,081	0,570	10,66	5,400	6,700	7,050	7,725	8,300	-0,52	-0,13
S03	7,8962	0,2204	5,95	7,2000	7,5000	7,7500	8,1250	8,8000	0,53	-0,71
S04	7,9615	0,2473	6,25	7,1000	7,6750	8,0000	8,2500	9,0000	0,17	-0,23
S05	7,077	0,536	10,35	5,700	6,475	7,150	7,575	8,300	-0,12	-0,81
S06	8,1885	0,2283	5,83	7,3000	7,8500	8,2000	8,4000	9,2000	0,23	-0,09
S07	8,277	0,478	8,35	7,200	7,775	8,250	8,725	9,700	0,29	-0,69
S08	8,304	0,384	7,47	7,100	7,975	8,000	8,925	9,400	0,31	-0,83
S09	8,238	0,479	8,40	7,000	7,675	8,300	8,800	9,500	0,07	-1,02
S10	7,842	0,342	7,45	6,700	7,375	7,800	8,275	8,800	-0,00	-0,81

**Tabela 4** - Análise descritiva do pH em função dos pontos de coleta.

Local de coleta	Média	Variância	C.V.	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Assimetria	Curtosi
S01	5,4731	0,0708	4,86	5,0000	5,3000	5,5000	5,6000	6,5000	2,12	8,62
S02	7,1923	0,0215	2,04	7,0000	7,1000	7,2000	7,3000	7,5000	0,31	-0,91
S03	7,3846	0,0406	2,73	6,9000	7,3000	7,4000	7,5000	7,8000	-0,38	0,64
S04	7,2615	0,0401	2,76	6,9000	7,1000	7,2500	7,4000	7,6000	0,12	-0,88
S05	7,3269	0,0180	1,83	7,1000	7,2750	7,3000	7,4000	7,6000	0,22	0,01
S06	7,4923	0,0311	2,36	7,2000	7,3750	7,5000	7,6000	7,9000	0,32	-0,17
S07	7,3615	0,0521	3,10	7,0000	7,1750	7,4000	7,5000	7,8000	-0,01	-0,80
S08	7,4115	0,0451	2,86	7,0000	7,3000	7,4000	7,5250	7,8000	-0,22	-0,56
S09	7,4654	0,0800	3,79	7,1000	7,1750	7,5000	7,7000	8,0000	0,11	-1,19
S10	7,4885	0,0459	2,86	6,9000	7,4000	7,5000	7,6250	7,8000	-1,06	1,64

**Tabela 5** - Análise descritiva da condutividade elétrica em função dos pontos de coleta

Local de coleta	Média	Variância	C.V.	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Assimetria	Curtosi
S01	0,06185	0,00005	11,91	0,04800	0,05675	0,06150	0,06700	0,07500	0,03	-0,70
S02	0,11220	0,0033	51,39	0,0310	0,0840	0,0970	0,1368	0,2920	1,54	3,00
S03	0,00850	0,00008	106,55	0,00000	0,00000	0,01150	0,01400	0,03400	0,79	0,56
S04	0,00812	0,00006	97,05	0,00000	0,00000	0,01200	0,01500	0,01900	0,01	-1,92
S05	0,12512	0,00159	31,91	0,07300	0,09575	0,11700	0,14850	0,22200	0,85	-0,03
S06	0,00935	0,00006	84,30	0,00000	0,00000	0,01300	0,01525	0,02200	-0,21	-1,66
S07	0,01304	0,00011	80,57	0,00000	0,00000	0,01650	0,02225	0,03200	-0,17	-1,40
S08	0,02181	0,00008	41,10	0,00000	0,01600	0,02300	0,02800	0,04000	-0,71	1,53
S09	0,01742	0,00011	59,03	0,00000	0,01350	0,01800	0,02600	0,03100	-0,60	-0,68
S10	0,05092	0,00014	23,32	0,02700	0,04000	0,05350	0,06125	0,06900	-0,32	-1,13

**Tabela 6** - Análise descritiva da temperatura em função dos pontos de coleta.

Local de coleta	Média	Variância	C.V.	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Assimetria	Curtosi
S01	22,715	0,792	3,92	20,100	22,150	22,850	23,500	23,900	-0,93	1,30
S02	22,015	6,702	11,76	14,800	19,650	22,550	24,150	25,800	-0,79	0,67
S03	20,788	5,095	10,86	16,300	19,050	20,750	22,650	25,000	-0,23	-0,55
S04	20,415	5,416	11,40	16,100	18,775	20,500	22,525	24,300	-0,31	-0,92
S05	21,446	5,771	11,20	17,000	19,550	21,450	23,650	25,000	-0,31	-0,97
S06	20,988	6,290	11,95	16,300	19,000	21,050	23,125	25,500	-0,17	-0,95
S07	21,358	10,365	15,07	15,900	18,550	21,400	24,000	27,200	-0,07	-1,00
S08	21,208	8,691	13,90	15,800	18,725	20,900	23,725	26,300	-0,16	-1,03
S09	21,323	9,955	14,80	16,200	18,475	21,100	24,225	27,200	0,01	-1,14
S10	21,227	9,370	14,42	15,800	18,825	21,450	23,900	26,600	-0,29	-0,93

**Tabela 7 - Análise descritiva da turbidez em função dos pontos de coleta.**

Local de coleta	Média	Variância	C.V.	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Assimetria	Curtosi
S01	0,3538	0,0122	31,20	0,2000	0,3000	0,3000	0,4250	0,6000	0,47	-0,55
S02	20,77	664,45	124,11	5,90	9,52	12,45	17,88	131,50	3,61	14,32
S03	69,7	10382,0	146,11	17,4	26,8	42,5	72,2	543,0	4,32	20,32
S04	83,7	21141,1	173,64	6,8	14,9	31,1	69,1	676,0	3,18	11,20
S05	78,6	13054,8	145,38	14,6	19,9	38,9	73,8	541,7	3,15	11,03
S06	81,6	12468,6	136,84	10,5	19,7	40,0	86,7	468,7	2,45	6,02
S07	85,5	26486,2	190,28	6,9	18,8	27,9	69,6	630,0	3,07	8,67
S08	48,02	2217,60	98,08	9,90	18,48	30,50	54,08	188,00	1,96	3,30
S09	71,3	14024,6	166,11	9,4	16,8	30,9	65,8	514,0	3,07	9,26
S10	92,2	22775,5	163,67	6,7	18,6	33,3	63,5	561,0	2,35	4,54

**Tabela 8 - Análise descritiva do carbono total em função dos pontos de coleta.**

Local de coleta	Média	Variância	C.V.	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Assimetria	Curtosi
S01	15,12	1,360	7,71	12,540	14,455	15,365	16,125	16,420	-0,97	-0,07
S02	19,72	79,66	45,26	6,83	15,38	16,99	23,35	48,76	1,75	3,96
S03	5,223	3,566	36,16	3,570	4,094	4,579	5,236	10,720	1,94	3,07
S04	4,557	2,356	33,68	3,020	3,708	4,117	4,673	10,090	2,24	5,93
S05	17,005	18,464	25,27	9,887	14,025	16,420	20,480	24,500	0,18	-0,78
S06	4,513	1,924	30,74	3,106	3,707	4,035	4,868	8,616	2,13	4,43
S07	5,838	3,372	31,45	3,960	4,870	5,324	5,759	11,330	1,96	3,21
S08	4,825	1,099	21,73	3,495	4,136	4,624	5,050	7,832	1,46	2,08
S09	5,627	3,323	32,40	3,856	4,530	5,031	5,834	11,770	2,12	4,57
S10	8,715	3,727	22,15	6,375	7,560	8,194	9,384	13,800	1,24	0,94

**Tabela 9 - Análise descritiva da concentração de cálcio em função dos pontos de coleta.**

Local de coleta	Média	Variância	C.V.	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Assimetria	Curtosi
S01	39,14	491,00	56,62	2,32	26,69	33,73	51,72	108,86	1,26	2,96
S02	41,52	361,14	45,77	8,35	27,72	37,41	54,29	84,34	0,60	-0,33
S03	34,49	696,56	76,53	0,00	18,33	28,98	48,36	125,49	1,87	4,74
S04	33,58	685,60	77,99	0,00	18,26	28,31	42,41	120,95	1,73	3,95
S05	42,53	812,01	67,00	1,28	25,58	35,75	52,28	136,68	1,76	4,06
S06	36,51	592,94	66,69	4,88	23,43	30,18	46,43	119,47	1,68	4,29
S07	38,88	811,90	73,29	3,59	21,94	29,21	53,87	130,36	1,56	2,95
S08	40,77	596,25	59,89	6,23	25,78	34,37	58,05	113,97	1,27	1,96
S09	41,21	618,11	60,33	4,04	24,50	32,90	55,30	103,57	0,95	0,58
S10	44,86	646,49	56,68	8,54	28,19	39,86	56,00	114,59	1,19	1,59

**Tabela 10** - Análise descritiva da concentração de cobre em função dos pontos de coleta.

Local de coleta	Média	Variância	C.V.	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Assimetria	Curtosi
S01	0,01501	0,00015	82,22	0,00000	0,00183	0,01560	0,02124	0,05384	1,02	2,55
S02	0,00742	0,00014	157,85	0,00000	0,00000	0,00241	0,01159	0,05240	2,59	8,18
S03	0,01250	0,00034	147,21	0,00000	0,00000	0,00471	0,01491	0,07192	2,03	3,90
S04	0,01742	0,00087	169,37	0,00000	0,00000	0,00334	0,01706	0,10478	1,99	2,97
S05	0,01432	0,00038	136,18	0,00000	0,00000	0,00668	0,01934	0,06672	1,44	1,08
S06	0,01738	0,00072	154,89	0,00000	0,00000	0,01014	0,02102	0,12018	2,61	8,10
S07	0,01902	0,00056	124,14	0,00000	0,00000	0,01143	0,02910	0,09016	1,59	2,19
S08	0,01287	0,00018	104,00	0,00000	0,00000	0,01249	0,01663	0,05868	1,70	4,37
S09	0,01603	0,00031	110,29	0,00000	0,00000	0,01265	0,02264	0,05828	1,28	0,86
S10	0,01952	0,00054	119,55	0,00000	0,00000	0,01101	0,02900	0,07921	1,22	0,37

**Tabela 11** - Análise descritiva da concentração de cromo em função dos pontos de coleta.

Local de coleta	Média	Variância	C.V.	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Assimetria	Curtosi
S01	0,0795	0,0455	268,23	0,0000	0,0067	0,0177	0,0626	1,0656	4,36	20,03
S02	0,0853	0,0578	282,05	0,0000	0,0009	0,0118	0,0352	1,1449	3,95	16,38
S03	0,1087	0,0765	254,41	0,0000	0,0052	0,0174	0,0344	1,2555	3,47	12,60
S04	0,1042	0,0735	260,17	0,0000	0,0055	0,0141	0,0386	1,2271	3,54	12,87
S05	0,1067	0,0815	267,70	0,0000	0,0063	0,0174	0,0426	1,2470	3,49	11,85
S06	0,1052	0,0906	286,13	0,0000	0,0057	0,0174	0,0255	1,3518	3,66	13,31
S07	0,1081	0,0785	259,12	0,0000	0,0082	0,0129	0,0404	1,2328	3,44	11,78
S08	0,0721	0,0305	242,05	0,0000	0,0088	0,0143	0,0398	0,7567	3,39	11,17
S09	0,0959	0,0493	231,42	0,0000	0,0100	0,0190	0,0572	0,8842	3,11	8,92
S10	0,0794	0,0373	243,17	0,0000	0,0072	0,0200	0,0384	0,7694	3,29	9,91

**Tabela 12** - Análise descritiva da concentração de ferro em função dos pontos de coleta.

Local de coleta	Média	Variância	C.V.	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Assimetria	Curtosi
S01	0,216	0,0288	78,64	0,0417	0,0741	0,1606	0,3124	0,5606	0,97	-0,33
S02	0,799	0,0904	37,63	0,0138	0,6020	0,7743	0,9334	1,6116	0,21	2,28
S03	1,713	0,288	31,31	0,155	1,518	1,702	2,134	2,539	-0,97	1,58
S04	1,546	0,516	46,46	0,146	1,003	1,480	2,071	2,802	0,08	-0,66
S05	1,546	0,297	35,28	0,092	1,288	1,542	2,003	2,415	-0,61	0,69
S06	1,524	0,481	45,48	0,119	0,978	1,497	2,031	3,009	0,11	-0,16
S07	1,395	0,482	49,77	0,185	0,965	1,325	1,901	2,621	0,04	-0,72
S08	1,379	0,357	43,36	0,171	1,070	1,368	1,843	2,396	-0,39	-0,30
S09	1,402	0,419	46,20	0,180	0,945	1,422	1,849	2,439	-0,21	-0,76
S10	1,434	0,576	52,92	0,110	0,978	1,376	1,903	3,108	0,18	-0,16

**Tabela 13** - Análise descritiva da concentração de magnésio em função dos pontos de coleta.

Local de coleta	Média	Variância	C.V.	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Assimetria	Curtosi
S01	7,296	24,645	68,04	0,036	3,206	7,468	11,593	17,229	0,28	-0,98
S02	7,94	29,49	68,37	0,05	3,81	8,04	12,14	22,94	0,70	0,62
S03	7,13	32,39	79,77	0,04	2,70	4,92	11,45	21,55	0,78	-0,03
S04	6,94	29,26	77,91	0,04	2,39	5,00	11,47	18,77	0,63	-0,69
S05	8,48	27,89	62,30	0,04	4,22	8,97	12,26	20,58	0,32	-0,42
S06	7,42	26,95	69,94	0,04	3,19	7,08	12,24	17,67	0,34	-1,10
S07	7,86	31,29	71,19	0,04	2,84	7,61	11,89	19,73	0,41	-0,86
S08	7,59	30,72	73,00	0,05	2,68	5,84	11,38	20,82	0,66	-0,34
S09	7,91	32,52	72,11	0,05	2,90	6,60	11,47	22,28	0,70	-0,01
S10	8,25	27,52	63,57	0,06	3,45	7,60	12,51	18,99	0,34	-0,70

**Tabela 14** - Análise descritiva da concentração de manganês em função dos pontos de coleta.

Local de coleta	Média	Variância	C.V.	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Assimetria	Curtosi
S01	0,07173	0,00058	33,66	0,01153	0,05511	0,07946	0,08853	0,09813	-1,16	0,64
S02	0,05368	0,00055	43,56	0,01573	0,03510	0,05531	0,06352	0,12725	0,83	2,86
S03	0,0835	0,0054	88,28	0,0162	0,0370	0,0618	0,1024	0,3707	2,60	8,73
S04	0,0929	0,0128	121,66	0,0068	0,0167	0,0578	0,1138	0,3854	1,81	2,28
S05	0,0898	0,0030	61,09	0,0149	0,0580	0,0803	0,1042	0,2488	1,25	1,97
S06	0,0809	0,0062	97,64	0,0061	0,0310	0,0686	0,0977	0,3885	2,55	8,74
S07	0,1165	0,0356	161,82	0,0023	0,0221	0,0656	0,1167	0,9565	3,85	16,76
S08	0,0814	0,0051	87,25	0,0105	0,0391	0,0693	0,0898	0,3126	2,19	5,12
S09	0,1003	0,0144	119,62	0,0112	0,0310	0,0773	0,1028	0,5981	3,23	12,13
S10	0,1632	0,0372	118,19	0,0027	0,0433	0,1042	0,1661	0,6761	1,79	2,17

**Tabela 15** - Análise descritiva da concentração de sódio em função dos pontos de coleta.

Local de coleta	Média	Variância	C.V.	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Assimetria	Curtosi
S01	11,010	12,708	32,38	7,677	8,801	10,017	11,198	21,287	1,93	3,27
S02	8,000	8,239	35,88	2,802	6,729	8,154	9,469	13,217	0,00	-0,10
S03	2,073	1,234	53,58	1,120	1,532	1,716	2,142	5,356	2,26	4,66
S04	3,111	6,066	79,17	1,263	1,925	2,287	3,122	12,563	3,25	11,58
S05	8,677	17,207	47,81	2,416	6,112	7,393	11,812	17,411	0,56	-0,37
S06	2,535	2,260	59,31	1,374	1,737	2,078	2,795	8,139	2,98	10,02
S07	2,327	1,071	44,47	1,220	1,780	2,086	2,475	5,718	2,20	5,45
S08	2,956	1,508	41,54	1,389	2,135	2,688	3,427	7,188	2,09	6,50
S09	3,054	4,312	67,99	1,431	2,030	2,427	3,023	10,214	2,82	7,89
S10	3,645	3,997	54,85	1,913	2,540	3,087	3,734	10,555	2,52	6,91

**Tabela 16** - Análise descritiva da concentração de níquel em função dos pontos de coleta.

Local de coleta	Média	Variância	C.V.	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Assimetria	Curtosi
S01	0,01757	0,00112	190,37	0,00000	0,00174	0,00463	0,01373	0,13367	2,53	5,90
S02	0,01459	0,00106	222,90	0,00000	0,00036	0,00318	0,00631	0,15037	3,34	12,43
S03	0,02113	0,00250	236,54	0,00000	0,00000	0,00396	0,01082	0,23122	3,46	13,04
S04	0,03200	0,0071	263,15	0,0000	0,0008	0,0060	0,0122	0,3854	3,64	13,62
S05	0,01507	0,00070	175,26	0,00000	0,00000	0,00478	0,01134	0,09375	2,35	4,78
S06	0,02112	0,00219	221,58	0,00000	0,00000	0,00570	0,01193	0,19313	3,11	9,21
S07	0,01133	0,00039	173,91	0,00000	0,00097	0,00697	0,01139	0,09797	3,75	15,86
S08	0,01368	0,00060	179,16	0,00000	0,00152	0,00612	0,01037	0,10741	2,95	9,01
S09	0,01513	0,00059	160,30	0,00000	0,00162	0,00589	0,01419	0,10252	2,55	6,77
S10	0,01389	0,00057	172,09	0,00000	0,00145	0,00490	0,01279	0,10275	2,72	7,64

**Tabela 17** - Análise descritiva da concentração de potássio em função dos pontos de coleta.

Local de coleta	Média	Variância	C.V.	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Assimetria	Curtosi
S01	0,6545	0,2258	72,60	0,0000	0,4236	0,6213	0,8446	1,7507	0,65	0,40
S02	2,091	1,822	64,54	0,000	1,131	2,185	3,204	4,374	-0,19	-0,90
S03	1,027	0,641	77,91	0,000	0,553	0,982	1,395	3,231	1,01	1,54
S04	0,855	0,431	76,86	0,000	0,497	0,781	1,249	2,857	1,03	2,08
S05	3,176	5,276	72,33	0,000	1,310	3,423	5,042	7,919	0,17	-0,60
S06	1,138	1,854	119,61	0,000	0,364	0,984	1,286	6,766	3,08	11,92
S07	1,024	0,513	69,91	0,000	0,465	1,046	1,434	2,612	0,11	-0,33
S08	1,176	0,646	68,35	0,000	0,557	1,312	1,747	3,189	0,10	0,11
S09	1,120	0,656	72,32	0,000	0,508	1,129	1,806	2,589	0,11	-0,89
S10	1,807	1,494	67,61	0,000	1,032	1,698	2,929	3,823	-0,15	-0,94

**Tabela 18** - Análise descritiva da concentração de zinco em função dos pontos de coleta.

Local de coleta	Média	Variância	C.V.	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Assimetria	Curtosi
S01	0,1305	0,0164	98,11	0,0331	0,0702	0,0810	0,1139	0,5755	2,56	6,21
S02	0,1534	0,0156	81,51	0,0408	0,0745	0,0998	0,2001	0,5484	2,04	4,11
S03	0,2135	0,0247	73,57	0,0433	0,0966	0,1900	0,2919	0,5521	1,03	0,01
S04	0,2133	0,0177	62,33	0,0406	0,1087	0,1819	0,3042	0,4896	0,88	-0,29
S05	0,2552	0,0408	79,15	0,0719	0,0904	0,2058	0,3376	0,9328	1,79	3,93
S06	0,1935	0,0267	84,47	0,0402	0,0801	0,1699	0,2608	0,8325	2,52	8,82
S07	0,2467	0,0353	76,13	0,0391	0,0945	0,1776	0,3831	0,7546	0,98	0,43
S08	0,3088	0,0719	86,85	0,0113	0,0905	0,2789	0,4066	1,1740	1,77	3,90
S09	0,3545	0,1656	114,77	0,0173	0,1454	0,2585	0,3717	1,9981	3,10	11,00
S10	0,3192	0,0929	95,45	0,0464	0,1096	0,2551	0,3823	1,3089	2,32	5,83

**Tabela 19** - Variância nos 10 primeiros eixos

PC	Autovalores	% da variância	% acumulada da variância	Autovalores de Broken-Stike
1	3,390	33,903	33,903	2,929
2	2,095	20,946	54,850	1,929
3	1,357	13,570	68,419	1,429
4	1,026	10,258	78,677	1,096
5	0,887	8,871	87,549	0,846
6	0,625	6,249	93,798	0,646
7	0,283	2,828	96,626	0,479
8	0,162	1,622	98,248	0,336
9	0,112	1,116	99,363	0,211
10	0,064	0,637	100,00	0,100

**Tabela 20** - Correlação de Pearson entre as variáveis de estudo e componentes principais (PC

Variáveis	Autovetores					
	1	2	3	4	5	6
OD	<b>-0,6971</b>	-0,4408	0,2412	0,2294	0,1593	0,1179
C E	<b>0,9089</b>	-0,0353	-0,19664	-0,0083	0,0198	0,1971
Tu	-0,2192	<b>-0,8675</b>	-0,1317	0,2990	0,0777	0,0448
COT	<b>0,6421</b>	-0,5931	-0,2750	0,2344	0,0356	0,2116
CT	<b>0,9268</b>	-0,0170	-0,2380	-0,1021	-0,1230	0,0499
Cr	-0,0705	0,3482	-0,3825	0,7896	-0,1734	-0,2403
K	0,5308	-0,3574	0,6135	0,1044	0,3538	-0,1326
Na	<b>0,6832</b>	0,2526	0,4789	0,2573	0,0913	-0,3180
Ni	<b>-0,0718</b>	0,1883	-0,5529	-0,1137	0,7793	-0,1791
Mn	0,0203	<b>-0,6679</b>	-0,2299	-0,3239	-0,2610	-0,5607