

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTU SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA UTILIZADA PARA
CONSUMO HUMANO NA REGIÃO RURAL DO MUNICÍPIO DE TOLEDO-PR**

ALINE ROBERTA DE PAULI

TOLEDO – PR

2014

ALINE ROBERTA DE PAULI

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA UTILIZADA PARA
CONSUMO HUMANO NA REGIÃO RURAL DO MUNICÍPIO DE TOLEDO-PR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, em cumprimento parcial aos requisitos necessários a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em monitoramento e controle ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Fernando R. Espinoza Quiñones

Co-orientador: Prof. Dra. Soraya Moreno Palácio

TOLEDO – PR

2014

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Prof. Dr. Fernando Rodolfo Espinoza Quiñones e Prof. Dra. Soraya Moreno Palácio pelos conhecimentos compartilhados, incentivo, colaboração e ajuda prestada em todos os momentos.

Aos meus pais pelo amor incondicional, pelo apoio e pela ajuda em todos os momentos.

Ao meu irmão, Paulo, pelo incentivo e apoio.

Ao meu namorado, Adilson, pelo amor, compreensão, apoio e por sempre acreditar na minha capacidade.

As minhas amigas: Mariana, Suéllen, Andréia e Raquel por dividirem tantos momentos comigo e sempre me incentivarem.

A minha colega de mestrado, Caroline Bressan Queiroz pela ajuda nas análises laboratoriais e coletas.

A todos os responsáveis pelos poços que permitiram a coleta de água.

Ao Instituto Meteorológico Simepar pelos dados cedidos.

A CAPES pelo apoio financeiro.

E a todos que de maneira direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

Meus Agradecimentos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos	3
1.1.1 Objetivo Geral.....	3
1.1.2 Objetivos específicos.....	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Recursos hídricos.....	4
2.1.1 Distribuição e variabilidade das zonas com recursos hídricos.....	4
2.1.2 Ciclo da água.....	5
2.1.3 Águas doces superficiais	6
2.1.4 Águas subterrâneas.....	7
2.1.5 Aquíferos	7
2.1.6 Composição das águas subterrâneas	12
2.2 Qualidade da água.....	13
2.2.1 Parâmetros químicos da qualidade da água	14
2.2.2 Parâmetros físicos da qualidade da água:.....	17
2.2.3 Poluição e contaminação da água.....	18
2.3 Monitoramento da qualidade das águas subterrâneas.....	21
2.4 Técnicas instrumentais de análises elementares	23
2.4.1 Fluorescência de Raio-X	23
2.4.2 Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)	28
2.5 Técnicas estatísticas multivariadas.....	35
2.5.1 Análises de agrupamentos (Cluster).....	35
2.5.2 Análise de Correspondência Canônica.....	39
2.6 Balanço hídrico	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1 Descrição do local de estudo	42
3.1.1 Clima	42
3.1.2 Precipitação pluviométrica.....	44

3.1.3	Abastecimento de água	45
3.1.4	Estação de tratamento de esgoto	45
3.1.5	Pontos de coleta	46
3.1.6	Questionário para obtenção de informações sobre locais de coleta	47
3.2	Coletas de amostra de água subterrânea	47
3.3	Análises físico-químicas.....	48
3.3.1	Alcalinidade	49
3.3.2	Demanda Química de Oxigênio (DQO)	49
3.3.3	Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅).....	51
3.3.4	Nitrato	53
3.3.5	Nitrito	54
3.3.6	Nitrogênio amoniacal.....	54
3.3.7	Nitrogênio Kjeldahl e orgânico.....	55
3.3.8	Fosfato total.....	57
3.3.9	Sulfato	58
3.3.10	Turbidez.....	58
3.4	Análises elementares.....	59
3.4.1	Fluorescência de raio-X por reflexão total (TXRF).....	59
3.4.2	Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado.....	64
3.5	Análise estatística	66
3.6	Balanço hídrico climatológico.....	67
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	70
4.1	Características dos pontos de coleta	70
4.2	Resultados das análises físico-químicas.....	70
4.3	Resultados das análises elementares.....	73
4.4	Correlações entre os parâmetros analisados.....	81
4.5	Análise de agrupamentos (Cluster).....	84
4.6	Análise de Correspondência Canônica (CCA)	86
4.7	Balanço hídrico climatológico.....	87
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	89
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
	Apêndice A.....	107
	Apêndice B.....	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Ciclo hidrológico.....	5
Figura 2.2 - Tipos de aquíferos conforme a geologia do material saturado.	8
Figura 2.3 - Classificação de aquíferos segundo a pressão.....	9
Figura 2.4 - Representação esquemática dos principais aquíferos brasileiros. ...	10
Figura 2.5 - Fontes comuns de contaminação de águas subterrâneas.....	20
Figura 2.6 - Sistema de monitoramento baseado em atividades operacionais envolvidas no fluxo de informações através de um sistema de monitoramento...	22
Figura 2.7 - Representação do efeito fotoelétrico.....	24
Figura 2.8 - Diagrama das transições eletrônicas e suas respectivas denominações.....	25
Figura 2.9 - Arranjo experimental da técnica TXRF.	27
Figura 2.10 - Representação de uma tocha de quartzo do ICP-OES.....	30
Figura 2.11 - Combinação da vista axial e radial do equipamento ICP-OES.	32
Figura 2.12 - Representação da vista axial do ICP-OES, mostrando o corte da cauda do plasma em 90°.....	32
Figura 2.13 - Diagrama esquemático do sistema óptico do ICP-OES.....	34
Figura 2.14 - Um exemplo de Distância Euclidiana entre dois objetos medidos em duas variáveis, X e Y.....	35
Figura 2.15 - Exemplo de dendograma de agrupamento.	37
Figura 3.1 - Localização do município de Toledo - PR.....	42
Figura 3.2 - Classificação climática do Paraná segundo Köppen.....	43
Figura 3.3 - Temperaturas mensais médias da cidade de Toledo no período compreendido entre novembro de 2012 e outubro de 2013.....	44
Figura 3.4 - Precipitação pluviométrica acumulada no município de Toledo-PR no período compreendido entre novembro de 2012 e outubro de 2013.....	45
Figura 3.5 - Pontos em que foram realizadas as coletas de água subterrânea....	46
Figura 3.6 - Equipamento TXRF utilizado para análise das amostras de água. Modelo S2 PICOFOX. Marca Bruker.....	59
Figura 3.7 - Sensibilidade dos elementos para o espectrômetro TXRF.	63
Figura 3.8 - Gráfico do Limite Mínimo de Detecção versus Número Atômico dos elementos.....	64

Figura 3.9 - Equipamento ICP-OES utilizado para quantificação elementar de amostras de água subterrânea.....	65
Figura 4.1 - Mapa de distribuição do arsênio (ppm) em 43 amostras de solo no Estado do Paraná.....	79
Figura 4.2 - Dendograma de agrupamento dos 10 poços avaliados no município de Toledo – PR, utilizando distância Euclidiana e Ligação Simples.....	84
Figura 4.3 - Análise de Correspondência Canônica demonstrando a influência das características dos locais de coleta sobre as características físico-químicas e elementares da água de 10 poços tubulares localizados em Toledo-PR.....	86
Figura 4.4 - Balanço hídrico climatológico para o município de Toledo-PR no período compreendido entre novembro de 2012 e outubro de 2013.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Distribuição da quantidade de água nos reservatórios terrestres.....	4
Tabela 2.2 - Formas em que o nitrogênio pode ser encontrado na água.	14
Tabela 2.3 - Processos naturais importantes que afetam a qualidade da água...	19
Tabela 3.1 - Coordenadas geográficas dos pontos de coleta de amostra de água.	47
Tabela 3.2 - Métodos utilizados para as análises físico-químicas realizadas.	48
Tabela 3.3 - Valores pré-determinados de pH para titulação potenciométrica.	49
Tabela 3.4 - Condições operacionais do equipamento de fluorescência de raio-X por reflexão total.....	60
Tabela 3.5 - Concentrações dos elementos do padrão Sigma-Aldrich Multielement Standard Solution IV for ICP certificado utilizado.	61
Tabela 3.6 - Condições operacionais do ICP-OES.	65
Tabela 3.7 - Concentração dos padrões de calibração e concentrações utilizadas para fazer as curvas de calibração do ICP-OES após diluição do padrão.	66
Tabela 4.1 - Características dos locais de coleta de amostras de água subterrânea no município de Toledo – PR.	70
Tabela 4.2 - Valores mínimos, máximos, médias anuais (nov./12 a out./13) e respectivos desvios do monitoramento físico-químico da qualidade da água de 10 poços tubulares do município de Toledo – PR.	72
Tabela 4.3 - Estatística descritiva dos resultados físico-químicos do monitoramento de 10 poços tubulares no município de Toledo – PR.	73
Tabela 4.4 – Valores de mínimo, máximo e mediana do monitoramento elementar anual da qualidade da água de 10 poços tubulares do município de Toledo – PR. Os dados estão em mg L ⁻¹	74
Tabela 4.5 - Estatística descritiva dos resultados elementares do monitoramento de 10 poços tubulares no município de Toledo – PR.	76
Tabela 4.6 - Coeficientes de correlação de Spearman significativos a um nível de confiança de 95% para as características físico-químicas da água.	81
Tabela 4.7 - Coeficientes de correlação de Spearman significativos a um nível de confiança de 95% para as características elementares da água.	83
Tabela 4.8 - Matriz cofenética baseada no dendograma da Figura 5.2.	85

Tabela 4.9 - Matriz de distâncias dos dados padronizados, utilizando a distância Euclidiana.....	85
Tabela 4.10 - Resultados análise de correspondência canônica (CCA) para os três primeiros eixos canônicos para 10 poços tubulares no município de Toledo-PR.	86

PAULI, Aline Roberta de. Avaliação da qualidade da água subterrânea utilizada para consumo humano na região rural do município de Toledo-PR. 113 p. 2014. Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

RESUMO

A água doce vem se tornando um recurso naturalmente escasso devido a existência de poucas fontes provenientes dessa água no mundo, além disso, há aumento dessa escassez em consequência da poluição e do uso desordenado dos recursos hídricos. A água subterrânea é umas das principais fontes de água doce, e no município de Toledo – PR a qualidade dessa água não é frequentemente aferida e verificada quanto a isenção de contaminantes naturais ou antropogênicos que lhe garantam a condição de uso humano. O presente trabalho tem por objetivo monitorar e avaliar a qualidade da água subterrânea utilizada para consumo humano na área rural do município de Toledo – PR. Para isto, foram amostrados mensalmente 3 L de águas subterrâneas obtidos de dez poços tubulares distribuídos aleatoriamente na zona rural do município de Toledo - PR. Foram determinados mensalmente os parâmetros físico-químicos e o conteúdo elementar da água subterrânea durante o período de um ano, sendo posteriormente avaliadas quanto ao atendimento às exigências das normas ambientais para a água de consumo humano. Quanto à análise do conteúdo elementar, duas técnicas espectrométricas, uma de emissão óptica por indução de plasma (ICP-OES) e a outra de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) foram utilizadas. O conjunto de dados físico-químicos e de composição elementar foi tratado estatisticamente de modo a avaliar a similaridade na característica da água entre os poços, aplicando uma análise de agrupamento (clusters), e quanto a comparação dos dados físico-geográficos do poço (profundidade, antiguidade e distâncias às fossas sépticas) por meio de uma análise de correspondência canônica. Em complementação a tais análises, realizou-se um balanço hídrico para verificar excedentes e deficientes hídricos no local de estudo. De acordo com os resultados obtidos, todos os poços avaliados apresentaram alguma desconformidade em relação aos valores máximos permitidos para os parâmetros analisados pela Portaria nº 2.914 do Ministério da

Saúde (BRASIL, 2011) para água de consumo humano, sendo necessário o tratamento da água para que esta possa ser consumida sem riscos a saúde. Pela análise de agrupamento, verificou-se que alguns dos poços mais próximos geograficamente foram também mais similares em sua composição química, sendo provável que as características químicas das águas dos poços sejam provenientes da rocha em que parte do aquífero Serra Geral está inserido. A análise de correspondência canônica demonstrou que há pouca influência da profundidade e antiguidade dos poços e distâncias às fossas sépticas sobre a qualidade da água. Pelo balanço hídrico pode-se observar que há excedente hídrico em quase todos os meses estudados, podendo haver recarga do aquífero Serra Geral, o que poderia influenciar a entrada de poluentes superficiais para dentro do aquífero, por percolação, o que levaria a uma possível alteração na qualidade da água subterrânea.

Palavras-chave: água subterrânea, Aquífero Serra Geral, análise multivariada, técnicas espectrométricas.

PAULI, Aline Roberta de. Evaluation of groundwater quality used for human consumption in the rural municipality of Toledo-PR. 113 p. 2014. Parana West State University.

ABSTRACT

Freshwater is a naturally scarce resource because there are few sources of that water-type around the world. Moreover, pollution and uncontrolled use of water resources are increasing this shortage. In particular, groundwater is a major source of freshwater for human use in the city of Toledo – PR, where the quality of groundwater is often not assessed and checked for its potability recommended standards. This study aims to monitor and assess the quality of groundwater used for human consumption in the rural municipality of Toledo - PR. Groundwaters of ten deep wells were monthly sampled during a year (November/2012 to October/2013) in this regard. Elemental content measurements were performed by using the both highly-sensitivity techniques of Total reflection X-ray Fluorescence (TXRF) and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). The mean values of physico-chemical parameters and elemental content of the groundwater were statistical correlated and compared with the current Brazilian environmental legislation. A cluster analysis was made as well in order to assess the similarity of the water composition among the set of the sampled groundwaters of studied wells. In addition, a canonical correspondence analysis was also applied to assess the possible relationship based on the characteristics of wells, such as depth, age of the plumbing and distance from the septic tank and water quality. A water balance was performed, verifying surplus and water deficiency at the study site. According to the results, all the assessed wells showed some disagreement regarding the maximum allowable values for the parameters analyzed by Ordinance No. 2914 of the Ministry of Health (BRAZIL, 2011) for drinking water, requiring this water to be treated so that it can be consumed without risk to health. Using a cluster analysis, it was found that some of the closest wells were also geographically more similar in their chemical composition and it is likely that the chemical characteristics of the well waters are

related to the rock in which the aquifer is inserted. The canonical correspondence analysis showed little influence on the characteristics of well water quality. Using a water balance, it was observed that there is surplus water in almost all months studied, indicating that there may be aquifer recharge, which influences the quality of groundwater.

Keywords: groundwater, Serra Geral aquifer, multivariate analysis, spectrometric techniques.

1 INTRODUÇÃO

A oferta de água para abastecimento tem sido apontada como um dos grandes problemas do século XXI (VENDRAMEL & KÖHLER; 2002). A água está presente em abundância no planeta, porém, grande parte dessa água está nos oceanos e é imprópria para consumo. Da porção de água doce existente, a maior parte está depositada na forma de geleiras nas calotas polares, sendo a segunda maior fonte dessa água, as águas subterrâneas. Diante do crescimento populacional acompanhado ao aumento da poluição ambiental, a água potável vem se tornando um recurso cada vez mais escasso.

Águas subterrâneas geralmente possuem uma elevada qualidade atendendo aos requerimentos para uso de consumo humano, sem necessidade de tratamento para poderem ser consumidas, porém já foram encontradas diversas contaminações antrópicas e naturais nessas águas que não lhes permitem obedecer ao padrão de potabilidade exigido pela legislação pertinente. Essas contaminações podem ser de fontes externas ou até mesmo características da própria rocha em que a água está armazenada. Foram encontradas contaminações por arsênio em Minas Gerais (BORBA *et al.*, 2004), contaminação por nitrato e pH não atendendo a legislação em Feira de Santana – BA (SILVA *et al.*, 2003), contaminação por chumbo e zinco em Maringá – PR (BEREZUK & GASPARETTO, 2002), por chumbo em Londrina – PR (LOPES *et al.*, 2012), por arsênio no Paquistão (BAIG *et al.*, 2009), entre inúmeros outros casos, o que mostra o grau de vulnerabilidade das águas subterrâneas quanto a presença de certas atividades antropogênicas e despejos de seus efluentes sem prévio tratamento.

Segundo o Ministério da Saúde, água potável é a água que não oferece riscos à saúde e se adequa ao padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011 (BRASIL, 2011) para as características físico-químicas, organolépticas e bacteriológicas da água. A água potável costuma ser utilizada para consumo humano na higiene pessoal, preparação de alimentos e ingestão. Quando a água não se ajusta aos padrões de potabilidade, pode causar doenças e outros danos à saúde.

A maior parte do abastecimento de água na região rural do município de Toledo-PR é feito através de águas subterrâneas obtidas de poços tubulares, de pouca ou grande profundidade, construídos em propriedades particulares, que não são frequentemente testados quanto à sua qualidade e as águas provenientes do setor público são monitoradas somente para alguns parâmetros, não sendo realizadas análises completas para verificar a existência de contaminantes como metais e elementos traços que podem estar presentes na água, prejudicando a sua potabilidade.

A determinação de uma enorme gama de analitos, principalmente metálicos, requer a utilização de técnicas suficientemente sensíveis. Para satisfazer essa necessidade pode-se utilizar a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e a fluorescência de raios-X que são capazes de detectar um grande número de analitos com precisão e acurácia a níveis de partes por bilhão (ppb).

Para organizar a abordagem do assunto, este trabalho foi dividido em seis capítulos. Sendo o primeiro deles o da Introdução. O Capítulo 2 trata-se de uma revisão bibliográfica sobre diversos tópicos que envolvem o tema em questão como a classificação de diferentes tipos de aquíferos, os principais parâmetros de qualidade da água e também sobre as técnicas instrumentais utilizadas nas análises químicas, bem como uma revisão de tópicos essenciais de estatística para dar suporte a análise de dados. No Capítulo 3 é apresentada uma caracterização sobre a área de estudo. No Capítulo 4 são mostradas as metodologias empregadas para coleta e análise das amostras de água. No capítulo 5 são mostrados os resultados físico-químicos e elementares da água subterrânea amostrada no município de Toledo – PR e, também, técnicas de análise estatística multivariada para verificar a semelhança entre os locais estudados e possíveis influências dos locais de estudo sobre a qualidade da água. E, por fim, no capítulo 6 são apresentadas as conclusões obtidas sobre o estudo.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar os parâmetros físico-químicos e composição elementar da água subterrânea consumida na região rural do município de Toledo-PR, tendo como critérios de comparação aqueles valores recomendados pela legislação vigente, bem como fazer o agrupamento de poços quanto à semelhança na característica e composição elementar da água e se valer da análise multivariada para detectar a interdependência de parâmetros de qualidade da água, físicos e geográficos dos poços estudados que permitam indicar se há vulnerabilidade das águas subterrâneas perante a contaminação antropogênica.

1.1.2 Objetivos específicos

- Realizar coletas mensais de águas subterrâneas obtidas em diferentes poços na zona rural do município de Toledo, PR;
- Aferir metodologias de análise de parâmetros físico-químicos e de analitos de elementos leves e pesados, fazendo uso de duas técnicas espectrométricas de elevada sensibilidade elementar;
- Realizar uma análise de agrupamento para classificar a água dos diferentes pontos de coleta em grupos semelhantes;
- Utilizar técnicas estatísticas multivariadas para verificar a possível influência do meio e as características do poço sobre a qualidade da água.
- Realizar um balanço hídrico climatológico para verificar excedentes e deficientes hídricos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Recursos hídricos

A água é uma substância fundamental para o surgimento, sustentação, e desenvolvimento da vida de todas as espécies na face do planeta Terra. É um recurso natural relacionado a todos os aspectos da civilização humana, utilizado para o desenvolvimento agrícola e industrial, para a geração de energia hidrelétrica e é um componente bioquímico dos seres vivos.

2.1.1 Distribuição e variabilidade das zonas com recursos hídricos

Há água em quase todos os recursos acessíveis e próximos à superfície terrestre, tais como rios, lagos, oceanos, rochas e solo. A quantidade total de água no planeta é cerca de $1,4 \times 10^9 \text{ km}^3$ (FITTS, 2002), e sua distribuição espacial entre os principais reservatórios naturais é apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Distribuição da quantidade de água nos reservatórios terrestres.

Reservatórios	Área de distribuição ($\text{km}^2 \cdot 10^3$)	Fração do volume total (%)	Fração de água doce (%)
Oceanos	361300	96,5	-
Água subterrânea	134800	1,7	30,1
Humidade do solo	82000	0,001	0,05
Geleiras e neve	16227,5	1,74	68,7
Subsolo congelado	21000	0,022	0,86
Lagos	2058,7	0,013	-
Doce	1236,4	0,007	0,26
Salgada	822,3	0,006	-
Pântanos	2682,6	0,0008	0,03
Rios	148800	0,0002	0,006
Atmosfera	510000	0,001	0,04

Fonte: SHIKLOMANOV & RODDA, 2003.

Segundo Rebouças (2006) os volumes dos reservatórios de água podem variar ao longo do tempo por mudanças climáticas, pode-se citar como exemplo a

era do gelo em que as quantidades de água congelada eram muito maiores que as existentes atualmente, cobrindo grande parte das terras emersas.

2.1.2 Ciclo da água

Ao meio como a água se movimenta de um meio para outro na Terra, se dá o nome de ciclo hidrológico ou ciclo da água (Figura 2.1). Esse ciclo é governado no solo e subsolo pela ação da gravidade, bem como tipo e densidade da cobertura vegetal, e na atmosfera e superfícies líquidas pelos elementos e fatores climáticos, como por exemplo, temperatura do ar, ventos, umidade relativa do ar e insolação, que são os responsáveis pelos processos de circulação da água dos oceanos para a atmosfera, em uma dada latitude terrestre (FEITOSA & MANOEL FILHO, 2000).

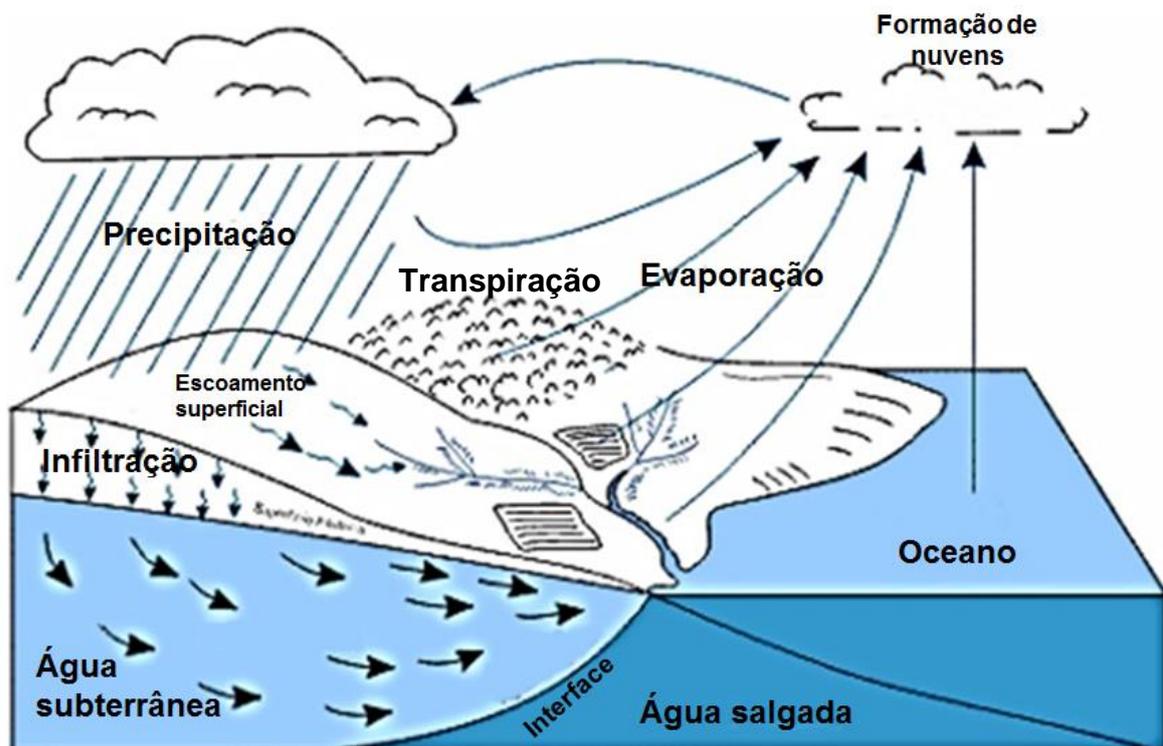


Figura 2.1 - Ciclo hidrológico
Fonte: HEATH, 1983.

No ciclo hidrológico se distinguem os seguintes mecanismos de transferência de água: precipitação, escoamento superficial, infiltração, evaporação e transpiração. A precipitação é toda água que cai da atmosfera na superfície da Terra, tais como chuva, neve, granizo e orvalho. Essa precipitação pode escoar pela superfície ou infiltrar no solo. A infiltração corresponde à água que atinge o solo, formando os lençóis de água. A evaporação é a transferência da água superficial do estado líquido para o gasoso e a transpiração ocorre quando as plantas retiram a água do solo pelas raízes, que é transferida para as folhas e então evapora (VON SPERLING, 1996).

2.1.3 Águas doces superficiais

Devido à acessibilidade, águas subterrâneas e superficiais são os dois reservatórios mais utilizados pelo homem. Essas águas possuem características muito variadas que podem ser provenientes do ambiente de origem, por onde circulam, percolam ou são armazenadas (REBOUÇAS, 2006).

As águas superficiais são aquelas que não penetram no subsolo, que escoam ou se acumulam na superfície do solo, como rios, córregos, lagos, pântanos e barramentos artificiais.

Essas águas de superfície e as águas subterrâneas não são necessariamente recursos independentes. Pode haver, em alguns casos, ligações entre corpos de água superficial e aquíferos. Se um rio atravessar uma região em que há um aquífero freático, dependendo da permeabilidade do leito do rio e da diferença de carga potenciométrica entre o rio e o aquífero, a água pode fluir do rio para o aquífero ou do aquífero para o rio. Se essa água superficial estiver poluída, ela pode afetar não só a quantidade, mas também a qualidade das águas subterrâneas (FEITOSA & MANOEL FILHO, 2000).

As principais formas de contaminação das águas superficiais são esgotos sanitários, águas residuais industriais, lixiviação e percolação de fertilizantes e pesticidas, precipitação de efluentes atmosféricos e inadequada disposição dos resíduos sólidos (STUDART & CAMPOS, 2001).

2.1.4 Águas subterrâneas

Água subterrânea é a água que há no subsolo e preenche os poros ou vazios intergranulares existentes nas rochas sedimentares ou as fraturas, falhas e fissuras das rochas compactas (BORGHETTI *et al.*, 2004).

As condições de ocorrência das águas subterrâneas numa região são muito variadas, pois sofrem a influência de fatores climáticos, que são muito irregulares no espaço e no tempo, e de fatores geológicos, cuja variabilidade também é muito grande. Essa influência condiciona as formas de recarga, armazenamento, circulação e descarga que interferem na qualidade das águas subterrâneas (REBOUÇAS *et al.*, 2006).

Mais de 90% do território brasileiro recebe uma grande quantidade de chuvas, com exceção do semiárido da Região Nordeste (REBOUÇAS *et al.*, 2006). Dessas águas de precipitação, parte delas infiltra na terra, certa quantidade é retida pelas raízes das plantas e outra parte chega a camadas mais profundas pelo efeito da gravidade. Então, os espaços vazios existentes na terra ou nas rochas são preenchidos pela água, constituindo as águas subterrâneas.

Há duas zonas no subsolo: a zona insaturada também chamada de zona de aeração ou zona vadosa em que os poros estão parcialmente preenchidos por gases e água e a zona saturada em que todos os vazios existentes são preenchidos por água. O limite entre essas duas zonas é o lençol freático, que é tecnicamente definido como a superfície em que a pressão de água nos poros é igual à pressão atmosférica. Água subterrânea é o termo utilizado para a água na zona saturada e aquífero é a região permeável, ou seja, toda a camada na zona saturada (FITTS, 2002).

2.1.5 Aquíferos

A constituição geológica de um aquífero determina a velocidade da água em seu meio, a qualidade da água e a capacidade como reservatório. Essas características são decorrentes da origem geológica que pode ser fluvial, lacustre, eólica, glacial e aluvial, vulcânica e metamórfica, o que determina os diferentes tipos de aquíferos (SCHELLE, 2009).

Segundo Zimbres (2003), os aquíferos podem ser classificados conforme a geologia do material saturado em:

1. Aquíferos porosos ou sedimentares: São formados por rochas sedimentares consolidadas, sedimentos inconsolidados ou solos arenosos. Neles, a circulação da água ocorre nos vazios formados, os chamados poros. Armazenam um grande volume de água e se encontram em muitas áreas, sendo por isso os mais importantes aquíferos. Pela diferença de pressão hidrostática existente nesse tipo de aquífero, a água pode fluir para qualquer direção.
2. Aquíferos fraturados ou fissurados: A água flui pelas fraturas ou aberturas existentes nesses aquíferos que geralmente ocorrem em rochas ígneas ou metamórficas.
3. Aquíferos cársticos: A água ocorre em fraturas de rochas calcárias ou carbonáticas onde houve a dissolução do carbonato pela água. Podem atingir grandes dimensões.

Esses diferentes tipos de aquíferos podem ser visualizados na Figura 2.2:

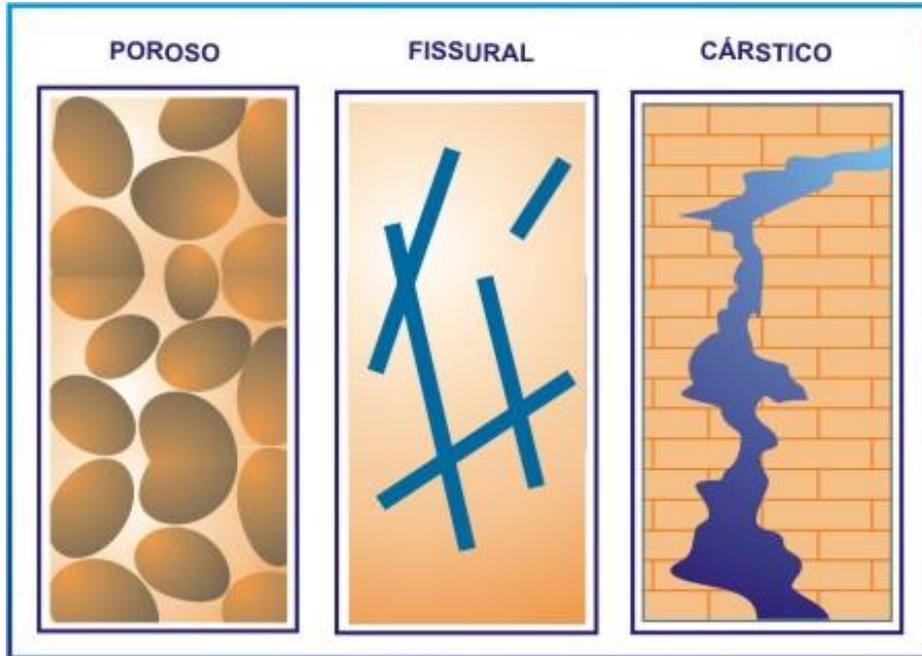


Figura 2.2 - Tipos de aquíferos conforme a geologia do material saturado.
Fonte: BORGHETTI *et al.*, 2004.

De acordo com Zimbres (2003), os aquíferos também podem ser classificados segundo a pressão da água em:

1. Aquífero livre ou freático: É o aquífero em que existe uma superfície livre de água que está em equilíbrio com a pressão atmosférica. Devido à comunicação com a atmosfera, é mais propício à contaminações.
2. Aquífero confinado ou artesianiano: A água do aquífero está submetida a uma pressão maior do que a pressão atmosférica, o que faz com que quando uma perfuração para a extração de água é feita, a água ascenda pelo poço.

Essa classificação de aquíferos pode ser vista na Figura 2.3:

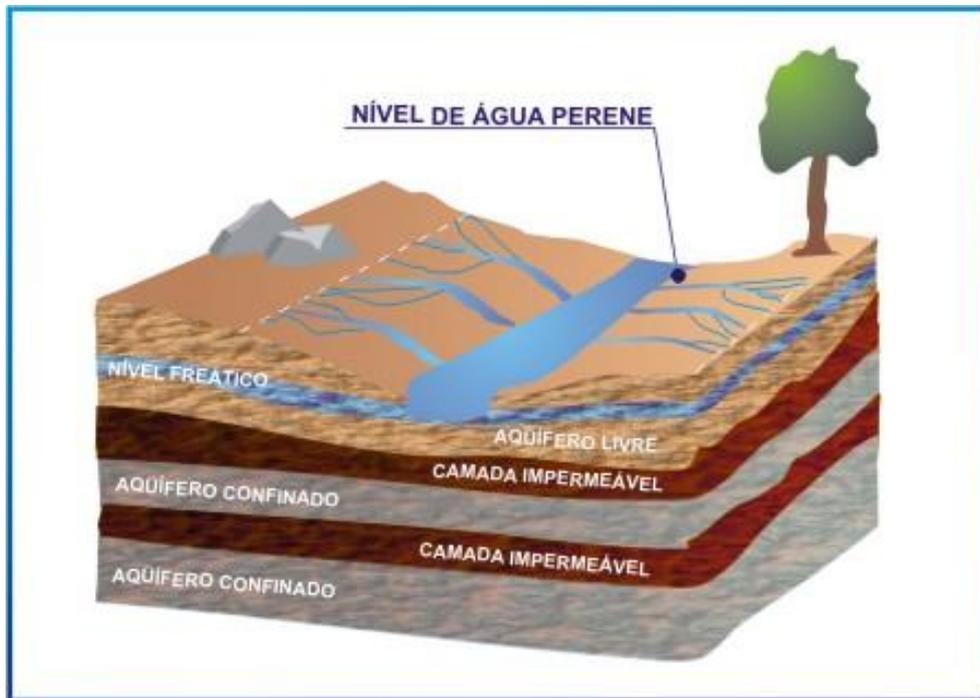


Figura 2.3 - Classificação de aquíferos segundo a pressão.
Fonte: BORGHETTI *et al.*, 2004.

2.1.5.1 Aquíferos importantes no Brasil

Devido a grande extensão do território, o Brasil concentra uma grande quantidade de aquíferos. Além da capacidade hídrica, esses aquíferos são importantes devido ao seu papel socioeconômico. Na Figura 2.4 é possível visualizar os principais aquíferos brasileiros.

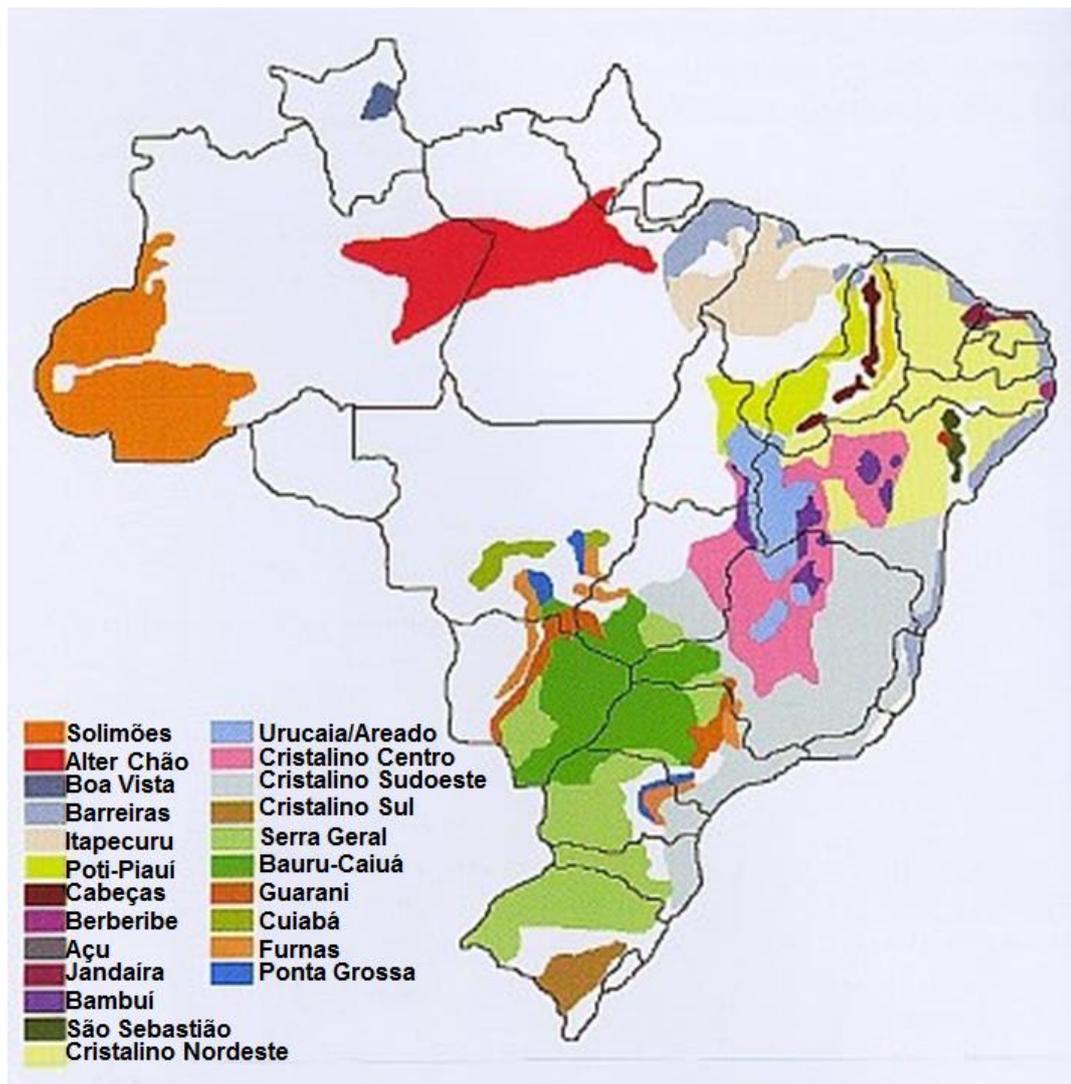


Figura 2.4 - Representação esquemática dos principais aquíferos brasileiros.
 Fonte: BORGHETTI *et al.*; 2004.

As reservas renováveis do país atingem $42.289,2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, e a disponibilidade hídrica subterrânea total (reserva explorável) corresponde a 20% desse valor, totalizando $8.457,8 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Dentre os aquíferos brasileiros, o aquífero com maior área de recarga é o Solimões com uma área de 457.664 km^2 , seguido pelo aquífero Serra Geral com uma área de 411.855 km^2 e o aquífero Beberibe possui a menor área, de 318 km^2 (ANA, 2005).

O sistema aquífero Solimões é utilizado para abastecimento humano nas cidades de Rio Branco e Porto Velho. Os poços possuem vazão e profundidades médias, respectivamente de $54 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e 56 m . É um aquífero livre e poroso (ZOBY & MATOS, 2002).

O sistema aquífero Alter do Chão é de idade cretácea (145 Ma.) e ocorre sotoposto aos sedimentos da Formação Solimões. Da mesma forma que essa formação, também faz parte da Bacia Sedimentar do Amazonas. Em geral, é um aquífero do tipo livre. Aflora na região centro norte do Pará e leste do Amazonas, perfazendo uma área de 312.574 km² e espessura máxima de 1.250 m (ANA, 2005).

O Aquífero Caiuá está inserido geologicamente no pacote sedimentar das rochas suprabasálticas neocretáceas pós-basálticas da Bacia Bauru (CELLIGOI & SANTOS, 2001). Esse aquífero é considerado poroso e livre. Em função de sua composição litológica predominantemente arenosa, constitui-se em um dos melhores aquíferos do Estado de São Paulo, podendo fornecer vazões da ordem de 120 m³ h⁻¹ (MENDONÇA & GUTIERRE, 2000).

O sistema aquífero Guarani ocupa uma área de cerca de 840.000 km², valor que inclui a parte não aflorante. Ele é explorado sob condições confinadas e livres. Seu confinamento é dado pelas rochas da Formação Serra Geral. A qualidade das águas é boa, principalmente nas partes livres (ANA, 2005).

A área de estudo está inserida no Aquífero Serra Geral, que será descrito no próximo item.

2.1.5.2 Aquífero Serra Geral

O Sistema Aquífero Serra Geral é composto por derrames basálticos sucessivos e se sobrepõe ao aquífero Guarani, na Bacia do Paraná (MOCELLIN & FERREIRA, 2009). A Bacia do Paraná ocupa grande parte do sul do Brasil e se estende para Argentina, Paraguai e Uruguai. No estado do Paraná, esse aquífero ocupa uma área aproximada de 109.000 km² e suas espessuras máximas podem atingir até 1.347 m. (ATHAYDE *et al.*, 2012). É um aquífero do tipo fraturado.

Devido às suas características, o aquífero Serra Geral é dividido em Serra Geral Norte e Serra Geral Sul, com áreas de 61.095,33 km² e 40.864,30 km², respectivamente. O aquífero Serra Geral Norte apresenta melhores produtividades em relação ao aquífero Serra Geral Sul, possuindo derrames mais básicos e maiores espessuras de solo (PARANÁ, 2010).

Segundo o Instituto das Águas do Paraná (PARANÁ, 2010), as águas desse aquífero, tanto na área Serra Geral Sul como Serra Geral Norte, podem ser na maior parte classificadas como bicarbonatadas-cálcicas. Athayde *et al.* (2007) encontrou predominância dessa classificação para as águas do município de Marechal Cândido Rondon no Paraná e em alguns municípios vizinhos. Reginato & Strieder (2004) também confirmaram essa classificação para as águas desse aquífero no Rio Grande do Sul. Já no oeste de Santa Catarina, Machado & Freitas (2000) encontraram predominância de águas bicarbonatadas-sódicas. Essa composição pode ser atribuída a mistura das águas com aquíferos subjacentes (BITTENCOURT *et al.*, 2003).

De acordo com o Instituto das Águas do Paraná (PARANÁ, 2010), o pH das águas deste aquífero se situa entre 6,6 e 7,2, porém Schelle (2009) encontrou variações de 6,5 a 9,3 no município de Cascavel no Paraná e; Athayde *et al.* (2012) analisaram 337 poços tubulares profundos, pertencentes ao aquífero Serra Geral, no município de Marechal Cândido Rondon e municípios limítrofes, e destes, 36 não possuíam pH apto para consumo humano quando comparados aos valores permitidos pelo Ministério da Saúde ($6,0 < \text{pH} < 9,5$) (BRASIL, 2011).

2.1.6 Composição das águas subterrâneas

As águas subterrâneas são as águas que contém maior quantidade de substâncias dissolvidas dentre as águas usadas para consumo humano. Essas substâncias dissolvidas na água podem lhe conferir diferentes propriedades e características (HEATH, 1983). A composição das águas subterrâneas pode refletir na percolação feita pela água que chega ao aquífero. Essa água ao passar por diferentes tipos de rocha pode levar consigo elementos presentes nessas rochas, e também pode carregar produtos da ação antrópica, como agrotóxicos utilizados em lavouras, chorumes provenientes de depósitos de lixo doméstico, depósitos de combustíveis, entre outros (ZIMBRES, 2003). Outros fatores como clima e reações biológicas e químicas que ocorrem na superfície da terra também podem influenciar na composição da água subterrânea (HEATH, 1983).

Íons e compostos inorgânicos compõem a maioria dos solutos dissolvidos em quase todas as águas (FITTS, 2002). Os principais são:

Sódio: é um constituinte de rochas ígneas liberado pelo intemperismo dos silicatos presentes nas rochas. Está geralmente presente nas águas doces (CELLIGOI, 1999).

Potássio: É raramente encontrado em concentrações maiores que o sódio, pois é facilmente fixado pelas argilas e consumido pelas plantas (ZIMBRES, 2003). Tendem a formar minerais secundários.

Cálcio: É o cátion mais comum em águas doces. É encontrado em rochas contendo calcário, dolomita e gipsita.

Magnésio: Possui uma solubilidade elevada, mas como os minerais que possuem esse elemento nas suas constituições são mais estáveis, geralmente não é encontrado em valores elevados nas águas subterrâneas.

Ferro e manganês: Pelas afinidades geoquímicas esses elementos geralmente apresentam ocorrência juntos, porém o Ferro é encontrado na maioria dos solos e rochas e o manganês em lugares mais específicos.

Os íons sulfatos, cloretos e nitratos também são constituintes químicos largamente encontrados em águas subterrâneas.

Entre os parâmetros físicos mais importantes, pode-se citar: turbidez, cor, temperatura e condutividade elétrica. Estes parâmetros podem ser influenciados pela dissolução de ácido carbônico e pelo intemperismo das rochas (FRANCA *et al.*, 2006).

2.2 Qualidade da água

Qualidade da água é um termo usado para indicar a aptidão da água para determinado fim. Dependendo qual for o uso da água, deverá obedecer a certos requisitos físicos, químicos ou biológicos que podem limitar o uso da água. A qualidade das águas subterrâneas depende da composição da água de recarga, de interações entre a água e o solo, de gases e rochas com as quais entra em contato na zona insaturada, o tempo de permanência e as reações que ocorrem dentro do aquífero. Portanto, uma variação considerável pode ser encontrada na

mesma área geral, especialmente quando ocorrem rochas de diferentes composições e solubilidades (BARTRAM & BALANCE, 1996).

2.2.1 Parâmetros químicos da qualidade da água

Alguns parâmetros químicos de qualidade da água são pH, nitrogênio, fósforo, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), oxigênio dissolvido, alcalinidade e metais. Esses parâmetros serão descritos a seguir.

2.2.1.1 pH

O pH é a medida da concentração de íons hidrogênio na água. Pode fornecer indícios de poluição, metabolismo de comunidades ou impactos em um ecossistema aquático (ZUIN *et al.*, 2009). O pH varia numa faixa de 0 à 14, mas segundo a portaria nº 2.914 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), a medida de pH recomendável para água de consumo humano deve se situar entre 6,0 e 9,5.

2.2.1.2 Nitrogênio

O nitrogênio pode estar presente em seus diferentes estados de oxidação, pode ser encontrado na água na forma de nitrato, nitrito, nitrogênio orgânico e amoniacal, as duas primeiras formas são as formas oxidadas e as duas últimas as formas reduzidas. Na Tabela 2.2 podem ser observados os diferentes estados do nitrogênio.

Tabela 2.2 - Formas em que o nitrogênio pode ser encontrado na água.

Formas do nitrogênio	Fórmula química	Definição
Amônia	NH_3	-
Amônio	NH_4^+	-
Nitrito	NO_2^-	-
Nitrato	NO_3^-	-
Nitrogênio amoniacal total	-	$\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$

O nitrogênio é essencial para vida, porém em excesso pode causar alguns danos a saúde. O nitrogênio amoniacal não provoca danos à saúde humana, porém se presente em grandes quantidades na água, pode causar o sufocamento de peixes. A forma de nitrogênio mais comum em águas subterrâneas é o nitrato, que se ingerido, é convertido em nitrito pelo organismo e compete com o oxigênio do sangue, causando a metahemoglobinemia que pode levar crianças à morte. Se o nitrito for ingerido diretamente é capaz de levar à morte pessoas de qualquer faixa etária. A ingestão desses íons pode levar a formação de nitrosaminas e nitrosamidas carcinogênicas (ALABURDA & NISHIHARA, 1998) quando reagem com aminas ou amidas em meio ácido, como o do estômago humano. Apenas as formas de nitrato e nitrito são padrões legislados quanto à potabilidade pelo Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), sendo permitidas as concentrações de $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ N-NO}_3^-$ e $1 \text{ mg L}^{-1} \text{ N-NO}_2^-$, respectivamente.

Alabudarda & Nishihara (1998) analisaram 607 amostras de água de poços localizados na região metropolitana da Grande São Paulo e 15% delas apresentaram teores de pelo menos umas das formas de nitrogênio acima do valor permitido pela legislação do estado de São Paulo, que é de $0,05 \text{ mgN L}^{-1}$ para o nitrogênio amoniacal, $0,02 \text{ mgN L}^{-1}$ para o nitrito e 6 mgN L^{-1} para o nitrato. Suthar *et al.* (2009) encontraram concentrações de nitrato de até 162 mg L^{-1} ao analisar águas subterrâneas em uma região rural da Índia. No Alabama, Liu *et al.* (2005) analisaram 1400 amostras de água de poços de propriedades privadas, destas 1021 apresentaram nitrato, porém apenas 2% do total apresentou concentrações superiores a 10 mg L^{-1} que é o valor máximo permitido pelos padrões de qualidade da água nos Estados Unidos.

2.2.1.3 Fósforo

Águas subterrâneas geralmente têm quantidades de fósforo menores que $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Detergentes e fertilizantes contém grandes quantidades de compostos de fósforos que podem ser levados até as águas subterrâneas por infiltração no solo e para águas superficiais através de esgotos e resíduos industriais, onde estimulam a produtividade das algas podendo causar eutrofização (BARTRAM & BALLANCE, 1996).

2.2.1.4 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio mede a quantidade de matéria orgânica que pode ser oxidada por meios químicos. Em águas não contaminadas os valores de DQO geralmente situam-se entre 1 e 5 mg L⁻¹ de O₂ (KRIEGER, 2000).

2.2.1.5 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO):

A demanda bioquímica de oxigênio mede a quantidade de matéria orgânica que pode ser oxidada por meios biológicos. Em águas subterrâneas geralmente tem valores menores que 1 mg L⁻¹ de O₂, valores mais elevados são indicadores de contaminação (KRIEGER, 2000).

2.2.1.6 Oxigênio dissolvido

O oxigênio dissolvido é de vital importância para organismos aeróbios, especialmente para os peixes que não sobrevivem na água com concentrações menores que 4 mg L⁻¹. As bactérias também fazem uso desse oxigênio dissolvido nos seus processos respiratórios, diminuindo a quantidade dele presente na água.

A solubilidade do oxigênio na água varia com a temperatura. Em águas subterrâneas, como há pouco contato com o ar, a quantidade de oxigênio é reduzida já que a maior parte do ar dissolvido é consumida na oxidação da matéria orgânica durante a percolação da água na zona de aeração (GONÇALVES *et al.*, 2009).

2.2.1.7 Alcalinidade

A alcalinidade total da água descreve a capacidade desta em neutralizar ácidos. A dissolução de materiais básicos, especialmente minerais de carbonatos, em águas subterrâneas tende a aumentar a sua alcalinidade (FITTS, 2002).

2.2.1.8 Metais

Alguns metais são essenciais para a vida, porém concentrações acima do permitido na água de consumo podem acarretar sérios prejuízos à saúde humana, devido aos efeitos tóxicos desses metais. Os metais que não são essenciais aos seres humanos, se ingeridos em pequenas quantidades já são capazes de causar sérios danos à saúde.

Geralmente, metais estão presentes nas águas pelo intemperismo das rochas e do solo, mas a poluição da água por metais pesados, como resultado das atividades humanas está causando sérios problemas ecológicos e de saúde, em muitas partes do mundo. Esta situação é agravada pela falta de processos de eliminação natural dos metais (CHAPMAN & KIMSTACH, 1996).

O cromo é um metal necessário para a manutenção do metabolismo normal da glicose, porém a ingestão de doses elevadas pode causar problemas no fígado e nos rins. A deficiência de manganês pode afetar o desempenho reprodutivo, mas em doses elevadas pode causar distúrbios psicológicos e neurológicos similares a doença de Parkinson (GOLDHABER, 2003). O alumínio está associado com a doença de Alzheimer (CRAPPER McLACHLAN, 1986). Arsênio encontrado em água potável é relacionado com câncer de bexiga (FERNÁNDEZ *et al.*, 2012; HOPENHAYN-RICH *et al.*, 1996) e a doenças cerebrovasculares, diabetes mellitus e doenças do rim (MELIKER *et al.* 2007). O chumbo causa sérios problemas em vários órgãos e sistemas do corpo humano, sendo as alterações subcelulares e os efeitos neurológicos os mais críticos (MOREIRA & MOREIRA, 2004). Doses de 0,14 mg/kg/dia de bário administradas em camundongos mostraram significantes perda auditiva e doses acima de 1,4 mg/kg/dia resultaram na degeneração do ouvido interno (OHGAMI *et al.*, 2012). Apesar de a deficiência de ferro causar doenças como anemia, o excesso pode causar diabetes (SALONEN *et al.*, 1998) e também está associada com lesão, fibrose e cirrose do fígado (PUNTARULO, 2005).

2.2.2 Parâmetros físicos da qualidade da água:

As propriedades físicas da água geralmente são características de ordem estética e elevados valores de algumas delas podem causar uma aparência

indesejável na água. Águas subterrâneas dificilmente possuem características estéticas perceptíveis. Enquadram-se nessas características turbidez e temperatura (FEITOSA & MANOEL FILHO, 2000).

2.2.2.1 Turbidez

É a medida da interferência da passagem da luz através da água. Confere uma aparência turva a água. Geralmente possui altos valores em águas de superfícies, mas é ausente em águas subterrâneas. A principal causa da turbidez na água são as matérias em suspensão, algas e organismos microscópicos.

2.2.2.2 Temperatura

A temperatura é geralmente constante em águas subterrâneas. Em aquíferos mais próximos à superfície a temperatura é próxima aos valores médios anuais do ar, já aquíferos mais profundos possuem temperaturas mais elevadas devido aos gradientes térmicos da Terra. A temperatura pode influenciar algumas variáveis e processos aquáticos. Com o aumento da temperatura, pode ocorrer o aumento das reações químicas da evaporação e volatilização de substâncias da água (CHAPMAN & KIMSTACH, 1996). O aumento da temperatura também pode ocasionar a proliferação de bactérias na água, que podem levar ao aumento da turbidez.

É importante monitorar a temperatura, pois ela pode influenciar vários outros parâmetros de qualidade da água.

2.2.3 Poluição e contaminação da água

Há uma enorme variedade de contaminantes e práticas imprudentes e destrutivas que estão ameaçando os sistemas aquáticos mundialmente. Também, existem muitos processos naturais que podem afetar a qualidade da água, tais como processos de sorção, precipitação e solubilização. Alguns desses processos naturais e os tipos de corpos d'água afetados são listados na Tabela 2.3:

Tabela 2.3 - Processos naturais importantes que afetam a qualidade da água.

Tipo de processo	Principal processo dentro do corpo d'água	Corpo d'água
Hidrológicos	Diluição	Todos os corpos d'água
	Evaporação	Águas de superfície
	Percolação e lixiviação	Águas subterrâneas
	Suspensão e sedimentação	Águas de superfície
Físicos	Troca gasosa com a atmosfera	Principalmente rios e lagos
	Volatilização	Principalmente rios e lagos
	Adsorção/dessorção	Todos os corpos d'água
	Aquecimento e resfriamento	Principalmente rios e lagos
	Difusão	Lagos e águas subterrâneas
Químicos	Fotodegradação	Lagos e rios
	Reações ácido-base	Todos os corpos d'água
	Reações redox	Todos os corpos d'água
	Dissolução de partículas	Todos os corpos d'água
	Precipitação de minerais	Todos os corpos d'água
	Troca iônica	Águas subterrâneas
Biológicos	Produção primária	Águas de superfície
	Morte e crescimento microbiano	Todos os corpos d'água
	Decomposição de matéria orgânica	Principalmente rios e lagos
	Bioacumulação	Principalmente rios e lagos
	Biomagnificação	Principalmente rios e lagos

Fonte: BARTRAM & BALANCE, 1996.

Além dos processos naturais, a qualidade da água pode ser afetada por ações antrópicas. As fontes de contaminação de águas subterrâneas podem ser classificadas como fontes pontuais que seriam o vazamento de um tanque, uma lagoa de águas residuais, um sistema séptico, vazamento de barris de resíduos químicos, entre outros. E há também as fontes difusas, não pontuais, que são amplamente distribuídas como a precipitação de poluentes e pesticidas aplicados para lavoura (FITTS, 2002). Essas fontes mais comuns de contaminação de águas subterrâneas são mostradas na Figura 2.5.

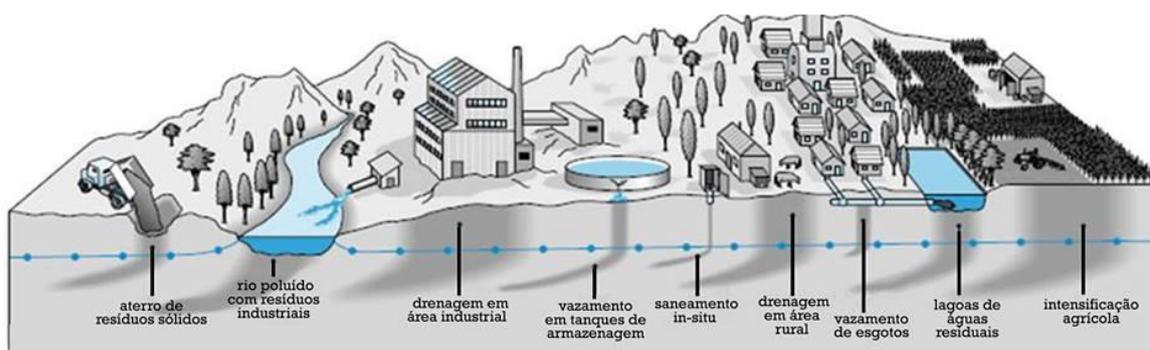


Figura 2.5 - Fontes comuns de contaminação de águas subterrâneas.
 Fonte: Adaptado de Foster *et al.*, 2006.

A contaminação de aquíferos ocorre quando a capacidade de atenuação do solo e dos estratos é excedida. Os contaminantes podem ser eliminados na zona vadosa por degradação bioquímica e reações químicas ou devido a absorção nas superfícies dos materiais de argila ou outra matéria orgânica. Há aquíferos que possuem uma camada fina de zona vadosa, sendo mais facilmente atingidos. A principal preocupação é que os poluentes atinjam a zona freática, onde há o maior armazenamento de água (FOSTER *et al.*, 2006).

Na zona rural, as principais fontes de contaminação da água subterrânea são o saneamento *in-situ* e as atividades agrícolas que são descritos a seguir.

2.2.3.1 Saneamento *in-situ*

O saneamento *in-situ* é geralmente feito por fossas sépticas ou rudimentares. Esses sistemas para armazenagem subterrânea de resíduos humanos são muito utilizados em áreas rurais, onde não há esgotos (FITTS, 2002).

Os resíduos líquidos eliminados por esses sistemas geralmente contém grandes quantidades de nitrogênio, fósforo, sódio, cloro, bactérias e predominância do íon amônio, indicando oxidação incompleta das águas residuais e sendo capazes de poluir águas subterrâneas e de superfície (PANNO *et al.*, 2007), (PANNO *et al.*, 2006). É também uma das principais fontes de contaminação por nitrato nas águas subterrâneas (VARNIER & HIRATA, 2002).

2.2.3.2 Atividades agrícolas

A agricultura é uma atividade que utiliza grandes volumes de água subterrânea, e também é um dos principais setores responsáveis pela deterioração de sua qualidade (VARNIER & HIRATA, 2002). Há diversas práticas agrícolas que podem levar à contaminação das águas subterrâneas, como uso de pesticidas, herbicidas e fertilizantes, irrigação e armazenamento de resíduos animais.

Pesticidas e herbicidas são geralmente compostos orgânicos que são pulverizadas em campos em uma solução aquosa. Muitos destes compostos biodegradam-se rapidamente, mas alguns são persistentes e contaminam as águas subterrâneas em áreas amplas. A aplicação de fertilizantes pode resultar em altas concentrações de nitrato nas águas subterrâneas e elevadas cargas de nutrientes no escoamento superficial (FITTS, 2002).

Oren *et al.* (2004) encontraram aumento de concentrações de sais na água subterrânea, devido a presença destes sais na água utilizada para irrigação de lavouras, principalmente sais de cloretos, sulfatos, sódio e cálcio.

2.3 Monitoramento da qualidade das águas subterrâneas

Segundo Artiola *et al.* (2004), monitoramento ambiental é a observação e estudo do ambiente. Coletam-se dados para chegar ao conhecimento e entendimento de possíveis problemas ambientais existentes. No monitoramento da qualidade da água obtêm-se informações quantitativas sobre as características biológicas, físicas e químicas da água por meio de amostragem estatística. Os objetivos do monitoramento podem ir desde a detecção de violações do padrão de qualidade da água até determinação das variações temporais da qualidade da água (SANDERS *et al.*, 1983).

Os dados de monitoramento de água ajudam a descrever o estado e as tendências de um recurso hídrico, identificam problemas existentes na qualidade da água e determinam a conformidade com os regulamentos. Esses dados ajudam os gestores a entender e evitar possíveis impactos negativos sobre os

recursos hídricos (BALTACI, 2008). As informações geradas a partir de atividades de monitoramento podem ser usadas em uma infinidade de maneiras, desde a compreensão em curto prazo de uma espécie de peixe em extinção em um riacho até estratégias de preservação de recursos naturais em grandes extensões de terra (ARTIOLA *et al.*, 2004).

Como as águas subterrâneas são uma fonte importante de água potável, o monitoramento dessas águas é essencial. Uma rede de monitoramento de água subterrânea em longo prazo fornece informações que podem ser utilizadas para caracterizar os sistemas de água subterrânea, analisar o estado quantitativo dessas águas, identificar mudanças na recarga, armazenamento e descarga dessas águas, detectar efeitos de variações climáticas, avaliar impactos de desenvolvimento, realizar medidas de proteção, entre outros (ZHOU, 2013).

Para se obter informações sobre a qualidade da água, é importante seguir vários passos para realização de um monitoramento adequado. Sanders *et al.* propõe um fluxograma para monitoramento da qualidade da água (Figura 2.6)

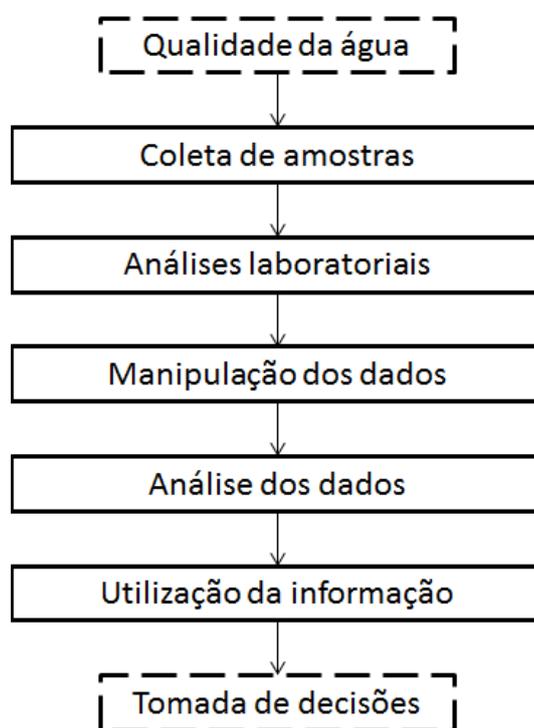


Figura 2.6 - Sistema de monitoramento baseado em atividades operacionais envolvidas no fluxo de informações através de um sistema de monitoramento. Fonte: Adaptado de Sanders *et al.*, 1983.

Todos esses passos devem receber atenção para realização de um monitoramento de qualidade da água eficaz. Na coleta de amostras devem-se tomar as devidas precauções para que não haja contaminação das amostras, que devem ser preservadas e transportadas adequadamente. As análises laboratoriais devem ser feitas com técnicas corretas e levando-se em conta o controle de qualidade. Os dados devem ser reportados e armazenados e, em seguida, analisados estatisticamente. E, por fim, esses dados devem ser utilizados para tomada de decisões sobre a qualidade da água.

2.4 Técnicas instrumentais de análises elementares

Várias técnicas instrumentais tem se mostrado efetivas para análises elementares de amostras de água, entre elas, pode-se destacar a espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (SILLIMAN *et al.*, 2007), (IKEM *et al.*, 2002) e a fluorescência de raio-X por reflexão total (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2005), (MIESBAUER, 1997).

Essas duas técnicas foram utilizadas neste trabalho para avaliar o conteúdo elementar das amostras de água, mais detalhes sobre cada uma delas são dados a seguir.

2.4.1 Fluorescência de Raio-X

A fluorescência de raio-X é uma técnica analítica, multielementar, não destrutiva, com a qual se pode obter informações qualitativas e quantitativas da composição elementar das amostras (CUNHA E SILVA *et al.*, 2004). Para a geração de raios-X é necessário que os átomos dos elementos presentes nas amostras tornem-se fluorescentes, e que eles sejam irradiados por uma fonte intensa que contenha os comprimentos de onda que são absorvidos pelo elemento (SKOOG, 2002). Quando absorvem essa radiação, os elétrons das camadas mais internas passam para níveis de maior energia no átomo, e para que ocorra estabilização, os elétrons que estavam em níveis de maior energia ocupam rapidamente os espaços gerados nas camadas mais internas do átomo, liberando uma radiação eletromagnética correspondente a região dos raios-X

(Figura 2.7), essa radiação emitida é característica de cada átomo presente na amostra. Através do comprimento de onda da radiação emitida pode-se determinar qualitativamente um elemento, e através da intensidade da radiação emitida pode-se quantificar esse elemento (SKOOG, 2002).

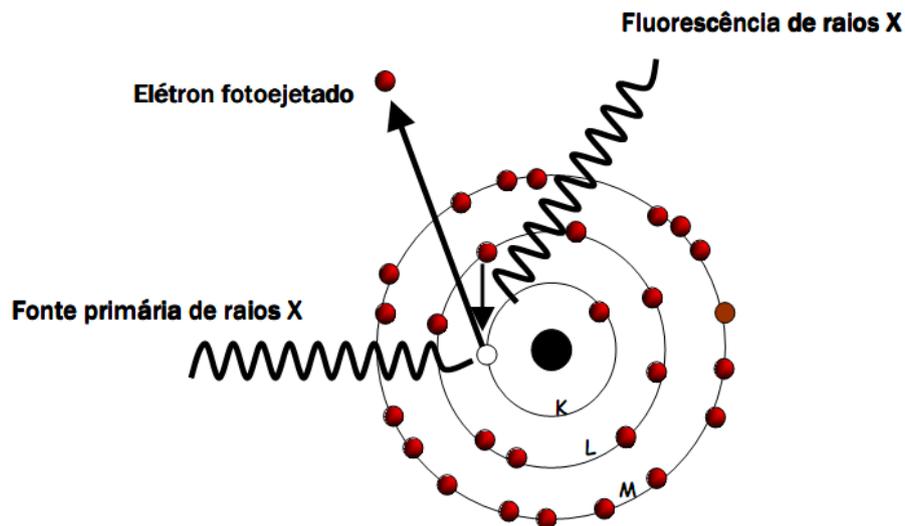


Figura 2.7 - Representação do efeito fotoelétrico.
Fonte: BORTOLETO, 2007.

Se um elétron do nível K é ejetado para camadas mais externas, sua vacância pode ser preenchida por um elétron dos níveis L, M ou N. Quando um raio-X é emitido por um elétron que faz a transição $L \rightarrow K$ é chamado K_{α} , e quando faz a transição $M \rightarrow K$ é chamado K_{β} , e para a transição $M \rightarrow L$, são chamados L_{α} , etc, como pode ser visto na Figura 2.8.

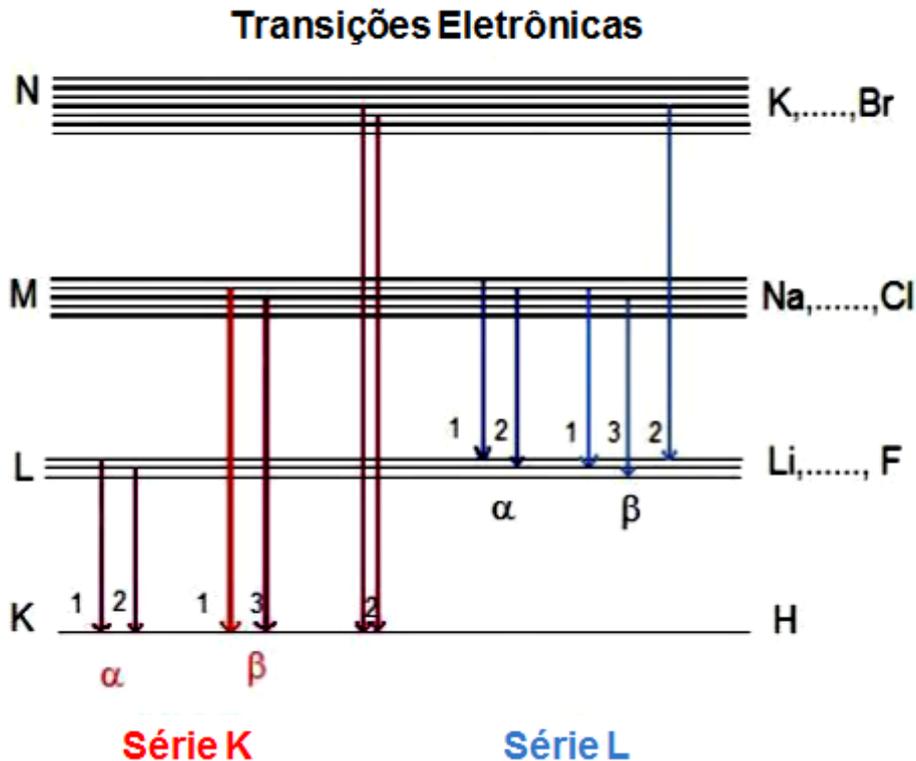


Figura 2.8 - Diagrama das transições eletrônicas e suas respectivas denominações.

Fonte: WEBER NETO, 2007.

O método de determinação pela técnica da fluorescência de raios-X é o resultado de uma sequência de processos físicos envolvidos tais como: excitação dos elementos pelo bombardeio com partículas (raios-X, elétrons, partículas carregadas, etc.) muito energéticas a amostra, criação de vacância nos níveis atômicos internos (camadas K ou L) pela ejeção de elétrons, transição eletrônica permitida de uma camada externa para outra mais interna com a consequente emissão de fótons de raios X e detecção desses raios-X.

A técnica de fluorescência de raios-X divide-se em duas variantes analíticas: baseada na dispersão do comprimento de onda (WDXRF) e a dispersão por energia (EDXRF). Na EDXRF, basicamente se utiliza o detector de raios X para contabilizar o número de fótons coletados e discriminar cada fóton em energias com resoluções da ordem de 150 eV, suficiente para poder separar as linhas K_{α} e K_{β} . Comumente o ângulo de incidência do feixe de raios X (gerado por um tubo de raios X ou acelerador) é de 45° , enquanto que o ângulo de detecção é de também 45° . O feixe incidente irradia uma ampla área da amostra

plana, podendo ser finas ou grossas. Quando há a redução da área de incidência, utilizando um capilar, para tamanhos micrométricos, a técnica torna-se a chamar de microfluorescência de raios X, permitindo elaborar perfis de composição diferenciada na superfície de uma amostra. Esta técnica faz a detecção de elementos na superfície como nas camadas internas da amostra, acarretando o efeito de absorção através da amostra, diminuindo a sensibilidade elementar. Entretanto, a eliminação do efeito matriz (absorção das camadas internas da amostra) pode ser feita baseado no princípio da Reflexão Total na superfície do feixe incidente, ocorrendo basicamente a muito baixo ângulo (alguns minutos de arco). Na condição de reflexão total, a radiação incidente passa quase rasante sobre superfície da amostra, sendo necessárias pequenas quantidades (nano ou pico gramas) depositadas sobre um refletor. A técnica utilizada nesse trabalho foi a TXRF, que será detalhada no próximo tópico.

2.4.1.1 Fluorescência de raio-X por reflexão total (TXRF)

Quando um feixe de energia passa por um meio e atinge uma superfície plana de um determinado material, podem ocorrer os fenômenos de reflexão ou refração, a ocorrência de um ou outro dependerá da energia da radiação incidente, da densidade eletrônica do material e do ângulo de incidência da radiação (FICARIS, 2004).

A técnica de TXRF consiste na emissão da radiação incidente a ângulos muito rasos sobre a superfície refletora para que se obtenha reflexão total. Para que haja a menor interação possível entre a radiação incidente e o material refletor, busca-se um ângulo de incidência em que todo feixe incidente seja refletido, diminuindo o espalhamento e a fluorescência dos elementos do material refletor (BELMONTE, 2005).

Os raios-X podem ser produzidos por várias fontes que podem ser tubos de raios-X, raios-X ou gama que são emitidos por fontes radioativas e radiação síncroton (SILVA, 2012).

Os tubos de raios-X formam um feixe primário que é reduzido a uma estreita faixa de energia por um monocromador multicamada e atinge a superfície refletora sob um ângulo muito pequeno e é totalmente refletido, quanto menor a densidade do material refletor, menor a penetração da radiação no meio e mais

refletido é então o feixe primário. A amostra a ser analisada deve ser colocada sobre a referida superfície refletora em pequena quantidade para que a reflexão total não seja restrita e o detector não seja bloqueado. A radiação de fluorescência é processada por um detector (KLOCKENKÄMPER & VON BOHLEN, 2001). Esse arranjo experimental pode ser visualizado na Figura 2.9, em que 1 é o tubo de raios-X, 2 o monocromador, 3 o disco com a amostra, 4 o feixe de excitação refletido e 5 o detector.

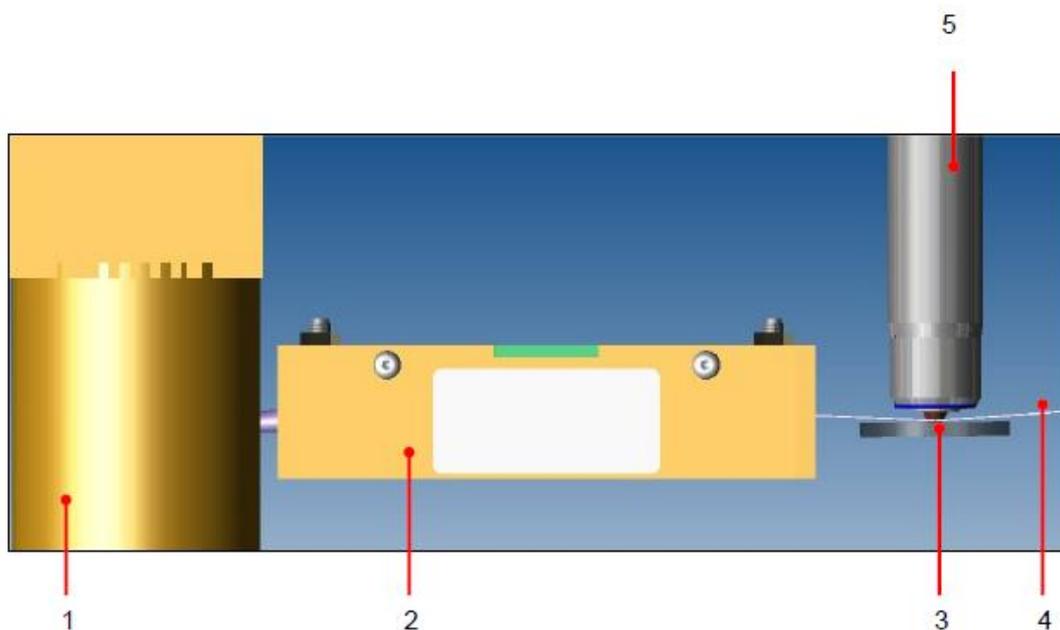


Figura 2.9 - Arranjo experimental da técnica TXRF.
Fonte: BRUKER, 2011.

Essa técnica possui inúmeras vantagens, dentre elas destacam-se a pouca quantidade de amostra utilizada, a não destruição da amostra, os baixos limites de detecção, a detecção simultânea e multielementar, sendo possíveis detectar vários elementos presentes na tabela periódica e o baixo custo operacional.

2.4.1.1.1 Limite de detecção

Um espectro de fluorescência de raios X sempre apresenta contribuições de processos de absorção/emissão discreto de energia (pico ou linhas espectrais características) e processos de espalhamento de radiação produzindo um fundo

contínuo de energia. Dependendo da quantidade do analito, pode ocorrer a interferência da flutuação estatística desse fundo sobre o sinal de interesse. Quando maior for o fundo abaixo do pico (linha espectral de interesse) e menor a quantidade de analito, mais difícil se torna poder diferenciar o pico das flutuações do próprio fundo. O limite para poder estatisticamente diferenciar o sinal discreto (pico) do que é fundo chama-se de limite de detecção.

Para aumentar o limite de detecção pode-se aumentar a sensibilidade, reduzir o fundo ou ainda aumentar o tempo de medição (MEIRER *et al.*, 2010).

2.4.2 Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

A espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado é uma técnica importante para a determinação multielementar, através dela é possível detectar até 70 elementos diferentes em vários materiais (ASFAW & WIBETOE, 2009). O primeiro equipamento comercial foi lançado em 1974 (TREVIZAN & NÓBREGA, 2007) e tem se mostrado uma técnica efetiva para análises de amostras de água.

Geralmente, uma amostra aquosa é composta por uma série de particulados de diversos tamanhos que por sua vez são conformados por moléculas orgânicas e/ou inorgânicas e conseqüentemente por uma série de varias espécies de átomos que podem abranger quase toda a Tabela periódica. Na identificação e quantificação dos elementos ou espécies químicas dentro de uma amostra, requerem-se necessariamente elevadas energias ou temperaturas para a abertura da mesma (quebra dos particulados e moléculas e obtenção de átomos livres), de modo a incrementar a sensibilidade de detecção de elementos em nível de traços. Assim, fontes de energia com temperaturas em torno de 10.000 Kelvins podem-se atingir as condições físicas para a total atomização da amostra e ter átomos livres que possam ser facilmente identificáveis pela emissão óptica de luz característica quando os mesmos sejam excitados ou ionizados. Dependendo das diferentes zonas da fonte de plasma, as diferentes espécies de átomos que compõem uma amostra são totalmente excitados (elétrons promovidos a níveis superiores de energia do átomo) ou ionizados (ejeção de um

ou vários elétrons do átomo) e quando os mesmos tornam espontaneamente ao seu estado fundamental (estado de mínima energia) emite-se luz (visível ou UV) de energia bem definida (ressonância: transição eletrônica que vincula dois estados atômicos) e característica da estrutura do átomo emissor; ou seja, mostrando um padrão de identificação característico chamado de espectro de emissão. O espectro de emissão óptica de uma espécie atômica é o conjunto de radiações emitidas de dentro de sua estrutura atômica. Cada radiação emitida é uma transição eletrônica com certa probabilidade de ocorrência; ou seja, nem todas as transições são igualmente prováveis de ocorrer. Considerando todos os átomos emissores de uma mesma espécie, definido pelo número atômico, a integração das radiações emitidas irá conformar uma série espectral com linhas pouco e altamente intensas. Escolhe-se comumente a linha espectral de forte intensidade cujo comprimento de onda de uma espécie de interesse (excitado ou ionizado) possa ser diferenciado (discriminado opticamente num espectrômetro) das outras espécies de átomos. O comprimento de onda da radiação emitida permite identificar a espécie atômica bem como seu estado de ionização, enquanto que a intensidade da linha espectral (mensurado num detector pela coleta de toda a radiação característica de interesse) é associada ao número de átomos na amostra e conseqüentemente à quantificação elementar. Assim, a elevada sensibilidade elementar da técnica decorre como conseqüência do grau de atomização da amostra (geração total de átomos livres), da baixa geração de fundo (radiação indesejável vinda dos outros processos físicos que naturalmente ocorrem na amostra dentro plasma), e da ótima resolução espectral (discriminação em comprimento de onda no espectrômetro).

2.4.2.1 Princípio de funcionamento do plasma

O plasma é um gás parcialmente ionizado em que coexistem íons positivos, elétrons e espécies neutras de um gás inerte (argônio). Uma fonte de plasma comumente usada em espectroscopia é a radiofrequência com plasma indutivamente acoplado (DEAN, 2005). Essa fonte de radiofrequência cria campos eletromagnéticos induzidos em uma bobina que envolve uma tocha de

quartzo, gerando uma descarga em uma corrente de gás inerte que é aquecido, formando o plasma (PETRY, 2005).

A tocha de quartzo é composta por três tubos concêntricos, no tubo mais externo ocorre a entrada do gás do plasma, geralmente a cerca de 7 a 15 litros por minutos (BOSS & FREDEEN, 1997). Na seção intermediária, há entrada do gás auxiliar responsável pela estabilização do plasma e que lhe confere um formato adequado e o mantém na ponta da tocha para evitar que esta sofra um processo de fusão, e no tubo central a amostra em aerossol é transportada por arraste com gás nebulizador. Uma configuração da tocha utilizada em ICP-OES pode ser visualizada na Figura 2.10.

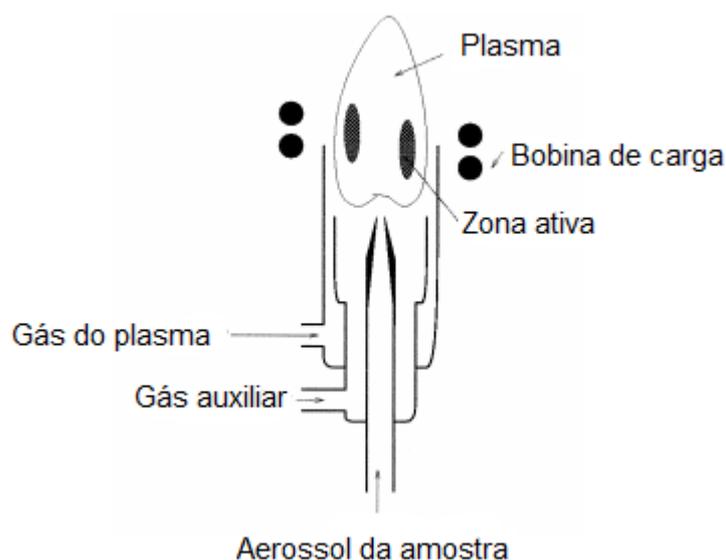


Figura 2.10 - Representação de uma tocha de quartzo do ICP-OES.
Fonte: Adaptada de DERKS *et al.*, 1997.

Uma fonte de radiofrequência fornece energia para geração e sustentação do plasma, sua potência geralmente varia entre 700 a 1500 W. Essa energia é transferida para o plasma através de uma bobina de indução que é comumente feita de cobre e é resfriada durante a operação por água ou gás (BOSS & FREDEEN, 1997). O campo magnético gerado pela bobina acelera os elétrons que geram energia por colisão. O aquecimento gerado nessas colisões pode elevar a temperatura do plasma garantindo a completa atomização ou ionização da amostra (SKOOG, 2002).

Quando se analisam soluções líquidas, geralmente um método de nebulização, que pode ser nebulizadores pneumáticos, nebulizadores ultrassônicos ou vaporizadores eletrotérmicos, é utilizado para converter a solução de líquido para aerossol, e este é acoplado a uma câmara de pulverização que remove as gotículas mais grossas do aerossol (TODOLÍ & MERMET, 2006). Normalmente, uma pequena parte da amostra chega até o plasma, onde ocorrem a dessolvatação e volatilização da amostra, e também atomização, excitação e ionização dos elementos presentes na mesma. (MONTASER, 1998 citado por PETRY, 2006).

2.4.2.2 Aspectos gerais sobre ICP-OES com vista radial e axial

Duas configurações de tocha de plasma indutivamente acoplado estão comercialmente disponíveis: de visualização axial e radial. Em equipamentos de vista radial a tocha é posicionada na vertical em relação ao sistema óptico, enquanto na vista axial, a tocha é alinhada horizontalmente em relação a este sistema (TREVIZAN & NÓBREGA, 2007). Existem alguns instrumentos em que é possível se utilizar as duas configurações em que a radiação é coletada por um foco óptico com lentes convexas ou côncavas (OLIVEIRA, 2011). Esse sistema de visão dupla permite que se utilize a melhor configuração para cada amostra sem o gasto com dois sistemas de ICP-OES. O sistema que combina as configurações radial e axial pode ser visto na Figura 2.11.

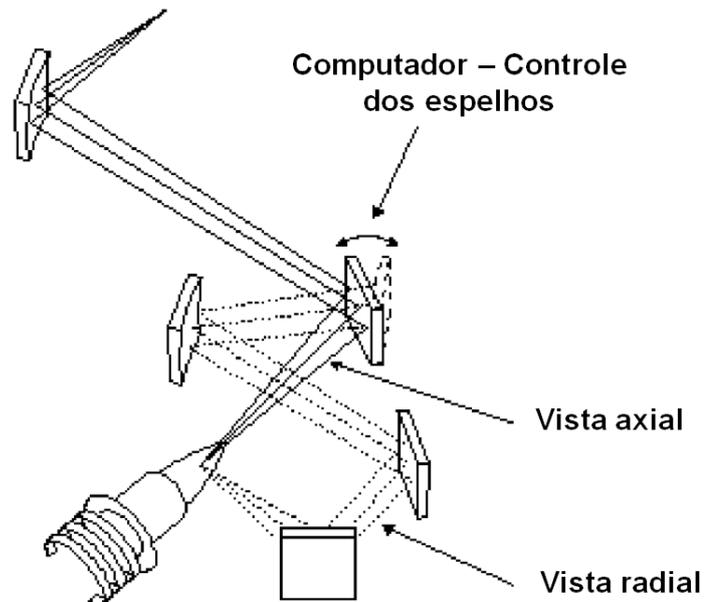


Figura 2.11 - Combinação da vista axial e radial do equipamento ICP-OES.
 Fonte: Adaptado de BOSS & FREEDEN, 1997.

Quando se utiliza a vista axial, o espectrômetro tem foco na região axial por meio de lentes de transferência ou um espelho plano disposto acima do plasma orientado verticalmente. Um gás de corte é utilizado para cortar a cauda do plasma, como mostrado na Figura 2.12, que é a zona mais fria e de maior interferência, e também minimizar a auto-absorção, proteger a interface óptica de danos térmicos e prevenir a disposição de sal sobre as lentes ópticas e espelhos de entrada. (BRENNER & ZANDER, 2000). Geralmente, se utiliza a vista axial quando se deseja obter maior sensibilidade, ou seja, melhores limites de detecção (SILVA *et al.*, 2002).

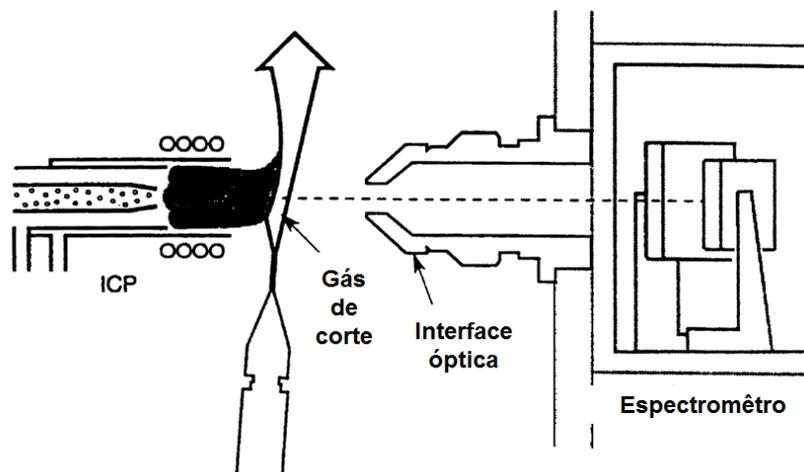


Figura 2.12 - Representação da vista axial do ICP-OES, mostrando o corte da cauda do plasma em 90°.
 Fonte: Adaptado de BRENNER & ZANDER, 2000.

Na vista radial, apenas um pequeno ângulo da radiação é focalizado. Acreditava-se que quando se tem matrizes complexas, a configuração axial pode se tornar inadequada para análise da amostra (BRENNER & ZANDER, 2000). Porém, segundo Trevizan & Nóbrega (2007), pode-se contornar o efeito da matriz fazendo algumas modificações nas condições de funcionamento e no sistema de introdução de amostras. Silva *et al.* (2002) comprovaram que pode-se utilizar a configuração axial para matrizes complexas obtendo-se melhores precisões do que na configuração radial.

2.4.2.3 Sistema óptico do espectrômetro ICP-OES

A luz emitida por átomos excitados e íons no plasma é medida para se obter informações sobre a amostra. Como as espécies excitadas no plasma emitem luzes em muitos comprimentos de onda diferentes, a emissão do plasma é policromática. Essa radiação policromática deve ser separada em comprimentos de onda individuais para que a emissão de cada espécie excitada possa ser identificada e sua intensidade medida sem interferências de outros comprimentos de onda. A separação de luz de acordo com o comprimento de onda é geralmente feita usando um monocromador, que é utilizado para medir a luz a um comprimento de onda de cada vez, ou um policromador, o qual pode ser utilizado para medir a luz a vários comprimentos de onda diferentes ao mesmo tempo. A detecção real da luz, uma vez que tenha sido separado de outros comprimentos de onda, é feita usando um detector fotossensível, tais como um tubo foto – multiplicador (PMT) ou técnicas avançadas de detectores, tais como um dispositivo de injeção de carga (CID) ou um dispositivo de carga acoplada (CCD) (BOSS & FREDEEN, 1997).

A Figura 2.13 a seguir mostra um diagrama esquemático do sistema óptico de ICP-OES. O monocromador do esquema possui dois dispositivos de dispersão: uma grade echelle e um prisma de configuração Littrow. O prisma age como um sistema de pré-seleção para selecionar a faixa de comprimento de onda necessário para passar para o monocromador echelle. Fendas e defletores na posição ideal resultam em níveis muito baixos de luz que atingem o

monocromador echelle. A seleção do comprimento de onda é ativada pela rotação simultânea do prisma e da grade (PERKINELMER, 2008).

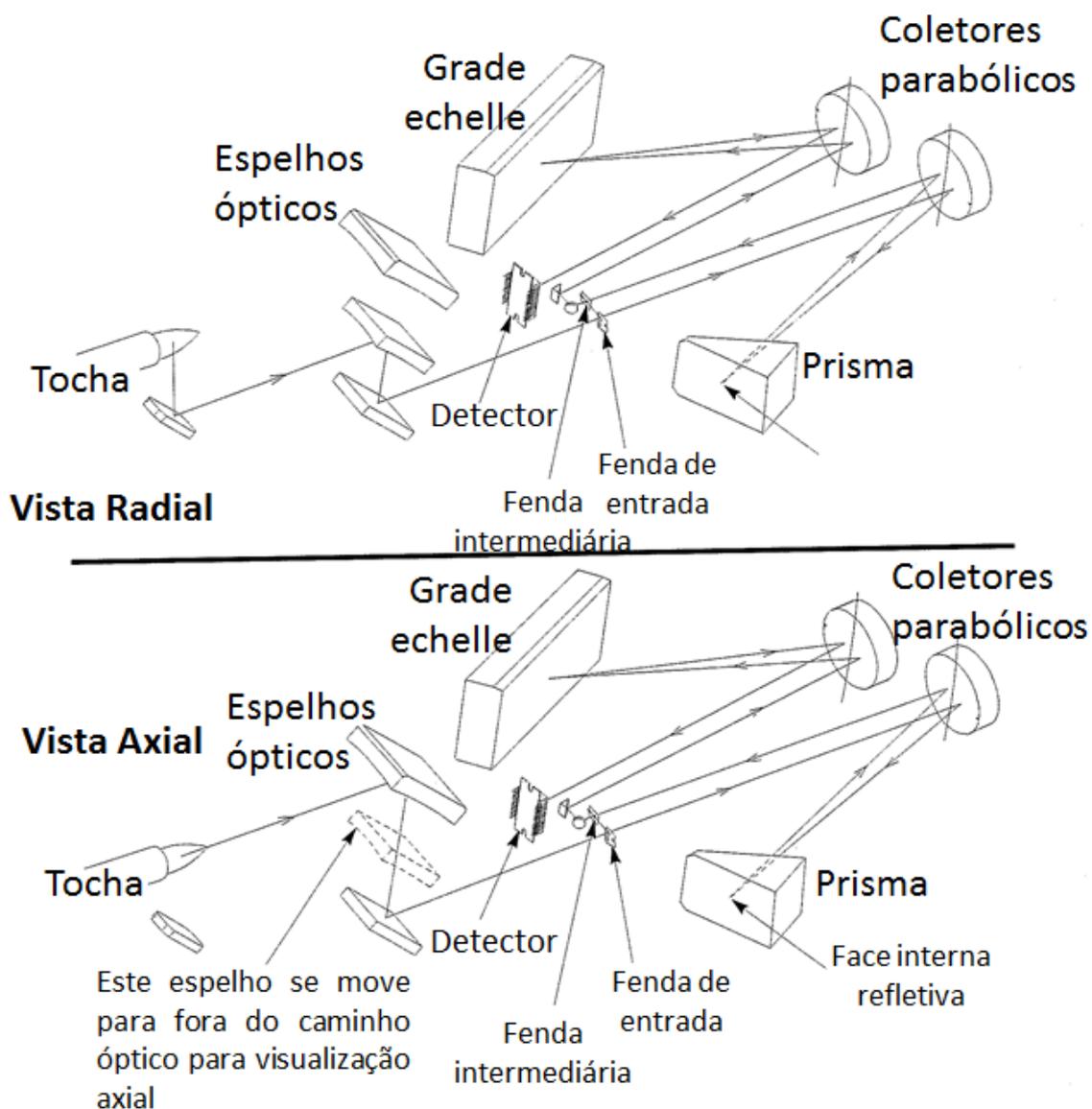


Figura 2.13 - Diagrama esquemático do sistema óptico do ICP-OES.
Fonte: PERKINELMER, 2008.

Os detectores possuem a função de converter os fótons incidentes em sinal elétrico. No caso do detector CCD, os fótons provenientes da emissão de radiação do analito atingem a área fotossensível do detector, onde são produzidos elétrons livres que se acumulam como cargas elétricas durante um determinado período de integração. Ao término desse período, a carga elétrica é

transferida para um dispositivo eletrônico de processamento de sinal (PETRY, 2005).

2.5 Técnicas estatísticas multivariadas

2.5.1 Análises de agrupamentos (Cluster)

Análises de agrupamentos são também conhecidas como análise de conglomerados, classificação ou *cluster*. Essas análises são um grupo de técnicas multivariadas cujo propósito primário é agrupar objetos baseados nas características que eles possuem. A caracterização dos objetos é feita por variáveis, para isso, um conjunto delas é utilizado para representar as características usadas para comparar os objetos (HAIR *et al.*, 2006).

Para que seja possível agrupar elementos é necessário que se decida primeiramente a medida de similaridade ou dissimilaridade que será usada, normalmente essas medidas são expressas como função distância ou métrica. Cada medida produz um determinado tipo de agrupamento e quanto menor seu valor, mais similares são os elementos que estão sendo comparados (MINGOTI, 2007). Há várias medidas de distâncias disponíveis, cada uma com características específicas:

1. Distância Euclidiana: É a medida de distância mais comumente reconhecida. Os dois elementos amostrais são comparados em cada variável pertencente ao vetor de observações, como pode se ver na Figura 2.14 e Equação (2.1):

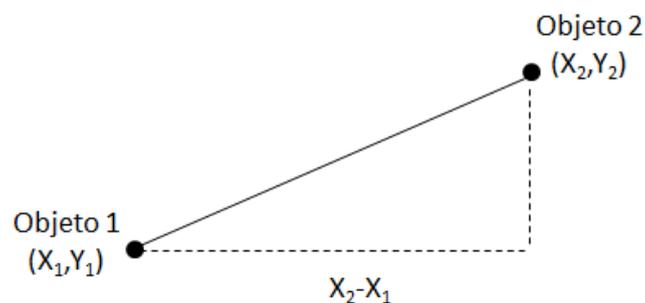


Figura 2.14 - Um exemplo de Distância Euclidiana entre dois objetos medidos em duas variáveis, X e Y.

Fonte: Hair *et al.*, 2006.

A distância entre os objetos é medida por:

$$\text{Distância} = \sqrt{(X_2 - X_1)^2 + (Y_2 - Y_1)^2} \quad (2.1)$$

2. Distância Euclidiana quadrática: É a soma dos quadrados das diferenças sem a raiz quadrada.
3. Distância de Manhattan: Usa a soma das diferenças absolutas das variáveis. Esse procedimento é simples de calcular, mas pode levar a grupos inválidos se as variáveis forem altamente correlacionadas.

$$\text{Distância} = |X_1 - Y_1| + |X_2 - Y_2| + \dots + |X_p - Y_{p1}| = \sum_{i=1}^p |X_i - Y_i| \quad (2.2)$$

4. Distância de Chebychev: É apropriada para definir dois elementos como diferentes, se apenas uma das dimensões é diferente.

$$\text{Distância} = \text{máximo}(|X_1 - Y_1|, |X_2 - Y_2|, \dots, |X_p - Y_{p1}|) \quad (2.3)$$

Existem dois grandes grupos de análises classificatórias: os métodos hierárquicos e os não-hierárquicos.

As técnicas hierárquicas partem do princípio de que no início do processo de agrupamento tem-se n conglomerados, ou seja, cada conjunto de dados observado é considerado como sendo um conglomerado isolado. A cada nova etapa, os elementos amostrais vão sendo agrupados em novos conglomerados considerados mais semelhantes, após sucessivas etapas, todos os elementos amostrais encontram-se em um único grupo. Neste estágio final, tem-se a maior dispersão interna possível. Essa combinação de elementos semelhantes é chamada de propriedade de hierarquia, pois a cada novo grupo formado, os elementos agrupados não podem mais ser separados. Assim, é possível construir gráficos que representam a “história” do agrupamento (MINGOTI, 2007). Esses gráficos são chamados dendogramas e um exemplo deles pode ser visto na Figura 2.15:

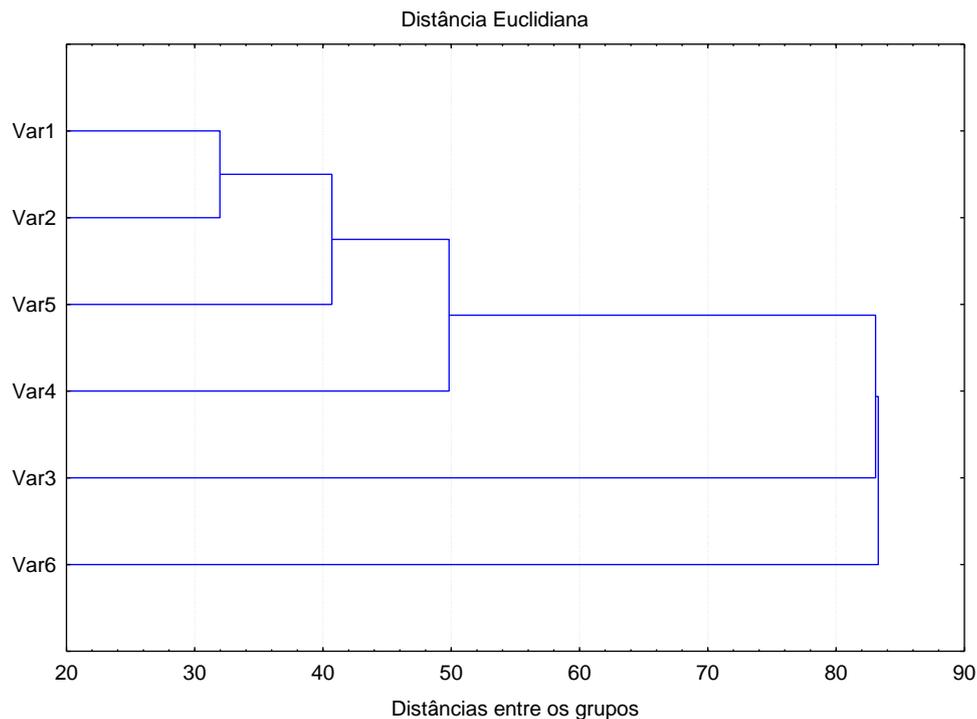


Figura 2.15 - Exemplo de dendrograma de agrupamento.

O dendrograma mostra as aglomerações formadas pelas variáveis semelhantes quando se analisa o sentido esquerda-direita e no sentido contrário é possível notar as divisões entre os grupos.

Existem vários métodos de agrupamentos hierárquicos para determinar a distância entre agrupamentos, dentre eles pode-se citar:

1. Método da ligação simples: Neste método, a similaridade entre dois conglomerados é definida pelos dois elementos mais parecidos entre si. Em cada estágio do processo de agrupamento, os dois conglomerados que são mais similares com relação a distância são combinados em um único cluster. Este método é, provavelmente, o algoritmo de aglomeração mais versátil, uma vez que pode definir uma grande variedade de padrões de agrupamento. Esta flexibilidade também cria problemas, no entanto, quando grupos são mal delineados. Nesses casos, procedimentos de ligação simples podem formar longas cadeias. Os indivíduos em extremidades opostas de uma cadeia podem ser diferentes, mas ainda dentro do mesmo aglomerado.
2. Método da ligação completa: É comparável com o algoritmo único de ligação, exceto que a semelhança do cluster é baseada na distância

máxima entre as observações em cada grupo. A distância máxima entre indivíduos em cada agregado representa a menor esfera (diâmetro mínimo) que pode incluir todos os objetos em ambos os agrupamentos. Este método é chamado completa-ligação porque todos os objetos em um agrupamento são conectados um com o outro a alguma distância máxima ou similaridade mínima. Pode-se dizer que a similaridade interna é igual ao diâmetro do grupo. Esta técnica elimina o problema de encadeamento identificado no método de ligação simples e foi encontrado para gerar as soluções clusters mais compactas.

3. Ligação média: O método da ligação média começa da mesma forma que a ligação individual ou completa, mas o critério de agrupamento é a distância média de todos os indivíduos em um agrupamento aos demais. Essas técnicas não dependem de valores extremos, como ocorre com a ligação individual ou completa, e a partição é baseada em todos os elementos dos agregados, ao invés de um único par de membros extremos. Abordagens de ligação média tendem a combinar agregados com pequena variação interna. Elas também tendem a produzir agregados com aproximadamente a mesma variância.
4. Método de Ward: No método de Ward a distância entre dois agrupamentos é a soma dos quadrados entre os dois agrupamentos feita sobre todas as variáveis. Em cada estágio do procedimento de agrupamento, a soma interna de quadrados é minimizada sobre todas as partições (o conjunto completo de agrupamentos disjuntos ou separados) que podem ser obtidas pela combinação de dois agregados do estágio anterior. Esse procedimento tende a combinar agrupamentos com um pequeno número de observações. Ele também tende a produzir agregados com aproximadamente o mesmo número de observações. A aplicação do método de Ward não depende do fato de os dados serem provenientes ou não de uma população com distribuição normal multivariada. Para usá-lo basta que as p -variáveis sejam quantitativas e passíveis, portanto, do cálculo das médias.
5. Método centróide: Neste método, a distância entre dois agrupamentos é a distância (geralmente euclidiana quadrada ou euclidiana simples) entre seus centroides. Centróides são os valores médios das observações sobre

as variáveis na variável estatística de agrupamento. Neste método, toda vez que indivíduos são reunidos, um novo centróide é computado. Os centróides migram quando ocorrem fusões de agregados. Em outras palavras, existe uma mudança no centróide do agrupamento toda vez que um novo indivíduo ou grupo de indivíduos é acrescentado a um agregado já existente. Esse método pode produzir resultados confusos por causa de inversões, ou seja, casos em que a distância entre os centróides de um par pode ser menor do que a distância entre os centróides de outro par fundido em uma combinação anterior. A vantagem desse método é que ele é menos afetado por observações atípicas do que outros métodos hierárquicos (HAIR *et al.*; 2006).

2.5.1.1 Correlações cofenéticas

A correlação cofenética é uma medida de validação utilizada, principalmente, nos métodos de agrupamento hierárquicos. A ideia básica é realizar uma comparação entre as distâncias efetivamente observadas entre os objetos e distâncias previstas a partir do processo de agrupamento (ALBUQUERQUE, 2005).

O coeficiente de correlação cofenético é fornecido através da correlação entre a matriz de similaridade e a matriz cofenética. A matriz cofenética é a matriz de distância entre os objetos obtidos a partir do dendograma (BASSAB *et al.*; 1990). Essa correlação equivale à correlação de Pearson entre essas duas matrizes, assim quanto mais próximo de 1, menor será a distorção provocada pelo agrupamento dos indivíduos com os métodos (ALBUQUERQUE, 2005).

2.5.2 Análise de Correspondência Canônica

É uma técnica estatística multivariada indicada para quando se deseja obter a relação entre duas matrizes de dados. Esse método realiza uma análise direta de gradientes, pressupondo respostas unimodais, baseadas na média ponderada dos dados (TER BRAAK, 1986).

É um método de composição porque o delineamento de percepção é baseado na associação entre objetos e um conjunto de características ou atributos descritivos especificados pelo pesquisador. Sua aplicação mais direta é em retratar a correspondência de categorias de variáveis, particularmente aqueles medidos em escalas nominais de medição (HAIR *et al.*; 2006).

2.6 Balanço hídrico

O balanço hídrico é a conservação de massa em relação aos fluxos de água (FITTS, 2002). Ou seja, é uma forma de medir a quantidade de água que entra e sai do solo, tornando-se um indicador da disponibilidade hídrica em uma região (CARVALHO & STIPP, 2004).

Em um determinado volume de solo em estudo, pode-se contabilizar a variação de água em um determinado espaço de tempo. O balanço entre o volume da água que entrou e o que saiu num determinado volume, denominado volume de controle, representa a variação do armazenamento da água nesse volume. No estudo de determinada região, o limite do volume a ser considerado está normalmente definido pelo maior alcance do sistema radicular das plantas predominantes naquele solo representativo da região (SILVA, 2008).

O solo é suprido pelas precipitações. A remoção de água se dá pela evaporação direta e transpiração vegetal, através da absorção radicular. Quando o teor de água presente no solo que pode ser utilizado pelas plantas atinge sua capacidade máxima disponível (CAD), os excedentes de infiltração podem percolar profundamente, vindo a transformar-se em recarga, e os excedentes superficiais podem escoar diretamente para a rede de drenagem fluvial (BERTOL *et al.*, 2006).

O método mais difundido para cálculo do balanço hídrico é o método de Thornthwaite & Mather (1955). Para sua elaboração, deve-se definir o armazenamento máximo do solo (CAD), obter a precipitação total e estimar a evapotranspiração potencial em cada período (PEREIRA, 2005). Essas variáveis podem ser medidas *in situ* ou estimadas de forma indireta.

A evapotranspiração constitui-se em um elemento climatológico definido, como outro qualquer, característico da região e dependente apenas de suas condições meteorológica (BERTOL *et al.*, 2006). É um termo usado para representar a ocorrência simultânea dos processos de evaporação e de transpiração causado pelas plantas.

O balanço hídrico fornece estimativas da evapotranspiração real, da deficiência hídrica, do excedente hídrico e da variação do armazenamento de água no solo. (BERTOL *et al.*, 2006).

A estimativa de recarga de água subterrânea é muitas vezes o principal objetivo da realização de um balanço hídrico. A recarga determina em grande medida a velocidade a que a água pode ser retirada de poços. Quando a água armazenada no solo excede a capacidade de campo, o excesso de água se infiltre para além das raízes. Esta água é atribuída à recarga de água subterrânea, embora possa levar meses ou anos para realmente atingir o lençol freático.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Descrição do local de estudo

O município de Toledo está situado na região Oeste do Paraná, com uma área territorial de 1.196,999 km², limitando-se ao norte com os municípios de Maripá e Nova Santa Rosa; ao sul com Santa Tereza do Oeste e São Pedro do Iguaçu; a leste com Assis Chateaubriand, Tupãssi e Cascavel; e a oeste com Quatro Pontes; Marechal Cândido Rondon e Ouro Verde do Oeste. Está localizado entre as coordenadas: 24° 43' 12" Sul e 53° 44' 36" Oeste.



Figura 3.1 - Localização do município de Toledo - PR.
Fonte: IPARDES.

Segundo o Censo demográfico 2010 realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE (BRASIL, 2010), a população total do município de Toledo é de 119.313 habitantes. Destes, 108.259 habitam a área urbana e 11.054 vivem na zona rural.

3.1.1 Clima

Segundo a classificação de Köppen, foram identificados dois tipos climáticos no Paraná: Cfa e Cfb. A classificação climática de Köppen é baseada na vegetação, temperatura e pluviosidade. Cfa é um tipo climático subtropical com temperatura média no mês mais frio inferior a 18°C (mesotérmico) e temperatura média no mês mais quente acima de 22°C, com verões quentes, geadas pouco frequentes e tendência de concentração das chuvas nos meses de

verão, e sem estação seca definida. O clima Cfb é um clima temperado propriamente dito; temperatura média no mês mais frio abaixo de 18°C, com verões frescos, temperatura média no mês mais quente abaixo de 22°C e sem estação seca definida. Na Figura 3.2 consta a carta de classificação climática do estado do Paraná.



Figura 3.2 - Classificação climática do Paraná segundo Köppen
Fonte: IAPAR, 2000.

Na região sul, há predominância do clima Cfb. As regiões Norte e Oeste e grande parte do Centro e Sudoeste são classificadas como Cfa. O município de Toledo se encontra na região Oeste do estado, portanto, sua classificação climática é Cfa. As temperaturas mensais médias da cidade de Toledo durante o período de coletas podem ser visualizadas na Figura 3.3

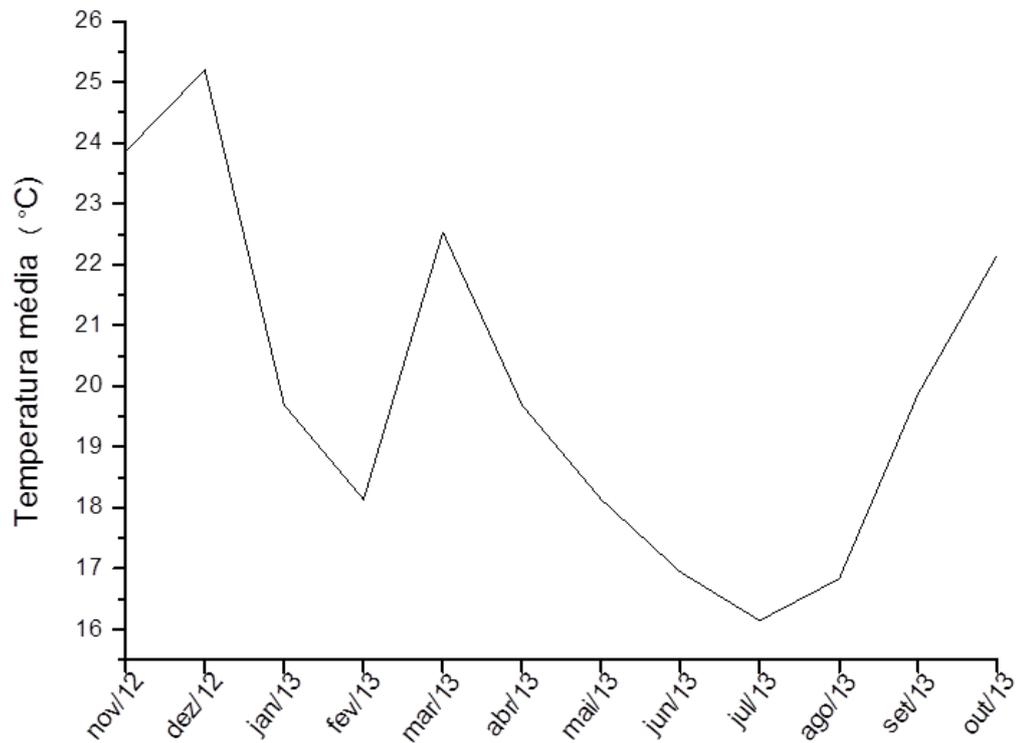


Figura 3.3 - Temperaturas mensais médias da cidade de Toledo no período compreendido entre novembro de 2012 e outubro de 2013.

Fonte: SIMEPAR.

3.1.2 Precipitação pluviométrica

A quantidade das chuvas pode afetar as variações de temperatura, umidade do ar, radiação incidente na superfície e conseqüentemente as águas subterrâneas. A precipitação acumulada mensal da cidade de Toledo pode ser visualizada na Figura 3.4.

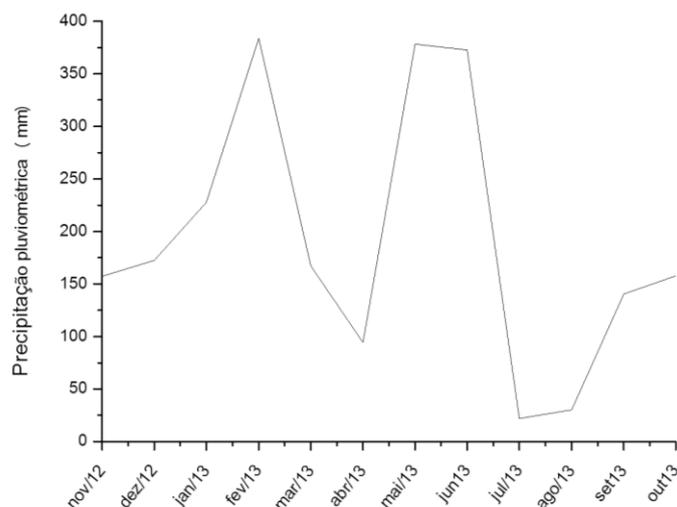


Figura 3.4 - Precipitação pluviométrica acumulada no município de Toledo-PR no período compreendido entre novembro de 2012 e outubro de 2013.

Fonte: SIMEPAR.

3.1.3 Abastecimento de água

O abastecimento de água da sede municipal é feito pela Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR, o manancial de abastecimento é o Rio Toledo e oito poços do aquífero Serra Geral. A vazão total da captação superficial é de $430 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e a somatória da vazão dos poços é de $700 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Portanto, a vazão total de captação é de $1.130 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. A água do Rio Toledo segue para a estação de tratamento de água da SANEPAR e a água dos poços segue para um reservatório onde é aplicado cloro gasoso e flúor.

A companhia também atua em dois distritos administrativos do município que são Novo Sarandi e Vila Nova. O tratamento dessas águas é feito diretamente no poço pela aplicação de hipoclorito de sódio. Os demais distritos são operados e mantidos pelo próprio município com apoio da população local. Na área rural, há também muitos poços privados utilizados para abastecimento próprio (Prefeitura Municipal de Toledo, 2010).

3.1.4 Estação de tratamento de esgoto

O sistema de tratamento de esgoto é composto por sete estações de tratamento, com capacidade total de 220 L s^{-1} , suficiente para atender toda a

população urbana. Além da sede municipal, a concessionária atua no distrito administrativo de Novo Sarandi que possui sistema de coleta e tratamento de esgoto com capacidade de tratamento de 3 L s^{-1} . Os demais distritos não possuem sistema público de coleta e tratamento de esgotos sanitários (Prefeitura Municipal de Toledo, 2010).

3.1.5 Pontos de coleta

Foram escolhidos aleatoriamente dez poços para monitoramento da qualidade da água nos seguintes distritos e vilas de Toledo - PR: Xaxim, Cerro da Lola, Vila Ipiranga, Linha São Paulo, Vila Rural Alto Espigão, Sol Nascente, Boa Vista, Linha Tapuí e Linha Acaray, como é possível visualizar na Figura 3.5:

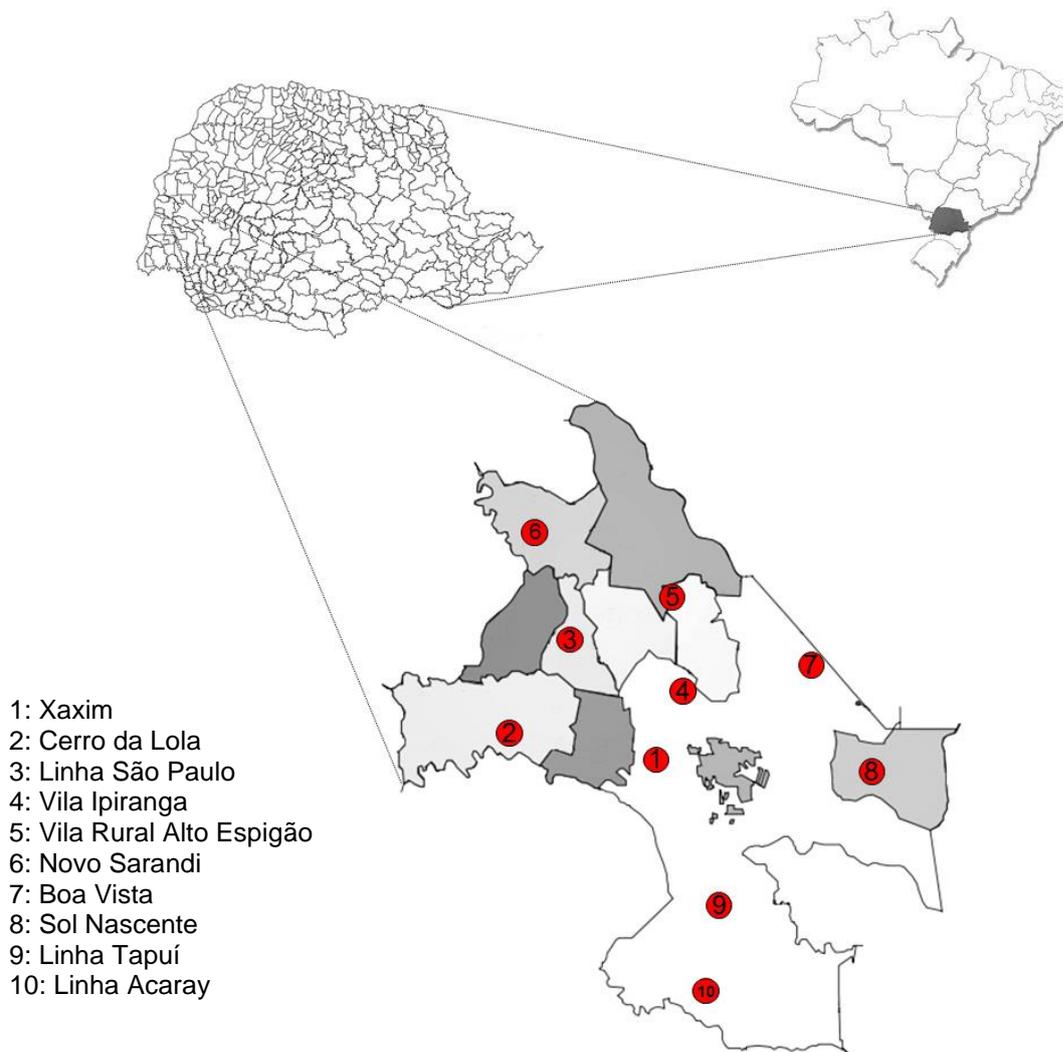


Figura 3.5 - Pontos em que foram realizadas as coletas de água subterrânea.
Fonte: PARANÁ, 1998. Prefeitura Municipal de Toledo, 2009.

A localização geográfica dos pontos é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Coordenadas geográficas dos pontos de coleta de amostra de água.

Poço	Latitude Sul	Longitude Oeste	Altitude (m)
1	24,702035°	53,805768°	495
2	24,690803°	53,947628°	412
3	24,631873°	53,894100°	524
4	24,647108°	53,800960°	450
5	24,597030°	53,764878°	458
6	24,564385°	53,902115°	446
7	24,660235°	53,686363°	479
8	24,742107°	53,638470°	560
9	24,798445°	53,763062°	499
10	24,845710°	53,784550°	590

3.1.6 Questionário para obtenção de informações sobre locais de coleta

Elaborou-se um questionário para entrevistar os moradores dos lugares em que foram realizadas as coletas para obter informações sobre condições socioeconômicas, saneamento básico e possíveis fontes de contaminação, composto das seguintes questões: (1) profundidade do poço, (2) idade e tipo de encanamento, (3) tipo de sistema de eliminação de resíduos humanos, (4) distância da fossa séptica da fonte, (5) profundidade do lençol freático, (6) estado geral de saneamento relacionado ao abastecimento de água, (7) uso do solo acima da fonte de água, se for caso disso, a localização (8) presença qualquer indústria na proximidade, (9) presença de lixeiras e resíduos, (10) tipos e quantidades de produtos químicos agrícolas utilizados.

3.2 Coletas de amostra de água subterrânea

O monitoramento dos poços tubulares foi realizado num período de doze meses compreendido entre novembro de 2012 e outubro de 2013. A amostragem foi realizada mensalmente.

Para armazenamento das amostras foram utilizados três recipientes, previamente higienizados, com capacidade de um litro para cada ponto. Em um deles a amostra era acidificada com ácido nítrico p.a. até pH menor que 2. Esses

recipientes foram colocados em caixa térmica com gelo para transporte até o laboratório onde foram realizadas as análises físico-químicas. Antes de coletar a amostra, deixava-se escoar água por cerca de dez minutos para certificar que não haveria resíduos possivelmente presentes na tubulação, em seguida era realizada a higienização da torneira com álcool etílico 70% e, então, deixava-se escoar a água por mais 10 minutos.

No momento da coleta foram medidos pH, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, temperatura da amostra e temperatura do ar utilizando uma sonda multiparamêtros Professional Plus YSI. Para realizar estas medidas, com exceção da temperatura do ar, a água era coletada em um recipiente plástico onde se introduzia o eletrodo do equipamento de mensuração. As análises laboratoriais físico-químicas foram realizadas no mesmo dia em que as amostras foram coletadas.

3.3 Análises físico-químicas

As análises físico-químicas realizadas foram alcalinidade, DBO, DQO nitrato, nitrito, nitrogênio amoniacal, nitrogênio orgânico, fosfato total e turbidez. As metodologias utilizadas seguiram o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, (APHA, 2005). Na

Tabela 3.2 constam as metodologias utilizadas para análise.

Tabela 3.2 - Métodos utilizados para as análises físico-químicas realizadas.

Análise	Método
Alcalinidade	Titulação potenciométrica
DQO	Refluxo aberto
DBO	5 dias
Fosfato total	Ácido ascórbico
Nitrato	Redução do cádmio
Nitrito	Sulfanilamida
Nitrogênio amoniacal	Fenato
Nitrogênio orgânico	Kjeldahl
Turbidez	Nefelométrico

Os procedimentos para quantificação de cada parâmetro físico-químico são detalhados nos tópicos a seguir.

3.3.1 Alcalinidade

Para medida da alcalinidade, foi utilizado ácido sulfúrico 0,02 N padronizado. Em um béquer, foram colocados 100 mL da amostra, quando a amostra atingiu a temperatura ambiente, o pH foi medido e, em seguida, titulou-se a amostra com ácido sulfúrico 0,02 N até se obter um pH pré-determinado indicado na Tabela 3.3. O limite de detecção deste método é de 0,5 mg L⁻¹ de CaCO₃

Tabela 3.3 - Valores pré-determinados de pH para titulação potenciométrica.

pH final	Volume gasto (mL) até o referido pH
5,1	≤ 3,0
4,8	≤ 15
4,5	≤ 50

Por fim, a alcalinidade pôde ser calculada através da equação:

$$mgL^{-1}CaCO_3 = \frac{V \cdot N \cdot 50.000}{V_{AM}} \quad (4.1)$$

Em que: V: Volume de ácido gasto na titulação até pH predeterminado (mL);

N: Normalidade do ácido empregado;

V_{AM}: Volume de amostra (mL).

3.3.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

3.3.2.1 Preparo das soluções

- Dicromato de potássio: Dissolveu-se 1,226 g de dicromato de potássio p.a., previamente seco em estufa a 105°C por duas horas, em água destilada. A solução foi diluída a um volume de 1000 mL.
- Indicador ferroin: Pesou-se 1,485 g de 1-10 fenantrolina monohidratada em um béquer de 100 mL e 0,695 g de sulfato ferroso heptahidratado, que foram misturados e dissolvidos com auxílio de um agitador. Após, transferiu-se a solução para um balão volumétrico.

- c) Ácido sulfúrico com sulfato de prata: Pesou-se 10 g de sulfato de prata p.a. que foram transferidos para um frasco de 1 L de ácido sulfúrico p.a.. A solução foi deixada em repouso por 48 horas para total dissolução do sal.
- d) Sulfato ferroso amoniacal 0,025 N: 98 g de sulfato ferroso amoniacal p.a. foram dissolvidos com água destilada e deionizada em béquer de 100 mL. Essa solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e, então, foram adicionados 20 mL de ácido sulfúrico concentrado. A solução foi deixada esfriar e, após, completou-se o volume do balão com água destilada e deionizada. Essa solução tem concentração de 0,25 N. Em seguida, 100 mL da solução de sulfato ferroso amoniacal 0,25 N foram transferidos para um balão volumétrico de 1000 mL e o volume do balão foi completado com água destilada e deionizada. Para padronização, 10 mL da solução de dicromato de potássio 0,025 N foram transferidos para um erlenmeyer de 125 mL e adicionados 18 mL de ácido sulfúrico concentrado. Então, titulou-se com sulfato ferroso amoniacal 0,025 N usando 2 a 3 gotas do indicador ferroin

3.3.2.2 Procedimento analítico

Em um balão de ebulição foram colocadas 4 pérolas de vidro e adicionados 20 mL da amostra e 10 mL da solução de dicromato de potássio 0,025 N, que age como agente oxidante das matérias orgânicas e inorgânicas. Foi feita uma prova em branco com o mesmo volume de água destilada e deionizada correspondente volume da amostra. Em seguida, o balão de ebulição foi colocado em banho de gelo e, então, foram adicionados 30 mL de ácido sulfúrico com sulfato de prata. Posteriormente, o balão foi adaptado a um condensador e colocado sobre aquecimento. Após fervura da amostra, o sistema foi mantido em refluxo por duas horas. O excesso de dicromato de potássio foi titulado com sulfato ferroso amoniacal 0,025 N, usando como indicador o ferroin. A quantidade de matéria oxidável foi expressa como equivalente em oxigênio, e proporcional à quantidade de dicromato de potássio consumido.

Para cálculo da DQO, primeiramente calculou-se o fator de DQO pela seguinte equação:

$$fator = \frac{10 \cdot 0,025 \cdot 8000}{V_F} \quad (4.2)$$

Sendo V_F o volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na padronização.

Para cálculo da concentração de DQO utilizou-se a equação (4.3)

$$DQO = \frac{(V_2 - V_1) \cdot fator}{V_A} \quad (4.3)$$

Em que:

V_2 : Volume de Sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação do branco, em mL.

V_1 : Volume de Sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra, em mL.

V_A : Volume de amostra.

3.3.3 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅)

3.3.3.1 Preparo dos reagentes

- a) Amido: Pesou-se 10 g de amido solúvel num béquer de 100 mL, adicionou-se uma pequena porção de água destilada e mexeu-se com bastão de vidro até formação de uma pasta. Em um béquer de 1000 mL, adicionou-se 1000 mL de água destilada e deionizada que foi, então, fervida. Sob constante agitação, a pasta de amido foi adicionada ao béquer. Deixou-se esfriar e colocou-se a solução em repouso por aproximadamente 12 horas. Após, retirou-se o sobrenadante, em que foi adicionado 1 g de ácido salicílico e homogeneizou-se a solução.
- b) Solução de azida sódica: Pesou-se 500 g de NaOH e 135 g de NaI, em seguida, as duas substâncias foram misturadas em banho de água fria de 800 mL. 10 g de azida sódica foram pesados e dissolvidos em 40 mL de água destilada e deionizada que foi adicionada na solução já preparada. Transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 1000 mL e completou-se o volume com água destilada e deionizada.
- c) Tiosulfato de sódio 0,025 N: Pesou-se 62,05 g de tiosulfato de sódio pentahidratado p.a. que foi dissolvido com 800 mL de água destilada e deionizada. Adicionou-se 0,4 g de NaOH p.a. e transferiu-se a mistura para um balão volumétrico de 1000 mL. Completou-se o volume do balão com água destilada e deionizada. Essa solução tem concentração de 0,25 N.

Para fazer a solução de concentração 0,025 N, mediu-se 100 mL da solução acima e os transferiu para um balão volumétrico de 1000 mL, e o volume do balão foi completado com água destilada e deionizada.

3.3.3.2 Procedimento analítico

Para análise de DBO₅ foi necessária a aeração da amostra por no máximo 1 minuto com auxílio de um compressor de ar e então deixa-la em repouso por no mínimo 30 minutos, para posteriormente dar encaminhamento ao processo analítico. Após as amostras serem aeradas foi medida a quantidade de oxigênio dissolvida na amostra, para isso, as amostras foram colocadas em frascos Winkler de 300 mL e foram adicionados, com pipeta graduada, 1 mL de solução de sulfato manganoso e 1 mL de solução de azida sódica. Em seguida, tampou-se o frasco, lavou-o em água corrente e agitou-se até o precipitado marrom tornar-se homogêneo. Após, o frasco foi aberto e 1 mL de ácido sulfúrico p.a. foi adicionado. Novamente, lavou-se o frasco em água corrente e o agitou até que todo o precipitado desaparecesse e houvesse a predominância de uma coloração castanha na amostra. Mediu-se com pipeta volumétrica 100 mL dessa amostra e transferiu-a para um erlenmeyer de 250 mL. Titulou-se a amostra com solução 0,025 N de tiossulfato de sódio. Nessa titulação a coloração iniciou-se alaranjada, quando a amostra começou a ficar transparente, 1 mL de solução de amido (indicador) foi adicionado e a solução tornou-se azul escuro, então, a titulação foi continuada até a amostra ficar totalmente transparente.

Outro frasco Winkler com amostra foi mantido em uma incubadora durante 5 dias a uma temperatura de 20 °C. Após este período, o mesmo procedimento citado acima foi realizado com a amostra incubada.

Para o cálculo do oxigênio dissolvido utilizou-se a Equação (4.4)

$$mgL^{-1}O_2 = \frac{V_1 \cdot N \cdot 8000}{V_2} \quad (4.4)$$

Em que: V₁: Volume da solução de tiossulfato de sódio gasto na titulação (mL);

V₂: Volume da amostra titulada (100 mL).

N: Normalidade da solução de tiossulfato de sódio (0,025 N).

Enfim, para o cálculo da DBO utilizou-se a seguinte equação:

$$\text{mgL}^{-1}\text{O}_2 = (\text{OD}_1 - \text{OD}_5) \cdot 2 \cdot 100 \quad (4.5)$$

Em que: OD_1 é a medida do oxigênio dissolvido no primeiro dia e OD_5 é a medida do oxigênio dissolvido no quinto dia. O limite de detecção para este método é de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de O_2 .

3.3.4 Nitrato

3.3.4.1 Preparo das soluções

- a) Sulfanilamida: Em um balão volumétrico de 50 mL, foram colocados 50 mL de água destilada e deionizada e a seguir, adicionou-se 5 mL de ácido clorídrico p.a. e 0,5 g de 4-aminobenzeno-1-sulfonamida. Após a solução esfriar, o volume foi completado com 50 mL de água destilada e deionizada.
- b) Naftil: Em um balão volumétrico de 1000 mL, foram colocados 0,1 g de bicloridato N-1-naftiletilenodiamina, e completado o volume com água destilada e deionizada.

3.3.4.2 Procedimento analítico

Para fazer a medição de nitrato, é necessária a sua redução a nitrito. Para isso, a amostra foi colocada em contato com cádmio amalgamado.

Para preparação do cádmio, amalgamas de 0,6g de cádmio foram colocadas em contato com 100 mL solução de ácido clorídrico 5% até que atingisse coloração prata brilhante, em seguida, enxaguou-se o cádmio com água destilada e, após, o mesmo foi colocado em contato com 100 mL de uma solução de cloreto de mercúrio 1% e deixado sob agitação por 20 minutos. Posteriormente, as amálgamas foram enxaguadas novamente com água destilada e mantidas nesta até o seu uso.

Uma amostra de 10 mL de água subterrânea foi colocada em frasco plástico onde foram adicionados 0,1 mL de cloreto de amônio 3 M e 0,6 g de cádmio amalgamado. Deixou-se em agitação por 20 minutos. O sobrenadante foi utilizado como amostra e colocados 5 mL deste em tubo de ensaio com adição de

0,1 mL de sulfanilamida e 0,1 mL de naftil. A leitura foi feita em espectrofotômetro no comprimento de onda de 540 nm, após preparação de curva padrão que foi feita seguindo os mesmos procedimentos acima com soluções de concentrações 0,014; 0,07; 0,14; 0,21; 0,49; 0,7; 1,05 e 1,4 mg L⁻¹ N-NO₃. As amostras foram preparadas em triplicata.

3.3.5 Nitrito

As soluções utilizadas são as mesmas já citadas para a determinação de nitrato.

Em tubos de ensaio, foram pipetados 5 mL de amostra de água subterrânea. Em seguida, adicionou-se 0,1 mL de sulfanilamida e após alguns minutos, pipetou-se 0,1 mL de naftil. Agitou-se a amostra e a leitura foi realizada em espectrofotômetro a 540 nm após 20 a 30 minutos da adição dos reagentes.

Para cálculo da concentração, foi preparada uma curva padrão a partir de uma solução de nitrito de sódio com concentração conhecida. As concentrações utilizadas na curva foram 1,0; 3,5; 7,0; 14,0; 35,0 mg L⁻¹ N-NO₂. As amostras foram preparadas em triplicata.

3.3.6 Nitrogênio amoniacal

3.3.6.1 Preparo das soluções

- a) Tartarato de sódio e potássio: 50 g de tartarato de sódio e potássio foram colocados em um balão volumétrico de 100 mL e o volume do balão foi completado com água destilada e deionizada.
- b) Fenolftaleína: Pesou-se 1 g de fenolftaleína que foi colocado em balão volumétrico de 100 mL e o volume do balão foi completado com álcool etílico.
- c) Hidróxido de sódio 6 N: Foram pesados 240 g de NaOH p.a. que foram dissolvidos com 500 mL de água destilada e deionizada. Essa solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e o volume do balão foi completado com água destilada e deionizada.

- d) Fenato: Pesou-se 90 g de NaOH p.a. que foram dissolvidos com 400 mL de água destilada e deionizada. Em um béquer, pesou-se 100 g de fenol p.a. que foram dissolvidos com 400 mL de água destilada e deionizada. Em seguida, juntou-se as duas soluções e as transferiu para um balão volumétrico de 1000 mL, o volume do balão foi completado com água destilada e deionizada.
- e) Hipoclorito de sódio 20%: Mediu-se 20 mL de hipoclorito de sódio p.a. com pipeta volumétrica que foram colocados em balão volumétrico de 100 mL, após, completou-se o volume do balão com água destilada e deionizada.

3.3.6.2 Procedimento analítico

Para determinação do nitrogênio amoniacal, 50 mL da amostra foram colocados em erlenmeyer de 125 mL, em seguida, foram adicionados: 1 a 2 gotas de tartarato de sódio e potássio; 1 a 2 gotas de fenolftaleína; 1 mL de hidróxido de sódio 6 N; 3 mL de fenato e 1 mL de hipoclorito de sódio 20%. Após a adição dos reagentes, foram aguardados 45 minutos para ocorrência da reação. A leitura foi realizada em espectrofotômetro a 635 nm, após preparo de curva padrão utilizando as seguintes concentrações: 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mg L⁻¹ N-NH₃. O limite mínimo de detecção para esta metodologia é de 0,02 mg L⁻¹ de N(NH₃). Foram feitas triplicatas das amostras.

3.3.7 Nitrogênio Kjeldahl e orgânico

3.3.7.1 Preparo das soluções

- a) Ácido sulfúrico 6 N: 2,1 mL de ácido sulfúrico concentrado foram adicionados a 12,5 mL de água destilada e deionizada.
- b) Solução digestora: Pesou-se 134 g de sulfato de potássio p.a. que foram dissolvidos com 600 mL de água destilada e deionizada. Com auxílio de uma proveta, foram adicionados aos poucos 200 mL de ácido sulfúrico p.a. Adicionou-se 2 g de óxido de mercúrio que foi dissolvido em ácido sulfúrico

6 N. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e o volume do balão foi completado com água destilada e deionizada.

- c) NaOH+NaCl: 200 g de NaOH p.a. foram pesados em um béquer de 1000 mL, e então dissolvidos com 800 mL de água destilada e deionizada. Adicionou-se 80 g de NaCl p.a. e deixou-se sob agitação até total dissolução das substâncias. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e o volume do balão foi completado com água destilada e deionizada.
- d) Nitroprussiato de sódio: Pesou-se 0,7 g de nitroprussiato de sódio p.a. em um béquer de 100 mL, dissolveu-se com 70 mL de água destilada e deionizada com auxílio de um agitador magnético. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e o volume do balão completado com água destilada e deionizada.

O preparo das soluções de tartarato de sódio e potássio, fenolftaleína, fenato e hipoclorito de sódio já foram descritos no item 4.3.6.1.

3.3.7.2 Procedimento analítico

Para determinação do nitrogênio Kjeldhal, 100 mL de amostra de água subterrânea foram colocados em erlenmeyers de 300 mL e adicionados 10 mL da solução digestora. Os erlenmeyers foram colocados sobre uma chapa elétrica para digestão da amostra até que fumos brancos subissem do fundo do frasco. Então, o aquecimento foi desligado deixando a amostra sobre o aquecedor até esfriar. Em seguida, água destilada era adicionada para dissolução dos resíduos, essa solução foi, então, transferida para um balão volumétrico de 100 mL, lavando o erlenmeyer com água até aferição do volume. Com pipeta volumétrica, uma alíquota da solução foi transferida para erlenmeyer de 125 mL. A seguir, adicionou-se 1 a 2 gotas de solução de tartarato de sódio e potássio e 1 a 2 gotas de fenolftaleína. Após, a solução foi neutralizada com solução de hidróxido de sódio com cloreto de sódio até a virada do indicador. Foram adicionados 3 mL de fenato, 1 mL de hipoclorito de sódio 20% e 0,5 mL de nitroprussiato de sódio. Aguardou-se 45 minutos para que a reação ocorresse e realizou-se a leitura espectrofotométrica a 635 nm. A concentração foi calculada com base em curva padrão feita através de uma solução estoque $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de $\text{N}(\text{NH}_3)$ com as

concentrações de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mg L⁻¹ N-NH³. O valor mínimo de detecção para esse método é de 0,02 mg L⁻¹ de nitrogênio.

O nitrogênio orgânico é obtido pela diferença entre o nitrogênio Kjeldahl e o nitrogênio amoniacal. O limite de detecção para o nitrogênio Kjeldahl é no mínimo 0,020 mg L⁻¹ de nitrogênio.

3.3.8 Fosfato total

3.3.8.1 Preparo das soluções

- a) Ácido forte: Em um balão volumétrico de 1000 mL, colocou-se 600 mL de água destilada e deionizada e com auxílio de uma proveta adicionou-se 300 mL de ácido sulfúrico concentrado. Esfriou-se a solução em banho de gelo e, então, adicionou-se 4 mL de ácido nítrico p.a. e completou-se o volume do balão com água destilada e deionizada.
- b) Mistura combinada: Pesou-se 0,26 g de tartarato duplo de antimônio e potássio em papel alumínio que foram transferidos para um béquer de 1000 mL e dissolvidos em 700 mL de água destilada e deionizada. Adicionou-se 11,2 g de molibdato de amônio tetra hidratado. Após, adicionou-se 140 mL de ácido sulfúrico p.a. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e o balão foi aferido com água destilada e deionizada.
- c) Reagente combinado: Pesou-se 0,5 g de ácido ascórbico em papel alumínio e transferiu-se para um erlenmeyer de 250 mL. Nesse erlenmeyer adicionou-se 100 mL da mistura combinada e agitou-se até dissolução do ácido ascórbico. Essa solução foi preparada no dia em que foi utilizada.

3.3.8.2 Procedimento analítico

Para quantificação de fosfatos, os 50 mL restantes da digestão e dissolução da amostra do item 4.3.7 foram utilizados. Neste volume restante foram adicionadas 1 a 2 gotas de fenolftaleína, e a solução foi neutralizada com solução de NaOH+NaCl até a virada do indicador para coloração vermelha. Ácido

forte foi adicionado até a solução tornar-se incolor. Em seguida, a solução foi transferida para uma proveta graduada de 100 mL e o volume foi completado para 60 mL com água destilada e deionizada. A solução foi transferida novamente para o mesmo erlenmeyer de 125 mL. Então, 10 mL de reagente combinado foram pipetados. A solução foi agitada lentamente e aguardados no máximo 10 minutos para que a reação ocorresse. Realizou-se leitura espectrofotométrica em 880 nm.

Para cálculo da concentração de fosfatos, foi preparada uma curva padrão através de uma solução de 1 mg L^{-1} de $\text{P}(\text{PO}_4)^{-3}$ diluída para concentrações de 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50 mg L^{-1} e de uma solução de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de $\text{P}(\text{PO}_4)^{-3}$ diluída para as concentrações de 0,01; 0,025; 0,050; 0,075 e $0,1 \text{ mg L}^{-1}$.

O limite de detecção é no mínimo de $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ de $\text{P}(\text{PO}_4)^{-3}$.

3.3.9 Sulfato

3.3.9.1 Preparo das soluções

- a) Cloreto de Bário 5,0 %: Solubilizou-se 10,0 g de BaCl_2 em 200 mL de água destilada e deionizada.

3.3.9.2 Procedimento analítico

Em béqueres de 50 mL foram adicionados 20 mL da amostra e algumas gotas de $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ que foram levados a chapa de aquecimento até a fervura. Posteriormente, adicionou-se 2 mL de solução de cloreto de bário 5%, esperou-se o resfriamento até temperatura ambiente e, então, transferiu-se essas soluções para balões volumétricos de 25 mL, completou-se o volume do balão com água destilada. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro em 440 nm. Para cálculo da concentração foi feita uma curva padrão tomando como base uma solução padrão de 1000 mg L^{-1} de sulfato com diluições em 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 20,0 e $40,0 \text{ mg L}^{-1}$ de sulfato.

3.3.10 Turbidez

Para análise de turbidez foi utilizado um Turbidímetro Tecnal modelo TB1000 com faixa de trabalho de 0 a 1000 NTU.

3.4 Análises elementares

Para análises elementares foi utilizada a técnica de fluorescência de raio-X por reflexão total (TXRF), utilizando o equipamento modelo S2 PICOFOX™ marca Bruker e, como esta técnica não possui elevada sensibilidade para determinar elementos de baixo número atômico, utilizou-se também a técnica da Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), em que foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, marca Perkin Elmer, modelo Optima™ 7000 DV.

Os elementos determinados pela técnica TXRF foram: Arsênio, Bário, Bromo, Cálcio, Chumbo, Cloro, Cobalto, Cobre, Cromo, Ferro, Fósforo, Enxofre, Manganês, Níquel, Potássio, Selênio, Titânio, Vanádio e Zinco.

E pela técnica ICP-OES foram quantificados Boro, Magnésio e Sódio.

3.4.1 Fluorescência de raio-X por reflexão total (TXRF)

Para análises elementares utilizando fluorescência de raios-X por reflexão total, o equipamento utilizado foi um espectrômetro TXRF modelo S2 PICOFOX™ marca Bruker (Figura 3.6). Esse equipamento permite uma análise simultânea e multielementar dos elementos presentes na amostra.

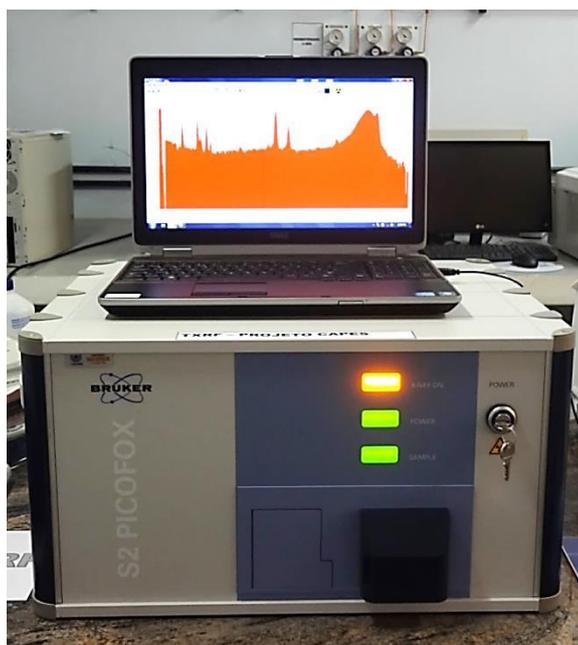


Figura 3.6 - Equipamento TXRF utilizado para análise das amostras de água. Modelo S2 PICOFOX. Marca Bruker.

As especificações do equipamento TXRF utilizado encontram-se na Tabela 3.4:

Tabela 3.4 - Condições operacionais do equipamento de fluorescência de raio-X por reflexão total.

Parâmetros	
Anodo do tubo de raio-X	Molibdênio
Voltagem	50 kV
Corrente	602 μ A
Energia	20 keV
Detector	XFlash ® com sistema de refrigeração Peltier
Tempo de radiação	1000 s

Para quantificar a amostra, é necessária a adição de um padrão interno de um elemento que não deve estar inicialmente presente na amostra, por isso geralmente utilizam-se elementos raros, como o Gálio, o Escândio ou o Germânio. Para análise de amostras de água os mais comumente empregados são Ge e Ga. Esse padrão interno corrige a instabilidade do sistema, tais como a oscilação no gerador de raio-X, a emissão de raios-X pelo ânodo, a detecção de raios-X e problemas operacionais como posicionamento não homogêneo das amostras (MOREIRA *et al.*, 2006). O padrão interno utilizado para análise das amostras de água subterrânea foi o Gálio. Um exemplo típico de espectro do TXRF pode ser visto no Apêndice A. Nota-se que no espectro há um pico do elemento silício que provavelmente é proveniente do detector composto de silício e dos discos de quartzo, então, os resultados obtidos para esse elemento foram retirados da análise.

3.4.1.1 Preparo das amostras

As amostras foram preparadas em microtubos do tipo Eppendorf com capacidade de 2 mL, em que foram adicionados 100 μ L de álcool polivinílico para evitar possível cristalização da amostra no suporte após a secagem, 890 μ L de amostra de água subterrânea e 10 μ L do padrão interno Gálio, perfazendo uma concentração de 10 ppm do padrão interno Gálio. As micropipetas utilizadas

foram aferidas com o uso de uma balança analítica. Foram também preparados uma amostra de água Milli-Q com ácido nítrico 2%, que foi usado como branco e um padrão referenciado Sigma-Aldrich Multielement Standard Solution IV for ICP com os elementos e concentrações apresentados na Tabela 3.5 a seguir:

Tabela 3.5 - Concentrações dos elementos do padrão Sigma-Aldrich Multielement Standard Solution IV for ICP certificado utilizado.

Elemento	Concentração (mg L ⁻¹)
Ag, Ba, Be, Bi, Ca, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sr, Tl, V, Zn	10
Ca, Fe, K	100

Após a adição do padrão interno, 10 µL das amostras foram pipetados sobre o centro de discos de quartzo de 30 mm de diâmetro e 3 mm de espessura, previamente limpos.

O processo de limpeza dos discos foi feito primeiramente com acetona, e em seguida os discos foram colocados em um suporte e postos em solução de RBS 5% sob aquecimento por meia hora, então os discos foram enxaguados com água ultra pura Milli-Q e colocados em solução de ácido nítrico 10% sob aquecimento por duas horas, novamente os discos foram enxaguados com água ultra pura Milli-Q e deixados na água sob aquecimento por mais meia hora. Após, os discos são enxaguados, um a um, com água ultra pura e deixados secar em capela de fluxo laminar a temperatura ambiente.

Os discos contendo as amostras foram deixados secar, também, em capela de fluxo laminar a temperatura ambiente.

3.4.1.2 Quantificação elementar da técnica TXRF

A quantificação dos elementos tem por base o conhecimento sobre a sensibilidade relativa dos elementos, S_i , do espectrômetro e do padrão interno adicionado, como mostra a equação (3.4):

$$C_i = \frac{C_{IS} \cdot N_i \cdot S_{IS}}{N_{IS} \cdot S_i} \quad (3.4)$$

Sendo:

C_i : concentração do elemento a ser analisado;

C_{IS} : Concentração do padrão interno;

N_i : Número de impulsos líquidos dentro do espectro de medição do elemento a ser analisado;

N_{IS} : Número de impulsos líquidos dentro do espectro de medição do padrão interno;

S_i : sensibilidade relativa do elemento i ;

S_{IS} : Sensibilidade relativa do padrão interno.

A sensibilidade é um valor adimensional, que indica a intensidade dos picos dos respectivos elementos em relação à quantidade de amostra. Para as intensidades relativas dos elementos S_i são aplicadas as seguintes regras:

- As sensibilidades dos elementos referem-se a uma linha definida ou grupo de linhas. Isto depende das séries de linhas aplicadas para a quantificação do elemento. Normalmente, $K_{\alpha 1,2}$ é usada para a séries K e $L_{\alpha 1}$ para a série L.
- A sensibilidade 1 é atribuída arbitrariamente a um elemento (por exemplo, Ga ou Co). Assim, as intensidades relativas podem ser determinadas pela medida de misturas de elementos que incluam esse elemento.
- As sensibilidades relativas dos elementos ficam apenas válidas para a configuração do sistema em particular. Alterações da versão de excitação ou no detector conduzem a novas sensibilidades do elemento (BRUKER, 2011).

A Figura 3.7 mostra um exemplo de sensibilidade relativa dependendo do número atômico do elemento para um espectrômetro TXRF.

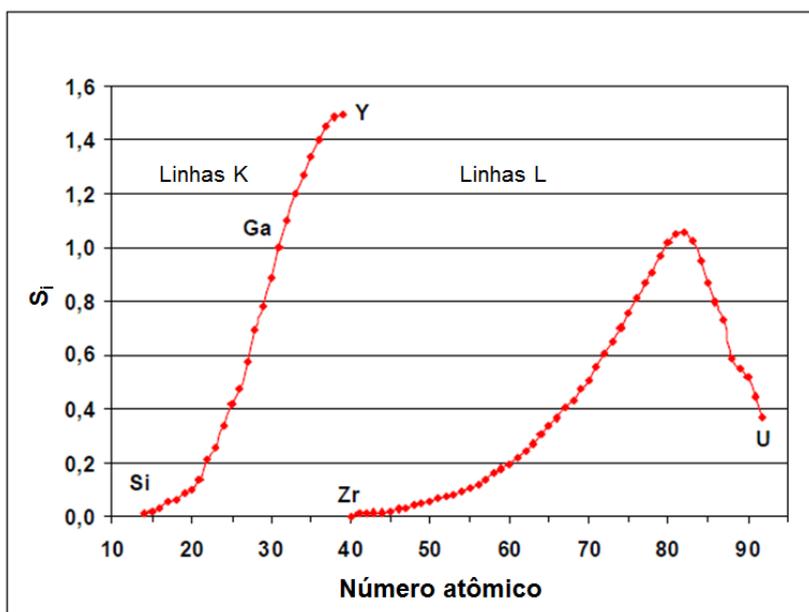


Figura 3.7 - Sensibilidade dos elementos para o espectrômetro TXRF.

A sensibilidade dos elementos, e com eles os limites de detecção, variam numa ampla faixa de valores. As razões para isso são efeitos físico-atômicos como a viabilidade de excitação e rendimentos de fluorescência, mas também há razões relacionadas com o instrumento como a eficiência quântica dependente da energia do detector. É possível ajustar a sensibilidade por meio do ajuste da radiação de excitação (BRUKER, 2011).

3.4.1.3 Limite de detecção

O limite de detecção é baseado em uma inspeção estatística da área do pico e o espectro de fundo. Assim, é assumido que um elemento é considerado detectado se a área do pico é três vezes maior do que a contagem estatística do fundo. Este procedimento é também conhecido como critério 3-sigma. Então, o limite de detecção é dado por:

$$LLD_i = \frac{3 \cdot C_i \sqrt{N_F}}{N_i} \quad (4.6)$$

LLD_i: menor limite de detecção do elemento i;

C_i: concentração do elemento i;

N_i : área do pico de fluorescência em contagem;

N_f : área do fundo subjacente ao pico de fluorescência.

Fez-se um gráfico do limite mínimo de detecção versus o número atômico através dos dados obtidos da análise do padrão Sigma-Aldrich Multielement Standard Solution IV for ICP que foi utilizado para aferição do equipamento. Esse gráfico é apresentado na Figura 3.8. É possível observar, tanto para as linhas K quanto para as linhas L que o limite de detecção diminui com o aumento do número atômico.

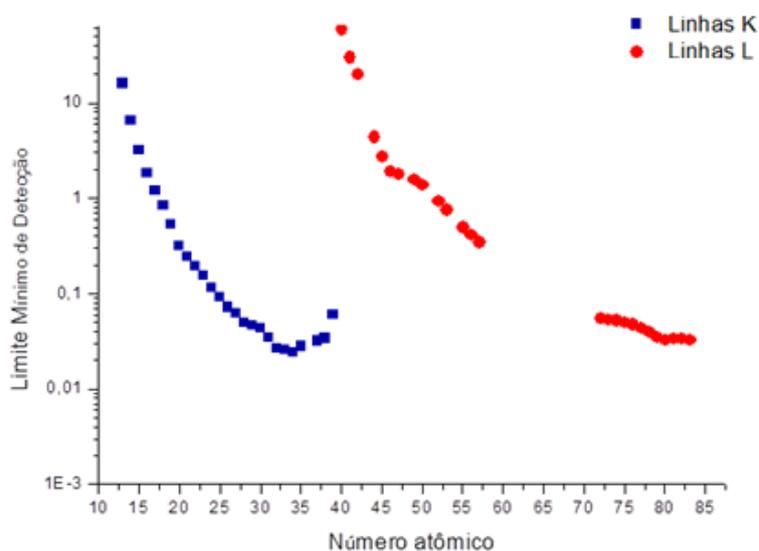


Figura 3.8 - Gráfico do Limite Mínimo de Detecção versus Número Atômico dos elementos.

3.4.2 Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado.

As medidas de emissão foram feitas utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado Perkin Elmer Optima™ 7000 DV (Figura 3.9), que possui vista de observação radial e axial. Utiliza-se um monocromador com dois dispositivos de dispersão: uma grade echelle de comprimento focal de 0,3 metros, com 79 linhas/mm e um ângulo chama de 63,4° e prisma Littrow. Um dispositivo de carga acoplada (CCD) é usado como detector. Os parâmetros de operação do equipamento encontram-se na Tabela 3.6:

Tabela 3.6 - Condições operacionais do ICP-OES.

Parâmetros	
Fluxo de gás do plasma	15 L min ⁻¹
Fluxo do gás auxiliar	0,5 L min ⁻¹
Fluxo do gás nebulizador	0,55 L min ⁻¹
Radiofrequência	1300 W
Fluxo da bomba	1,5 mL min ⁻¹
Configuração do plasma	Axial
Velocidade da bomba	100 rpm
Gás de corte	Ar comprimido
Tempo de equilíbrio da fonte	16 s
Detector	CCD com 25600 pixels
Número de réplicas	3
Taxa de aspiração da amostra	1,5 mL min ⁻¹
Tempo de leitura	35 s
Tempo de lavagem	30 s



Figura 3.9 - Equipamento ICP-OES utilizado para quantificação elementar de amostras de água subterrânea.

Para fazer as curvas de calibração do ICP-OES do Magnésio e do Sódio utilizou-se um padrão Initial Calibration Verification Standard Perkin Elmer Pure 5% HNO₃ multielementar e para fazer a curva do Boro utilizou-se um padrão de Boro Perkin Elmer Pure 5% HNO₃. As concentrações iniciais dos padrões, bem

como as concentrações utilizadas para fazer as curvas estão descritas na Tabela 3.7:

Tabela 3.7 - Concentração dos padrões de calibração e concentrações utilizadas para fazer as curvas de calibração do ICP-OES após diluição do padrão.

Elemento	Conc. Inicial (ppm)	Conc. 01 (ppm)	Conc. 02 (ppm)	Conc. 03 (ppm)	Conc. 04 (ppm)
Mg, Na	500	1	10	25	50
B	1000	0,5	1	5	10

Após obter as curvas de calibração, um padrão de controle de qualidade foi utilizado para aferição das mesmas. O padrão utilizado foi uma Solução padrão multielementar para ICP Sigma-Aldrich contendo os elementos boro e sódio na concentração de 50 ppm e magnésio na concentração de 10 ppm.

A quantificação elementar é realizada através da medida da área do espectro obtido para cada elemento no devido comprimento de onda. Um exemplo de espectro do ICP-OES para o cálcio é apresentado no Apêndice A.

3.5 Análise estatística

Fez-se uma análise tabular da estatística descritiva dos dados e uma análise de correlações utilizando o software Statistica by StatSoft® Inc..

Para análise de agrupamento, fez-se a padronização dos dados para que não houvesse influência da escala de medida, do número de variáveis e da correlação existente entre as mesmas. Para isso, os escores brutos foram transformados em escores Z pela seguinte equação:

$$Z = \frac{X - \mu}{\sigma} \quad (4.7)$$

Em que: μ é a média aritmética; σ o desvio padrão e X o escore bruto.

Para as técnicas estatísticas multivariadas utilizadas, os parâmetros analisados que estavam abaixo do limite de detecção em todos os poços foram retirados da análise, e aqueles que apresentavam alguns poços com valores de alguns parâmetros abaixo do limite de detecção (menor que 30% dos dados

abaixo do limite de detecção), utilizou-se o valor do limite de detecção dividido por dois (FARNHAM *et al.*, 2002)

Para construção do dendograma também utilizou-se o software Statistica (StatSoft®). Optou-se pela utilização da distância Euclidiana como medida de dissimilaridade e o método da ligação simples como método de ligação. A correlação cofenética foi calculada entre as duas matrizes para verificar se o dendograma obtido foi uma boa simplificação do agrupamento dos dados. O algoritmo detalhado para a obtenção da correlação cofenética é mostrado no Apêndice B.

Para verificar a correlação entre o ambiente e as características dos poços de coleta com a qualidade da água, foi feita uma Análise de Correspondência Canônica (Canonical Correspondence Analysis - CCA) utilizando o software PC-ORD versão 5.0.

3.6 Balanço hídrico climatológico

O balanço hídrico obedece ao princípio da conservação da massa ou ao princípio da continuidade segundo o qual, em um sistema, a diferença entre as entradas e as saídas é igual a variação do armazenamento dentro de um sistema (FEITOSA & FILHO, 2000).

O balanço hídrico climatológico normal foi realizado para o período de nov./12 a out./13 utilizando a metodologia de Thornthwaite & Mather (1955). O objetivo do balanço foi calcular o excedente hídrico para verificar recargas no solo.

As medidas de precipitação no local foram obtidas através de dados cedidos pelo Instituto Meteorológico Simepar.

Para estimativa da evapotranspiração real, foram utilizadas as equações a seguir, do método de Thornthwaite & Mather (1955), que parte de uma evapotranspiração padrão (E_{tp}) para um mês de 30 dias e com um fotoperíodo (N) de 12 horas:

$$ET_p = 16 \cdot \left(\frac{10 \cdot T_m}{I} \right) \text{ se } (0 \leq T_m < 26,5^\circ\text{C}) \quad (4.8)$$

$$ETp = -415,85 + 32,24 \cdot Tm - 0,43 \cdot Tm^2 \text{ se } (Tm \geq 26,5^\circ\text{C}) \quad (4.9)$$

Em que Tm é a temperatura média mensal e I é o índice térmico anual dado por:

$$I = (0,2 \cdot Tm)^{1,514} \quad (4.10)$$

Para correção da ETp para a evapotranspiração potencial (ETP), deve-se multiplicar o valor de ETp por um fator de correção dado por:

$$COR = \frac{N}{12} \cdot \frac{NDP}{30} \quad (4.11)$$

em que N é o fotoperíodo do mês em questão e NDP os dias do período em questão. Logo, a evapotranspiração potencial é dada por:

$$ETP = ETp \cdot COR \quad (4.12)$$

O fotoperíodo é calculado através da Equação 4.13

$$N = \frac{2 \cdot hn}{15} \quad (4.13)$$

Em que hn é o ângulo horário ao nascer do sol, dado por:

$$hn = a \cos - (tg \varphi \cdot tg \delta) \quad (4.14)$$

Sendo φ a latitude do local, que para o município de Toledo é $-22,71^\circ$ e δ a declinação solar, calculada pela Equação 4.15.

$$\delta = 23,45 \cdot \text{sen} \left[360 \cdot \frac{(284 + J)}{365} \right] \quad (4.15)$$

sendo J os dias julianos.

Para calcular o excedente ou deficiente hídrico, deve-se primeiramente calcular a negativa acumulada (NA) que é o valor negativo da precipitação (P)

menos a evapotranspiração potencial (ETP) acumulados. Em seguida, calcula-se o armazenamento do mês (ARM) pela seguinte equação:

$$ARM = CAD \cdot \exp\left(\frac{NA}{CAD}\right) \quad (4.16)$$

Sendo CAD a capacidade de água disponível no solo:

$$CAD = CAD_m \cdot Z_r \quad (4.17)$$

Em que CAD_m é a capacidade de água disponível média, que para solos argilosos como o da cidade de Toledo é de $2,0 \text{ mm cm}^{-1}$ e Z_r a profundidade específica do sistema radicular, que para as culturas de soja e milho, as principais do município é de 50 cm. Logo, o CAD utilizado para os cálculos foi de 100 mm.

Após, calculou-se a alteração (ALT), que é a variação de armazenamento do mês (i) relativa ao mês anterior (i-1):

$$ALT = ARM_i - ARM_{i-1} \quad (4.18)$$

Então, é calculada a evapotranspiração real (ETR):

$$ETR = ETP \text{ se } P \geq ETP \quad (4.19)$$

$$ETR = P + |ALT| \text{ se } P < ETP \quad (4.20)$$

O deficiente hídrico (DEF) é a diferença entre a evapotranspiração potencial e a evapotranspiração real:

$$DEF = ETP - ETR \quad (4.21)$$

Sempre que $P - ETP$ for um valor negativo, o excedente hídrico será igual a zero, ou seja, haverá deficiência, quando for um valor positivo, o excedente será dado por:

$$EX = P - ETP - ALT \quad (4.22)$$

Para realização de todos esse cálculos foi utilizada uma planilha no software Excel desenvolvida por Rolim *et al.* (1998).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Características dos pontos de coleta

As características dos locais de coleta, profundidade do poço, idade do encanamento, material do encanamento, distância da fossa, distância do chiqueiro, distância do aviário e distância de frigorífico de peixes que foram obtidas através de observação do local e das respostas do questionário aplicado aos moradores locais são apresentadas na Tabela 4.1. Alguns moradores não souberam informar alguns dos tópicos questionados.

Tabela 4.1 - Características dos locais de coleta de amostras de água subterrânea no município de Toledo – PR.

Ponto	Prof. do poço (m)	Idade do enc. (anos)	Material do enc.	Dist. da fossa (m)	Dist. do Chiqueiro (m)	Dist. da Lavoura (m)	Dist. do Aviário (m)	Dist. do Frigorífico (m)
1	102	28	Ferro	50	-	-	-	150
2	270	1,5	Mangueira	40	200	-	-	-
3	153	6	PVC	100	200	100	-	-
4	50	7	-	100	-	-	-	-
5	76	10	PVC	150	200	-	-	-
6	170	2,5	PVC	30	-	-	-	-
7	86	2	Metal	40	-	-	-	-
8	100	14	Metal	30	-	-	200	-
9	70	-	PVC	30	-	-	100	-
10	60	5	PVC	50	-	200	-	-

Obs: O símbolo “-” representa a ausência ou desconhecimento da variável.

A possível influência das características sobre a água subterrânea foi verificada através de técnicas estatísticas multivariadas, e os resultados obtidos são apresentados no item 5.6.

4.2 Resultados das análises físico-químicas

Foram calculadas as médias anuais (nov./12 a out./13) dos resultados do monitoramento físico-químico dos dez poços tubulares localizados na área rural do município de Toledo-PR. Esses resultados, juntamente com os desvios e valores máximos e mínimos são apresentados na Tabela 4.2. Os valores

máximos permitidos pela Portaria nº 2914, de 2011, do Ministério da Saúde para os padrões de potabilidade e também os padrões de potabilidade da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos e do Conselho Diretivo da União Europeia são apresentados na Tabela 4.3 em que se encontra a estatística descritiva dos dados.

Analisando as Tabelas 4.2 e 4.3, é possível constatar que as médias de todos os parâmetros analisados estão em conformidade com a legislação brasileira (BRASIL, 2011), sendo a água apta para consumo humano quando considerados apenas esses parâmetros. Em alguns meses os valores de pH no Ponto 04 ultrapassaram o valor máximo recomendado (o valor máximo obtido foi de 9,93), como visto na Tabela 4.3, porém a média geral encontrou-se dentro da faixa de recomendação para a legislação brasileira. De acordo com a legislação americana o pH do ponto 4 estaria em desconformidade. Valores elevados de pH no aquífero Serra Geral são comumente atribuídos a influência do Sistema Aquífero Guarani, que possui características mais básicas que o Sistema Aquífero Serra Geral (PORTELA FILHO *et al.*, 2005) (MOCELLIN & FERREIRA, 2009).

O elevado valor do coeficiente de variação indica a não homogeneidade dos valores medidos, apenas o pH e temperatura tiveram uma certa homogeneidade nos dados. A condutividade apresentou grande variabilidade espacial. O poço 10 teve a menor média de condutividade ($31,10 \mu\text{S cm}^{-1}$), enquanto o poço 04 foi o que obteve a maior média ($174,48 \mu\text{S cm}^{-1}$). Esses valores são bastante divergentes, porém a média geral corresponde ao encontrado por Athayde *et al.* (2007) para o Aquífero Serra Geral em Marechal Cândido Rondon e por Schelle (2009) para o mesmo aquífero no município de Cascavel.

Como há fossas sépticas na proximidade de quase todos os poços, e lavouras em alguns deles, esperava-se um elevado teor de nitrato nas águas, porém o valor máximo encontrado foi de $3,90 \text{ mg L}^{-1}$ de nitrogênio, sendo que o máximo recomendado pela legislação é de 10 mg L^{-1} de nitrogênio (BRASIL; 2011).

Tabela 4.2 - Valores mínimos, máximos, médias anuais (nov./12 a out./13) e respectivos desvios do monitoramento físico-químico da qualidade da água de 10 poços tubulares do município de Toledo – PR.

Estatística		P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07	P08	P09	P10
Temperatura (°C)	Min-max	10,7–23,7	17,8-24,5	20,3-24,9	20,8-21,8	21,2-22,7	19,5-23,1	21,1-22,0	21,6-24,9	18,7-23,0	16,7-24,1
	Med(desv)	20 (4,0)	21 (2,0)	22 (1,6)	21,4 (0,30)	22,0 (0,4)	22,0 (0,9)	21,6 (0,3)	22,5 (0,9)	22 (2,0)	21 (2,0)
pH	Min-max	7,3-8,9	8,2-9,3	6,3-8,6	9,0-9,9	7,9-8,6	7,6-8,1	7,7-8,3	8,2-9,3	6,7-8,8	7,5-8,3
	Med(desv)	8,3 (0,40)	8,8 (0,3)	8,0 (0,6)	9,4 (0,3)	8,23 (0,2)	8,0 (0,1)	8,0 (0,2)	8,8 (0,4)	8,0 (0,5)	8,0 (0,3)
OD (mg L ⁻¹)	Min-max	2,8-7,6	3,0-6,8	2,83-7,93	2,55-5,62	2,50-7,40	2,8-6,5	2,9-7,6	2,70-6,44	2,61-7,20	2,4-7,9
	Med(desv)	5,0 (1,5)	5,0 (1,0)	5,0 (1,4)	4,0 (0,8)	5,0 (1,5)	5,0 (1,6)	5,0 (1,6)	4,5 (1,4)	5,0 (1,6)	5,5 (1,8)
Condutividade (µS cm ⁻¹)	Min-max	48,3-162,4	179-333	42,8-136,6	126-182,2	52,8-146,3	41,1-125,1	45-124	37,5-104,3	26,2-64,0	14,1-43,3
	Med(desv)	123 (28)	253 (35)	123 (18)	174 (15)	129 (25)	89 (32)	97 (31)	83 (25)	56 (10)	31 (10)
Alcalinidade (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)	Min-max	38-57	92-159	42-51	68-85	8,1-24	38-48	41-54	38-46	13-41	7-22
	Med(desv)	48 (5)	111 (17)	46 (3)	73 (5)	55 (4)	42 (3)	46 (4)	41 (2)	22 (7)	14 (4)
Nitrato (mg L ⁻¹ de N)	Min-max	0,08-0,92	0,1-1,1	0,21-1,5	0,05-0,52	0,05-0,80	0,08-2,4	0,1-1,15	0,04-0,30	0,08-1,01	0,01-3,9
	Med(desv)	0,5 (0,2)	0,6 (0,3)	0,9 (0,4)	0,2 (0,1)	0,4 (0,2)	0,6 (0,6)	0,4 (0,2)	0,1 (0,08)	0,50 (0,2)	0,5 (1)
Nitrito (mg L ⁻¹ de N)	Min-max	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Med(desv)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Nitrogênio amoniacal (mg L ⁻¹ de N(NH ₃))	Min-max	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*
	Med(desv)	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*
Nitrogênio orgânico (mg L ⁻¹ de N(NH ₃))	Min-max	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*
	Med(desv)	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*
DQO (mg L ⁻¹ de O ₂)	Min-max	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*
	Med(desv)	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*
DBO (mg L ⁻¹ de O ₂)	Min-max	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*
	Med(desv)	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*	<2,0*
Fosfato (mg L ⁻¹ de P(PO ₄) ₃)	Min-max	<0,005*	<0,005*	<0,005*	<0,005*	<0,005*	<0,005*	<0,005*	<0,005*	<0,005*	<0,005*
	Med(desv)	<0,005*	<0,005*	<0,005*	<0,005*	<0,005*	0,14 (0,01)	<0,005*	<0,005*	<0,005*	<0,005*
Sulfato (mg L ⁻¹ de SO ₄ ²⁻)	Min-max	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*
	Med(desv)	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*
Turbidez (UNT)	Min-max	0,14-0,84	0,01-0,92	0,05-0,5	0,02-0,85	0,01-0,60	0,1-0,4	0,08-0,81	0,02-0,30	0,14-0,78	0,05-0,76
	Med(desv)	0,2 (0,2)	0,2 (0,2)	0,1 (0,15)	0,12 (0,2)	0,12 (0,1)	0,21 (0,1)	0,4 (0,3)	0,1 (0,1)	0,09 (0,3)	0,4 (0,3)

* Valores abaixo do limite de detecção.

Tabela 4.3 - Estatística descritiva dos resultados físico-químicos do monitoramento de 10 poços tubulares no município de Toledo – PR.

	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Variância	Coef. Var.	BR ¹	EUA ²	EU ³
Temp.	21,64	21,90	10,70	25	3	8,62	-	-	-
pH	8,4	8,2	6,3	9,9	0,4	7,11	6,0 - 9,5	6,5-8,5	-
OD	4,85	4,94	2,40	7,93	2,28	31,18	-	-	-
Cond.	116	117	14	333	4205	55,94	-	-	-
Alcal.	50	45,00	7,00	159,00	700	53,16	-	-	-
Nitrato	0,44	0,32	0,01	3,90	0,24	109,32	10	10	50
Nitrito	-	-	-	-	-	-	1	1	0,5
Nitrogênio amoniacal	-	-	-	-	-	-	1,5	-	-
Nitrogênio orgânico	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DQO	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DBO	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fosfato	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulfato	-	-	-	-	-	-	250	250	250
Turbidez	0,11	0,00	0,01	0,92	0,04	180,60	5	-	-

Fonte: ¹Ministério da Saúde (Brasil, 2011); ²Estados Unidos, 2009; ³União Europeia, 1998.

De acordo com Bittencourt *et al.* (2003) predominam teores de sulfato inferiores a 3 mg L⁻¹ no aquífero Serra Geral. Verifica-se porque não houve detecção de sulfato nas amostras como o limite de detecção para este parâmetro é de 2 mg L⁻¹. Segundo os mesmos autores, valores mais elevados podem ser atribuídos a contaminações por águas de aquíferos subjacentes.

4.3 Resultados das análises elementares

Após a utilização do controle de qualidade para aferição dos equipamentos utilizados, verificou-se que os valores encontrados para os materiais de referência encontraram-se dentro de uma faixa de variação de 10%, mostrando que os equipamentos estavam calibrados.

A partir dos valores obtidos para as concentrações elementares para cada ponto de coleta foram encontradas as medianas dos resultados do monitoramento elementar anual. Os resultados, em mg L⁻¹, são apresentados na Tabela 4.4, em que encontram-se também os valores máximos e mínimos obtidos. Os valores permitidos pelas legislações brasileira, americana e europeia para água de consumo humano e a estatística descritiva dos dados são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.4 – Valores de mínimo, máximo e mediana do monitoramento elementar anual da qualidade da água de 10 poços tubulares do município de Toledo – PR. Os dados estão em mg L⁻¹.

	Estatística	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07	P08	P09	P10
P	Min - Max	0,53 – 5,14	<0,38	<0,58	<0,93	<0,69	<0,71	<0,72	<0,9	<0,75	<0,88
	Mediana	2,40	<0,38	<0,58	<0,93	<0,69	<0,71	<0,72	<0,9	<0,75	<0,88
S	Min – Max	0,52 – 3,26	<0,19	<0,31	<0,34	<0,36	<0,38	<0,39	<0,46	<0,38	<0,45
	Mediana	1,05	<0,19	<0,31	<0,34	<0,36	<0,38	<0,39	<0,46	<0,38	<0,45
Cl	Min – Max	0,41 – 1,68	1,65-1,72	<0,19	<0,24	<0,26	<0,24	<0,28	<0,28	<0,24	<0,28
	Mediana	0,73	1,70	<0,19	<0,24	<0,26	<0,24	<0,28	<0,28	<0,24	<0,28
K	Mín – Max	0,38 – 4,32	0,37 – 3,73	0,31 – 3,21	0,37– 17,96	0,37 – 2,81	0,63 – 2,30	0,52 – 3,83	0,35 – 4,18	0,30 – 6,52	0,38 – 3,78
	Mediana	1,92	1,10	1,10	0,97	1,57	1,20	1,11	0,86	1,98	1,16
Ca	Mín - Max	8,42- 17,94	3,50- 13,28	7,60- 21,46	1,27- 39,97	7,61- 22,28	6,29- 13,64	6,43- 13,76	2,67- 7,96	3,94- 11,27	1,73- 7,32
	Mediana	13,67	6,70	11,71	2,53	13,42	7,52	9,56	5,87	6,57	4,10
Mg	Mín – Max	1,34 – 6,78	0,11 – 1,40	1,72 – 2,71	0,03 – 0,56	1,15 – 2,33	3,98 – 6,00	1,42 – 2,77	0,02 – 1,59	1,38 – 2,72	0,57 – 1,81
	Mediana	1,55	0,62	2,17	0,30	1,35	4,57	1,69	0,19	2,02	1,41
Ti	Mín – Max	0,11 – 0,34	0,19 – 0,32	0,14 – 0,84	0,04 – 0,13	0,12 – 0,30	0,11 – 1,39	0,12 – 0,41	<0,04	<0,04	0,16 – 1,51
	Mediana	0,25	0,24	0,56	0,08	0,21	0,14	0,30	<0,04	<0,04	0,86
V	Mín - Max	<0,02	0,07 – 0,55	<0,02	0,14 – 1,02	<0,03	<0,03	<0,03	<0,04	<0,03	<0,03
	Mediana	<0,02	0,15	<0,02	0,22	<0,03	<0,03	<0,03	<0,04	<0,03	<0,03
Cr	Mín - Max	0,10-0,12	<0,02	<0,02	<0,03	<0,02	<0,03	<0,02	<0,03	<0,02	0,05 – 0,66
	Mediana	0,11	<0,02	<0,02	<0,03	<0,02	<0,03	<0,02	<0,03	<0,02	0,59
Fe	Min - Máx	0,12 – 7,58	0,08 – 1,59	0,13 – 2,33	0,08– 2,30	0,09 – 3,29	0,13 – 1,59	0,05 – 0,81	0,14 – 2,49	0,11 – 1,37	0,09 – 2,58
	Mediana	0,58	0,50	0,41	0,41	0,54	0,57	0,18	0,42	0,39	0,40
As	Min - Max	<0,002	0,016–0,023	0,005-0,025	0,03-0,08	0,01-0,04	0,01-0,02	0,004 – 0,01	0,004 – 0,01	0,004– 0,03	0,008-0,13
	Mediana	<0,002	0,02	0,01	0,04	0,02	0,01	0,007	0,007	0,02	0,05
Se	Mín - Max	0,01 – 0,19	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,09 – 0,11
	Mediana	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,10
Mn	Mín - Max	0,02 – 0,11	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,10 – 0,43
	Mediana	0,07	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,36
Ba	Mín – Max	0,21 – 1,99	0,27 – 1,51	<0,05	<0,08	<0,07	0,18	<0,07	0,19 – 2,56	0,15 – 2,05	0,13 – 4,33
	Mediana	0,37	0,61	<0,05	<0,08	<0,07	0,84	<0,07	0,92	0,46	0,53
Co	Mín - Max	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,02	<0,01	<0,02	<0,01	<0,02
	Mediana	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,02	<0,01	<0,02	<0,01	<0,02
Ni	Mín - Max	0,05 – 0,12	<0,03	<0,01	0,07-0,18	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,02
	Mediana	0,09	<0,03	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,02
Cu	Mín - Max	0,07 – 0,40	0,05 – 0,33	0,02 – 0,54	0,02 – 0,32	0,03 – 0,66	0,03 – 0,31	0,02 – 0,36	0,02 – 0,34	0,02 – 0,31	0,02 – 3,29

	Mediana	0,14	0,09	0,14	0,09	0,09	0,10	0,09	0,13	0,13	0,44
Zn	Mín - Max	0,07 – 0,91	0,08 – 0,55	0,05 – 0,75	0,06 – 1,04	0,04 – 0,69	0,04 – 0,24	0,04 – 0,29	0,04 – 0,26	0,09 – 0,29	0,05 – 0,73
	Mediana	0,18	0,16	0,20	0,16	0,16	0,12	0,11	0,17	0,19	0,34
Pb	Mín - Max	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Mediana	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Na	Mín - Max	5,65 – 7,76	41,24–79,18	7,63-9,10	31,22-36,7	8,62-10,12	3,76 – 8,61	7,76 – 9,55	11,09–16,33	1,75 – 2,99	1,34 – 2,88
	Mediana	6,07	48,42	8,26	33,53	9,46	4,06	8,65	14,34	2,28	2,04
Br	Mín - Max	0,04 – 0,21	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Mediana	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
B	Mínimo	0,04 – 0,34	0,02 – 0,14	0,03 – 0,10	0,07 – 0,11	0,04 – 0,07	0,02 – 0,05	0,04 – 0,06	0,04 – 0,06	0,04 – 0,06	0,02 – 0,06
	Mediana	0,23	0,05	0,06	0,08	0,06	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04

Tabela 4.5 - Estatística descritiva dos resultados elementares do monitoramento de 10 poços tubulares no município de Toledo – PR.

Elemento	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Variância	Coef. de Variação	BR ¹	EUA ²	EU ³
P	2,61	2,38	0,53	5,14	3,74	74,10			
S	1,58	1,06	0,52	3,26	1,38	74,55			
Cl	1,06	1,17	0,41	1,72	0,30	52,04			
K	1,63	1,17	0,30	17,96	3,43	113,88			
Ca	8,74	7,61	1,27	39,97	27,27	59,78			
Mg	1,86	1,64	0,02	6,78	1,72	70,59			
Ti	0,37	0,21	0,04	1,51	0,17	111,64			
V	0,25	0,19	0,07	1,02	0,04	81,08			
Cr	0,19	0,07	0,05	0,66	0,07	140,78	0,05	0,1	0,05
Fe	0,72	0,39	0,05	7,58	0,89	130,36	0,3	0,3	0,2
As	0,02	0,01	0,00	0,13	0,00	127,94	0,01	0,01	0,01
Se	0,07	0,03	0,01	0,19	0,00	100,71	0,01	0,05	0,01
Mn	0,21	0,11	0,02	0,43	0,03	86,80	0,1		
Ba	0,94	0,41	0,13	4,33	1,05	109,36	0,7	2,0	
Ni	0,05	0,04	0,02	0,12	0,00	88,52	0,07		0,02
Cu	0,17	0,12	0,02	3,29	0,10	177,62	2,0	1,0	2,0
Zn	0,22	0,16	0,04	1,04	0,03	85,13	5,0	5,0	
Na	13,98	8,52	1,34	79,18	234,40	109,50	200		200
Br	0,03	0,02	0,02	0,04	0,00	38,65			
B	0,10	0,06	0,02	0,34	0,01	90,44			1,0

Fonte: ¹Ministério da Saúde. Brasil, 2011; ²USEPA. Estados Unidos, 2009; ³União Europeia, 1998.

Analisando a Tabela 4.4, verifica-se que apenas o Ponto 01 apresentou fósforo e enxofre em sua composição, mas em pequenas quantidades. A presença de fósforo em águas geralmente é atribuída a esgotos sanitários, pois a matéria orgânica e os detergentes nele presentes são uma das principais fontes de fósforo. Porém, alguns efluentes de indústrias como abatedouros, frigoríficos e laticínios também podem ser fontes de contaminação por fósforo e enxofre, e como o Ponto 01 é o único a apresentar uma indústria desse tipo na proximidade, pode ser a causa desses elementos na água.

O potássio, geralmente, é derivado da dissolução de alguns minerais de silicatos em rochas graníticas e de reações com alguns minerais de argila (Mrazovac *et al.*; 2013). Segundo a CETESB (2013) essas reações são difíceis de ocorrer, por isso geralmente as concentrações de potássio em água não ultrapassam o valor de 10 mg L⁻¹. Analisando a Tabela 4.4 a mediana de todos os poços está abaixo do valor de 3 mg L⁻¹ de potássio, compatível com a literatura.

O cálcio apresentou variações de 1,27 a 39,97 mg L⁻¹ (Tabela 4.5) nas águas estudadas e o magnésio variações de 0,02 a 6,78 mg L⁻¹ (Tabela 4.5). Cálcio e magnésio são conhecidos por ocorrer naturalmente na água, devido à passagem desta pelos depósitos minerais e camadas de rocha (KARAVOLTSOS *et al.*, 2008). De acordo com Martínez-Ferrer *et al.* (2008) águas com elevados teores de cálcio e magnésio são uma boa fonte de ingestão desses minerais essenciais já que não há ingestão de gorduras, como ocorre com outras fontes desses minerais. Segundo os mesmos autores, a ingestão de cálcio e magnésio na água está inversamente correlacionada com o desenvolvimento da doença isquêmica do coração, arritmias e até mesmo doenças cerebrovasculares.

O titânio não possui valor máximo estabelecido pela legislação brasileira (BRASIL; 2011), porém alguns autores encontraram óxidos de titânio na Formação Serra Geral (ROSA FILHO *et al.*; 2006); (RENNER *et al.*; 2011); (FERNANDES *et al.*; 2010) que deve ser o motivo da presença desse elemento nas águas.

O vanádio não é um parâmetro legislado pelo Ministério da Saúde (Brasil, 2011), e nem pelas legislações internacionais para água de consumo humano, porém a resolução CONAMA 396 (BRASIL, 2008) não permite valores acima de 0,05 mg L⁻¹ de vanádio para águas subterrâneas utilizadas para consumo humano. Segundo essa legislação, os poços 02 e 04 estariam em não conformidade para o vanádio. Porém, estudos sobre possíveis benefícios do vanádio, como combate ao câncer e diabetes, vêm sendo realizados (BISHAYEE *et al.*; 2010); (THOMPSON *et al.*; 2009); (KIMURA *et al.*; 2006). Entretanto, estes últimos autores chegaram a conclusão que apesar de trazer benefícios, apenas a água com vanádio não é o suficiente para o tratamento da *diabetes mellitus* quando testado em ratos, apesar de haver melhora de alguns sintomas.

A média de cromo ultrapassou levemente o valor máximo permitido pela legislação brasileira (BRASIL; 2011) apenas no ponto 10. Segundo Marcolan *et al.* (2008), a presença natural de cromo em aquíferos não é comum e é pouco estudada. De acordo com estes mesmo autores, normalmente, a presença de cromo em águas subterrâneas está associada à contaminação de origem antrópica, ligada a atividades como indústrias de metal e de tratamento de madeira, curtumes, mineração e processos de beneficiamento do metal, entre

outras. Porém não há atividades similares a essas nas proximidades dos poços em que foram coletadas as amostras. Um estudo da MINEROPAR (2005) identificou presença de cromo nas rochas da região do Terceiro Planalto do Paraná, que é onde se localiza o município de Toledo, o que poderia ser uma possível explicação para a presença de cromo nas águas dessa região.

As concentrações de ferro ultrapassaram o valor máximo recomendado pela legislação brasileira (BRASIL, 2011) que é de $0,30 \text{ mg L}^{-1}$ em todos os poços coletados com exceção do ponto 07. Justen *et al.* (2012) também encontrou concentrações de Ferro ultrapassando ligeiramente os valores permitidos para o Aquífero Serra Geral na região oeste do Paraná. Segundo o Instituto das águas do Paraná (PARANÁ, 2010), concentrações de ferro acima do permitido são frequentes em águas do Aquífero Serra Geral, sendo encontrados valores de até 137 mg L^{-1} . Ruegg (1976) encontrou teores elevados de ferro nas rochas de toda a Bacia do Rio Paraná, que é onde está inserido o Aquífero Serra Geral, sendo as prováveis fontes de ferro na água já que quando as rochas sofrem intemperismo acabam fornecendo os elementos de sua composição para a água.

O limite máximo permitido de arsênio em água para consumo humano é de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ (BRASIL, 2011), alguns poços apresentaram concentrações de arsênio ultrapassando levemente este valor. A ingestão de água com elevados teores de arsênio tem sido apontada como a principal causa de contaminação humana por este elemento (BORBA *et al.*; 2009). Até a poucos anos, o arsênio não estava entre os constituintes que são rotineiramente analisados nas águas de consumo, porque as informações sobre a sua distribuição não eram bem conhecidas como as de outros constituintes. A presença natural de arsênio em concentrações anômalas vem sendo encontradas em águas subterrâneas em diversas localidades ao redor do mundo (GONÇALVES *et al.*; 2010). As concentrações de arsênio em água doce podem variar dependendo da fonte, da quantidade disponível e do ambiente geoquímico local. Em condições naturais, a maior variedade e as maiores concentrações de arsênio são encontradas em águas subterrâneas como resultado da forte influência das interações água-rocha e por aquíferos terem condições físicas e geoquímicas favoráveis para a mobilização e acumulação do arsênio (SMEDLEY & KINNIBURGH; 2002). Um mapa produzido pela MINEROPAR (2005) mostra uma quantidade de cerca de 12

ppm de arsênio no solo da região de Toledo, o que poderia explicar o arsênio nas águas subterrâneas da região (Figura 4.1).

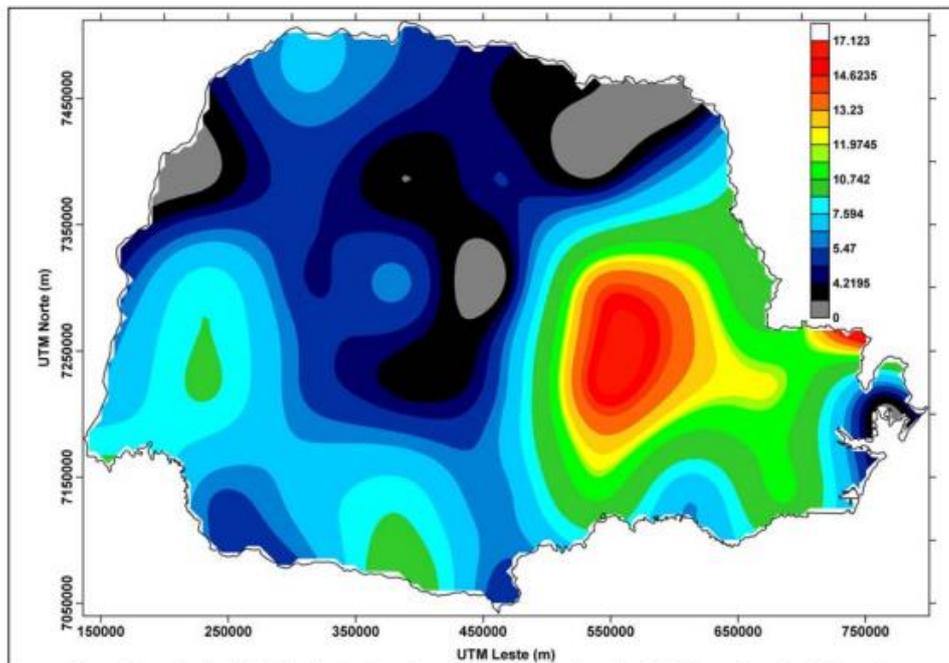


Figura 4.1 - Mapa de distribuição do arsênio (ppm) em 43 amostras de solo no Estado do Paraná.

Fonte: MINEROPAR; 2005.

Selênio foi encontrado acima do limite de detecção apenas no Ponto 10. O selênio é essencial para a vida, mas em concentrações um pouco mais elevadas pode tornar-se uma toxina em seres humanos. O limite entre essencialidade e toxicidade é estreito. Porém, o selênio tem sido frequentemente encontrado acima dos limites permitidos em águas subterrâneas: Gomes Jr. (2008) encontrou teores de selênio acima do permitido no aquífero Guarani no estado de São Paulo; Kumar & Riyazuddin (2011) constaram a presença de selênio acima do permitido na Índia.

Apenas o ponto 10 apresentou concentrações de Manganês pouco acima do tolerado e os pontos 08 e 10 mostraram concentrações de Bário excedendo o valor máximo recomendado pela legislação brasileira (BRASIL, 2011). O máximo permitido é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ para o Manganês e $0,07 \text{ mg L}^{-1}$ para o Bário, porém analisando a Tabela 4.5, é possível verificar que o valor máximo para o Bário foi bastante superior a média. Segundo Hausman (1995) citado por Reginato e Strieder (2007) a origem de manganês nas águas subterrâneas está associada

aos processos de decomposição de rochas vulcânicas que são compostas de minerais que quando sofrem intemperismo químico acabam por fornecer manganês para o solo e conseqüentemente para as águas que circulam por eles. O Bário é um elemento raro em águas naturais, e apresenta-se geralmente com teores entre 0,0007 a 0,9 mg L⁻¹. As principais fontes de Bário para o ambiente são intemperismo e erosão de depósitos naturais contendo Bário (MANDAJI, 2008).

Os outros elementos legislados, segundo o Ministério da Saúde (BRASIL, 2011) são Níquel, Cobre, Zinco, Chumbo e Sódio, com valores máximos permitidos de 0,07; 2,0; 5,0; 0,01 e 200 mg L⁻¹ respectivamente. Para esses elementos, nenhum dos poços coletados apresentou valores acima do máximo permitido. Bittencourt *et al.* (2003) encontraram valores de sódio com média de 8,49 mg L⁻¹ para o aquífero Serra Geral na região oeste do Paraná, valor semelhante ao encontrado para alguns dos poços pesquisados. Os pontos 02 e 04 apresentaram valores de sódio mais elevados quando comparados aos outros poços pesquisados. Apesar de abaixo da legislação, o consumo de sódio da população tem sido alto o que contribui para a hipertensão arterial, e a ingestão de água contendo teores de sódio pode ajudar a elevar esse consumo, prejudicando a saúde da população (MARTÍNEZ-FERRER *et al.* 2008).

A composição química das rochas da Formação Serra Geral pesquisadas por Renner *et al.* (2011) no Paraná, mostraram concentrações de zinco de aproximadamente 100 mg L⁻¹ na rocha, o que indica que o zinco encontrado na água pode ser de fonte natural. Os valores de cobre situaram-se entre 0,02 e 3,29 mg L⁻¹. Um estudo da MINEROPAR (2005) mostra que há cobre nas rochas de todo o Paraná, sendo possível que o cobre também passe para a água através do intemperismo das rochas. O níquel foi encontrado em concentrações baixas apenas nos pontos 01 e 04 e o chumbo permaneceu abaixo do limite de detecção em todos os poços estudados.

O cobalto também não ultrapassou o limite de detecção do equipamento para nenhum dos pontos de coleta, e o bromo foi detectado apenas no ponto 01. O Bromo é um natural, ainda que menor, constituinte de todas as águas, e não possui efeitos adversos para a saúde humana. A sua presença na água depende

da geoquímica dos materiais que a água tenha entrado em contato (MAGAZINOVIC *et al.*; 2004).

Não há valores de referência para o Boro na legislação brasileira, mas os limites da União Europeia não permitem valores maiores do que 1 mg L⁻¹ para o Boro na água de consumo humano. Tomando esse valor como referência, nenhum dos poços apresentou concentrações de Boro acima do permitido. Provavelmente, esses teores de Boro são naturais da água, pois o Boro é um elemento natural amplamente presente no meio ambiente sob a forma de borato (Çöl & Çöl; 2003).

4.4 Correlações entre os parâmetros analisados

Ao realizar o teste de Shapiro-Wilk, verificou-se que as variáveis não seguem uma distribuição normal. Então, foi necessário utilizar um método de correlação não paramétrico, optou-se por utilizar a correlação de Spearman. Os valores do coeficiente de correlação encontrados para os dados físico-químicos a um nível de confiança de 95% são apresentados na

Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Coeficientes de correlação de Spearman significativos a um nível de confiança de 95% para as características físico-químicas da água.

	Temp.	pH	OD	Cond.	Alcal.	Nitrato	Turbidez
Temp.	1,00						
pH		1,00					
OD	0,19		1,00				
Cond.		0,57		1,00			
Alcal.		0,57		0,87	1,00		
Nitrato				0,21	0,21	1,00	
Turbidez		0,22	0,21	0,28	0,30	0,33	1,00

Segundo Schmidt (1975), o coeficiente de correlação pode ser classificado em cinco categorias: desprezível (0,00 a 0,29); baixo (0,30 a 0,49); moderado (0,50 a 0,79); alto (0,80 a 0,99) e perfeito (1,00). De acordo com essa classificação a correlação entre alcalinidade e condutividade apresentou um valor

alto. A alcalinidade ocorre, principalmente, devido a presença de carbonatos e bicarbonatos. Esses íons e sais desses íons podem conduzir corrente elétrica (PEDROSA & CAETANO, 2002), o que pode explicar a correlação existente entre esses parâmetros.

Os valores elementares encontrados também foram correlacionados utilizando o método de correlação de Spearman, já que também não apresentaram distribuição normal. Os coeficientes de correlação a um nível de significância de 5% são apresentados na Tabela 4.7. Os valores apresentados em negrito são os que tiveram uma alta correlação segundo o critério de Schmidt (1975).

O arsênio teve altas correlações com bromo, cromo e manganês, porém, geralmente o arsênio possui boa correlação com o ferro (SMEDLEY & KINNIBURGH, 2002); (ANAWAR *et al.*, 2003) e a correlação encontrada entre esses dois elementos foi baixa. Correlações elevadas também foram encontradas entre P-S, P-Mn, P-Ni, P-Br, S-Cl, S-Mn, Cr-Mn, Cr-Ni, Cr-Br, Mn-Ni e Mn-Br. Segundo Mrazovac *et al.* (2013) uma explicação para as correlações seria a composição química das rochas reservatório e nos processos de formação de íons na água.

Tabela 4.7 - Coeficientes de correlação de Spearman significativos a um nível de confiança de 95% para as características elementares da água.

	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Br	Ba	Mg	Na	B
P	1,00																		
S	0,91	1,00																	
Cl	0,74	0,81	1,00																
K	0,25	0,35	0,44	1,00															
Ca			0,18	0,39	1,00														
Ti	0,61	0,53	0,62	0,35		1,00													
V	0,57	0,49	0,51		-0,31	0,52	1,00												
Cr		0,81	0,64		-0,19	0,61	0,58	1,00											
Mn	0,92	0,82	0,73	0,21		0,62	0,58	0,90	1,00										
Fe				0,22		0,25				1,00									
Ni	0,80	0,74	0,65	0,13		0,64	0,70	0,81	0,83	0,04	1,00								
Cu		-0,01	0,05	0,09						0,23		1,00							
Zn		0,05	0,14	0,24						0,32		0,61	1,00						
As	0,83	0,77	0,68	0,21		0,66	0,63	0,84	0,84	0,87				1,00					
Br	0,86	0,78	0,67	0,25		0,65	0,62	0,82	0,82	0,83	-0,03			0,90	1,00				
Ba	0,45	0,45	0,46	0,18	-0,19	0,29	0,18	0,47	0,49	0,40	0,20			0,41	0,39	1,00			
Mg				0,20	0,45		-0,29										1,00		
Na							0,34	-0,22	-0,18							-0,45	-0,56	1,00	
B					0,23			-0,23	-0,19					-0,22					1,00

4.5 Análise de agrupamentos (Cluster)

O dendograma em que se pode observar as agregações entre os diferentes pontos de coleta de amostra de água subterrânea está representado na Figura 4.2.

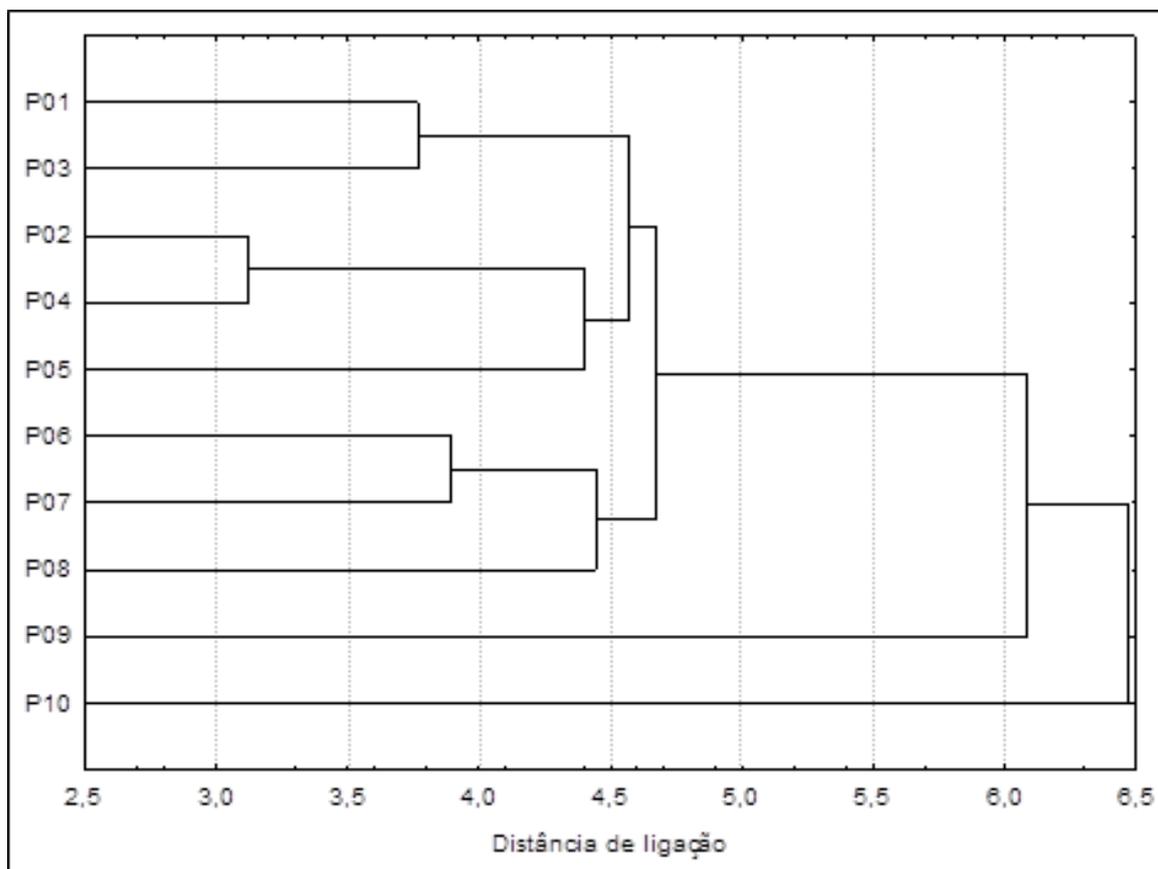


Figura 4.2 - Dendograma de agrupamento dos 10 poços avaliados no município de Toledo – PR, utilizando distância Euclidiana e Ligação Simples.

Pela visualização do dendograma é possível verificar que há maior similaridade entre os pontos 02 e 04, essa similaridade pode ser observada já nas suas características físico-químicas e elementares, pois esses pontos possuem valores de condutividade elétrica mais elevadas que os demais e são os únicos em que foi detectado a presença de vanádio na água. Os pontos de coleta 06 e 07, seguidos de 01 e 03 também mostraram ser similares, esses pontos são próximos geograficamente, então suas características análogas podem ser atribuídas à formação da rocha.

Para verificar se o dendograma apresentado foi uma boa representação da similaridade entre os pontos, construiu-se a matriz cofenética e verificou-se sua correlação com a matriz de distâncias. Essas matrizes são apresentadas nas Tabelas 4.8 e 4.9.

Tabela 4.8 - Matriz cofenética baseada no dendograma da Figura 4.2.

	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07	P08	P09	P10
P01										
P02	4,57									
P03	3,77	4,57								
P04	4,57	3,12	4,57							
P05	4,57	4,40	4,57	4,40						
P06	4,67	4,67	4,67	4,67	4,67					
P07	4,67	4,67	4,67	4,67	4,67	3,89				
P08	4,67	4,67	4,67	4,67	4,67	4,44	4,44			
P09	6,08	6,08	6,08	6,08	6,08	6,08	6,08	6,08		
P10	6,47	6,47	6,47	6,47	6,47	6,47	6,47	6,47	6,47	

Tabela 4.9 - Matriz de distâncias dos dados padronizados, utilizando a distância Euclidiana.

	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07	P08	P09	P10
P01										
P02	4,57									
P03	3,77	4,6								
P04	5,50	3,1	4,94							
P05	5,23	5,2	5,73	4,4						
P06	5,83	6,7	6,06	7,2	6,00					
P07	5,22	5,7	5,30	6,1	4,67	3,89				
P08	6,01	5,5	5,32	5,8	7,00	4,44	5,11			
P09	6,69	7,7	6,74	6,8	6,52	6,58	7,61	6,08		
P10	9,85	11,3	9,74	10,9	9,69	8,04	9,12	8,47	6,47	

A correlação encontrada entre as duas matrizes foi de 0,84, indicando que o dendograma representa a similaridade entre os dados. Pois, segundo Romesburg (2004) correlações cofenéticas acima de 0,8 não são indicadores de grandes distorções no dendograma.

4.6 Análise de Correspondência Canônica (CCA)

Os resultados físico-químicos e elementares obtidos para cada ponto de coleta e das características dos locais de coleta: profundidade do poço, idade do encanamento e distância da fossa séptica ao poço foram correlacionados para verificar se essas características poderiam causar alguma influência na qualidade de água. A análise foi validada pelo teste de Monte Carlo (p -valor=0,001). Na Tabela 4.10 são apresentados os resultados da CCA.

Tabela 4.10 - Resultados análise de correspondência canônica (CCA) para os três primeiros eixos canônicos para 10 poços tubulares no município de Toledo-PR.

	Eixo 1	Eixo 2	Eixo 3
Autovalor	0,026	0,004	0,000
Correlação	0,626	0,475	0,301
% variância explicada	17,8	2,7	0,3

Os resultados da CCA mostram que os dois primeiros eixos da ordenação explicam juntos apenas 20,5% da variância na qualidade das amostras de água. A partir desses dados e da Figura 4.3 é possível verificar que há pouca influência sobre as características estudadas dos locais de coleta e as variáveis da qualidade da água

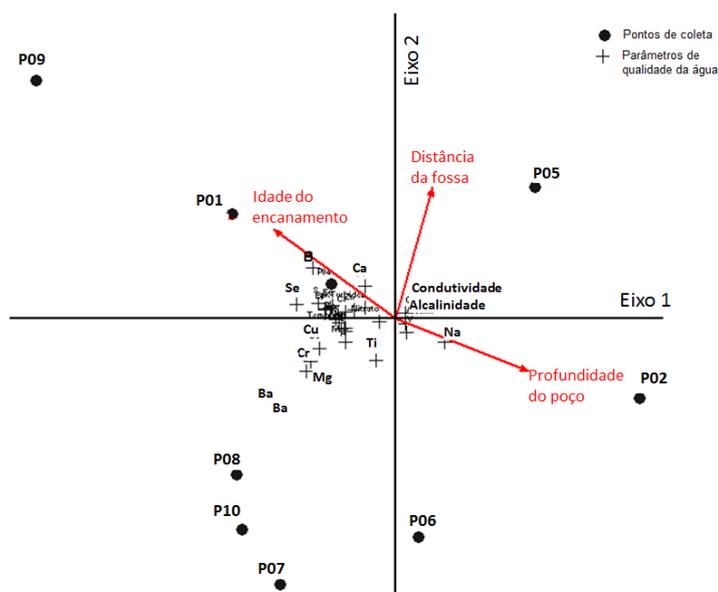


Figura 4.3 - Análise de Correspondência Canônica demonstrando a influência das características dos locais de coleta sobre as características físico-químicas e elementares da água de 10 poços tubulares localizados em Toledo-PR.

Pela Figura 4.3 é possível verificar que a concentração de sódio na água é a característica mais influenciada pela profundidade do poço, que atinge seu ápice no ponto de coleta 02, e o Boro é a variável mais influenciada pela idade do encanamento que possui valor máximo no ponto de coleta 01. Apesar de significativas essas influências são pequenas, pelos valores dos autovetores e das flechas indicativas na Figura 5.3.

4.7 Balanço hídrico climatológico

Através do balanço hídrico climatológico para o município de Toledo, puderam-se avaliar os meses de excedente e deficiência hídrica. Conforme mostra a Figura 4.4, com exceção dos meses de julho e agosto, houve excedente hídrico em todos os meses. Esse excedente hídrico pode chegar à zona saturada e contribuir para que haja recarga do aquífero. Ao longo do tempo, se houver percolação, isso pode causar alteração na qualidade da água subterrânea no local.

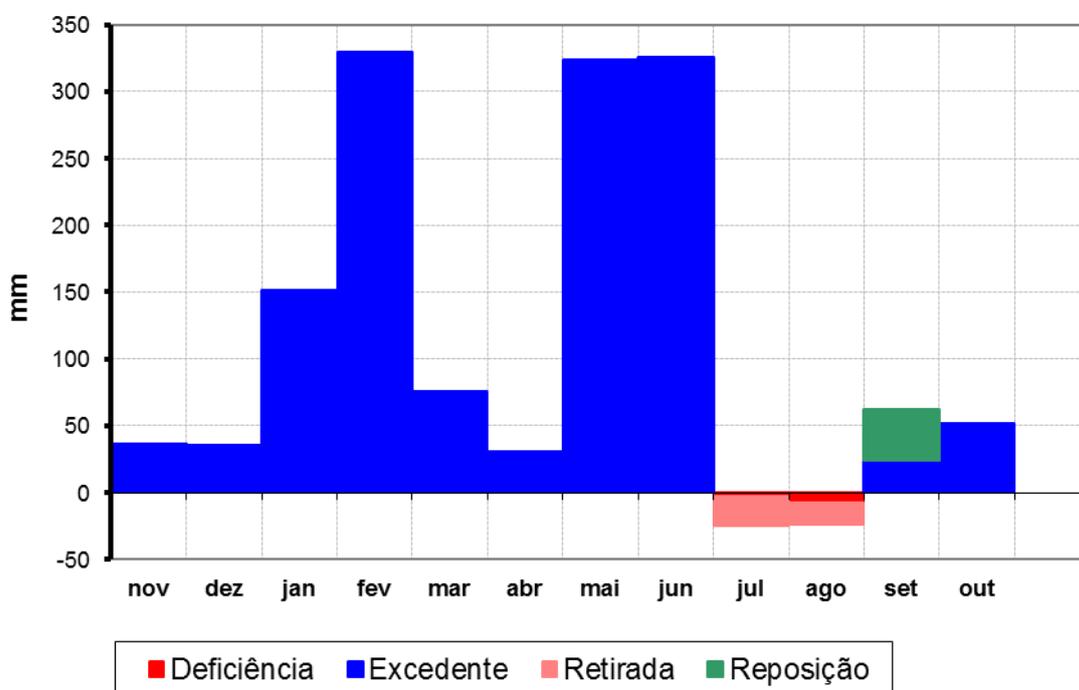


Figura 4.4 - Balanço hídrico climatológico para o município de Toledo-PR no período compreendido entre novembro de 2012 e outubro de 2013.

Com base nos resultados obtidos para as análises elementares dos dez poços tubulares do município de Toledo – PR, é possível verificar através dos resultados físico-químicos que os poços estudados atingiriam o padrão de qualidade exigido. Porém, pelos resultados elementares todos os poços analisados possuem algum parâmetro em não conformidade com a legislação vigente. Os elementos ferro, arsênio, cromo manganês e bário apresentarem desconformidade em ao menos um poço de coleta. Para que a água pudesse ser utilizada para consumo humano, os poços deveriam passar por algum tratamento para retirada desses elementos tóxicos aos seres humanos.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Ao analisar os resultados físico-químicos obtidos para os 10 poços estudados, verifica-se que todos os parâmetros estudados estariam em conformidade com a legislação, apesar de o ponto 04 ultrapassar em alguns meses o valor máximo recomendado.

Dentre os elementos químicos estudados, ferro, arsênio, cromo, manganês e bário, ultrapassaram o valor máximo permitido pela legislação brasileira em pelo menos um ponto de coleta, sendo necessário o tratamento dessas águas para consumo humano. Cálcio e sódio foram os elementos mais abundantes em meio aos elementos analisados.

Ao realizar a análise de agrupamento, notou-se que alguns dos poços mais próximos geograficamente possuem características mais similares indicando que os elementos químicos encontrados na água provavelmente são características da rocha em que o aquífero está inserido.

A análise de correspondência canônica demonstrou que há pouca influência das características dos poços e do ambiente sobre a qualidade da água. Pelo balanço hídrico é possível verificar que houve excedente hídrico, podendo haver influência sobre a qualidade da água subterrânea.

Como sugestões para futuros trabalhos, propõe-se que seja realizado mais um ano de coletas e relacionar os dados obtidos como balanço hídrico para confirmar a influência da água de recarga na qualidade das águas subterrâneas e também realizar uma análise do solo e das rochas locais para verificar a influência da composição destes na água.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALABURDA, J.; NISHIHARA, L. Presença de compostos de nitrogênio em águas de poços. *Rev. Saúde Pública*, v. 32, n. 2, p. 531-537, 1998.

ALBUQUERQUE, M. A. Estabilidade em análise de agrupamento (Cluster analysis). Pernambuco: Departamento de física e matemática, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2005. Dissertação (mestrado em Biometria).

ANA – Agência Nacional de Águas. Caderno de Recursos Hídricos: Panorama da qualidade das águas subterrâneas no Brasil. Brasília, 2005.

ANAWAR, H. M.; AKAI, J.; KOMAKI, K.; TERAOKA, H.; YOSHIOKA, T.; ISHIZUKA, T.; SAFIULLAH, S.; KATO, K. Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh: sources and mobilization processes. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 77, p. 109–131, 2003.

ATHAYDE, G. B.; ATHAYDE, C. M. V.; ROSA FILHO, E. F. Compartimentação hidroestrutural e aptidões químicas do Sistema Aquífero Serra Geral no estado do Paraná. *Rev. bras. geociênc.*, v. 42, p. 167-18, 2012.

ATHAYDE, G. B.; MULLER, C. V.; ROSA FILHO, E. R.; HINDI, E. C.; Estudo sobre os tipos das águas do Aquífero Serra Geral, no município de Marechal Cândido Rondon – PR. *Águas Subterrâneas*, v.21, n.1, p.111-122, 2007.

ARTIOLA, J. F.; PEPPER, I. L.; BRUSSEAU, M. L.; Environmental Monitoring and Characterization. Elsevier. USA, 2004.

ASFAW, A.; WIBETOE, G.; Potential of Solid Sampling Electrothermal Vaporization for solving spectral interference in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 64, p.363–368, 2009.

APHA (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st edn, American Public Health Association, Washington, DC.

BAIG, J. A.; KAZI, T. G.; ARAIN, M. B.; AFRIDI, H. I.; KANDHRO, G. A.; SARFRAZ, R. A.; JAMAL, M. K.; SHAH, A. Q. Evaluation of arsenic and other physic-chemical parameters of surface and ground water of Jamshoro, Pakistan. *Journal of Hazardous Materials*, v.166, p. 662–669, 2009.

BALTACI, F.; ONUR, A. K.; TAHMISCIOGLU, S. Water quality monitoring studies of Turkey with present and probable future constraints and opportunities. *Desalination*, v. 226, p. 321–327, 2008.

BARTRAM, J.; BALLANCE, R. Water Quality Monitoring – A Practical Guide to the Design and Implementation of Freshwater Quality Studies and Monitoring Programmes. United Nations Environment Programme – World Health Organization. 1996.

BASSAB, W. O.; MIAZAKI, E. S.; ANDRADE, D. F. Introdução a análise de agrupamentos. Associação Brasileira de Estatística. ABE 9º Simpósio Nacional de Probabilidade e Estatística. São Paulo; 1990.

BELMONTE, E. P. Espectrometria por fluorescência de raios X por reflexão total: Um estudo simulado utilizando o método de Monte Carlo. Rio de Janeiro: Programa de pós-graduação em engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005. Dissertação (mestrado).

BEREZUK, A. G.; GASPARETO, N. V. L. Ocorrência de chumbo e zinco na água subterrânea de Maringá-PR. XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2002.

BERTOL, G. A.; CAMARGOS, C. C.; VELÁSQUEZ, L. N. M.; BRANCO, O. E. A.; COTA, S. D. S. Aplicação do método do cálculo do balanço hídrico na avaliação da recarga do Aquífero Bauru em Araguari – MG. XIV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2006.

BITTENCOURT, A. V. L.; ROSA FILHO, E. F.; HINDI, E. C.; BUCHMANN FILHO, A. C. A influência dos basaltos e de misturas com águas de aquíferos sotopostos nas águas subterrâneas do Sistema Aquífero Serra Geral na Bacia do Rio Piquiri, Paraná – BR. Rev. Águas Subterrâneas, n. 17, 2003.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. RESOLUÇÃO CONAMA Nº 396, DE 3 DE ABRIL DE 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, n. 66, p. 64-68, 2008.

BRASIL, Ministério da Saúde. PORTARIA Nº 2.914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html. Acesso em 03/04/2013. Acesso em 15 de outubro de 2012.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. Sinopse do censo demográfico 2010. Disponível em: <http://www.censo2010.ibge.gov.br/sinopse/index.php?uf=41&dados=8>. Acesso em 10 de junho de 2013.

BISHAYEE, A.; WAGHRAY, A.; PATEL, M. A.; CHATTERJEE, M. Vanadium in the detection, prevention and treatment of cancer: The *in vivo* evidence. Cancer Letters, v. 294, p.1–12, 2010.

BORBA, R. P.; FIGUEIREDO, B. R.; CAVALCANTI, J. A.. Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG). Rev. Esc. Minas, v. 57, n. 1, 2004.

BORBA, R. P.; COSCIONE, A. R.; FIGUEIREDO, B. R.; ZAMBELLO, F. Estudo da especiação de arsênio inorgânico e determinação de arsênio total no monitoramento ambiental da qualidade de águas subterrâneas. Quim. Nova, v. 32, n. 4, p. 970-975, 2009.

BORTOLETO, G. G. Desenvolvimento de métodos analíticos usando espectrometria de raios X e quimiometria. Instituto de Química. Campinas: Departamento de química analítica, Universidade Estadual de Campinas, 2007. Tese (doutorado).

BORGHETTI, N. R. B.; BORGHETTI, J. R.; ROSA FILHO, E. F. Aquífero Guarani: a verdadeira integração dos países do Mercosul. Curitiba. Maxigráfica, 2004. 214 p.

BOSS, C. B.; FREDEEN, K.; Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. 2 Ed., EUA. The Perkin-Elmer Corporation, 1997.

BRENNER, I. B.; ZANDER, A. T.; Axially and radially viewed inductively coupled plasmas - a critical review. Spectrochimica Acta Part B, v. 55, p. 1195-1240, 2000.

BRUKER. S2 PICOFOX TXRF Spectrometer for element analysis. User manual. Berlim, 2011.

CARVALHO, S. M.; STIPP, N. A. F. Contribuição ao estudo do balanço hídrico no estado do Paraná: Uma proposta de classificação qualitativa. Geografia, Londrina, v. 13, n. 1, p. 57-71, 2004.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Qualidade das águas subterrâneas do estado de São Paulo 2010-2012. São Paulo, 2013.

CELLIGOI, A. Considerações sobre análises químicas de águas subterrâneas. Geografia, Londrina, v. 8, n. 1, p. 91-97, 1999.

CELLIGOI, A.; SANTOS, M. M. Avaliação das Reservas Subterrâneas do Aquífero Caiuá no Sub-Bacia do Rio dos Índios – PR. Geografia, Londrina, v. 10, n. 2, p. 257-269, 2001.

CHAPMAN, D.; KIMSTACH, V. Selection of water quality variables. Water Quality Assessments – A guide to use of biota, sediments and water in environmental monitoring. 2 ed. 1996.

CRAPPER McLACHLAN, D. R. Aluminum and Alzheimer's disease. Neurobiology of Aging, v. 7, p. 525-532, 1986.

CUNHA E SILVA, R. M.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; APPOLONI, C. R. Fluorescencia de raios X por dispersão em energia. LFNATEC – Publicação técnica do laboratório de física nuclear aplicada, v. 08, n. 01, 2004.

ÇÖL, M. ÇÖL, C. Environmental boron contamination in waters of Hisarcik area in the Kutahya Province of Turkey. Food and Chemical Toxicology, v. 41, p. 1417–1420, 2003.

DEAN, J. Practical inductively coupled plasma spectroscopy. NewCastle. Editora John Wiley & Sons Inc., 2005. 184 p.

DERKS, E. P. P. A.; PAULY, B. A.; JONKERS, J.; TIMMERMANS, E. A. H.; BUYDENS, L. M. C. Adaptive noise cancellation on inductively coupled plasma spectroscopy. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 39, p 143–159, 1997.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; PALACIO, S. M.; GALANTE, R. M.; ROSSI, F. L.; ZENATTI, D C.; PEREIRA, I. R. A.; WELTER, R. A.; ROSSI, N.; OBRGÓN, C. L.; ABREU, J. M. T. Trace element concentration in São Francisco river water using STXRF and PIXE techniques. Brazilian Journal of Physics, v. 35, n. 3B, 2005.

ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA. EPA United States Environmental Protection Agency. National Primary Drinking Water Regulations. Disponível em: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm>. Acesso em 10 de agosto de 2013.

FAMHAM, I. M.; SINGH, A. K.; STETZENBACH, K. J.; JOHANNESSON, K. H. Treatment of nondetects in multivariate analysis of groundwater geochemistry data. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 60, p. 265– 281, 2002.

FEITOSA, F. A. C.; FILHO, J. M. Hidrogeologia: Conceitos e aplicações. 2 Ed., Fortaleza. CPRM, 2000.

FERNANDES, A. J.; MALDANER, C. H.; AZEVEDO SOBRINHO, J. M.; PRESSINOTTI, M. M. N. Estratigrafia dos Derrames de Basaltos da Formação Serra Geral (Ribeirão Preto - SP) Baseada na Geologia Física, Petrografia e Geoquímica. *Revista do Instituto de Geociências – USP*, v. 10, n. 2, p. 73-99, 2010.

FERNÁNDEZ, M. I.; LÓPEZ, J. F.; VIVALDI, B.; COZ, F. Long-term impact of arsenic in drinking water on bladder cancer health care and mortality rates 20 years after end of exposure. *The Journal of Urology*, v. 187, p. 856-861, 2012.

FICARIS, M. Análise de metais pesados em águas subterrâneas empregando a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação sincrotron (SR-TXRF). Campinas: Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, 2004. Dissertação (mestrado).

FITTS, C. R. *Groundwater science*. Elsevier Science Ltd., 2002. 450 p.

FOSTER, S.; GARDUÑO, H.; KEMPER, K.; TUINHOF, A.; NANNI, M.; DUMARS, C. *Sustainable Groundwater Management: Concepts & Tools*. The World Bank, 2006.

FRANCA, R. M.; FRISCHKORN, H.; SANTOS, M. R. P.; MENDONÇA, L. A. R.; BESERRA, M. C. Contaminação de poços tubulares em Juazeiro do Norte – CE. *Eng. sanit. ambient.*, v.11, n. 1, p. 92-102, 2006.

GOLDHABER, S. B. Trace elemento risk assessment: essentiality vs. toxicity. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v. 38, p. 232–242, 2003.

GOMES JUNIOR, A. Determinação de selênio em água subterrânea utilizando a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafita (GFAAS) e geração de hidretos (HGAAS). Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares, 2008. Dissertação (mestrado).

GONÇALVES, C.; CRUZ, L. T. M.; SILVÉRIO, P. F. Soluções rastreáveis e estáveis para determinação de oxigênio dissolvido em águas subterrâneas: Melhoria da qualidade técnica dos resultados de campo. I Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo, 2009.

GONÇALVES, J. A. C.; LENA, J. C.; NALINI JUNIOR, H. A.; PAIVA, J. F.; PEREIRA, J. C. Hidrogeoquímica do Arsênio e de Outros Constituintes Inorgânicos Presentes nas Águas Subterrâneas da Cidade de Ouro Preto – MG. Revista Brasileira de Recursos Hídricos, v. 15, n. 4, p. 89-104, 2010.

HAIR JR., J. F.; BLACK, W. C.; BABIN, B. J.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L. Multivariate Data Analysis. 6 Ed., New Jersey. Pearson Education, 2006. 899 p.

HEATH, R. C. Hidrologia básica de água subterrânea. United States Geological Survey Water Supply Paper 2220. Tradução: Mario Wrege & Paul Potter. Associação Brasileira de Águas Subterrâneas Núcleo Sul – ABAS. 1983.

HOPENHAYN-RICH, C.; BIGGS, M. L.; FUCHS, A.; BERGOGLIO, R.; TELLO, E. E.; NICOLLI, H.; SMITH, A. H. Bladder cancer mortality associated with arsenic in drinking water in Argentina. Epidemiology, v. 7, p. 117-124, 1996.

IAPAR – Instituto Agrônomo do Paraná. Cartas Climáticas do Paraná. Disponível em: <http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=677>. Acesso em 15 de maio de 2013.

IKEM, A.; ODUEYUNGBO, S.; EGIEBOR, N. O.; NYAVOR, K.; Chemical quality of bottled waters from three cities in eastern Alabama. *The Science of the Total Environment*, v. 285, p.165-175, 2002.

IPARDES – Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social.
Disponível em:
http://www.ipardes.gov.br/perfil_municipal/MontaPerfil.php?Municipio=85900.
Acesso em 02 de junho de 2013.

JUSTEN, G. C.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; BERGAMASCO, R. Elements concentration analysis in groundwater from the North Serra Geral aquifer in Santa Helena – Brazil using SR-TXRF spectrometer. *Water Science & Technology*, v. 66, n. 5, p. 1029-1035, 2012.

KARAVOLTSOS, S.; SAKELLARI, A.; MIHOPOULOS, N.; DASSENAKISA, M.; SCOULLOS, M. J. Evaluation of the quality of drinking water in regions of Greece. *Desalination*, v. 224, p. 317–329, 2008.

KIMURA, C. B.; REIS, C. R.; FERNANDES, L. C. Efeito do consume de água rica em sais de vanádio sobre a glicemia de ratos diabéticos. *Estud. Biol.*, v. 28, n. 65, p. 87-96, 2006.

KLOCKENKÄMPER, R.; VON BOHLEN, A. Total-reflection X-ray fluorescence moving towards nanoanalysis: a survey. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 56, p. 2005-2018, 2001.

KRIEGER, E. I. F. Avaliação da contaminação das águas subterrâneas na área de influência da Usina de Tratamento de Resíduos S/A – UTRESA, em Estância Velha (RS). Instituto de Biociências. Curso de Pós-Graduação em Ecologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000. Dissertação (Mestrado em Ecologia).

KUMAR, A. R.; RIYAZUDDIN, P. Speciation of selenium in groundwater: Seasonal variations and redox transformations. *Journal of Hazardous Materials*, v. 192, p. 263– 269, 2011.

LIU, A.; MING, J.; ANKUMAH, R. O. Nitrate contamination in private wells in rural Alabama, United States. *Science of the Total Environment*, v. 346, p. 112 – 120, 2005.

LOPES, D. D.; SILVA, S. M. C. P.; FERDANDES, F. TEIXEIRA, R. S.; CELLIGOI, A.; DALL'ANTÔNIA, L. H.; Geophysical technique and groundwater monitoring to detect leachate contamination in the surrounding area of a landfill - Londrina (PR – Brazil). *Journal of Environmental Management*, v.113, p. 481-487, 2012.

MACHADO, J. L. F.; FREITAS, M. A. Hidroquímica do Aquífero Serra Geral no oeste de Santa Catarina. 1st Joint World Congress on Groundwater, 2000.

MAGAZINOVIC, R. S.; NICHOLSON, B. C.; MULCAHY, D. E.; DAVEY, D. E. Bromide levels in natural waters: its relationship to levels of both chloride and total dissolved solids and the implications for water treatment. *Chemosphere*, v. 57, p.329–335, 2004.

MANDAJI, D. Emissários submarinos de Santos: Contribuição nos sedimentos de fundo para Al, Mg, K, Ca, Fe, Ti, Na, Si, Ba, Cu, Zn, Cr, Mn, Co, Ni e S. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2008. Dissertação (mestrado).

MARCOLAN, L.; BOUROTTE, C.; BERTOLO, R. Estratificação das concentrações de cromo hexavalente nas águas subterrâneas do Aquífero Adamantina, município de Urânia, SP, Brasil. XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2008.

MARTÍNEZ-FERRER, A.; PERIS, P.; REYES, R.; GUAÑABENS, N. Aporte de calcio, magnesio y sodio a través del agua embotellada y de las aguas de consume público: implicaciones para la salud. *Med Clin (Barc)*, v.131, 17 ed., p. 641-646, 2008.

MEIRER, F.; SINGH, A.; PEPPONI, G.; STRELI, C.; HOMMA, T.; PIANETTA, P. Synchrotron radiation-induced total reflection X-ray fluorescence analysis. Trends in Analytical Chemistry. v. 29, n. 6, 2010.

MELIKER, J. R.; WAHL, R. L.; CAMERON, L. L.; NRIAGU, J. O. Arsenic in drinking water and cerebrovascular disease, diabetes mellitus, and kidney disease in Michigan: a standardized mortality ratio analysis. Environmental Health, v. 6, p. 4-15, 2007.

MENDONÇA, J. L. G.; GUTIERRE, T. M. C. O potencial hidrogeológico do grupo Bauru no estado de São Paulo. XI Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2000.

MINEROPAR – Minerais do Paraná S. A. Geoquímica de solo – Horizonte B: Relatório final de projeto, v. 2. Curitiba, 2005.

MINGOTI, S. A. Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: Uma abordagem aplicada. 1ª reimpressão, Belo Horizonte. Editora UFMG, 2007. 295 p.

MISBAUER, H. Multielement determination in sediments, pore water and river water of Upper Austrian rivers by total-reflection X-ray fluorescence. Spectrochimica Acta Part B, v. 52, p.1003–1007, 1997.

MOCELLIN, R. C.; FERREIRA, F. J. F. Conectividade e compartimentação dos sistemas aquíferos Serra Geral e Guarani no sudoeste do estado do Paraná, Brasil. Revista Brasileira de Geociências, v. 39, n. 3, 2009.

MOREIRA, S.; FICARIS, M.; VIVES, A. E. S.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; ZUCCHI, O. L. A. D.; BARROSO, R. C.; JESUS, E. F. O. Heavy metals in groundwater using Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Analysis. Instrumentation Science and Technology, v. 34, p.567–585, 2006.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. *Rev Panam Salud Publica*, v. 15, p. 119–129, 2004.

MRAZOVAC, S.; VOJINOVIC-MIMLORADOV, M.; MATIC, I.; MARIC, N. Multivariate statistical analyzing of chemical parameters of groundwater in Vojvodina. *Chemie der Erde*, v. 73, p.217– 225, 2012.

OHGAMI, N.; HORI, S.; OHGAMI, K.; TAMURA, H.; TSUZUKI, T.; OHNUMA, S.; KATO, M. Exposure to low-dose barium by drinking water causes hearing loss in mice. *Neurotoxicology*, v. 33, p. 1276-1283, 2012.

OLIVEIRA, E. P. Desenvolvimento e aplicação de metodologias analíticas para a determinação de elementos-traço e majoritários em amostras de água produzida. Niterói: Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, 2011. 204 p. Tese (Doutorado)

OREN, O.; YECHIELI, Y.; BÖHLKE, J. K.; DODY, A. Contamination of groundwater under cultivated fields in an arid environment, central Arava Valley, Israel. *Journal of Hydrology*, v. 290, p. 312–328, 2004.

PARANÁ. Instituto das Águas do Paraná. Secretária de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Elaboração do Plano Estadual de Recursos Hídricos. Produto 1.2 - Parte B. Diagnóstico das disponibilidades hídricas subterrâneas. Revisão Final; 2010. Disponível em: http://www.aguasparana.pr.gov.br/arquivos/File/PLERH/Produto1_2_ParteB_RevisaoFinal.pdf. Acesso em 02 de julho de 2013.

PARANÁ. Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental - SUDERHSA. Unidades Aquíferas do Paraná; 1998. Disponível em: http://www.aguasparana.pr.gov.br/arquivos/File/DADOS%20ESPACIAIS/Unidades_Aquiferas_A4.jpg. Acesso em 01 de julho de 2013.

PANNO, S. V.; HACKLEY, K. C.; HWANG, H. H.; GREENBERG, S. E.; KRAPAC, I., G.; LANDSBERGER, S.; O'KELLY, D. J. Characterization and identification of Na-Cl sources in ground water. *Ground Water*, v. 44, p. 176-187, 2006.

PANNO, S. V.; KELLY, W. R.; HACKLEY, K. C.; WEIBEL, C. P. Chemical and bacterial quality of aeration – type waste water treatment system discharge. *Ground Water Monitoring & Remediation*, v. 27, p. 71-76, 2007.

PEDROSA, C. A.; CAETANO, F. A. Águas subterrâneas. Superintendência de Informações Hidrogeológicas, Agência Nacional de Águas (ANA), 2002. 85 p.

PERKINELMER. Optima 7000 DV: Hardware Guide. EUA, 2008.

Prefeitura Municipal de Toledo, 2009. Disponível em: <http://www.toledo.pr.gov.br/sites/default/files/Plano%20da%20Cca.pdf>. Acesso em 5 de abril de 2013.

Prefeitura Municipal de Toledo. Plano Municipal de Saneamento Básico Município de Toledo – PR, 2010.

PEREIRA, A. R. Simplificando o Balanço Hídrico de Thornthwaite-Mater. *Bragantia*, Campinas, v. 64, n. 2, p.311-313, 2005.

PETRY, C. F.; Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP OES. Porto Alegre: Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005. Dissertação (mestrado).

PUNTARULO, S. Iron, oxidative stress and human health. *Molecular Aspects of Medicine*, v. 26, p.299–312, 2005.

PORTELA FILHO, V. C.; FERREIRA, F. J. F.; ROSA FILHO, E. F.; ROSTIROLLA, S. P. Compartimentação magnética-estrutural do Sistema Aquífero Serra Geral e sua conectividade com o Sistema Aquífero Guarani na região central do Arco de Ponta Grossa (Bacia do Paraná). *Revista Brasileira de Geociências*, v. 35, 2005.

REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. Águas doces no Brasil: Capital ecológico, uso e conservação. 3 Ed., São Paulo. Escritura Editora, 2006. 717 p.

REGINATO, P. A. R.; STRIEDER, A. J. Caracterização hidroquímica dos aquíferos fraturados da formação Serra Geral na região nordeste do estado do Rio Grande do Sul. XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2004.

RENNER, L. C.; HARTMANN, L. A.; WILDNER, W. MASSONNE, H. J.; THEYE, T. A micro-analytical approach to partition coefficients in plagioclase and clinopyroxene of basaltic sills in Serra Geral Formation, Paraná Basin, Brazil. Revista Brasileira de Geociências, v. 41, n. 2, p. 263-289, 2011.

ROLIM, G.S.; SENTELHAS, P.C.; BARBIERI, V. Planilhas no ambiente EXCEL para os cálculos de balanços hídricos: normal, sequencial, de cultura e de produtividade real e potencial. Rev. Bras. Agrometeorologia, Santa Maria, v. 6, p. 133-137, 1998.

ROMESBURG, H. C.; Cluster analysis for researchers. Carolina do Norte. Lulu Press, 2004. 334 p.

ROSA FILHO, E. F.; HINDI, E. C.; MANTOVANI, L. E.; BITTENCOURT, A. V. L. A importância do Sistema Aquífero Serra Geral para a cultura da soja no estado do Paraná. Águas Subterrâneas, v.20, n. 2, p.49-56, 2006.

RUEGG, N. R. Características de distribuição e teor de elementos principais em rochas basálticas da Bacia do Paraná. Boletim IG. Instituto de Geociências, USP, v. 7, p. 81-106, 1976.

SALONEN, J. T.; TUOMAINEN, T.-P.; NYSSONEN, K.; LAKKA, H.-M.; PUNNONEN, K. Relation between iron stores and non-insulin dependent diabetes in men: case-control study. BMJ, v. 317, p.727-730, 1998.

SANDERS, T. G.; WARD, R. C.; LOFTIS, J. C.; STEELE, T. D.; ADRIAN, D. D.; YEVJEVICH, V. Design of networks for monitoring water quality. WRP – Water Resources Publications, LLC, 1983.

SCHELLE, E. Aspectos hídricos do Aquífero Serra Geral na cidade de Cascavel. Cascavel: Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2009. Dissertação (mestrado)

SHIKLOMANOV, I. A.; RODDA, J. C. World Water Resources at the Beginning of the Twenty-First Century. Cambridge University Press, 2003.

SCHMIDT, M. J. Understanding and Using Statistics Basic Concepts. Massachusetts, Estados Unidos da América. Heath and Company, 1975. 361 p.

SILLIMAN, S. E.; BOUKARI, M.; CRANE, P.; AZONSI, F.; NEAL, C. R. Observations on elemental concentrations of groundwater in central Benin. Journal of Hydrology, v. 335, p.374– 388, 2007.

SILVA, F. V.; TREVIZAN, L. C., SILVA, C. S.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A.; Evaluation of inductively coupled plasma optical emission spectrometers with axially and radially viewed configurations. Spectrochimica Acta Part B, v. 57, p. 1905–1913, 2002.

SILVA, A. M. C. Avaliação da concentração de Cl, K e Ca na urina, hemolinfa e túbulos de Malpighi de *Rhodnius prolixus* usando a técnica de fluorescência de raios X por reflexão total por radiação síncrotron (SR-TXRF). Rio de Janeiro: Instituto de Física, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2012. Dissertação (mestrado).

SILVA, A. T. A. Aspectos meteorológicos e balanço hídrico em um aterro de resíduos sólidos urbanos. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008. Dissertação (mestrado).

SILVA, R. C. A.; ARAUJO, T. M. Qualidade da água do manancial subterrâneo em áreas urbanas de Feira de Santana (BA). *Ciênc. saúde coletiva*, Rio de Janeiro, v. 8, n. 4, 2003.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de análise instrumental*. 5 Ed., Porto Alegre. Editora Bookman, 2002.

SMEDLEY, P. L.; KINNIBURGH, D. G. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, v. 17, p. 517–568, 2002.

STUDART, T.; CAMPOS, N. *Gestão das Águas: Princípios e práticas*. Porto Alegre .ABRH; p. 242; 2003.

SUTHAR, S.; BISHNOI, P.; SINGH, S.; MUTIYAR, P.; NEMA, A. K.; PATIL, N. S. Nitrate contamination in groundwater of some rural áreas of Rahasthan, India. *Journal of Hazardous Materials*, v. 171, p. 189–199, 2009.

TER BRAAK, C. J. F. Canonical Correspondence Analysis: A New Eigenvector Technique for Multivariate Direct Gradient Analysis. *Ecology*, v. 67, n. 5, p. 1167-1179, 1986.

THOMPSON, K. H.; LICHTER, J.; LEBEL, C.; SCAIFE, M. C.; MCNEILL, J. H.; ORVIG, C. Vanadium treatment of type 2 diabetes: A view to the future. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 103, p.554–558, 2009.

THORNTHWAITE, C.W.; MATHER, J.R. *The water balance*. Publications in Climatology. New Jersey: Drexel Institute of Technology, p. 104, 1955.

TODOLÍ, J. L.; MERMET, J. M.; Sample introduction systems for the analysis of liquid microsamples by ICP-AES and ICP-MS. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 61, p. 239–283, 2006.

TREVIZAN, L. C.; NÓBREGA, J. A. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry with Axially Viewed Configuration: an Overview of Applications. J. Braz. Chem. Soc., v.18, n. 4, p.678-690, 2007.

UNIÃO EUROPÉIA. COUNCIL DIRECTIVE 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.

VARNIER, C.; HIRATA, R.; Contaminação da água subterrânea por nitrato no Parque Ecológico do Tietê – São Paulo, Brasil. Rev. Águas Subterrâneas, n. 16, p.97-104, 2002.

VENDRAMEL, E.; KÖHLER, V. B. A história do abastecimento de água em Maringá, Estado do Paraná . Acta Scientiarum, v. 24, n. 1, p. 253-260, 2002.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 2 Ed., Belo Horizonte. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 1996. p. 452.

ZHOU, Y.; DONG, D.; LIU, J.; LI, W.; Upgrading a regional groundwater level monitoring network for Beijing Plain, China. Geoscience Frontiers, v.4, p. 127-138, 2013.

ZIMBRES, E. Guia avançado sobre água subterrânea. Disponível em: <http://www.meioambiente.pro.br/agua/guia/aguasubterranea.htm>. Acesso em: 05 de junho de 2013.

ZOBY, J. L. G.; MATOS, B. Águas subterrâneas no Brasil e sua inserção na política nacional de recursos hídricos. XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2002.

ZUIN V. G.; IORIATTI, M. C. S.; MATHEUS, C. E. O Emprego de Parâmetros Físicos e Químicos para a Avaliação da Qualidade de Águas Naturais: Uma Proposta para a Educação Química e Ambiental na Perspectiva CTSA. Química Nova na Escola, v. 31, n.1, p. 3-8, 2009.

WEBER NETO, J. Avaliação de metais pesados em emissões atmosféricas de indústria automotiva por fluorescência de raios X. Campinas: Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, 2007. Dissertação (mestrado).

Apêndice A

Exemplos de espectros das técnicas instrumentais utilizadas para quantificação elemental de amostras de água subterrânea.

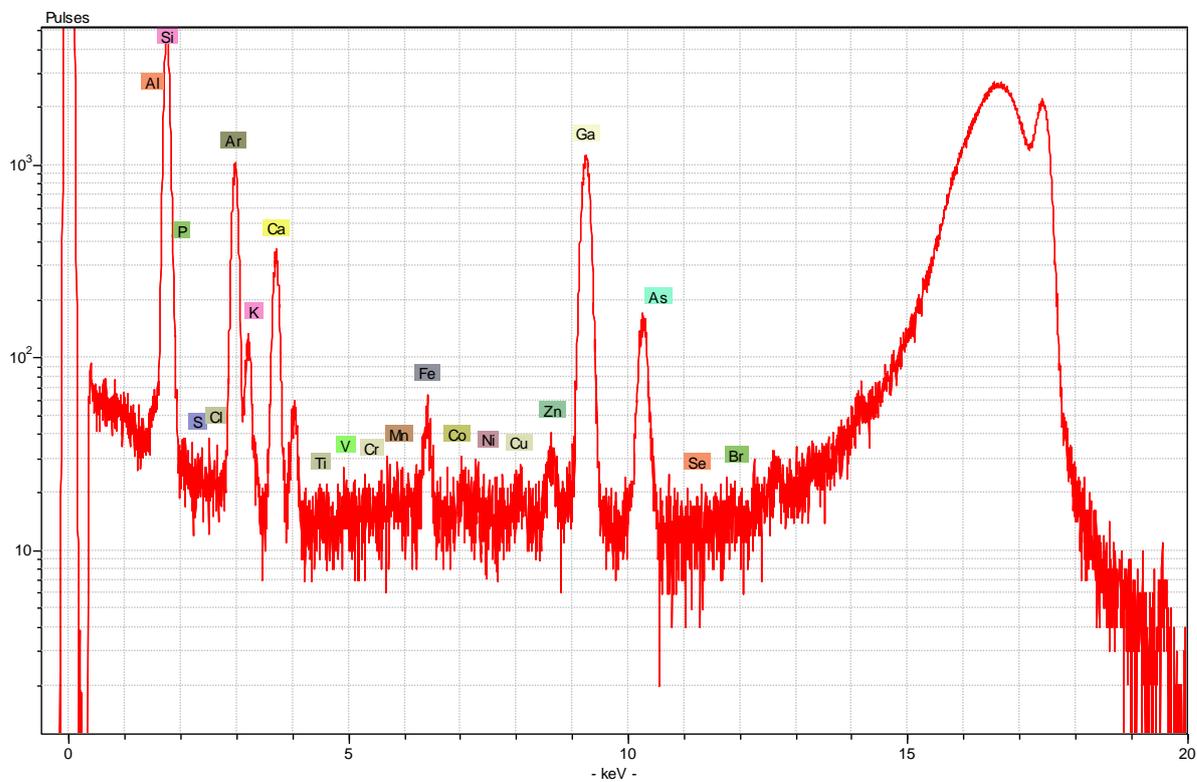


Figura A. 1 – Espectro da TXRF de amostra de água subterrânea.

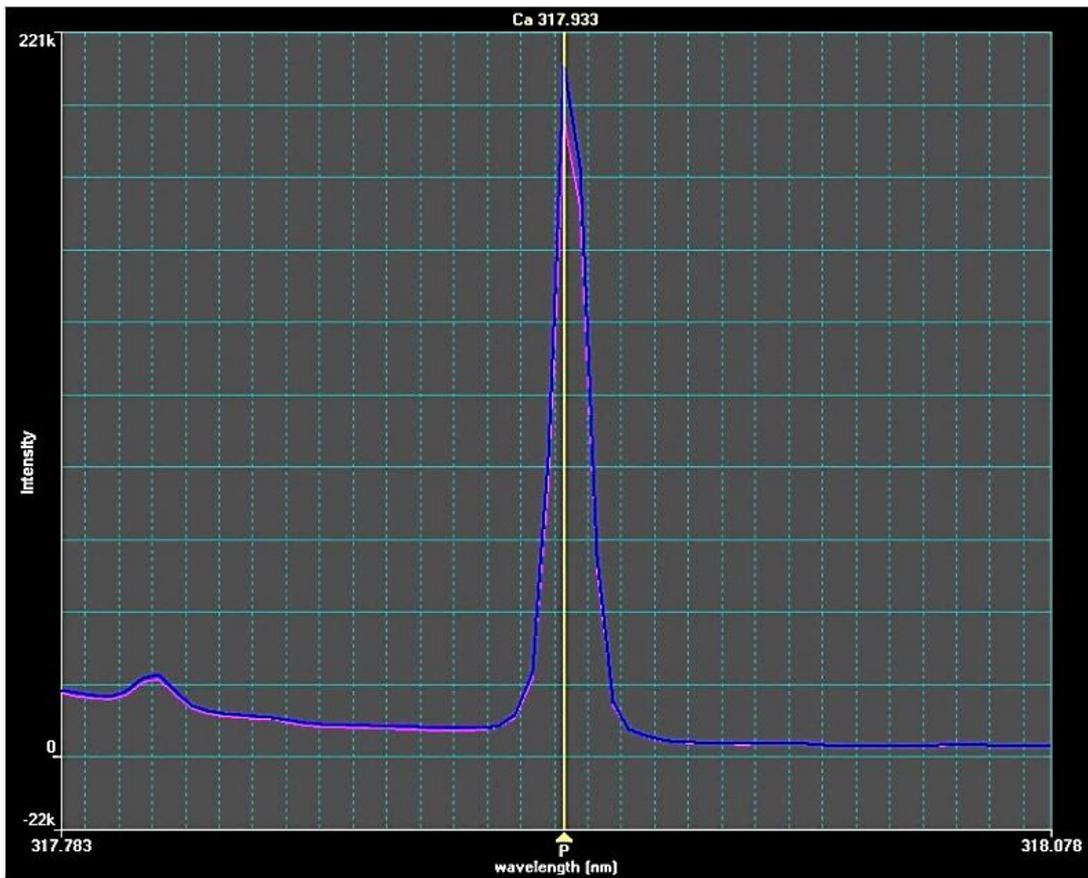


Figura A. 2 - Espectro para o cálcio utilizando a técnica de ICP-OES de amostra de água subterrânea.

Apêndice B

Construção da matriz cofenética

Ao construir o dendograma no software Statistica (StatSoft), são fornecidas a matriz de distâncias e a matriz do “ cronograma de fusão’ que mostra como e em que ordem os pontos foram ligados. A matriz do cronograma de fusão possui o seguinte formato:

	Obj. No.									
3,12	P02	P04								
3,77	P01	P03								
3,89	P06	P07								
4,40	P02	P04	P05							
4,44	P06	P07	P08							
4,57	P01	P03	P02	P04	P05					
4,67	P01	P03	P02	P04	P05	P06	P07	P08		
6,08	P01	P03	P02	P04	P05	P06	P07	P08	P09	
6,47	P01	P03	P02	P04	P05	P06	P07	P08	P09	P10

E deve ser rearranjada para formar a matriz cofenética que é a matriz de distância entre os objetos obtidos a partir do dendograma. Por exemplo, a distância entre os pontos 02 e 04 é 3,12, analogamente para 01 e 03 a distância é 3,77 e para 06 e 07, 3,89. Esses valores devem ser colocados em suas respectivas posições na matriz cofenética:

	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07	P08	P09	P10
P01										
P02										
P03	3,77									
P04		3,12								
P05										
P06										
P07						3,89				
P08										
P09										
P10										

Essa etapa deve ser seguida sucessivamente até finalizar a matriz que ficará como a seguinte:

	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07	P08	P09	P10
P01										
P02	4,57									
P03	3,77	4,57								
P04	4,57	3,12	4,57							
P05	4,57	4,40	4,57	4,40						
P06	4,67	4,67	4,67	4,67	4,67					
P07	4,67	4,67	4,67	4,67	4,67	3,89				
P08	4,67	4,67	4,67	4,67	4,67	4,44	4,44			
P09	6,08	6,08	6,08	6,08	6,08	6,08	6,08	6,08		
P10	6,47	6,47	6,47	6,47	6,47	6,47	6,47	6,47	6,47	

A matriz de distância é fornecida pelo software Statistica (StatSoft):

	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07	P08	P09	P10
P01										
P02	4,57									
P03	3,77	4,6								
P04	5,50	3,1	4,94							
P05	5,23	5,2	5,73	4,4						
P06	5,83	6,7	6,06	7,2	6,00					
P07	5,22	5,7	5,30	6,1	4,67	3,89				
P08	6,01	5,5	5,32	5,8	7,00	4,44	5,11			
P09	6,69	7,7	6,74	6,8	6,52	6,58	7,61	6,08		
P10	9,85	11,3	9,74	10,9	9,69	8,04	9,12	8,47	6,47	

Por fim, as duas matrizes devem ser dispostas de modo a formar matrizes coluna (C e D), colocando uma coluna sob a outra, que devem ser correlacionadas através de uma correlação de Pearson que será a correlação cofenética.

C
4,57
3,77
4,57
4,57
4,67
4,67
4,67
6,08
6,47
4,57
3,12
4,40
4,67
4,67
4,67
6,08
6,47
4,57
4,57
4,67
4,67
4,67
6,08
6,47
4,40
4,67
4,67
4,67
6,08
6,47
4,67
4,67
4,67
6,08
6,47
3,89
4,44
6,08
6,47
4,44
6,08
6,47
6,08
6,47
6,47

D
4,57
3,77
5,50
5,23
5,83
5,22
6,01
6,69
9,85
4,60
3,10
5,20
6,70
5,70
5,50
7,70
11,3
4,94
5,73
6,06
5,30
5,32
6,74
9,74
4,40
7,20
6,10
5,80
6,80
10,9
6,00
4,67
7,00
6,52
9,69
3,89
4,44
6,58
8,04
5,11
7,61
9,12
6,08
8,47
6,47

A correlação cofenética indica a proximidade entre as duas matrizes. Quanto mais próximo de 1, significa que o dendograma é uma melhor representação da similaridade entre os pontos.