

**Universidade Estadual do Oeste do Paraná**  
**Centro de Engenharias e Ciências Exatas**  
**Programa de Pós-Graduação “STRICTU SENSU”**  
**Engenharia Química – Nível de Mestrado**

**AVALIAÇÃO E MONITORAMENTO DE ÁGUAS SUPERFICIAIS E MINAS  
D'ÁGUA NO ENTORNO DO ATERRO SANITÁRIO NO MUNICÍPIO DE  
CASCAVEL - PR**

**THAISA DULLIUS**

**Toledo – PR**  
**2018**

**THAISA DULLIUS**

**AVALIAÇÃO E MONITORAMENTO DE ÁGUAS SUPERFICIAIS E MINAS  
D'ÁGUA NO ENTORNO DO ATERRO SANITÁRIO NO MUNICÍPIO DE  
CASCAVEL - 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 de título de Mestre em Engenharia Química, na área de monitoramento e controle ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Rodolfo Espinoza-Quiñones

**Toledo – PR**

**2018**

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por mais essa oportunidade.

Ao meu orientador Prof. Dr. Fernando Rodolfo Espinoza-Quiñones, pelos conhecimentos compartilhados, ensinamentos e incentivo.

A todos os professores que, de alguma forma, me ajudaram nesse período de mestrado, compartilhando seus conhecimentos e colaborando com meu trabalho.

A minha família que me fez chegar até aqui e que me apoia em todos os momentos da minha vida, em todas minhas decisões.

Ao meu noivo Frank pelo apoio, compreensão e confiança a todo momento.

Às minhas amigas da vida e aos colegas que ganhei no mestrado por dividirem tantos momentos e desabafos.

Aos proprietários das áreas do monitoramento das águas, por me autorizarem a realizar as coletas.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

À CAPES pela bolsa de estudo.

Obrigada!

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>iii</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>v</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>vii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>ix</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
2.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL.....	3
2.1.1 Poluição e contaminação ambiental .....	3
2.1.2 Recursos Hídricos .....	4
2.1.3 Compartimentos ambientais sob risco.....	6
2.1.4 Qualidade da água .....	14
2.2 IDENTIFICAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS	16
2.2.1 Programa de monitoramento ambiental .....	16
2.2.2 Escolha dos pontos de observação .....	18
2.2.3 Parâmetros essenciais de monitoramento.....	19
2.3 FERRAMENTAS DE ANÁLISES .....	23
2.3.1 Técnicas espectrométricas .....	23
2.3.2 Tratamento estatístico de dados .....	25
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>31</b>
3.1 CONTEXTUALIZAÇÃO SÓCIO AMBIENTAL DO MUNÍCIPIO DE ESTUDO.....	31
3.1.1. Aterro Sanitário Municipal .....	33
3.1.2 Pontos de coletas .....	35
3.1.3 Coleta de amostras complementares .....	37
3.1.4 Coletas amostrais .....	38
3.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	39
3.2.1 pH.....	39
3.2.2 Cloreto .....	40
3.2.3 Dureza.....	41
3.2.4 Nitrato .....	42
3.2.5 Turbidez.....	43
3.2.6 Alcalinidade .....	43
3.2.7 Sulfato .....	44

3.3	ANÁLISE ELEMENTAR .....	45
3.3.1	Fluorescência de raio X por reflexão total (TXRF) .....	45
3.4	ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	48
3.4.1	Análise de agrupamentos e correlações .....	49
3.4.2	Análise de componentes principais .....	49
3.4.3	Taxa de acúmulo líquido .....	50
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	51
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO DO ATERRO .....	51
4.2	CARACTERIZAÇÃO À MONTANTE E À JUSANTE DA ÁREA DE MONITORAMENTO .....	53
4.3	QUALIDADE DA ÁGUA.....	53
4.3.1	Caracterização físico-química .....	53
4.3.2	Caracterização elemental .....	57
4.4	ANÁLISES ESTATÍSTICAS .....	62
4.4.1	Parâmetros Físico-químicos .....	62
4.4.2	Elementos químicos .....	68
4.4.3	Correlações entre os pontos de coletas .....	81
4.4.4	Avaliação da taxa de acúmulo líquido dos elementos químicos presentes na água .....	86
5.	CONCLUSÃO .....	90
6.	REFERÊNCIAS .....	91

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Sistema de monitoramento baseado em atividades operacionais envolvidas no fluxo de informações através de um sistema de monitoramento. .17	17
Figura 2.2 - Esquema de funcionamento do TXRF. ....25	25
Figura 2.3 - Exemplo de dendograma de agrupamento. ....28	28
Figura 3.1 - Localização do município de Cascavel no estado do Paraná, Brasil.....31	31
Figura 3.2 - Classificação climática do Paraná segundo Köppen. ....32	32
Figura 3.3 - Distribuição mensal da temperatura e pluviosidade na cidade de Cascavel – PR ao longo dos meses.....32	32
Figura 3.4 - Média mensal da precipitação pluviométrica no município de Cascavel no período compreendido entre junho de 2016 e maio de 2017.. ....33	33
Figura 3.5 - Localização e acesso ao aterro sanitário de Cascavel – Pr.....34	34
Figura 3.6 - Pontos de coleta das águas superficiais (P1, P2, P3, P4 e P5) e das águas de mina (MC1, MC2, MD1 e MD2). ....37	37
Figura 3.7 - Ponto à Montante da área de monitoramento (A) e ponto à jusante da área de monitoramento (B). ....38	38
Figura 3.8 - Equipamento TXRF utilizado para análise elementar das amostras de água. Modelo S2 PICOFOX. Marca Bruker. ....46	46
Figura 4.1 - Dendograma de agrupamento entre os parâmetros físico-químicos, formado entre os nove pontos avaliados.....63	63
Figura 4.2 - Variância total (%) dos parâmetros físico-químicos em relação aos fatores gerados.....65	65
Figura 4.3 - Representação da variação dos parâmetros físico-químicos entre os 9 pontos de coletas em relação ao fator 1 (odor, cor, turbidez, alcalinidade, sílica, sulfato e pH). ....67	67
Figura 4.4 - Representação da variação dos parâmetros físico-químicos entre os 9 pontos de coletas em relação ao fator 2 (cloreto, dureza e nitrato).....67	67
Figura 4.5 - Dendogramas de agrupamento da caracterização elementar obtida nos pontos das águas superficiais (Montante, P1, P2, P3, P4, P5 e Jusante)..68	68
Figura 4.6 - Dendograma de agrupamento dos elementos químicos, formado entre os pontos das águas superficiais monitoradas (P1, P2, P3, P4 e P5). ....70	70

Figura 4.7 - Dendograma de agrupamento dos elementos químicos presentes nas minas d'água (MC1, MD1, MC2 e MD2). .....	71
Figura 4.8 - Variância total (%) dos elementos químicos em relação aos fatores gerados.....	73
Figura 4.9 - Representação da variação elementar entre os nove pontos de coletas em relação ao fator 1 (K, Ca, Mn, Zn e Ba).....	75
Figura 4.10 - Representação da variação elementar entre os doze meses de monitoramento em relação ao fator 2 (Ti e Ni). .....	75
Figura 4.11 - Representação da variação elementar entre os nove pontos de coletas em relação ao fator 3 (Cl e Cu).....	76
Figura 4.12 - Representação da variação elementar entre os doze meses de monitoramento em relação ao fator 3 (Cl e Cu).....	77
Figura 4.13 - Representação da variação elementar entre os nove pontos de coletas em relação ao fator 4 (Fe).....	78
Figura 4.14 - Representação da variação elementar entre os doze meses de monitoramento em relação ao fator 4 (Fe).....	78
Figura 4.15 - Dendograma de agrupamento entre os pontos das águas superficiais monitorados e pontos "in natura". .....	81
Figura 4.16 - Dendograma de agrupamentos entre os pontos das águas superficiais.....	82
Figura 4.17 - Dendograma de agrupamento entre os pontos de águas superficiais (P1 a P5) e lixiviado bruto da área atual (LB1) e área antiga (LB2) do aterro...83	
Figura 4.18 - Dendograma de agrupamento das minas d'água (MD1, MC1, MD2 e MC2) e lixiviado bruto da área atual (LB1) e antiga área (LB2) do aterro. ....84	
Figura 4.19 - Dendograma de agrupamentos entre os pontos das minas d'água .....	85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Parâmetros físico-químicos e elementares de lixiviados e recursos hídricos de acordo com a literatura. ....	13
Tabela 3.1 - Coordenadas geográficas dos pontos de coleta de água.....	36
Tabela 3.2 - Métodos utilizados para as análises físico-químicas realizadas. ...	39
Tabela 3.3 - Valores pré-determinados de pH para titulação potenciométrica..	44
Tabela 3.4 - Sistema operacional do equipamento de fluorescência de raio- X por reflexão total. ....	45
Tabela 4.1 - Caracterização multielementar do lixiviado bruto e tratado do aterro de Cascavel – Pr.....	51
Tabela 4.2 - Caracterização multielementar dos recursos hídricos localizados à montante e a jusante da área de monitoramento. ....	53
Tabela 4.3 - Valores mínimos, máximos, médias anuais e desvio padrão dos parâmetros físico-químicos das águas superficiais (P1, P2, P3, P4 e P5) e limites máximos permitidos de acordo com a legislação brasileira CONAMA 357/05..	55
Tabela 4.4 - Valores mínimos, máximos, médias anuais e desvio padrão dos parâmetros físico-químicos das minas d'água (MD1, MC1, MD2 e MC2) e limites máximos permitidos de acordo com a Portaria 2.914 de 2011 para águas de consumo. ....	56
Tabela 4.5 - Valores mínimos, máximos e médias anuais das concentrações elementares das águas superficiais (P1, P2, P3, P4 e P5) e limites máximos permitidos de acordo com a legislação CONAMA 375/05. ....	59
Tabela 4.6 - Valores mínimos, máximos e médias anuais das concentrações elementares das minas d'água (MD1, MC1, MD2 e MC2) e limites máximos permitidos pela Portaria 2.914 de 2011 para águas de consumo.....	61
Tabela 4.7 - Coeficientes de correlação de Spearman significativos com nível de confiança de 95% para as variáveis físico-químicas da água.....	64
Tabela 4.8 - Matriz de correlação entre os parâmetros físico-químicos e os fatores significativos.....	65
Tabela 4.9 - Análise de influência dos fatores em relação aos pontos e meses de coleta. ....	66

Tabela 4.10 - Coeficientes de correlação de Spearman significativos com nível de confiança de 95% para os elementos químicos das águas superficiais (P1, P2, P3, P4 e P5).....	71
Tabela 4.11 - Coeficientes de correlação de Spearman significativos com nível de confiança de 95% para os elementos químicos das minas d'água (MD1, MC1, MD2 e MC2). ....	72
Tabela 4.12 - Matriz de correlação entre os elementos químicos e os fatores significativos. ....	73
Tabela 4.13 - Análise de influência dos fatores em relação aos pontos e meses de coleta. ....	74
Tabela 4.14 - Taxa de acúmulo líquido dos elementos químicos ao final do monitoramento.....	89

DULLIUS, Thaisa. Avaliação e monitoramento de águas superficiais e minas d'água no entorno do aterro sanitário no município de Cascavel – PR. 100 p. 2018. Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

## RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo monitorar e avaliar a qualidade de águas superficiais e minas d'água em zonas de risco de poluição no entorno do aterro sanitário do município de Cascavel – PR. Amostras de água foram coletadas em nove pontos no entorno do aterro, sendo cinco pontos de águas superficiais e quatro pontos de minas d'água. As coletas foram realizadas mensalmente, durante um ano, no período de junho de 2016 a maio de 2017. Foram analisados os parâmetros físico-químicos: cloreto, dureza, nitrato, odor, cor, turbidez, alcalinidade, sílica, sulfato e pH, e o conteúdo elementar. Para a análise do conteúdo elementar, foi utilizada a técnica espectrométrica de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF). Os resultados foram tratados estatisticamente de modo a avaliar a similaridade e distância nas características das águas e entre os pontos de amostragens. Em complementação, foi obtido a taxa de acúmulo líquido, aplicada aos elementos químicos, que se mostraram mais relevantes. As análises físico-químicas revelam que dois pontos das minas d'água apresentam-se em desconformidade quanto a cor e turbidez para consumo humano, enquanto a composição elementar revela que todos os pontos avaliados se apresentam em desconformidade devido a algum elemento, sendo os principais envolvidos: Mn, Fe, Ni, Cu e Ba. Destes, ferro foi o mais predominante, em desconformidade em sete dos nove pontos monitorados. Pela análise de agrupamento, verificou-se que as características das águas à montante e à jusante se diferem dos outros cinco pontos de monitoramento, sendo provável que estas características sejam provenientes de fontes diferentes. Observa-se também que alguns dos pontos mais próximos geograficamente foram também os mais similares entre si, de acordo com as características obtidas. O dendograma que agrupa os pontos, tanto das águas superficiais quanto das minas d'água com o lixiviado bruto do aterro, ao correlaciona-los, presume possível influência do mesmo na qualidade das águas. A PCA mostrou o comportamento dos parâmetros analisados, agrupando nos mesmos fatores àqueles que variaram com a mesma proporção ao longo dos meses e/ou dos pontos de monitoramento. A taxa de acúmulo líquido revelou que os elementos químicos que apresentaram caráter cumulativo nas águas superficiais e minas d'água foram: Cl, Ca, Ti, Mn, Ni, Cu e Ba. Pode-se concluir que as águas monitoradas se encontram impactadas e que a metodologia aplicada no estudo, principalmente a análise de agrupamento, que apontou diferentes fontes de alteração nas características destas águas, sendo uma delas, possivelmente proveniente do aterro sanitário.

**Palavras – chave:** monitoramento ambiental, águas de minas e de superfície, parâmetros físico-químicos, análise elementar, análises estatísticas.

DULLIUS, Thaisa. Evaluation and monitoring of surface waters and water mines around the landfill in the city of Cascavel – PR. 100 p. 2018. Parana West State University.

### ABSTRACT

The objective of this work was to monitor and evaluate the quality of surface waters and water mines in areas at risk of pollution nearby the sanitary landfill in the city of Cascavel - PR. Water samples were collected at nine points around the landfill, which five points were from surface water and four points from water mines. The collections were carried out monthly, during a year, from June 2016 to May 2017. We analyzed the physical and chemical parameters: chloride, hardness, nitrate, odor, color, turbidity, alkalinity, silica, sulfate and pH, and the elemental composition. For the elementary content analysis, the Total reflection X-ray fluorescence spectrometry (TXRF) was used. The results were statistically treated in order to evaluate the similarity and distance in the water characteristics and between the sampling points. In addition, the net accumulation rate, applied to the chemical elements, was shown to be more relevant. The physical-chemical analysis reveals that two points of the water mines present in disagreement as to the color and turbidity for human consumption, while the elemental composition reveals that all the evaluated points are presented in nonconformity due to some element, which the main ones involved are: Mn, Fe, Ni, Cu and Ba. Between them, iron was the most predominant, in disconformity among seven of the nine monitored points. From the cluster analysis, it was verified that the characteristics of upstream and downstream waters differ from the other five monitoring points, and these characteristics are likely to come from different sources. It is also observed that some of the geographically closest points were also the most similar to each other, according to the characteristics obtained. The dendrogram that groups the points of both surface waters and water mines with the raw landfill leachate samples, when correlating them, presumes it is possible to influence on the quality of the water. The PCA showed the behavior of the analyzed parameters, grouping the same factors to those that varied with the same proportion over the months and / or from the monitoring points. The liquid accumulation rate revealed that the chemical elements that presented a cumulative character in surface waters and water mines were: Cl, Ca, Ti, Mn, Ni, Cu and Ba. It can be concluded that the monitored waters are impacted and that the methodology applied in the study, mainly the analysis of grouping, that pointed different sources of alteration in the characteristics of these waters, being one of them, possibly coming from the landfill.

**Key-words:** environmental monitoring, mines water, surface waters, physical-chemical parameters, elemental analysis, statistical analyses.

## 1. INTRODUÇÃO

O meio ambiente, ao longo de milhares de anos, vem sofrendo transformações devido ao avanço das atividades humanas. A exploração dos recursos naturais é um dos maiores fatores de impacto nos dias de hoje, e normalmente está relacionada às atividades humanas, dentre elas a atividade industrial, o descarte inadequado do lixo doméstico, o tráfego urbano, a atividade agrícola, entre outros.

A exploração dos recursos naturais leva à sua poluição e/ou contaminação e até mesmo à sua escassez, afetando diretamente a qualidade do ambiente aquático, terrestre e atmosférico, além da saúde da população. A água, considerada a fonte de maior importância para a sustentação da vida, está associada às atividades antrópicas e, devido sua acessibilidade, é a mais afetada. Os recursos hídricos de fácil acesso, no qual se encaixam as águas superficiais e de nascentes e/ou minas d'água, vêm sendo degradados em grande escala, principalmente pela poluição oriunda dos resíduos sólidos.

A má gestão na disposição final de resíduos sólidos faz com que o lixiviado do aterro percole pelo solo e/ou contamine os diversos compartimentos ambientais, afetando significativamente tudo ao seu entorno. Entre os principais inconvenientes encontrados em águas contaminadas pelo lixiviado de aterro estão os metais pesados que, em concentrações elevadas, podem prejudicar a fauna e flora do entorno aquático, e com isso, a saúde humana por apresentarem características bio-acumulativas no organismo. Com isso, a preocupação em recuperar estas áreas degradadas é de suma importância.

Para isso, é necessário se ter um conhecimento prévio sobre o grau de impacto que estas áreas vêm sofrendo, suas principais causas, efeitos e fatores de influência, que podem ser dimensionados por meio do monitoramento ambiental. Os programas de monitoramento da qualidade das águas superficiais e subterrâneas são uma ferramenta essencial para caracterizar e propor o controle ou restauro das condições ambientais, pois geram informações que ajudam na tomada de decisões para a minimização destes poluentes. Assim, os aterros sanitários, bem como sua região de influência requerem a aplicação do monitoramento ambiental que permita detectar os impactos do lixiviado no solo, nos sedimentos, nas águas superficiais e subterrâneas.

O uso de métodos estatísticos multivariados dentro de programas de monitoramento ambiental surge como alternativa eficiente para processar dados, extrair informações relevantes e dar suporte à gestão dos recursos hídricos, de forma a revelar características intrínsecas dos pontos de amostragens, evidenciar seus principais fatores de correlação, além de identificar as áreas mais impactadas.

Visto a problemática apresentada, o objetivo deste trabalho foi avaliar os dados extraídos do monitoramento ambiental das águas superficiais e minas d'água em zonas sob possível impacto de poluição no entorno do aterro sanitário localizado no município de Cascavel, Paraná, avaliando a composição elementar e alguns parâmetros físico-químicos dessas águas, afim de comparar os resultados obtidos com os valores descritos nas legislações vigentes e verificar possível influência do lixiviado gerado no aterro. Para isso, com os dados obtidos no monitoramento, verificou-se, a partir de técnicas estatísticas multivariadas, suas variações ao longo do tempo e espaço, criou-se agrupamentos por meio de correlações existentes entre os pontos de coleta e as principais variáveis analisadas, capazes de estabelecerem, de acordo com suas características, a possível influência ou não do efluente proveniente do aterro. Por fim, aplicou-se o cálculo da taxa de acúmulo líquido aos parâmetros mais relevantes na pesquisa afim de analisar o nível de significância destes nos recursos hídricos ao final do monitoramento.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL**

Os ecossistemas ambientais são formados por componentes orgânicos e inorgânicos, aglomerados de flora, fauna, micro-organismos diversos, solo, água, formas geológicas e atmosfera, os quais, ao longo de milhares de anos são transformados pelas atividades humanas devido ao aprimoramento dos sistemas produtivos e dos conhecimentos científicos e tecnológicos (BORINELLI, 2011).

Atualmente tem sido muito elencado a importância da prevenção do meio ambiente bem como a recuperação de áreas degradadas pela poluição e contaminação. Devido à rápida alteração das condições ambientais ligada às atividades humanas, os recursos naturais vem enfrentando grandes ameaças, tanto de forma natural quanto antropogênica (VIDYALAKSHMI *et al.*, 2013).

Os problemas ambientais são decorrentes de um desequilíbrio entre a espécie humana e suas possibilidades de adaptação ao meio ambiente biótico e abiótico. A ampliação do espaço urbano é gradativamente crescente e gera conflitos entre os interesses humanos e o ambiente circundante que, na busca do desenvolvimento econômico tem explorado os recursos naturais de maneira intensiva e excessiva, causando desequilíbrios por meio do seu esgotamento e contaminação, interferindo nos ciclos ecológicos (BORINELLI, 2011; SANTIN & GOELLNER, 2013; SANTOS, 2016).

Dentre os principais fatores relevantes da problemática ambiental, se destacam os subprodutos oriundos das atividades humanas, dentre eles a atuação industrial, o descarte inadequado do lixo doméstico, o tráfego urbano, a atividade agrícola, entre outros (SANTOS, 2016).

#### **2.1.1 Poluição e contaminação ambiental**

Poluição ambiental é uma preocupação que afeta diretamente todos os meios de subsistência (SOUSA *et al.*, 2017). A contaminação e poluição dos recursos naturais são os principais problemas enfrentados nos dias de hoje, e apesar de serem frequentemente usados como sinônimos, há diferença entre eles. Segundo Salemi (2015), considera-se contaminação a presença de uma

substância onde ela geralmente não ocorre de forma natural, podendo ainda ser empregado para designar que uma determinada concentração está acima de algum nível permitido por lei. Por sua vez, a poluição é um tipo de contaminação que gera efeitos biológicos negativos sobre os seres vivos. Sendo assim, toda poluição é considerada como uma contaminação, porém nem toda contaminação é considerada poluição (SALEMI, 2015).

As formas de contaminação e/ou poluição e práticas imprudentes que ameaçam e destroem os recursos naturais são variados, podendo ocorrer por processos naturais, como o intemperismo, precipitação, erosão do solo, etc., ou principalmente, por ações antrópicas, através das atividades agrícolas, urbanas e industriais (PAULI, 2014; WU *et al.*, 2018).

A água é a substância de maior importância ambiental e seus níveis de poluição não estão mais dentro dos limites considerados seguros para o consumo, tornando-se uma séria ameaça em todo o mundo (EWAID, 2016).

### **2.1.2 Recursos Hídricos**

Os recursos hídricos com quantidade e qualidade adequadas constituem um condição prévia para o desenvolvimento econômico e a integridade ecológica (WU *et al.*, 2018).

Durante séculos, a humanidade considerou a água como um recurso inesgotável, utilizando-a de forma predatória e insustentável, o que se agravou a partir do século XX com o acelerado crescimento populacional e seu intenso uso pelos diversos ramos de atividades (FARIAS, 2006).

Atualmente, os recursos hídricos estão no centro dos temas ambientais mais discutidos em diversas áreas do conhecimento (SANTIN & GOELLNER, 2013). Por ser um dos recursos naturais mais importante do planeta, numerosos estresses influenciam na qualidade da água tornando-a a mais afetada pela contaminação e poluição ambiental, devido aos múltiplos usos a qual está exposta, como para a agricultura, abastecimento público, pecuária, indústria, geração de energia, saneamento básico, recreação e lazer, entre outros (PIRATOBA *et al.*, 2017; WU *et al.*, 2018).

Estas atividades geram uma série de resíduos como: agrotóxicos, esgotos urbanos, efluentes industriais e resíduos sólidos urbanos, que contaminam a

água de forma direta, através do lançamento nos corpos aquáticos, e indiretamente, por meio da pluviosidade ou infiltração no solo, podendo atingir também o lençol freático (BRITO & LUZ, 2015).

O uso dos recursos de água doce vem sendo feito de forma descontrolada devido os múltiplos setores da sociedade e podem se tornar escassos no futuro. As águas superficiais e subterrâneas, bem como as nascentes e\ou minas d'água são as mais utilizadas pelo homem devido a sua acessibilidade e qualidade, o que ameaça o uso destes recursos, não somente em quantidade mas também em qualidade, especialmente para água potável e para o desenvolvimento econômico, visto que são facilmente poluídas devido a forma em que estão expostas (SANTIN & GOELLNER, 2013; WU *et al.*, 2018).

#### 2.1.2.1 Águas superficiais

As águas superficiais, consideradas as águas dos rios, córregos, lagos, pântanos e barramentos artificiais (PAULI, 2014), devido a sua exposição, possuem uma maior probabilidade de contaminação, sendo consideradas as principais consequências da poluição ambiental (SOUSA *et al.*, 2017).

Fatores geomorfológicos, ecológicos e antropogênicos afetam a qualidade das águas superficiais, influenciando-as de forma espacial e temporal. Naturalmente os sistemas fluviais já apresentam alto nível de complexidade o qual aumenta ainda mais devido o desenvolvimento da terra (VREBOS *et al.*, 2017).

Os rios são as principais fontes de fornecimento de água para fins domésticos, industriais e de irrigação e por isso carregam uma significativa carga de materiais em fases dissolvidas e particuladas de fontes naturais e antrópicas, sendo, as atividades humanas os principais fatores de influência na poluição ou contaminação das águas superficiais (AZHAR *et al.*, 2015; WU *et al.*, 2018).

As principais fontes de contaminação e poluição são o lançamento de esgotos, efluentes ou águas residuais de indústrias, agrotóxicos, poluição atmosférica (por precipitação) e a má gestão dos resíduos sólidos (PAULI *apud* STUDART & CAMPOS, 2014), na qual ocorrem de forma física, química e biológica, ou seja, por contaminações bacteriológicas, química, eutrofização e assoreamento nos rios (MORAES & JORDÃO, 2002).

### 2.1.2.2 Águas subterrâneas

As águas subterrâneas fazem parte do processo dinâmico e interativo do ciclo hidrológico (RIBEIRO *et al.*, 2007). São aquelas águas protegidas pelo solo e por coberturas rochosas. As nascentes são coberturas naturais na superfície do terreno de onde escoam água proveniente dos lençóis subterrâneos, conhecidas também como olhos ou minas d'água constituídos pela vegetação, solo, rochas relevo das áreas adjacentes e montante (ROBERTI *et al.*, 2008).

Tanto as águas subterrâneas quanto às águas de nascentes são bem vistas por apresentarem alta qualidade, maior estabilidade e melhor qualidade microbiológica, podendo ser utilizada por consumo direto, sem a necessidade de tratamento de potabilidade ou apenas um tratamento prévio (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2015). Sendo assim, e devido a problemática da falta de água, o mesmo autor relata que elas começam a serem vistas como uma alternativa ativamente perseguida para fornecer este recurso essencial para muitas populações. Sua qualidade depende da composição da água de recarga, das interações entre as águas e o solo, de gases e de rochas as quais estão em contato e do seu tempo de permanência (PAULI, 2014).

Sua composição pode refletir na percolação feita pela água que chega ao aquífero. Ao passar por diferentes tipos de rochas, pode levar consigo elementos presentes nas mesmas, e/ou também produtos da ação antrópica, como agrotóxicos utilizados em lavouras, chorumes provenientes de depósitos de lixo doméstico, depósitos de combustíveis, entre outros (BRASIL, 2006). Outros fatores como clima e reações biológicas e químicas que ocorrem na superfície da terra também podem influenciar em sua composição.

### 2.1.3 Compartimentos ambientais sob risco

Dentre todas as problemáticas de poluição e contaminação ambiental oriundas das atividades antrópicas que colocam em risco os recursos naturais, a geração de resíduos sólidos é um fator inevitável à população humana e sua disposição final é um dos maiores problemas enfrentados, de modo que, se não realizado de forma adequada atinge diretamente os recursos hídricos.

### 2.1.3.1 Resíduos sólidos

Resíduos sólidos, segundo a norma NBR 10.004:2004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), são resíduos resultantes de atividades industriais, domésticas, hospitalares, comerciais, agrícolas, de serviços e varrição, incluindo também o lodo proveniente de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como outros líquidos inviáveis ao lançamento nas redes públicas de esgotos ou corpos de água. A norma ainda classifica resíduo sólido quanto a sua periculosidade de tal forma que este pode apresentar riscos tanto à saúde pública – podendo provocar mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices – e riscos ao meio ambiente – quando o resíduo é gerenciado de forma inadequada.

Em 2010 surgiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), instituída pela Lei 12.305 de 12 de agosto do mesmo ano (BRASIL, 2010), que define os resíduos sólidos como material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas (em sociedade), cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnicas ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.

Para minimizar os riscos e os problemas ambientais relacionados com os resíduos sólidos, a PNRS prevê a prevenção e a redução na geração de resíduos, visando o consumo sustentável de modo a propiciar a reciclagem e a reutilização dos resíduos e a destinação adequada dos rejeitos, bem como outros instrumentos e metas para o gerenciamento e manejo adequado dos resíduos sólidos (BRASIL, 2010).

O resíduo sólido é uma fonte permanente de poluição ambiental quando exposto diretamente a compartimentos ambientais, onde pode sofrer processos químicos e biológicos, bem como promover a mortalidade de organismos vivos (PAULI *et al.*, 2018). A alta geração dos resíduos sólidos proveniente do crescimento populacional desordenado e da revolução industrial, quando não

tratados e destinados adequadamente afetam significativamente os recursos hídricos.

### 2.1.3.2 Destinação final dos resíduos sólidos urbanos

Por apresentarem alto custo de tratamento e grande potencial poluidor, os resíduos sólidos causam grandes problemas de vulnerabilidade ambiental (BECK *et al.*, 2010). Visto que a gestão dos resíduos sólidos exige planejamento, manutenção, recursos e operação, quando dispostos ou tratados de maneira inadequada podem provocar problemas graves à saúde da população, relacionados à poluição do solo, das águas e do ar (DEUS *et al.*, 2015).

Apesar de ser um problema mundial, os países em desenvolvimento são os mais prejudicados com a alta produção de resíduos sólidos devido à falta de financiamentos e infraestruturas qualificadas para promover a qualidade ambiental, e o maior desafio encontrado é onde dispor de forma correta e segura estes resíduos (MATOS *et al.*, 2011; SISINNO & MOREIRA, 1996).

Dados apontam que em 2014 foram gerados 78,6 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos (RSU) no Brasil, sendo que 29,6 milhões de toneladas foram despejados inadequadamente (em lixões ou aterros controlados). Em 2015 subiu para 79,9 milhões de toneladas de RSU gerados e cerca de 7,4 milhões de toneladas tiveram destino impróprio (ABRELPE, 2015).

No Paraná aproximadamente 70% dos resíduos sólidos urbanos gerados são destinados para aterros sanitários e 30% ainda são destinados para lixões e aterros controlados (ABRELPE, 2015), afetando a saúde pública e o meio ambiente, visto que não possuem todo um conjunto de sistemas necessários para minimizar os impactos ambientais, se tratando apenas de uma simples descarga no solo, sem técnicas de preparação e proteção e sem sistema de tratamento dos efluentes líquidos (BRASIL, 2010).

Desta forma, o aterro sanitário é considerado a forma mais adequada de disposição final dos resíduos sólidos, caracterizado por uma distribuição ordenada dos rejeitos, obedecendo as normas operacionais específicas, de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos (BRASIL, 2010). Consiste em um local de escavação alinhado com uma geomembrana para evitar vazamentos e, portanto,

a percolação de poluentes e contaminação de solo e recursos hídricos, além disso, são caracterizados pela cobertura diária das células, sistemas de coleta e tratamento de gás e lixiviação e cobertura final (ENGELMANN *et al.*, 2017).

Mais especificamente, a ABNT, NBR 8.419 de 1992, define aterros sanitários como:

“Técnica de disposição de RSU no solo, sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais, método este que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho, ou a intervalos menores se necessário.”

Considera-se portanto, o método mais simples, efetivo, econômico e ambientalmente aceitável para enfrentar este problema, visando a máxima redução dos impactos ambientais e danos à saúde pública (ENGELMANN *et al.*, 2017). Isso se deve a todo um cuidado e inspeção durante o projeto, além da manutenção e operação do aterro, se encaixando no que prevê a Política Nacional dos Resíduos Sólidos e o Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA, 2014).

Por isso Sisinho & Moreira (1996) ressaltam que, não se deve considerar as áreas de despejo como o ponto final do problema, pois ao analisar toda a cadeia geradora dos resíduos sólidos (desde a fabricação dos produtos até seu descarte), o descarte final exige o maior cuidado quando relacionado aos impactos ambientais, pois com o tempo os resíduos sólidos são bioquimicamente transformados em gases e lixiviados altamente tóxicos devido às substâncias contidas ou produzidas por eles (orgânicas ou inorgânicas) que, quando em contato com a água, principalmente águas da chuva, ocorre uma aceleração nos processos bioquímicos e com isso a quantidade de lixiviados de aterros sanitários aumentam, podendo escorrer para as águas superficiais ou se infiltrar no solo e atingir as águas subterrâneas (FERREIRA *et al.*, 2014; PAULI *et al.*, 2018).

### 2.1.3.3 Principais impactos ambientais decorrentes de aterros

O impacto ambiental é considerado como qualquer modificação do meio ambiente, adversa ou benéfica, resultante dos aspectos ambientais. Aspectos ambientais são definidos como elementos das atividades ou produtos ou

serviços de uma organização que podem interagir com o meio ambiente, ou seja, são estas atividades que causam os impactos ambientais (ABNT, 2004).

Segundo o CONAMA nº 01 de 23 de janeiro de 1986, os impactos ambientais são definidos como:

“Qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam:

I – A saúde, a segurança e o bem-estar da população;

II – As atividades sociais e econômicas;

III – A biota;

IV – As condições estéticas e sanitárias do meio ambiente;

V – A qualidade dos recursos ambientais.”

Visto isso, as áreas de aterros e seu entorno apresentam inúmeros aspectos que vêm a causar diferentes impactos ambientais. A maior parte disso se deve ao grande potencial poluidor dos resíduos sólidos que atingem, em última instância, os recursos hídricos (BECK *et al.*, 2010).

A disposição final inadequada, além de ocasionar graves impactos ao meio receptor (água, solo e ar) afeta também a saúde pública. Os principais problemas presentes nos aterros, principalmente devido à grande produção e à capacidade de causar sérios danos, especialmente para os recursos hídricos, são as substâncias contidas e/ou produzidas pelos resíduos, o chorume (SISINNO & MOREIRA, 1996; VEIGA *et al.*, 2014). Desta forma, mesmo utilizando aterros sanitários como destinação final dos resíduos sólidos, pode-se ocorrer danos ao meio ambiente produzidos por este efluente.

Considerado uma das principais fontes de poluição em aterros, o chorume é um líquido percolado e escuro, com forte odor produzido pelo armazenamento e degradação dos resíduos e que pode ser originado pela umidade natural do lixo, da água constituída da matéria orgânica (durante o processo de decomposição) ou por bactérias contidas no lixo (OLIVEIRA *et al.*, 2015; SERAFIM *et al.*, 2003).

Conhecido também como lixiviado, incorpora compostos dissolvidos ocorridos dos processos metabólicos de decomposição e estabilização do resíduo sólido, elementos estes com alto grau de toxicidade e que representam um risco potencial por conter uma ampla gama de microorganismos patogênicos, metais tóxicos, entre outros produtos químicos perigosos (CAMPOS & PIVELLI,

2016; OLIVEIRA *et al.*, 2015). Quando despejado em cursos d'água pode alterar suas características físico-químicas (MATOS *et al.*, 2011).

Este problema se agrava nos climas mais quentes e em períodos com grandes quantidades de chuvas, uma vez que o clima propicia a rápida decomposição da matéria orgânica e a chuva aumenta o volume e a solubilidade do lixiviado no solo, penetrando mais facilmente e atingindo os lençóis freáticos.

A contaminação das águas devido ao lixiviado ou chorume resultante da disposição inadequada dos resíduos sólidos é uma realidade no Brasil e afeta grande parte da população, principalmente a qualidade de vida dos moradores da região de entorno, que necessitam de recursos de qualidade para suprir suas necessidades (NAKAMURA *et al.*, 2014).

Na Tabela 2.1, são apresentados alguns dos principais parâmetros analisados em lixiviados de aterros e em águas superficiais e subterrâneas em seu entorno segundo alguns autores e trabalhos realizados. Estes estudos demonstram e comprovam a influência do lixiviado oriundo dos resíduos sólidos na qualidade das águas da região.

Lopes *et al.* (2007) tinham o objetivo de conhecer a influência do Aterro Sanitário de São Carlos (SP) na qualidade das águas superficiais e subterrâneas em seu entorno. Para isso, foram analisadas amostras de água do Córrego do Galdino em um ponto à montante e outro à jusante do aterro, além de quatro poços de águas subterrâneas, também localizadas à montante e à jusante. Os autores concluíram, de acordo com os ensaios físico-químicos e de toxicidade realizados, utilizando *Ceriodaphnia silvestrii* como organismo-teste, que todas as amostras dos poços monitorados apresentaram toxicidade aguda, indicando a possível influência do chorume no lençol subterrâneo.

Beck *et al.* (2010) realizaram a caracterização do lixiviado na saída da célula dos resíduos e em quatro poços de águas subterrâneas localizados próximos ao local do aterro no município de Passo Fundo (RS), no período de junho de 2004 a janeiro de 2005. De acordo com as análises físico-químicas e biológicas, os resultados mostraram a contaminação das águas subterrâneas devido ao lixiviado provindo do aterro controlado.

Oliveira e Santana (2010) analisaram a qualidade das águas superficiais na circunvizinhança do Aterro Municipal de Manaus, onde amostras de águas foram coletadas em período de estiagem e chuvoso e, através de análises

estatísticas - análises de agrupamento hierárquico e de componentes principais (PCA) - verificaram características semelhantes entre o sistema hídrico e o chorume no período de estiagem.

Barella *et al.* (2013) realizaram a caracterização do lixiviado do aterro de Belo Horizonte e de águas subterrâneas no entorno, com o objetivo de avaliar a influência da degradação natural da fração orgânica do chorume. Foram selecionados 21 pontos de amostragens ao longo de 13 poços de monitoração para análise de indicadores químicos de interesse. O comportamento das variáveis envolvidas na alteração da qualidade da água foi avaliado pela distribuição espacial dos parâmetros de alvo, elaboração de diagramas de redox e modelagem química que incidiu sobre a determinação dos índices de saturação de minerais.

Naveen *et al.* (2017) investigaram a caracterização físico-química e biológica do lixiviado do aterro de Mavallipura, na Índia, e de fontes de águas superficiais próximas, afim de identificar relacionamentos entre os parâmetros-chave juntamente com a compreensão dos vários processos para transformações químicas. Engelmann *et al.* (2017) realizaram uma análise completa do lixiviado bruto, das águas superficiais e subterrâneas no entorno de um aterro sanitário no estado do Rio Grande do Sul. Os resultados das análises da composição elementar, ânions, amônia e parâmetros físico-químicos foram utilizados para identificar possíveis condições de contaminação das águas, e os resultados deste estudo também evidenciaram a influência do lixiviado na qualidade das águas.

Por último, Pauli *et al.* (2018), com o objetivo de reduzir os poluentes provenientes do lixiviado do aterro sanitário do município de Cascavel, Paraná, o qual destinam-se os resíduos sólidos urbanos da cidade (o mesmo referente a este trabalho) por processo integrado de duas fases, realizaram a caracterização físico-química do lixiviado bruto. Os resultados indicaram, principalmente, alto teor de matéria orgânica e concentrações elevadas de ferro.

Tabela 2. 1 - Parâmetros físico-químicos e elementares de lixiviados e recursos hídricos de acordo com a literatura.

Parâmetros	LIXIVIADO				ÁGUAS SUPERFICIAIS				ÁGUAS SUBTERRÂNEAS			
	Beck <i>et al.</i> (2010)	Barella <i>et al.</i> (2013)	Engelmann <i>et al.</i> (2017)	Pauli <i>et al.</i> (2018)	Lopes <i>et al.</i> (2007)	Oliveira & Santana (2010)	Naveen <i>et al.</i> (2017)	Engelmann <i>et al.</i> (2017)	Lopes <i>et al.</i> (2007)	Beck <i>et al.</i> (2010)	Barella <i>et al.</i> (2013)	Engelmann <i>et al.</i> (2017)
pH	7,2 – 8,5	7,4 – 7,5	NA	7,53	5,08 – 6,54	6,2 – 8,4	7,5 – 8,4	7,3 – 7,7	3,46 – 5,90	5,14 – 7,16	NA	5,0 – 7,3
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	1523 – 5346	3165 – 4607	NA	6556	6,0 – 47,0	NA	440 – 1080	NA	5,0 – 200	4,0 – 186,0	NA	NA
DBO (mg L <sup>-1</sup> )	480 – 12450	818 – 1016	NA	2909	<LD	NA	3 – 105	NA	1,0 – 76,0	1,2 – 74	NA	NA
Nitrogênio amoniacal (mg L <sup>-1</sup> )	NA	NA	NA	NA	0,02 – 5,25	NA	0,5	NA	0,01 – 15,0	NA	NA	NA
Cloreto (mg L <sup>-1</sup> )	154 – 447	2708 - 3319	2140 – 3537	NA	0,4 – 11,3	NA	230 – 250	8,2 – 18,3	0,4 – 452,5	NA	156 – 1.160	11,9 – 166
Sulfato (mg L <sup>-1</sup> )	NA	107,5 – 157,5	760 – 851	1720	NA	NA	7,0 - 10	5,1 – 5,7	NA	NA	0,13 – 35	7,5 – 8,4
Nitrato (mg L <sup>-1</sup> )	4,8 – 472	NA	<0,1	NA	NA	NA	0,18 – 1,09	0,1 – 39,1	NA	0,2 – 17,1	NA	0,1 – 8,9
Turbidez (NTU)	180,8 – 772,0	NA	NA	100	NA	NA	NA	NA	NA	0,36 – 143,1	NA	NA
Ferro (mg L <sup>-1</sup> )	6,75 – 27,2	5,7 – 34,43	0,01 – 9,33	56,0	0,31 – 4,36	0,32 – 3,37	0,16 – 0,62	0,12 – 0,58	0,17 – 89,0	0,11 – 5,25	0,03 – 14,91	0,06 – 0,69
Manganês (mg L <sup>-1</sup> )	NA	0,73 – 2,64	0,96 – 1,49	0,95	<LD	0,004 – 0,12	NA	0,01 – 0,14	0,02 – 2,72	NA	NA	0,01 – 0,62
Níquel (mg L <sup>-1</sup> )	NA	0,21 – 0,23	0,12 – 0,28	0,15	<LD	0,01 – 0,09	<LD	<LD	<LD	NA	NA	0,01 – 0,04
Cobre (mg L <sup>-1</sup> )	NA	0,02 – 0,05	0,05 – 0,06	0,03	0,13 – 0,79	0,003 – 0,01	<LD	<LD	0,68 – 0,95	<LD	NA	<LD
Zinco (mg L <sup>-1</sup> )	0,09 – 0,4	0,21 – 1,33	NA	1,62	0,17 – 1,0	0,006 – 0,05	0,4 – 1,0	NA	0,6 – 1,0	0,01 – 0,03	NA	NA
Bário (mg L <sup>-1</sup> )	NA	0,36 – 0,44	NA	0,19	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,03 – 2,78	NA

NA = não avaliado no estudo no estudo citado.

#### 2.1.4 Qualidade da água

A saúde e o bem-estar humano não devem ser afetados pela deterioração da qualidade das águas, necessitando de condições adequadas para suprir suas necessidades. A gestão dos recursos hídricos requer grande quantidade de informações espaciais e temporais sobre as variações na qualidade e na quantidade da água, a fim de proteger as comunidades de inundações ou secas, para oferecer suporte a vários tipos de uso da água e para controlar a poluição nos corpos d'água devido às entradas por fontes naturais ou antrópicas (BAN *et al.*, 2014; PARK *et al.*, 2006).

A água é caracterizada por diversos parâmetros, conhecidos como indicadores de qualidade que devem obedecer determinados requisitos, físicos, químicos e biológicos, de conformidade (FUNASA, 2014). Água de boa qualidade, principalmente água potável, é um importante requisito para a melhoria na qualidade de vida (VIDYALAKSHMI *et al.*, 2013).

Desde o início do século passado, entre a troca do modelo econômico (do agrário para o industrial), vem sendo produzidas no Brasil legislações e políticas públicas que buscam valorizar seus recursos hídricos (SANTIN & GOELLNER, 2013). Sendo assim, existem diferentes normas e legislações que dispõem sobre o padrão de qualidade da água de acordo com sua finalidade, estipulando seus limites máximos permitidos.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é uma das principais resoluções brasileiras que dispõe do enquadramento e da classificação das águas, estipulando os limites máximos permitidos de acordo com sua finalidade.

O CONAMA 396/08 dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas (BRASIL, 2008). Para as águas superficiais, o CONAMA 375/05 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, estabelecendo as condições e padrões de lançamento de efluentes (BRASIL, 2005). A legislação ainda classifica as águas do território brasileiro, de acordo com a sua salinidade, em água doce (salinidade inferior ou igual a 0,5%), salobra (salinidade entre 0,5% e 30%) e salina (salinidade superior a 30%), sendo as águas doces classificadas em:

- I. **Classe especial** - águas destinadas:
  - a) ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção;
  - b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; e,
  - c) à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.
- II. **Classe 1** – águas que podem ser destinadas:
  - a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado;
  - b) à proteção das comunidades aquáticas;
  - c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho;
  - d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e,
  - e) à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.
- III. **Classe 2** – águas que podem ser destinadas:
  - a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional;
  - b) à proteção das comunidades aquáticas;
  - c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho;
  - d) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e,
  - e) à aquicultura e à atividade de pesca.
- IV. **Classe 3** – águas que podem ser destinadas:
  - a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado;
  - b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
  - c) à pesca amadora;
  - d) à recreação de contato secundário; e,
  - e) a dessedentação de animais.
- V. **Classe 4** – águas que podem ser destinadas:
  - a) à navegação; e,
  - b) à harmonia paisagística.

A Organização Mundial da Saúde (OMS) define como água potável àquela que apresenta aspecto límpido e transparente, não apresenta cheiro ou gosto objetáveis, não contém nenhum tipo de microrganismo que possa causar doença, e não contém nenhuma substância em concentrações que possam causar qualquer tipo de prejuízo à saúde.

No Brasil, para as águas destinadas ao abastecimento humano, seus padrões de potabilidade são definidos pelo Ministério da Saúde através da Portaria nº 2.914 de 2011 que dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância de sua qualidade e seu padrão de potabilidade (BRASIL, 2011).

Águas que se enquadram a estes padrões de qualidade são consideradas ideais para suprir as necessidades de acordo com suas finalidades, porém, quando ultrapassam o valor máximo permitido indicam algum tipo de poluição.

Um importante aspecto na avaliação da qualidade da água em um corpo hídrico é acompanhar a sua tendência de evolução no tempo-espço, possibilitando dessa forma, a identificação de fontes poluidoras bem como medidas preventivas, ações que podem ser alcançadas através de programas de monitoramento (FARIAS, 2006).

## 2.2 IDENTIFICAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS

### 2.2.1 Programa de monitoramento ambiental

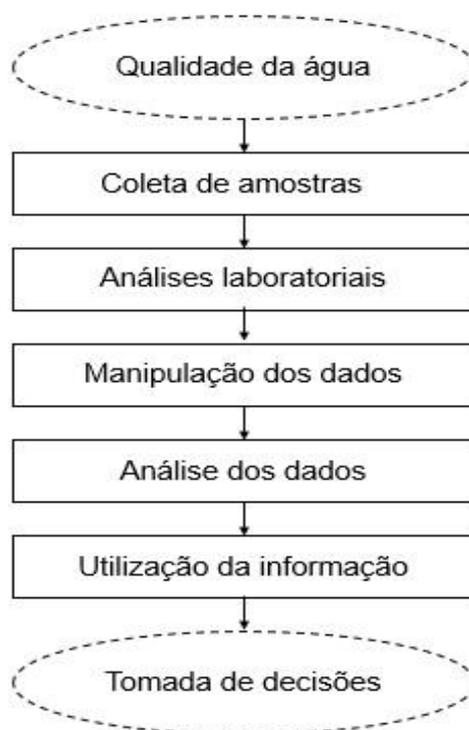
Tendo como base a problemática ambiental envolvendo o homem com o meio ambiente, pode-se afirmar que a crescente preocupação, no sentido de preservação, requer um prévio conhecimento do grau de impacto, que pode ser obtido através do monitoramento ambiental (SANTOS, 2016).

Programas de monitoramento ambiental são reconhecidos como sendo uma iniciativa essencial para caracterizar e controlar a poluição (BAN *et al.*, 2014) e, quando bem planejados, são considerados como uma das melhores ferramentas de avaliação pois geram informações que ajudam na tomada de decisões para a minimização dos poluentes na água (RIBEIRO *et al.*, 2007). Seus objetivos podem ir desde a detecção de violações do padrão de qualidade da água até a determinação das variações temporais da qualidade da água (SANDERS *et al.*, 1983 *apud* PAULI, 2014).

Assim, os aterros sanitários requerem programas de monitoramento ambiental eficazes para detectar os impactos de lixiviação no solo, nas águas superficiais e águas subterrâneas e nos sedimentos, promovendo amostragens periódicas nos locais próximos ao aterro e a determinação de indicadores químicos, como amônio, cloreto e metais pesados (ENGELMANN *et al.*, 2017).

A avaliação da qualidade da água e de suas características com base em dados de monitoramento é um fator importante para avaliar suas variações espaciais e temporais devido aos insumos naturais ou antropogênicos de fontes pontuais e não pontuais, sendo uma tarefa essencial para seu gerenciamento, principalmente quando se há suspeitas de contaminação e degradação de sua qualidade, para que sejam aplicadas técnicas de remediação dos problemas (BAN *et al.*, 2014; BECK *et al.*, 2010; KIM *et al.*, 2017).

Assim sendo, para se obter informações sobre a qualidade da água torna-se importante seguir vários passos para um monitoramento adequado, como apresentado no fluxograma da Figura 2.1, proposto por Sanders *et al.* (1983) *apud* Pauli (2014).



**Figura 2. 1** - Sistema de monitoramento baseado em atividades operacionais envolvidas no fluxo de informações através de um sistema de monitoramento. Fonte: Adaptado conforme Sanders *et al.* (1983) *apud* Pauli (2014).

Todas estas etapas devem ser tratadas com atenção segundo Pauli (2014), levando em consideração vários cuidados, entre eles a escolha dos pontos de observação, o manejo dos materiais e das amostras coletadas, afim de evitar contaminações, as técnicas de análises dos resultados, que devem ser feitas corretamente obedecendo os padrões de qualidade, e, os resultados obtidos devem ser analisados e comparados estatisticamente para que, por fim, os dados sejam utilizados na tomada de decisões.

### **2.2.2 Escolha dos pontos de observação**

A escolha e a localização dos pontos de amostragem são os fatores mais críticos num programa de monitoramento (DO *et al.*, 2012), pois podem dizer mais do que vemos, revelando informações valiosas.

A amostragem deve envolver um bom conhecimento do local e seu entorno. Conhecimentos gerais das características das áreas, tais como a hidrografia, a geologia, a topografia, em especial a declividade, e o manejo atual e passado da área são de grande valia para o estudo.

A identificação das possíveis fontes de poluição é fator fundamental na localização dos pontos de monitoramento e na frequência da amostragem. Com isso, podemos dizer que o número de pontos de amostragem bem como a sua localização dependem do objetivo da pesquisa.

De forma geral, considerando o monitoramento das águas, a amostragem deve abranger três seções do rio em questão: a região à montante do impacto sofrido, para se avaliar as condições naturais sem o impacto; a região afetada diretamente pelo impacto, ou seja, a região de origem da fonte poluidora; e a região a jusante do impacto, para que se avalie o grau de autodepuração ou de recuperação do rio após o impacto sofrido (EMBRAPA, 2006). Essas seções são válidas em casos de contaminação pontual, ou seja, onde a localização e a identificação dos efluentes é conhecida. Em casos de contaminação difusa, o adequado é a realização da amostragem ao longo de todo o rio em análise.

Certos contaminantes, dependendo de suas propriedades físico-químicas, podem percolar através do solo e alcançar o lençol freático (EMBRAPA, 2006). Por isso, coletas de águas subterrâneas ou minas d'água

também são importantes, principalmente quando se trata de água de consumo dos proprietários da área.

### **2.2.3 Parâmetros essenciais de monitoramento**

Dentre os diversos requisitos de qualidade que a água deve obedecer de acordo com sua finalidade, como descritos nas legislações vigentes, os principais parâmetros envolvidos são os químicos, físicos e biológicos, com isso, são parâmetros essenciais de avaliação em programas de monitoramento.

Alguns parâmetros químicos da qualidade da água (pH, alcalinidade, dureza, cloreto e nitrogênio) e físicos (cor, odor, sabor e turbidez) além dos metais pesados, são descritos a seguir.

#### **2.2.3.1 pH**

O potencial hidrogeniônico (pH) representa a intensidade das condições ácidas ou alcalinas da água. Os principais fatores que determinam o pH da água são o gás carbônico e a alcalinidade (BATISTA, 2007). Pode fornecer indícios de poluição, metabolismo de comunidades ou impactos em um ecossistema aquático (ZUIN *et al.*, 2009).

Segundo a portaria nº 2.914 de 2011 do Ministério da Saúde (Brasil 2011) sua medida recomendável para o consumo humano deve estar entre 6,0 a 9,5.

#### **2.2.3.2 Alcalinidade**

A alcalinidade da água está associada à uma medição da capacidade da água de neutralizar os ácidos, em outras palavras, é a medida total das substâncias presentes na água que atuam como tampão, afim de resistir às mudanças do pH (BATISTA, 2007).

#### **2.2.3.3 Dureza**

Refere-se à concentração total de íons alcalino-terrosos na água, particularmente de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) imprimindo à água a dificuldade em dissolver sabão pelo efeito do cálcio, magnésio entre outros

elementos como o ferro, manganês, cobre e bário. A dureza pode ser classificada como dureza carbonato (temporária) ou dureza não carbonato (permanente) e dureza total, que é a soma da dureza temporária com a permanente e é expressa em miligrama por litro (mg\L) ou miliequivalente por litro (meq\L) de  $\text{CaCO}_3$  (carbonato de cálcio) (BATISTA, 2007). Águas duras são consideradas inconvenientes pois a presença desses cátions dificulta a ação dos sabões na remoção da sujeira e da gordura.

#### 2.2.3.4 Cloreto

O cloreto, sob a forma de íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), é um dos principais ânions inorgânicos em água e águas residuais. O sabor salgado produzido pela concentração de cloreto é variável e depende da composição química da água. Forma compostos muito solúveis e tende a se enriquecer junto ao sódio a partir das zonas de recarga das águas subterrâneas (BATISTA, 2007).

Seu elevado teor pode prejudicar tubos e estruturas metálicas e também o crescimento das plantas (APHA, 2012).

#### 2.2.3.5 Nitrogênio

O nitrogênio pode estar presente nas águas em diferentes estados de oxidação, sendo elas nitrato, nitrito, nitrogênio orgânico e nitrogênio amoniacal, sendo as duas primeiras formas oxidadas e as duas últimas formas reduzidas, e mesmo sendo considerado essencial à vida, em excesso traz danos à saúde (PAULI, 2014).

Em águas subterrâneas os nitratos ocorrem em teores abaixo de 5mg\L (BATISTA, 2007). Concentrações altas de nitrato em água potável apresentam grande risco para a saúde pública e animal e sua contaminação está ligada à lixiviação em solos derivada do uso de fertilizantes e efluentes urbanos, que contribuem com aproximadamente 40% dos nitratos presentes em águas superficiais (BIGUELINI & GUMY, 2012).

#### 2.2.3.6 Cor

A cor é produzida pela reflexão da luz em pequenas partículas (coloides) finamente dispersas. Em águas superficiais e subterrâneas a cor é resultante da presença de matéria orgânica natural, principalmente matéria húmica aquática, além de resíduos de origem mineral ou vegetal causada por substâncias como ferro ou manganês, taninos, algas, plantas aquáticas e protozoários ou ainda por resíduos orgânicos ou inorgânicos de indústria (BATISTA, 2007; APHA, 2012).

#### 2.2.3.7 Odor e sabor

É resultando de causas naturais e são duas sensações que se manifestam em conjunto. Eles dependem, quando relacionados com a água, de sais e gases dissolvidos além da atuação de microorganismos (BATISTA, 2007). Água de consumo humano, segundo o padrão de potabilidade, deve se apresentar inodora e insípida.

#### 2.2.3.8 Turbidez

A turbidez é definida como a medida do grau de interferência à passagem de luz através da água que é causada pela matéria em suspensão ou matéria coloidal, tais como a argila, o lodo, a matéria orgânica e inorgânica finamente dividida, plâncton e outros organismos microscópicos. É uma expressão da propriedade óptica, que faz com que a luz seja dispersa e absorvida em vez de ser transmitida sem alteração na direção ou nível de fluxo através da amostra (APHA, 2012).

Normalmente a turbidez está presente em águas superficiais, sendo quase ausente nas águas subterrâneas.

#### 2.2.3.9 Elementos químicos

Os metais pesados são elementos químicos encontrados de forma natural na crosta terrestre, sendo em muitos casos essenciais para o corpo humano. A expressão se aplica a elementos que possuem massa específica maior que 5 g

$\text{cm}^{-3}$  ou que tenham número atômico maior do que 20 (GONÇALVES JR. *et al.*, 2000).

Dentre eles há os classificados como essenciais (Cu, Fe, Mn, Mo e Zn), que são indispensáveis para o desenvolvimento dos seres vivos; os benéficos (Co, Ni e V), que colaboram com o desenvolvimento dos seres vivos, mas sua falta não é considerada um fator limitante; e os não essenciais ou tóxicos (As, Cd, Cr, Hg e Pb), que são prejudiciais aos seres vivos (GONÇALVES JR. *et al.*, 2000). Porém, em concentrações elevadas, todos apresentam alto potencial de poluição e com isso diversos efeitos nocivos aos ecossistemas, causando alterações físico-químicas na água que provocam a queda de sua qualidade e, conseqüentemente, alteram o desenvolvimento da flora e fauna.

As altas concentrações são introduzidas no meio ambiente pelas atividades humanas, principalmente pela rápida industrialização, sejam através de esgotos, efluentes industriais ou de mineração e má gestão dos resíduos sólidos. A constituição de metais pesados no chorume é alta, porém variada, dependendo muito da composição dos resíduos sólidos que são depositados no aterro, sendo que a mistura composta por plástico, metal e outros materiais orgânicos tornam suas concentrações maiores. Além disso, grande parte do lixo urbano é constituído por resíduos que contém elementos tóxicos, normalmente provenientes de lâmpadas fluorescentes, termômetros, latas de inseticidas e de tintas, pilhas, baterias, entre outros materiais que também favorecem às altas concentrações de metais pesados (LAUERMANN 2007; SANTANA & BARRONCAS, 2007).

A contaminação dos meios por metais pesados refere-se a um aumento na concentração de determinado elemento em relação às suas concentrações naturais, enquanto que a poluição está relacionada ao aumento dessas concentrações em níveis que afetam os componentes bióticos do ecossistema e comprometem sua funcionalidade e sustentabilidade (LAUERMANN, 2007).

Uma vez na água ou no solo, os metais entram na cadeia alimentar, seja através da absorção das plantas ou do contato direto com as águas, que considerando as águas de minas, podem ser consumidas sem nenhum tratamento (ROSA *et al.*, 2003; SERESHTI *et al.*, 2012).

## 2.3 FERRAMENTAS DE ANÁLISES

### 2.3.1. Técnicas espectrométricas

As técnicas espectrométricas para análises elementares se mostram eficientes, com métodos rápidos e altamente reproduzíveis para caracterizar as propriedades das águas, dos solos e dos sedimentos. Esta técnica é baseada na absorção ou emissão de radiação eletromagnética por espécies atômicas ou moleculares, que envolvem parâmetros passíveis de avaliação baseados no estudo da interação da radiação com a matéria, cujo efeito é uma evidente perturbação da estrutura atômica quantizada, ocorrendo, portanto, transições eletrônicas entre estados atômicos excitados e o estado atômico fundamental, ou vice-versa (ROSA *et al.*, 2003; SANTOS, 2016).

As técnicas espectrométricas relacionadas à determinação elementar se destacam pela necessidade de uma pequena quantidade de energia incidida no átomo para a geração de uma resposta esperada, a qual aumenta de acordo com o aumento do número atômico elementar em métodos envolvendo absorção ou emissão atômica, que variam conforme a especificidade da amostra ou do tipo de resposta esperada (SANTOS, 2016).

Como exemplos de procedimentos espectrométricos importantes para análises elementares tem-se: Espectrometria de Emissão Atômica por Chama (*Flame Atomic Absorption Spectrometry* ou FAAS); Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry* ou GFAAS); Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (*Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry* ou ICP-OES); Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente acoplado (*Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry* ou ICP-MS); e, os métodos de fluorescência de raios X por dispersão de energia (*Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry* ou ED-XRF) ou por dispersão de comprimento de onda (*Wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry* ou WD-XRF) além da Espectrometria de Fluorescência de raio X por Reflexão Total (TXRF), considerada uma variante da ED-XRF (SANTOS, 2016).

A espectroscopia de Raios X está entre as técnicas mais utilizadas se tratando de análises elementares como também para o estudo da estrutura eletrônica dos materiais (MARTIN, 2008). Neste trabalho utilizou-se a técnica de espectroscopia de Fluorescência de raio X por reflexão total (TXRF).

#### 2.3.1.1. Fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF)

A espectrometria de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) é uma técnica analítica de análise simultânea multielementar, podendo detectar diversos elementos da tabela periódica, exceto os mais leves, por serem menos sensíveis aos raios X primários (HOOGERSTRAETE *et al.*, 2014). É considerada uma das técnicas mais útil e sensível para análise quantitativa dos elementos metálicos (WANG *et al.*, 2016).

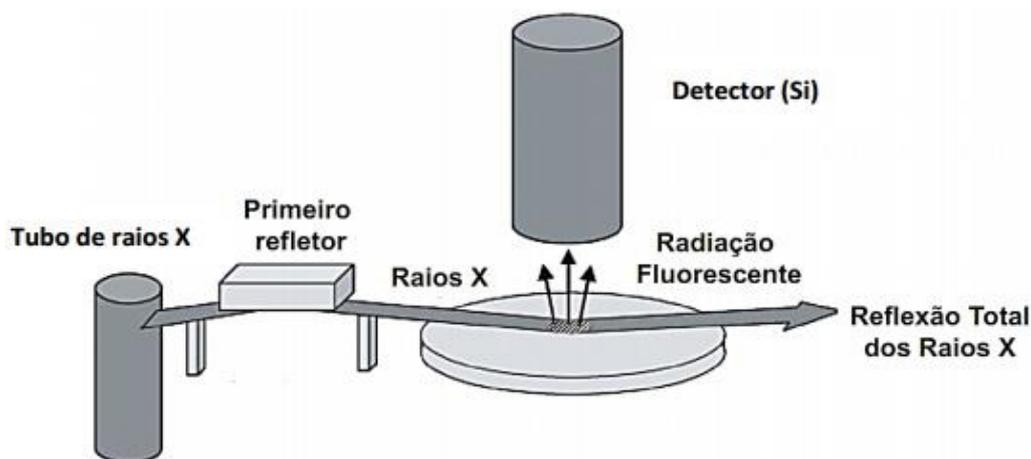
Entre suas vantagens tem-se o fato de ser uma técnica instrumental multielementar, a simplicidade da técnica, boa precisão e repetitividade, baixos limites de detecção, curto tempo de análise, baixa quantidade de amostra utilizada, baixo custo de manutenção, consumo limitado de produtos químicos, quantificação simples por meio de um padrão interno, além da medição diversificada de amostras que vão desde soluções e sólidos até óleos viscosos e solventes orgânicos (HOOGERSTRAETE *et al.*, 2014; SANTOS, 2016).

Esta técnica foi projetada para reduzir os efeitos da matriz e de preparação de amostras, pois podem ser depositadas como filmes finos sobre os refletores limpos (WANG *et al.*, 2016). Os raios X podem ser produzidos por várias fontes, entre elas os tubos de raios X, que formam um feixe primário e que é reduzido a uma estreita faixa de energia por um monocromador multicamada, atingindo a superfície refletora sob um ângulo muito pequeno que é totalmente refletido. Quanto menor a densidade do material refletor, menor a penetração da radiação no meio e mais refletido é o feixe primário.

A amostra analisada deve ser colocada sobre a superfície refletora em pequena quantidade para que a reflexão total não seja restrita e o detector não seja bloqueado. O esquema representativo de funcionamento do TXRF pode ser visto na Figura 2.2.

Através da técnica de TXRF é possível a análise de amostras líquidas *in natura* ou diluídas. Como existe uma grande preocupação com a qualidade da

água consumida, a técnica é capaz de analisar suas possíveis contaminações por metais pesados em concentrações ínfimas e com boa precisão (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2015; SANTOS, 2016).



**Figura 2. 2** - Esquema de funcionamento do TXRF.  
Fonte: Von Bohlen (2009) *apud* Santos (2016).

Por ser uma técnica que não necessita, na maioria dos casos, a diluição e/ou digestão da amostra, pode-se evitar erros oriundos desses procedimentos, garantindo bons resultados.

Muitos estudos de monitoramento utilizam a técnica para a análise de águas e efluentes, avaliando os níveis de concentração dos elementos obtidos e comparando-os com a legislação vigente (SANTOS, 2016).

### 2.3.2. Tratamento estatístico de dados

Para a aferição experimental e verificação da exatidão e aplicabilidade dos processos de análises dos dados, os resultados devem passar por uma avaliação por meio de testes estatísticos. Os métodos estatísticos possuem fundamentações teóricas e aplicabilidade específicas, que vão de acordo com a necessidade do pesquisador.

A estatística multivariada é bastante utilizada pois é definida como um conjunto de métodos ou técnicas de análise simultânea de dados, capaz de analisar muitas variáveis ao mesmo tempo, o que demanda um exame detalhado

e rigoroso dos dados, afim de evitar efeitos catastróficos (SABINO et al., 2014; HAIR et al., 2009).

Dentre os métodos mais comuns da estatística multivariada, quando pretende-se analisar como as respostas obtidas se relacionam a um nível de semelhança e, suas inter-relações, normalmente dois métodos são utilizados, a análise de agrupamentos e a análise de componentes principais. Estas técnicas são amplamente utilizadas na análise de dados de qualidade da água (AKSEVER & BÜYÜKSAHIN, 2017).

Porém, antes de aplicar estas técnicas, é fundamental a realização de testes de normalidade, como os de Anderson-Darling e Shapiro-Wilk, que geram histogramas com um p-valor de resposta. Se estes seguirem uma distribuição normal (p-valor <0,05) para todas as variáveis consideradas na análise, utilizou-se o teste de Pearson no tratamento dos dados. Se não seguirem uma distribuição normal, utiliza-se o método de Spearman. Normalmente utilizam-se transformações nos conjuntos de dados no caso de uma distribuição não normal, como a transformação de BoxCox e a de Johnson, que podem apresentar melhores resultados com relação ao coeficiente de normalidade para alguns grupos de dados (HAIR et al., 2009).

#### 2.3.2.1 Análises de Agrupamentos (Cluster)

Análises de agrupamentos, ou *clustering*, são técnicas computacionais que consistem em separar objetos em grupos levando em conta suas características similares (LINDEN, 2009).

Seu objetivo é agrupar variáveis mostrando sua homogeneidade dentro do grupo e sua heterogeneidade entre diferentes grupos, criando grupos menores, podendo, dessa forma, realizar um estudo exploratório com a formação de classes de objetos, simplificação das informações ou até mesmo a identificação de relacionamentos entre as observações (HAIR et al., 2010). Se a classificação for bem sucedida, quando representadas em gráficos, os objetos dentro dos *clusters* estarão muito próximas e os grupos diferentes ficarão bem afastados.

Segundo Hair et al. (2009) esta análise geralmente envolve três passos, sendo eles: a medida de alguma forma de similaridade ou associação entre as

entidades, afim de determinar quantos grupos realmente existem na amostra; o real processo de agrupamento, onde as entidades são particionadas em grupos; e, estabelecer o perfil das variáveis para determinar sua composição.

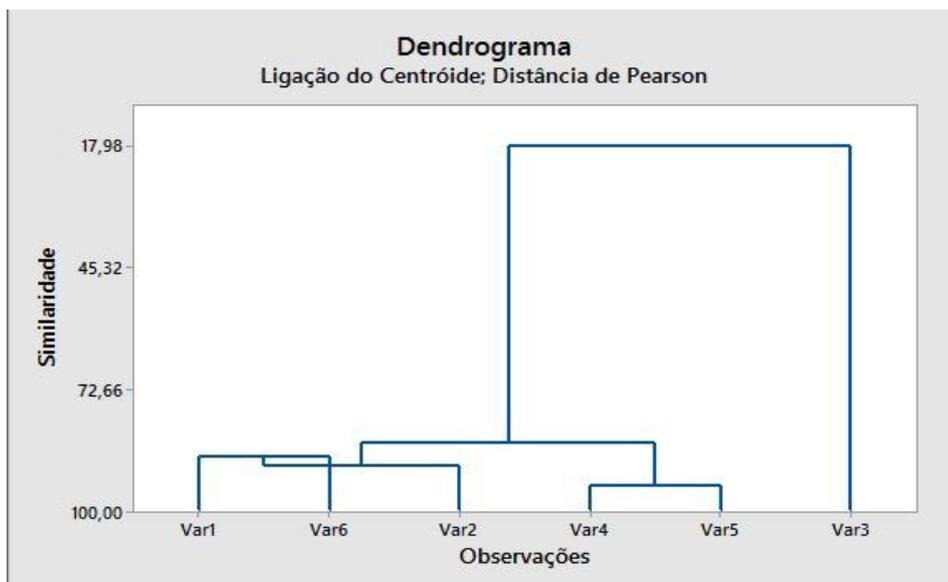
Por isso, o critério utilizado para definir o nível de semelhança entre elementos do mesmo conjunto de dados é fundamental para a análise, fazendo-se necessário medidas que descrevam a similaridade entre esses elementos de acordo com características próprias aos mesmos (NETO *et al.*, 2008).

Alguns parâmetros, como a medida de similaridade ou distância e o método de agrupamento utilizado são importantes na escolha da análise de agrupamento (MINGOTI, 2007).

As principais medidas de distâncias utilizadas, segundo Hair *et al.* (2009) são: Distância Euclidiana, dada pelo vetor entre as observações de dois objetos; Distância euclidiana quadrática, semelhante a anterior, porém sem o uso da raiz quadrada; Distância de Manhattan, dada pela soma das diferenças absolutas; e Distância de Chebychev, apropriada para definir dois elementos como diferentes, se apenas uma das dimensões é diferente.

Além das medidas de distâncias, existem dois grandes grupos de análises classificatórias, os métodos hierárquicos e os não-hierárquicos.

Os métodos hierárquicos são divididos em aglomerativos e divisivos, sendo mais utilizados em análises explorativas de dados, visando a identificação de possíveis agrupamentos e o valor provável do número de grupos. Além disso, oferecem toda uma estrutura dos dados, permitindo obter facilmente subgrupos dentro desses dados, e uma das maneiras mais usuais de se mostrar isso é através de dendogramas, que representam os resultados dos algoritmos e mostram de forma intuitiva a ordem do agrupamento (LINDEN, 2009). Um exemplo de dendograma pode ser visto a seguir na Figura 2.3.



**Figura 2.3** - Exemplo de dendrograma de agrupamento.

Existem vários métodos de agrupamentos hierárquicos que medem a distância entre dois clusters, sendo os principais (LINDEN, 2009; HAIR *et al.*, 2009):

1. Ligação simples: a distância entre dois clusters é dada pela distância entre seus pontos mais próximos, conhecido como “agrupamento de vizinhos”. Este método prioriza elementos mais próximos e deixa os mais afastados em segundo plano.
2. Ligação média: a distância é dada pela distância entre seus centroides.
3. Ligação completa: a distância entre clusters é a distância entre seus pontos mais distantes.
4. Método de Ward: a distância entre os grupos é dada pela soma dos quadrados entre os agrupamentos. Este método pode ser utilizado para populações não normais.
5. Método centróide: a distância dos grupos é a distância entre os centroides. Os centroides são valores médios das observações sobre as variáveis na variável estatística de agrupamento.

### 2.3.2.2 Análise de Componentes Principais (PCA)

A Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis* ou PCA) visa a análise de inter-relação entre as variáveis de um conjunto de dados, explicando as variações em termos dos parâmetros definidos como fatores e fornecendo os pesos necessários para obter uma nova variável, de forma reduzida e mais precisa, que melhor explique a variação no conjunto de dados (BRO & SMILDE, 2014; FARNHAM *et al.*, 2002).

Desta forma, o objetivo principal é encontrar um meio de condensar a informação contida em várias variáveis originais em um conjunto menor de variáveis estatísticas (fatores), com uma perda mínima das informações originais (HAIR *et al.*, 2009). É considerada um método fatorial pois a redução do número de variáveis se faz pela construção de novas variáveis sintéticas que são obtidas através da combinação linear das variáveis iniciais, por meio dos fatores (VICINI, 2005).

Esta técnica é amplamente utilizada para reduzir as dimensões dos problemas multivariados, sendo a ideia básica encontrar um pequeno número de compostos lineares não correlacionados a partir das variáveis (componentes) principais (KIM *et al.*, 2017).

De forma geral, o procedimento de PCA, segundo Kim *et al.* (2017), consiste em cinco etapas: a primeira é o armazenamento de dados da linha; a segunda é fazer a matriz de covariância; a terceira é o cálculo dos autovalores e dos vetores próprios da matriz de covariância; a quarta é escolher o número de componentes e selecionar os autovetores em ordem de significância (do valor mais alto para o mais baixo); e a quinta é realizar o cálculo dos componentes principais.

Um modelo PCA pode ser visualizado, de forma geral, em quatro partes: dados reais, escores, cargas e resíduos. Estas partes são previamente descritas a seguir, segundo as considerações de Bro & Smilde (2014).

1. Dados reais: sua visualização depende do tipo de dados. Para dados contínuos, como por exemplo séries temporais e espectros, é possível traçar os dados como curvas, enquanto que dados mais discretos são plotados com gráfico de barras, por exemplo.

2. Escores: são combinações lineares dos dados que são determinados pelos coeficientes para cada componente principal. Podem ser plotados e interpretados de diversas maneiras. Suas principais formas de visualização são por gráficos de linhas e em parcelas de dispersão, apresentando esta última, uma maior facilidade na interpretação e visualização do agrupamento dos dados.
3. Cargas: as cargas representam o que representa um componente principal. Identifica quais variáveis têm o maior efeito em cada componente. As cargas fatoriais podem variar de -1 a 1, quanto mais próximas de -1 ou 1 indicam que a variável influencia fortemente o componente. Estes resultados podem ser visualizados em gráficos de linhas bem como gráficos de dispersão.
4. Resíduos: pode ser aplicada as mesmas formas de visualizações dos dados reais, pois apresentam a mesma estrutura. Podem ainda ser plotados como histogramas, como por exemplo, parcelas de probabilidades normais afim de visualizar se estes apresentam uma distribuição normal.

As análises estatísticas multivariadas podem ser realizadas utilizando diversos tipos de *softwares* estatísticos, como por exemplo o *Action Stat*® desenvolvido na linguagem de programação R, *Minitab*® *Statistical Software*, *Statistica by StatSoft*®*Inc*, dentre outros pacotes computacionais.

Contudo, devido a essa problemática ambiental envolvendo a poluição e a contaminação dos recursos naturais, principalmente dos recursos hídricos, os programas de monitoramento da qualidade das águas são importantes ferramentas para identificar e avaliar seu grau de impacto, apontando e identificando seus principais fatores de influência. Porém, estes programas de monitoramento geram grandes conjuntos de dados (resultados), que muitas vezes são difíceis de serem interpretados e analisados para se concluir quais ações devem ser tomadas. Com isso as técnicas estatísticas multivariadas surgem como alternativas eficientes para extrair informações desses dados, apoiando na gestão dos recursos hídricos, revelando características intrínsecas dos pontos de amostragens, evidenciando seus principais fatores de correlação, podendo ainda identificar as áreas mais impactadas (GUEDES *et al.*, 2012; TRINDADE, 2013).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 CONTEXTUALIZAÇÃO SÓCIO AMBIENTAL DO MUNICÍPIO DE ESTUDO

O monitoramento das águas superficiais e de minas d'água foram realizadas no município de Cascavel – PR. O município está localizado na região mesorregião geográfica do oeste paranaense, entre as coordenadas 24° 57' 21" Sul e 53° 27' 19" Oeste, apresentando uma área territorial de 2.100,831 km<sup>2</sup> (Figura 3.1). Sua população no último censo, em 2010, era de 286.205 habitantes, e em 2017 a população estimada foi de 319.608 habitantes (IBGE, 2017).



**Figura 3. 1** – Localização do município de Cascavel no estado do Paraná, Brasil.

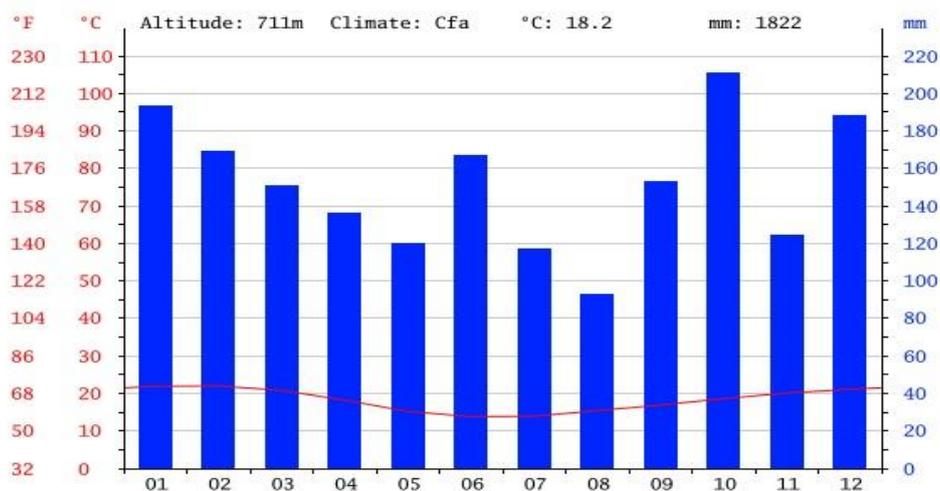
Fonte: GOOGLE, 2016.

Considerando a classificação do clima segundo Köppen, no Paraná predominam dois tipos, sendo eles Cfa e Cfb (Figura 3.2), que são classificados baseando-se na vegetação, temperatura e pluviosidade. Na cidade de Cascavel – PR o clima predominante é Cfa, considerado um clima subtropical, com temperatura média no mês mais frio abaixo de 18° C e temperatura média no mês mais quente acima de 22° C, com poucas geadas, verões quentes e predominância de chuvas nos meses de verão.



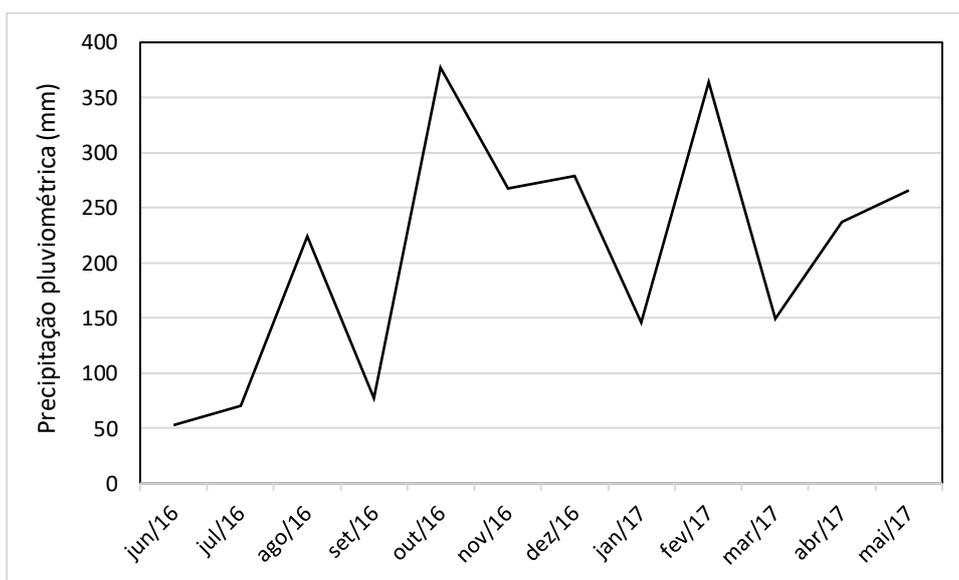
**Figura 3. 2** – Classificação climática do Paraná segundo Köppen.  
Fonte: IAPAR, 2000.

Durante todo o ano a pluviosidade é significativa, com acúmulo anual aproximado de 1822 mm. Mesmo em meses considerados mais secos, há boas quantidades de chuvas. O mês de outubro apresenta maior probabilidade de chuvas, aproximadamente 211 mm. A temperatura média da cidade é de 18,2° C. A distribuição da temperatura média e precipitação durante o ano na cidade pode ser vista na Figura 3.3.



**Figura 3. 3** - Distribuição mensal da temperatura e pluviosidade na cidade de Cascavel – PR ao longo dos meses.  
Fonte: CLIMATE-DATA, 2016.

A quantidade de chuva pode afetar a temperatura, a umidade do ar, a radiação incidente na superfície e, conseqüentemente a caracterização das águas superficiais e subterrâneas. Com isso, as medidas de precipitação mensal acumulada na cidade de Cascavel no período de junho\2016 a maio\2017 foram obtidas através de dados cedidos pelo Instituto Meteorológico Simepar e são apresentados a seguir (Figura 3.4) afim de servirem de auxílio na avaliação dos resultados obtidos.



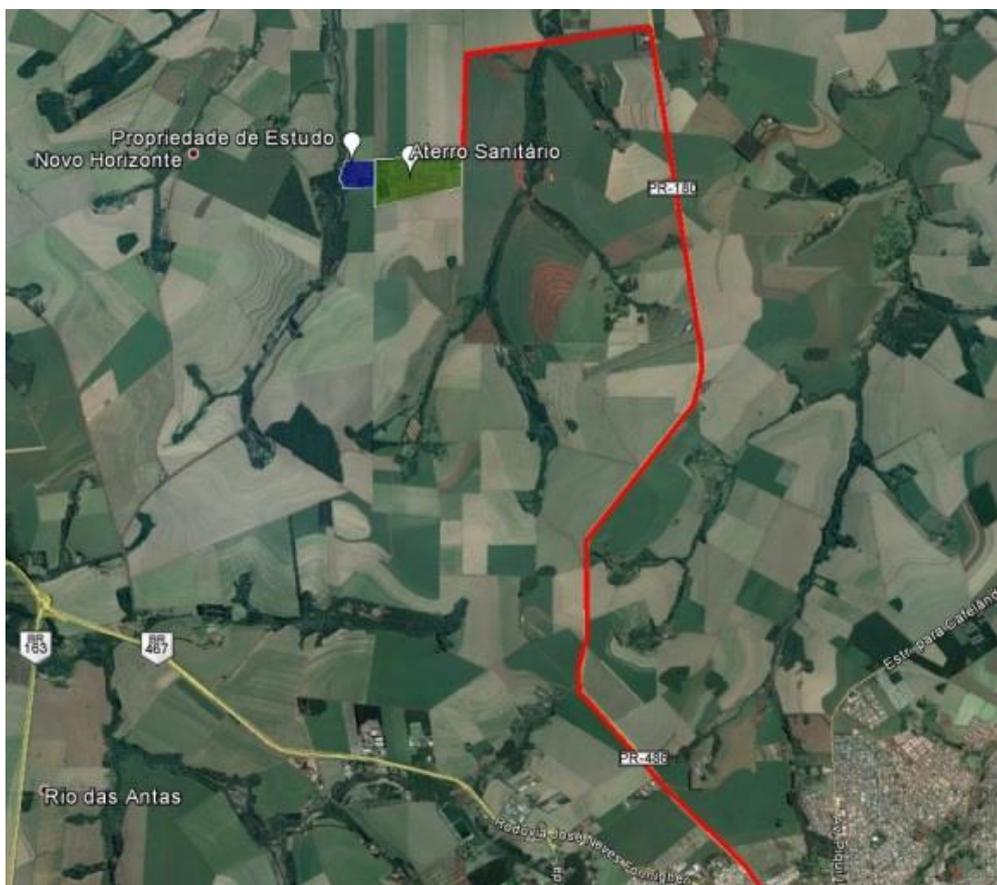
**Figura 3. 4** - Média mensal da precipitação pluviométrica no município de Cascavel no período compreendido entre junho de 2016 e maio de 2017. Fonte: SIMEPAR.

### 3.1.1. Aterro Sanitário Municipal

Mais especificamente, a área na qual foram realizadas as coletas, situa-se no distrito de Espigão Azul, na localidade de Novo Horizonte, ao entorno do aterro sanitário da região, aproximadamente a 20 Km ao norte da cidade (Figura 3.5).

A área se encontra no interflúvio das nascentes do Rio Boi Pigú (24,6% da área) e do Córrego São José (75,4% da área), sub-bacia do Rio Azul, afluente da margem esquerda do Rio Piquiri. Segundo a classificação do CONAMA 357/05, o rio pertence à classe 3 (BRASIL, 2005).

O aterro sanitário faz divisa com as propriedades rurais em que as coletas foram realizadas, com uma distância de aproximadamente 280 metros entre eles.



**Figura 3. 5** - Localização e acesso ao aterro sanitário de Cascavel – Pr.  
Fonte: Google Earth Pro (2017).

O aterro de resíduos sólidos é considerado o maior sítio de disposição de resíduos da região oeste do Paraná, com uma área aproximada de 24 hectares, e está em operação desde 1995. Recebe em média 200 toneladas\dia de resíduos domiciliares (JUNIOR, 2007).

De acordo com o que foi constatado em visita ao aterro sanitário, há duas diferentes áreas de disposição dos resíduos sólidos, uma delas a ser tratada como “área antiga” ou “antigo aterro” possui uma área de aproximadamente 13,78 hectares e foi iniciada em 1995. Neste caso, as trincheiras que recebiam os resíduos não eram impermeabilizadas por geomembranas, ou seja, os resíduos eram descarregados diretamente em contato ao solo. Além disso, a área contava apenas com três lagoas facultativas para o depósito do lixiviado gerado nas células. Porém, vale lembrar que este sistema ainda recebe carga

de efluente gerada nas trincheiras, e que tem seu volume aumentando em dias de chuva intensa. Verifica-se também problemas de conservação nas geomembranas dessas lagoas, constituída por rasgos e furos que permitem o contato do efluente com o solo e, conseqüentemente, sua percolação ao lençol freático. Essas células já desativadas, receberam apenas uma cobertura de solo e revegetação da área no final da operação.

A outra área do aterro, que será tratada como “área atual” ou “novo aterro”, foi iniciada em 2003 com 9,26 hectares e está sendo utilizada até o momento (CASCAVEL, 2004). Esta área foi ampliada em 2011 e conta com geomembranas para impermeabilização das trincheiras. Os gases gerados são captados e conduzidos pela própria malha horizontal de drenagem de líquidos até atingirem os drenos verticais, que servem de exaustores, conduzindo-os até o topo do aterro onde são queimados. Seu sistema de tratamento de líquidos percolados tem capacidade de tratar 72m<sup>3</sup>/dia de percolado e é constituído por lagoas de estabilização (lagoa anaeróbia, lagoa aerada e lagoa facultativa), tratamento físico-químico e recirculação do percolado.

Foi constatado na visita, um canal de escoamento (vala) do efluente proveniente de uma das lagoas de tratamento do aterro novo, ligada diretamente ao solo e recursos hídricos da região, que poderia estar afetando a qualidade desses recursos. Presume-se que esta vala foi criada devido ao grande volume de efluente gerado, ultrapassando a capacidade das lagoas devido algum problema técnico na recirculação do percolado para as células. Este canal, no início do monitoramento das águas, estava em funcionamento, porém, meses depois foi desativado.

### **3.1.2. Pontos de coletas**

Foram escolhidos nove pontos em zonas sob possível impacto ambiental entre as duas propriedades localizadas no entorno do aterro. Dentre eles cinco (P1, P2, P3, P4 e P5) nas águas superficiais do rio Boi Piguá e quatro provenientes de minas d'água, sendo duas minas de consumo próprio dos moradores da região (MC1 e MC2) e outras duas minas (MD1 e MD2) que já foram de consumo, mas que se encontram desativadas por já terem sido diagnosticadas com restrições de uso.

As coordenadas dos pontos de coletas e suas respectivas localizações estão disponíveis a seguir na Tabela 3.1 e Figura 3.6.

**Tabela 3. 1** - Coordenadas geográficas dos pontos de coleta de água.

Pontos	Latitude	Longitude	Elevação (m)
<b>P1</b>	24°51'16.00" S	53°29'59.62" O	612
<b>P2</b>	24°51'14.45" S	53°29'59.07" O	612
<b>P3</b>	24°51'13.78" S	53°29'58.09" O	611
<b>P4</b>	24°51'12.38" S	53°29'59.03" O	611
<b>P5</b>	24°51'09.49" S	53°29'59.79" O	611
<b>MC1</b>	24°51'10.04" S	53°29'56.46" O	610
<b>MC2</b>	24°51'02.97" S	53°29'59.92" O	605
<b>MD1</b>	24°51'13.01" S	53°29'55.69" O	613
<b>MD2</b>	24°51'02.89" S	53°29'58.98" O	606
<b>Aterro (área atual)</b>	24°51'14.70" S	53°29'33.5" O	670
<b>Aterro (área antiga)</b>	24°51'04.15" S	53°29'37.86" O	649

De acordo com a Figura 3.6, a linha em azul escuro representa o rio Boi Piguá, principal recurso hídrico do local. As linhas em azul claro representam escoamentos superficiais (sangas) provenientes de minas d'água, e a linha em marrom situa-se o antigo canal de escoamento do efluente lançado diretamente do aterro (lagoas) para o corpo receptor. As flechas azuis e marrons representam o fluxo de escoamento do córrego e do antigo canal de escoamento do efluente, respectivamente.

Os pontos P1 e P2 referem-se a um lago e a um córrego (localizado após cachoeira que vem do P1), respectivamente, localizados à montante da área de despejo do efluente. O ponto P3 refere-se a uma sanga provinda de uma mina d'água, também localizada à montante da área de despejo. O ponto P4 refere-se a um deslocamento superficial proveniente de uma mina d'água e principalmente, o ponto que se liga ao antigo canal de escoamento do lixiviado, sendo considerado o mais importante para verificar a possível influência do chorume ali lançado na qualidade das águas dos outros pontos de monitoramento. E, o P5 que se refere a um ponto do córrego à jusante da área de despejo, podendo ainda ser o mais atingido pela área antiga do aterro devido à localização de ambos e a inclinação do terreno.

Quanto às minas d'água, o ponto MD1 refere-se a uma mina d'água desativada, localizada próxima ao novo aterro e ao canal de escoamento do

lixiviado, e que, segundo os moradores, já foi diagnosticada com restrições. O ponto MC1 é uma mina d'água de atual consumo dos moradores. O ponto MD2 refere-se a outra mina d'água desativada, localizada bem próxima a antiga área do aterro e que, segundo os moradores, também já apresentou restrições de uso. E, o ponto MC2 trata-se de uma segunda mina d'água de atual consumo de moradores da região que, segundo eles, provém do outro lado do recurso hídrico que não estaria sendo afetado pelo efluente.

Considerando a inclinação do terreno, e segundo às informações apresentadas na Tabela 3.1, todos os pontos estão a baixo da área do aterro, facilitando a possível contaminação e/ou poluição dos mesmos.



**Figura 3.6** - Pontos de coleta das águas superficiais (P1, P2, P3, P4 e P5) e das águas de mina (MC1, MC2, MD1 e MD2).

Fonte: Google Earth Pro, 2017.

### 3.1.3. Coleta de amostras complementares

Afim de conhecer os valores em nível “natural” das águas do rio Boi Piguá, mais afastadas de qualquer fonte antrópica, principalmente relacionadas ao aterro, foram coletadas amostras em dois diferentes pontos, um à montante dos pontos monitorados e um à jusante. O ponto à montante localiza-se cerca de 500

metros do primeiro ponto monitorado (P1), com elevação de 613 metros no curso do rio. O ponto à jusante está localizado, aproximadamente, à 300 metros do ponto P5, com uma elevação de 605 metros (Figura 3.7) .



**Figura 3.7** – Ponto à Montante da área de monitoramento (A) e ponto à jusante da área de monitoramento (B).

Amostras de lixiviado do aterro também foram coletadas afim de serem caracterizadas e comparadas com a legislação CONAMA Nº 430/11 que visa as condições e padrões de lançamentos de efluentes nos corpos hídricos. Foram ainda utilizadas nas análises estatísticas multivariadas para que possa ser comprovada ou não sua influência nos resultados obtidos no monitoramento.

Para isso, foram coletadas amostras do lixiviado bruto da atual área de disposição de resíduos do aterro (LB1) e da antiga área (LB2), além de amostras provenientes da terceira lagoa de tratamento também vinculadas à atual (LT1) e antiga área do aterro (LT2). Neste último caso, a lagoa não possui nenhum tipo de impermeabilizante e pode ter sido utilizada como uma lagoa facultativa, afim de reduzir alguns parâmetros, mas que hoje serve apenas como uma lagoa de contenção ou estoque de parte do lixiviado que ainda é produzido.

Foram coletadas 12 amostras em cada ponto e as análises experimentais foram realizadas em triplicatas.

#### **3.1.4. Coletas amostrais**

O monitoramento das águas superficiais e de minas foi realizado mensalmente, no período de um ano, compreendidos entre junho de 2016 e maio de 2017.

Para armazenamento das amostras foram utilizados dois recipientes, previamente higienizados, para cada ponto. Em um deles a amostra foi acidificada com ácido nítrico p.a.. Estes recipientes foram armazenados em caixa térmica com gelo para transporte até o laboratório de análises.

Antes de coletar a água, foi realizada a “lavagem” do frasco com a própria água do rio e lou mina afim de homogeneizá-lo e evitar interferências nos resultados. Em seguida, os frascos foram imersos na água até seu completo preenchimento.

### 3.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

As análises físico-químicas realizadas foram cloreto, dureza, nitrato, odor, cor, turbidez, alcalinidade, amônia, sílica, sulfato e pH. Todas as metodologias de análises seguiram o *Standard Methods for the Examination for Water and Wasterwater*, (APHA, 2005; APHA, 2012). As metodologias utilizadas para cada análise constam na Tabela 3.2.

**Tabela 3. 2** - Métodos utilizados para as análises físico-químicas realizadas.

<b>Análise</b>	<b>Método</b>
pH	Eletrométrico
Cloreto	Argentométrico
Dureza	Titulométrico por EDTA
Nitrato	Redução do Cádmio
Turbidez	Nefelométrico
Alcalinidade	Titulométrico
Sulfato	Turbidimétrico

Os procedimentos de análise dos parâmetros físico-químicos realizados, de acordo com suas metodologias, são detalhados a seguir.

#### 3.2.1 pH

Os pH's das amostras foram obtidos pelo pHmetro de bancada. Primeiramente realizou-se a calibração do equipamento. Após a calibração, transferiu-se uma alíquota da amostra homogeneizada para um béquer no qual foram inseridos o eletrodo e a célula de temperatura. O equilíbrio entre o eletrodo e a amostra foi estabelecido por meio de agitação, afim de garantir sua

homogeneidade. Assim que houve a estabilização do equipamento realizou-se a leitura. Após o procedimento, o eletrodo foi lavado com água destilada e mantido em solução de KCl (Cloreto de Potássio) 3M até a realização da outra leitura de pH.

### 3.2.2 Cloreto

Para análise de cloreto preparou-se as seguintes soluções: Cromato de potássio 5% onde dissolveu-se 5 gramas de Cromato de Potássio ( $K_2CrO_4$ ) em uma quantia mínima de água destilada. Adicionou-se solução de  $AgNO_3$  até se formar um precipitado vermelho. A solução ficou em repouso por 12 horas e logo após foi filtrada e diluída em balão volumétrico de 100 mL com água destilada; Nitrato de prata 0,0141 N, em que se pesou 2,395 gramas de Nitrato de Prata ( $AgNO_3$ ) que foi dissolvido em água destilada. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL, completando o volume com água destilada; Cloreto de Sódio 0,0141 N, em que se pesou 824 miligramas de Cloreto de Sódio ( $NaCl$ ) previamente seco em mufla ( $140^\circ C$ ). Diluiu-se com água destilada e transferiu-se para balão volumétrico de 1000 mL completando o volume; Ácido sulfúrico 1 N, onde diluiu-se 28 mL de Ácido Sulfúrico ( $HCl$ ) em uma pequena quantidade de água destilada que, em seguida, foi transferido para um balão volumétrico de 1000 mL, completando o volume; Hidróxido de Sódio 1 N, em que pesou-se 41,2 gramas de Hidróxido de Sódio ( $NaOH$ ) que foi diluído em água destilada e transferido para um balão volumétrico de 1000 mL, completando o volume; e Suspensão de Hidróxido de Alumínio, em que foi dissolvido 125 gramas de sulfato de potássio e alumínio [ $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ] em 1 litro de água destilada. A solução foi levada para aquecimento (até  $60^\circ C$ ) e adicionado lentamente, sob agitação, 55 mL de hidróxido de amônio concentrado ( $NH_4OH$ ). Após descanso por 1 hora, o sobrenadante foi transferido para um béquer de 1000 mL e o precipitado foi lavado com água destilada até que estivesse livre de cloretos. A solução reservada no início foi transferida com o precipitado restante.

Adicionou-se uma alíquota de 100 mL da amostra em um Erlenmeyer de 250 mL. Em amostras altamente coloridas ou turvas adicionou-se 3 mL da Suspensão de Hidróxido de Alumínio ( $Al(OH)_3$ ). Para a titulação da amostra, mediu-se o pH com fita indicadora de pH. As amostras que estiveram com pH

entre 7 e 10 foram tituladas diretamente. Em outros casos, o pH da amostra foi ajustado com NaOH. Adicionou-se então, 1 mL da solução indicadora de cromato de potássio e titulou-se com solução padronizada de Nitrato de Prata 0,0141 N sob constante agitação até que se observasse uma nítida mudança de coloração na amostra (de amarelo para alaranjado). Preparou-se também uma amostra “branco” utilizando 100 mL de água destilada no lugar das amostras. O resultado foi obtido conforme a Equação 3.1, expresso em mg/L:

$$mgCl^{-}\backslash L = \frac{(V_A - V_B) \cdot N \cdot 35,45}{V_{amostra}} \quad (3.1)$$

Sendo:

V = Volume

A = Solução de Nitrato de Prata gasto na titulação (mL);

B = Solução de Nitrato de Prata gasto na titulação do branco (mL);

N = Normalidade real da solução de Nitrato de Prata utilizada da titulação.

### 3.2.3 Dureza

Para análise de dureza preparou-se as seguintes soluções: Solução de EDTA 0,01 M. em que se pesou 3,723 gramas de sal dissódico de EDTA que foi transferido para balão volumétrico de 1000 mL completando o volume com água destilada; Solução Padrão de Cálcio 1000 ppm, em que se pesou 1 grama de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) anidro. Aos poucos adicionou-se solução de ácido clorídrico 1:1 até a completa dissolução do carbonato de cálcio. Adicionou-se 200 mL de água destilada que ficou em aquecimento por alguns minutos, até ferver, para expulsar o CO<sub>2</sub>. Após resfriar adicionou-se algumas gotas de vermelho de metila e ajustou-se até a coloração laranja, adicionando HCl 1:1 conforme necessário. Transferiu-se e diluiu-se a 1000 mL com água destilada em balão volumétrico; Negro de Eriocromo T, em que se pesou 100 gramas de cloreto de sódio (NaCl) e 0,5 gramas de negro de eriocromo T. Após a pesagem, os reagentes foram transferidos para o almofariz e homogeneizadas completamente. A solução foi acondicionada em frasco âmbar; Tampão, onde dissolveu-se 16,9 gramas de Cloreto de Amônio (NH<sub>4</sub>Cl) em 143 mL de Hidróxido de Amônio concentrado (NH<sub>4</sub>OH). Adicionou-se 1,25 gramas de EDTA sal de

magnésio que foi transferido para balão volumétrico de 250 mL, completando o volume com água destilada; EDTA sal de magnésio, onde dissolveu-se 1,179 gramas de EDTA sal dissódico e 644 miligramas de cloreto de magnésio hexahidratado ( $MgC_{12}.6H_2O$ ) em 50 mL de água destilada; Ácido clorídrico 1:1, em que em 250 mL de água destilada adicionou-se 250 mL de ácido clorídrico concentrado; Hidróxido de Amônio 3N, em que diluiu-se 30 mL de hidróxido de amônio concentrado ( $NH_4OH$ ) em 250 mL de água destilada em balão volumétrico.

Adicionou-se uma alíquota de 50 mL da amostra com 5 mL  $HNO_3$  concentrado, em béquer. O béquer foi tampado com um vidro relógio e levado para a chapa de aquecimento até sua redução entre 15 e 20 mL. Adicionou-se então, mais 5 mL de  $HNO_3$  concentrado e 10 mL de  $H_2SO_4$  concentrado, esfriando o béquer entre as adições. A amostra foi novamente levada a aquecimento até o aparecimento de um vapor branco. Após o resfriamento, transferiu-se a amostra para balão volumétrico de 50 mL completando o volume com água destilada. Para dissolver os sais solúveis, a amostra foi transferida para um béquer de 100 mL e aquecida até quase a ebulição. Filtrou-se quando necessário. Transferiu-se 50 mL da amostra para um Erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se de 1 a 2 ml da solução tampão e uma pequena quantidade do indicador negro de Eriocromo. Agitou-se até a completa dissolução. Titulou-se com a solução de EDTA 0,01 M até que a coloração púrpura passasse para o azul. A dureza da amostra foi calculada pela seguinte Equação (3.2):

$$Dureza \text{ em } mg \text{ Ca } CO_3/L = \frac{1000 \cdot A \cdot B}{V_a} \quad (3.2)$$

Sendo:

A = Volume da solução de EDTA 0,01 M gasto na titulação (mL);

B = Fator de correção da solução de EDTA 0,01 M;

$V_a$  = Volume utilizado da amostra (mL).

#### 3.2.4 Nitrato

Para análise de nitrato, preparou-se as seguintes soluções: Sulfanilamida, em que 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 gramas de 4-aminobenzeno-1-sulfonamida. Após a solução esfriar, o volume foi completado com 50 mL de água destilada e deionizada; e Naftil, em que em um balão volumétrico de 1000 mL, foram colocados 0,1 grama de bicloridato N-1-naftiletilenodiamina, e completado o volume com água destilada e deionizada.

A amostra foi colocada em contato com cádmio amalgamado. Para o preparo do cádmio, amalgamas de 0,6 gramas 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 quantia de 10 mL da amostra de água foi colocada em frasco plástico onde foram adicionados 0,1 mL de cloreto de amônio 3 M e 0,6 gramas 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<sup>-1</sup> N-NO<sub>3</sub>. As amostras foram preparadas em triplicata.

### **3.2.5 Turbidez**

Para análise de turbidez foi utilizado um Turbidímetro Tecnal modelo TB1000 com faixa de trabalho de 0 a 1000 NTU. O equipamento foi ligado e ficou em aquecimento por 15 minutos. Foram aferidos isoladamente os padrões de turbidez afim de verificar se as faixas estavam corretas. A amostra foi homogeneizada e acondicionada em cubeta para a realização da leitura.

### **3.2.6 Alcalinidade**

Para a análise de alcalinidade, preparou-se uma solução de Ácido sulfúrico 0,02 N, em que foi diluído 200 mL do ácido sulfúrico 0,1 N em 1000 mL de água deionizada em balão volumétrico.

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  $0,5 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ .

**Tabela 3. 3** - Valores pré-determinados de pH para titulação potenciométrica.

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

A Alcalinidade total foi dada pela seguinte Equação (3.3):

$$\text{Alcalinidade em mg Ca CO}_3/\text{L} = \frac{A \cdot N \cdot 50000}{V_a} \quad (3.3)$$

Sendo:

A = Volume do ácido utilizado na titulação (mL);

N = Normalidade real do ácido utilizado na titulação;

$V_a$  = Volume utilizado da amostra (mL).

### 3.2.7 Sulfato

As seguintes soluções foram preparadas: Solução tampão, em que dissolveu-se 30 gramas de cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 5,0 gramas de acetato de sódio ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), 1,0 grama de nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ) e 20 mL de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  99%) em 500 mL de água destilada, que posteriormente, foram transferidos para um balão volumétrico de 1000 mL completando o volume com água destilada; e Solução padrão de sulfato, em que se dissolveu 0,1479 gramas de sulfato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) em água destilada que foram transferidos para balão volumétrico de 1000 mL, completando o volume com água destilada.

Primeiramente foi realizado duas curvas de calibração com os seguintes intervalos: 0 a 10 mg / L e 11 a 40 mg / L. A confiabilidade da curva de calibração foi obtida executando um padrão intercalado com as amostras. Mediu-se então,

100 mL da amostra com uma proveta e transferiu-se para um Erlenmeyer. Em seguida, foram adicionados 20 mL da solução tampão. Sobre agitação, adicionou-se uma espátula de Cloreto de Bário p.a.. A amostra ficou sobre agitação por aproximadamente 60 segundos a uma velocidade constante. A leitura da amostra foi realizada em espectrômetro num comprimento de onda de 420 nm, através da curva de calibração.

### 3.3 ANÁLISE ELEMENTAR

#### 3.3.1 Fluorescência de raio X por reflexão total (TXRF)

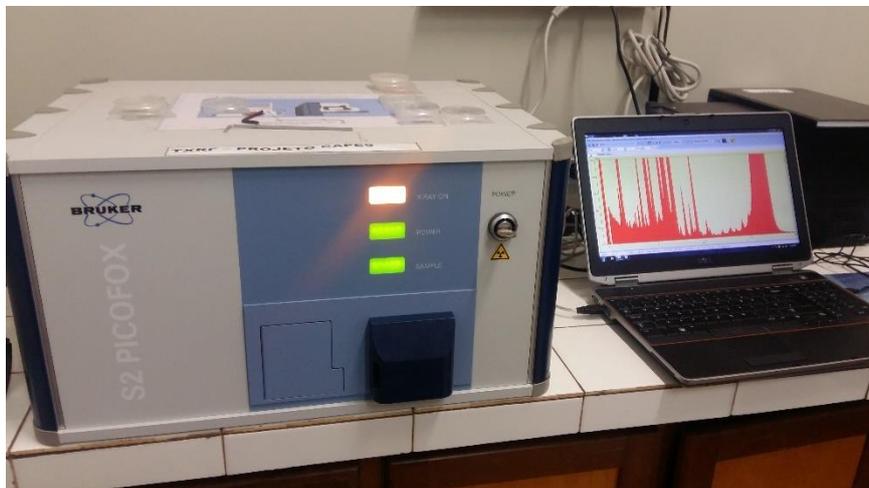
As concentrações elementares das amostras foram determinadas utilizando a técnica TXRF no espectrômetro S2 PICOFOX<sup>TM</sup> instalado na Central Analítica Multiusuário da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste) *campus* Toledo (Figura 3.8). As especificações do equipamento TXRF são descritos na Tabela 3.4. No controlador apenas os parâmetros voltagem, corrente e tempo podem ser modificados, de forma que os valores especificados para voltagem e corrente permitem uma melhor resposta e recuperação dos elementos de interesse (SANTOS, 2016). Estas modificações são realizadas diretamente pelo software.

**Tabela 3.4** - Sistema operacional do equipamento de fluorescência de raio- X por reflexão total.

Parâmetros	
Ânodo do tubo de raio X	Molibdênio
Voltagem	50 Kv
Corrente	602 µA
Energia	20 keV
Detector	XFlash ® com sistema de refrigeração Peltier
Tempo de radiação	500s

Afim de quantificar a amostra, é necessária a adição de um padrão interno de algum elemento que não esteja inicialmente presente na amostra. Geralmente utilizam-se elementos raros, como o Gálio, o Escândio ou o Germânio. Para análise de amostras de água, o mais comumente empregado é o Gálio. O padrão tem o objetivo de corrigir 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).



**Figura 3. 8** - Equipamento TXRF utilizado para análise elementar das amostras de água. Modelo S2 PICOFOX. Marca Bruker.

As amostras foram preparadas em microtubos do tipo Eppendorf com capacidade de 2 mL em que foram adicionados 990  $\mu\text{L}$  da amostra e 10  $\mu\text{L}$  do padrão interno de Gálio, perfazendo uma concentração de 10 ppm do padrão interno Gálio. Foram utilizadas micropipetas que foram aferidas com o uso de uma balança analítica. Foram pipetados 5  $\mu\text{L}$  de silicone (afim de fixar a amostra) e 5  $\mu\text{L}$  da amostra preparada 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 realizado da seguinte maneira:

- Limpeza com álcool isopropílico (visando a retirada da camada de amostra anterior);
- Os discos foram colocados em um suporte adequado e postos em solução de RBS 5% sob aquecimento (80° C) por trinta minutos;
- Os discos foram enxaguados com água ultrapura Milli-Q e colocados em solução de ácido nítrico 10% sob aquecimento por duas horas;
- Os discos foram enxaguados com água ultrapura Milli-Q e deixados em água ultrapura sob aquecimento por mais trinta minutos;
- Os discos foram enxaguados, um a um, com água ultrapura e deixados secar em capela de fluxo laminar à temperatura ambiente.

Após depositar as amostras sobre os discos limpos, estas também ficaram em processo de secagem na capela de fluxo laminar por aproximadamente doze horas antes de serem levadas ao equipamento para análise. Cada amostra foi analisada em triplicata.

A quantificação dos elementos tem por base o conhecimento sobre a sensibilidade relativa dos elementos, do espectrômetro e do padrão interno adicionado (Equação 3.5) no qual a concentração do elemento analisado deve ser diretamente proporcional à concentração do padrão interno, ao número de impulsos no espectro de medição, do elemento analisado e sensibilidade relativa do padrão interno, e, inversamente proporcional ao número de impulsos, dentro do espectro de medição do padrão interno e sensibilidade relativa do elemento (BRUKER, 2011).

$$C_i = \frac{C_{PI} \cdot N_i \cdot S_{PI}}{N_{PI} \cdot S_i} \quad (3.5)$$

Sendo:

$C_i$  = concentração do elemento de interesse;

$C_{PI}$  = concentração do padrão interno;

$N_i$  = número de impulsos dentro do espectro de medição do elemento a ser analisado;

$S_{PI}$  = sensibilidade relativa ao padrão interno;

$N_{PI}$  = número de impulsos líquidos dentro do espectro de medição do padrão interno;

$S_i$  = sensibilidade relativa ao elemento  $i$ .

A sensibilidade indica a intensidade dos picos dos respectivos elementos em relação à quantidade de amostra. A sensibilidade dos elementos e os limites de detecção podem variar numa grande faixa de valores, podendo ser explicado devido aos efeitos físico-atômicos como a viabilidade de excitação e rendimentos de fluorescência e/ou pelo próprio instrumento, como a eficiência quântica dependente da energia do detector (BRUKER, 2011).

O limite de detecção (LLD) é, resumidamente, a concentração mínima detectável de um elemento dentro da amostra analisada. Depende diretamente

da área de fundo (Background) gerado pelos processos físicos de espalhamento elástico e inelástico na amostra, suporte de qualidade do feixe de raio-X. Ele permite que se tomem decisões sobre a presença ou não de elementos com uma certa segurança estatística, assim sendo, o elemento é considerado detectável e existente caso a área do pico seja três vezes maior que a contagem do background (sinal de fundo). Quanto maior for a área de fundo abaixo do pico (linha espectral), este pode interferir nos resultados, ficando difícil diferenciar o pico das flutuações com o próprio fundo. Desta forma é o limite de detecção que diferencia o sinal discreto (pico) do fundo. O mecanismo de cálculo para o limite de detecção é dado conforme a Equação 3.6:

$$LLD_i = \frac{3 \cdot C_i \sqrt{N_B}}{N_i} \quad (3.6)$$

Sendo:

$LLD_i$  = menor limite de detecção do elemento  $i$ ;

$C_i$  = concentração do elemento  $i$ ;

$N_B$  = área do pico de fluorescência em contagem;

$N_i$  = área do fundo subjacente ao pico de fluorescência.

Os parâmetros que foram analisados e se apresentaram a baixo do limite de detecção em todos os pontos de coleta não foram apresentados nos resultados, e aqueles que apresentaram valores abaixo do limite de detecção em alguns pontos apenas, utilizou-se o valor do limite de detecção dividido por “dois”, como sugere Farnham *et al.*, (2002) para as análises multivariadas.

### 3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Realizou-se primeiramente, uma análise estatística descritiva dos resultados (físico-químicos e elementares), na qual foi obtida as médias das triplicatas mensais e a média anual de cada ponto, além do desvio padrão e valores mínimos e máximos obtidos, informações estas realizadas utilizando o *Software Microsoft Excel*.

### 3.4.1 Análise de agrupamentos e correlações

Para análise de agrupamento, primeiramente fez-se a padronização dos dados para que não houvesse influência na escala de medida, número de variáveis e correlação existente entre elas (Equação 3.7).

$$Z = \frac{X - \mu}{\sigma} \quad (3.7)$$

Sendo:

Z = Valor padronizado resultante;

X = Valor a ser padronizado;

$\mu$  = Média aritmética do conjunto de dados;

$\sigma$  = Desvio-padrão.

A análise de agrupamento foi realizada no *Software Minitab*<sup>®</sup>, versão de teste gratuito. Foram utilizados gráficos de similaridade (dendogramas) com o objetivo de facilitar o agrupamento das variáveis e demonstrar suas semelhanças. Para a construção dos dendogramas apresentados, optou-se pela utilização de distância Euclideana e método de ligação Completa. Junto aos dendogramas são apresentadas matrizes de correlação, utilizada como complemento para indicar e comprovar se houve um agrupamento satisfatório. As análises de correlações foram realizadas no *Software STATISTICA* by StatSoft<sup>®</sup> Inc.. As matrizes de correlação aplicadas foram de Spearman, com nível de significância ( $\alpha$ ) de 0,05.

### 3.4.2 Análise de componentes principais

A análise de componentes principais (PCA) foi realizada no *Software STATISTICA* by StatSoft<sup>®</sup> Inc.. Para o tratamento dos dados experimentais foi realizada uma transformação logarítmica, afim de melhorar a correlação entre as variáveis e correção da não normalidade de algumas variáveis (HAIR JR. *et al.*, 2010). A partir dos fatores selecionados para representar a variação total dos dados, foi aplicado o modelo linear geral, o qual criou testes de significância entre as variáveis “pontos e meses” (variação espacial e temporal) em relação a cada

fator principal significativo. A partir deste modelo foi ilustrado as variações dos parâmetros analisados ao longo dos pontos e dos meses do monitoramento.

### **3.4.3 Taxa de acúmulo líquido**

Foi realizado o cálculo da taxa de acúmulo líquido para as concentrações elementares obtidas nos nove pontos de coleta durante os doze meses de monitoramento. Para obter a taxa de acúmulo líquido levou-se em consideração o tempo (t) do monitoramento e as concentrações (C) obtidas a cada mês.

$$TAL = \Sigma(\Delta C / \Delta t) \quad (3.8)$$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO DO ATERRO

Foi avaliada a caracterização elementar de algumas amostras de lixiviado do aterro afim de verificar possível influência nas amostras das águas coletadas durante o monitoramento. O lixiviado bruto e o lixiviado provindo da terceira lagoa do sistema de tratamento foram coletados tanto da atual como da antiga área de disposição dos resíduos sólidos. As concentrações médias obtidas, juntamente com os desvios padrões e as concentrações máximas permitidas pela Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011, que dispõe sobre as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para a gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores estão descritas em  $\text{mg L}^{-1}$  e são apresentadas na Tabela 4.1 (BRASIL, 2011).

**Tabela 4.1** – Caracterização multielementar do lixiviado bruto e tratado do aterro de Cascavel – Pr.

	LB1*	LT1**	LB2***	LT2****	CONAMA 430/11
<b>Cl</b>	2078,3 ± 77	7,16 ± 8,29	366,6 ± 32	1,31 ± 0,30	-
<b>K</b>	1393,2 ± 64	222,4 ± 16,09	260,1 ± 21	157,2 ± 10,07	-
<b>Ca</b>	394,04 ± 7,4	30,08 ± 4,69	22,77 ± 2,26	20,9 ± 1,36	-
<b>Ti</b>	0,23 ± 0,01	0,05 ± 0,02	0,05 ± 0,02	0,16 ± 0,07	-
<b>Mn</b>	<b>8,86</b> ± 0,16	0,33 ± 0,06	0,25 ± 0,03	0,17 ± 0,04	1,0
<b>Fe</b>	<b>82,15</b> ± 1,43	4,42 ± 1,10	10,44 ± 1,35	6,51 ± 1,47	15,0
<b>Ni</b>	0,20 ± 0,008	0,04 ± 0,009	0,15 ± 0,10	0,05 ± 0,009	2,0
<b>Cu</b>	0,04 ± 0,002	0,01 ± 0,003	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,02	1,0
<b>Zn</b>	0,93 ± 0,04	0,05 ± 0,02	0,17 ± 0,08	0,03 ± 0,01	5,0
<b>Ba</b>	0,11 ± 0,05	0,21 ± 0,10	0,001 ± 0,0005	0,49 ± 0,20	5,0

\*Lixiviado bruto da atual área de disposição de resíduos sólidos do aterro;

\*\*Lixiviado tratado provindo da terceira lagoa da atual área de disposição de resíduos sólidos do aterro;

\*\*\*Lixiviado bruto da antiga área de disposição de resíduos sólidos do aterro;

\*\*\*\*Lixiviado tratado provindo da terceira lagoa da antiga área de disposição de resíduos sólidos do aterro.

De acordo com os resultados obtidos é possível comprovar a eficiência dos sistemas de tratamento do lixiviado quando comparadas as concentrações de LB1 com LT1 e LB2 com LT2. Deste modo, as concentrações obtidas para os lixiviados tratados (LT1 e LT2) estão em conformidade com o que descreve a

Resolução CONAMA 430/11 para lançamentos em corpos hídricos, porém, deve-se considerar também o enquadramento do corpo receptor.

Para os elementos que não apresentam valor de referência, como cálcio e potássio, as concentrações obtidas situam-se na faixa descrita em literaturas, ou até mesmo em concentrações mais baixas, como quando comparadas aos resultados de Engelmann *et al.* (2017), que apresentaram concentrações que variaram entre 1999 a 3379 mg L<sup>-1</sup> de cálcio e 6264 a 6770 mg L<sup>-1</sup> de potássio em amostras de lixiviado bruto e 24,1 a 119 mg L<sup>-1</sup> de cálcio e 40,8 a 386 mg L<sup>-1</sup> de potássio em lixiviados provindos de lagoas de tratamento. Já as concentrações médias obtidas por Pauli *et al.* (2018) foram de 119 mg L<sup>-1</sup> para cálcio e 780 mg L<sup>-1</sup> para potássio em lixiviado bruto. A concentração de titânio referente ao lixiviado bruto da atual área de disposição (LB1), também obtida por Pauli *et al.* (2018) apresenta-se menor (0,23 mg L<sup>-1</sup>) que a do estudo referido (0,71 mg L<sup>-1</sup>), podendo estar associada ao período da coleta.

Considerando os resultados obtidos para o lixiviado bruto, manganês e ferro apresentam-se em concentrações elevadas na atual área de disposição dos resíduos (LB1), sendo proibido seu lançamento direto em corpos hídricos quando comparados com a legislação, visto que, segundo a seção II do Art. 18º da resolução CONAMA 430/11: “o efluente não deve causar ou possuir potencial que causem efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente” (BRASIL, 2011).

Em casos como a antiga área de disposição final de resíduos sólidos do aterro em estudo, a qual não possui impermeabilização de base nas células de disposição e em que as lagoas apresentam-se em péssimo estado de conservação, o Art. 2º da resolução afirma que, mesmo tratados, os efluentes dispostos no solo não estão sujeitos aos parâmetros e padrões de lançamentos dispostos nesta resolução, porém, não podem causar poluição ou contaminação nas águas superficiais ou subterrâneas nas áreas de influência (BRASIL, 2011). Ou seja, levando-se em consideração a percolação do efluente no solo, o mesmo pode vir a modificar a qualidade das águas superficiais e subterrâneas.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO À MONTANTE E À JUSANTE DA ÁREA DE MONITORAMENTO

Um ponto à montante e um ponto à jusante da área de estudo foram avaliados afim de conhecer as características “naturais” das águas, sem, principalmente, a possível influência do lixiviado provindo do aterro sanitário da região. Os valores médios, mínimos e máximos, além do desvio padrão obtidos são apresentados na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2** – Caracterização multielementar dos recursos hídricos localizados à montante e a jusante da área de monitoramento.

	<b>Estatística</b>	<b>Montante</b>	<b>Jusante</b>
<b>Cl</b>	Mín – Máx	0,15 – 4,39	0,41 – 1,69
	<b>Média</b> (desv)	<b>1,19</b> (1,14)	<b>1,01</b> (0,38)
<b>K</b>	Mín – Máx	0,27 – 27,92	0,15 – 10,52
	<b>Média</b> (desv)	<b>8,19</b> (8,65)	<b>3,03</b> (3,41)
<b>Ca</b>	Mín – Máx	1,50 – 13,37	1,35 – 7,70
	<b>Média</b> (desv)	<b>4,14</b> (3,41)	<b>2,91</b> (1,60)
<b>Ti</b>	Mín – Máx	0,08 – 0,687	0,31 – 1,75
	<b>Média</b> (desv)	<b>0,40</b> (0,199)	<b>0,91</b> (0,46)
<b>Mn</b>	Mín – Máx	0,03 – 0,31	0,04 – 0,35
	<b>Média</b> (desv)	<b>0,09</b> (0,07)	<b>0,13</b> (0,08)
<b>Fe</b>	Mín – Máx	1,09 – 3,48	2,29 – 8,22
	<b>Média</b> (desv)	<b>2,29</b> (0,73)	<b>5,05</b> (2,03)
<b>Ni</b>	Mín – Máx	0,009 – 0,05	0,01 – 0,05
	<b>Média</b> (desv)	<b>0,02</b> (0,01)	<b>0,03</b> (0,01)
<b>Cu</b>	Mín – Máx	0,01 – 0,14	0,02 – 0,10
	<b>Média</b> (desv)	<b>0,04</b> (0,03)	<b>0,04</b> (0,02)
<b>Zn</b>	Mín – Máx	0,04 – 2,13	0,03 – 1,25
	<b>Média</b> (desv)	<b>0,63</b> (0,61)	<b>0,39</b> (0,34)
<b>Ba</b>	Mín – Máx	0,12 – 0,49	0,13 – 0,57
	<b>Média</b> (desv)	<b>0,28</b> (0,12)	<b>0,29</b> (0,13)

As respostas obtidas nos pontos à montante e à jusante serão utilizados para comparação com os pontos monitorados. Além disso, estes resultados e os resultados obtidos na caracterização do lixiviado serão utilizados na análise estatística, afim de visualizar as correlações entre eles e os pontos monitorados, comprovando ou não a influência do efluente na área de estudo.

## 4.3 QUALIDADE DA ÁGUA

### 4.3.1 Caracterização físico-química

Foram estimadas as médias anuais referentes aos parâmetros físico-químicos obtidos aos nove pontos de coleta. Os resultados obtidos, juntamente

com o desvio padrão, os valores máximos e mínimos e os valores máximos permitidos pelo CONAMA 357/05 para as águas superficiais são apresentados na Tabela 4.3, e os resultados obtidos para as minas d'água juntamente com os valores máximos permitidos pela Portaria nº 2.914 de 2011 para os padrões de potabilidade para água de consumo estão apresentados na Tabela 4.4.

Ao analisar a Tabela 4.3, verifica-se que as médias de todos os parâmetros analisados nos pontos P1 ao P5, referente às águas superficiais, estão em conformidade com a legislação do CONAMA 357/05

As minas d'água desativadas (MD1 e MD2) ultrapassaram os limites estabelecidos pela Portaria 2.914 de 2011 para os parâmetros de cor e turbidez (Tabela 4.4). A concentração média de turbidez para o ponto MD1 foi de 7,31 NTU, com um valor máximo obtido de 13 NTU. O ponto MD2 apresentou uma média de 5,80 NTU e um valor máximo de 9 NTU, sendo o máximo permitido para águas de consumo 5 NTU (BRASIL, 2011). Segundo Matos *et al.* (2011), a turbidez está entre os principais parâmetros de alterações físicas ocasionadas pela má gestão dos resíduos sólidos, principalmente pelo deslocamento do chorume para as redes de drenagem. Além disso, os dois poços, MD1 e MD2, por já estarem desativados, encontram-se abertos, sem os devidos cuidados necessários para sua conservação.

As médias obtidas para o pH, tanto para os pontos de águas superficiais como para as águas das minas, seguem em conformidade com as legislações vigentes, porém, nos pontos P1, P2, P4, MD1, MC1 e MD2, os valores mínimos obtidos variaram de 5,32 a 5,97, valores abaixo da faixa aceitável pelas legislações vigentes.

Outros estudos realizados em locais próximos à antigo lixão e no entorno de aterro sanitário apresentaram resultados em que o pH variou de 3,46 a 5,92 em nascentes e poços de águas subterrâneas (LOPES *et al.*, 2007), além disso, Farias (2006) afirma que o pH é muito influenciado pela quantidade de matéria orgânica a ser decomposta, quanto maior a quantidade de matéria orgânica disponível, menor o pH. As concentrações de matéria orgânica contida em lixiviados de aterros são muito altas, além disso outros fatores, como por exemplo as características naturais dos recursos hídricos ou do solo da região, podem influenciar nos valores obtidos.

**Tabela 4.3** - Valores mínimos, máximos, médias anuais e desvio padrão dos parâmetros físico-químicos das águas superficiais (P1, P2, P3, P4 e P5) e limites máximos permitidos de acordo com a legislação brasileira CONAMA 357/05.

Estatística		P1	P2	P3	P4	P5	CONAMA 357/05
<b>Cloreto</b> (mg L <sup>-1</sup> )	Min – Máx	1,49 - 4,0	1,24 - 2,6	0,99 - 3,2	11,21 - 6,0	0,95 - 3,0	250
	Med (desv)	2,22 (0,82)	2,07 (0,45)	2,16 (0,74)	13,9 (1,53)	1,65 (0,68)	
<b>Dureza</b> (mg L <sup>-1</sup> )	Min – Máx	7,0 - 13	12 - 19,8	14 – 18	22 - 37,5	13 – 25	NA*
	Med (desv)	9,5 (1,97)	16,8 (2,52)	15,9 (1,36)	30,4 (4,89)	19,1 (4,05)	
<b>Nitrato</b> (mg L <sup>-1</sup> )	Min – Máx	0,3 - 0,7	0,5 - 0,9	0,3 - 0,71	0,99 - 2,0	0,2 - 2,0	10
	Med (desv)	0,48 (0,16)	0,65 (0,13)	0,42 (0,14)	1,40 (0,37)	0,98 (0,60)	
<b>Odor</b> (intens.)	Min – Máx	0,0 - 1,4	1,0 - 1,4	1,0 - 1,4	1,4 - 2,0	1,0 - 1,4	NA
	Med (desv)	0,90 (0,42)	1,26 (0,18)	1,13 (0,18)	1,5 (0,22)	1,33 (0,14)	
<b>Cor</b> (mgPt-Co/L)	Min – Máx	22 – 30	22 - 28	4,8 – 17	28 - 40,5	24,4 - 40	75
	Med (desv)	25,6 (2,79)	24,5 (2,28)	11,3 (5,03)	32,3 (4,01)	32,4 (5,99)	
<b>Turbidez</b> (NTU)	Min – Máx	4,0 - 8,0	4,63 - 8,0	1,76 - 8,0	9,0 – 18	5,0 - 10	100
	Med (desv)	5,68 (1,35)	6,32 (1,28)	4,96 (2,06)	12,5 (2,95)	7,07 (1,79)	
<b>Alcal.</b> (mgL <sup>-1</sup> de CaCO <sub>3</sub> )	Min – Máx	10,5 - 17	0,98 - 6,5	3,0 - 9,0	15 - 19,5	0,55 - 8,0	NA
	Med (desv)	12,5 (2,26)	2,04 (1,99)	5,33 (1,79)	16,6 (1,81)	6,25 (2,77)	
<b>Sílica</b>	Min – Máx	6,5 - 9,5	7,49 - 9,0	6,5 - 8,5	7,4 - 12,5	7,01 - 15	NA
	Med (desv)	7,75 (0,96)	7,98 (0,55)	7,57 (0,64)	9,59 (1,60)	9,65 (2,94)	
<b>Sulfato</b> (mg L <sup>-1</sup> )	Min – Máx	15,2 - 18,6	15,3 - 18	12,4 - 17,5	15,6 - 21,5	13,8 - 19	250
	Med (desv)	17,1 (1,18)	16,4 (0,93)	14,9 (1,62)	18,4 (2,0)	16,04(1,7)	
<b>Ph</b>	Min – Máx	<b>5,5</b> - 6,64	<b>5,8</b> - 6,8	6,3 - 6,8	<b>5,95</b> - 6,9	6,0 - 6,9	6 – 9
	Med (desv)	6,26 (0,43)	6,33 (0,33)	6,60 (0,20)	6,5 (0,30)	6,48 (0,30)	

\*Não aplicado. Fonte: (BRASIL, 2005).

**Tabela 4.4** - Valores mínimos, máximos, médias anuais e desvio padrão dos parâmetros físico-químicos das minas d'água (MD1, MC1, MD2 e MC2) e limites máximos permitidos de acordo com a Portaria 2.914 de 2011 para águas de consumo.

Estatística		MD1	MC1	MD2	MC2	Portaria nº 2.914/11
<b>Cloreto</b> (mg L <sup>-1</sup> )	Min – Máx	1,74 -4,5	70,8- 84,2	0,65 -4,8	58,5 - 70,5	250
	Med (desv)	2,73 (0,96)	75,25 (4,32)	2,39 (1,54)	64,24 (4,59)	
<b>Dureza</b> (mg L <sup>-1</sup> )	Min – Máx	11 - 18,5	47,5 - 66	12 - 18,5	35,8 – 47	500
	Med (desv)	14,96 (2,44)	55,05 (5,53)	15,7 (2,41)	42,22 (4,33)	
<b>Nitrato</b> (mg L <sup>-1</sup> )	Min – Máx	0,5 - 1,7	5,5 - 7,88	0,99 - 2,2	5,35 - 7,5	10
	Med (desv)	1,17 (0,42)	6,87 (0,78)	1,61 (0,43)	6,51 (0,78)	
<b>Odor</b> (intens.)	Min – Máx	1,0 - 1,4	0,0 - 1,4	1,0 - 1,4	0,0 - 1,4	6
	Med (desv)	1,26 (0,18)	0,90 (0,13)	1,32 (0,16)	0,88 (0,46)	
<b>Cor</b> (mgPt-Co/L)	Min – Máx	7,5 – <b>20</b>	5,0 - 5,0	9,0 - <b>15</b>	5,0 - 5,0	15
	Med (desv)	<b>15,25</b> (3,84)	5,00 (1,15)	12,8 (2,22)	5,0 (0,0)	
<b>Turbidez</b> (NTU)	Min – Máx	1,88 – <b>13</b>	0,52 - 3,0	3,0 - <b>9,0</b>	0,8 - 1,5	5
	Med (desv)	<b>7,31</b> (3,43)	1,42 (0,83)	<b>5,80</b> (2,03)	1,06 (0,23)	
<b>Alcal.</b> (mgL <sup>-1</sup> de CaCO <sub>3</sub> )	Min – Máx	7,0 -10,5	4,0 - 7,0	8,0 - 11	6,0 - 8,0	NA*
	Med (desv)	7,83 (1,31)	5,00 (1,15)	10,2 (1,17)	6,60 (0,8)	
<b>Sílica</b>	Min – Máx	7,02 – 14	3,0 - 7,85	6,8 - 8,5	3,0 - 7,4	NA
	Med (desv)	9,86 (2,46)	5,62 (1,74)	7,68 (0,69)	5,14 (1,63)	
<b>Sulfato</b> (mg L <sup>-1</sup> )	Min – Máx	13,5 - 16	14,4 16,5	13,8 - 18	9,5 - 13,4	250
	Med (desv)	14,43 (0,83)	15,42 (0,82)	15,8 (1,44)	11,16 (1,43)	
<b>pH</b>	Min – Máx	<b>5,9</b> - 6,9	<b>5,32</b> - 6,9	<b>5,6</b> - 6,9	6,07 - 6,9	6 – 9,5
	Med (desv)	6,47 (0,35)	6,11 (0,55)	6,25 (0,44)	6,45 (0,27)	

\*Não aplicado. Fonte: (BRASIL, 2011)

### 4.3.2 Caracterização elementar

A partir das concentrações elementares obtidas mensalmente nos nove pontos analisados também se obteve a média anual e os valores mínimos e máximos correspondentes a cada elemento. Os resultados obtidos para os pontos de águas superficiais juntamente com os valores máximos permitidos pela legislação vigente estão dispostos na Tabela 4.5, e os resultados obtidos para os pontos das minas d'água são apresentados na Tabela 4.6.

Analisando a Tabela 4.5 verifica-se que apenas o ponto P3 apresenta enxofre em sua composição. Os outros pontos apresentaram concentrações menores que o limite de detecção do equipamento ( $<0,4 \text{ mg L}^{-1}$ ).

As concentrações médias obtidas para níquel em todos os pontos de coletas, apresentam-se em conformidade com as legislações vigentes, porém, os valores máximos obtidos para as águas superficiais, em todos os pontos (P1 a P5), estão acima do limite máximo estabelecido pelo CONAMA 357/05. Oliveira *et al.* (2015) mediram as concentrações de metais em amostra de lixiviado de um aterro municipal e revelaram que as concentrações variavam temporariamente e que as chuvas influenciavam fortemente em seus níveis, sendo que nas estações mais chuvosas as concentrações de níquel eram maiores. Isso pode ocorrer devido à dissolução e lixiviação deste elemento durante a decomposição de resíduos, devido à infiltração da chuva (ENGELMANN *et al.*, 2017), o que pode ter ocorrido neste trabalho, levando-se em conta que as maiores concentrações foram obtidas nos meses mais quentes, períodos com maior influência pluviométrica (KOLM *et al.*, 2016).

As concentrações médias obtidas para ferro e cobre nos pontos das águas superficiais, apresentadas na Tabela 4.5, variam de 0,28 a 0,63  $\text{mg L}^{-1}$  e 0,01  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente, sendo os valores máximos permitidos pela legislação brasileira (CONAMA 357/05) 0,3  $\text{mg L}^{-1}$  para ferro, e 0,009  $\text{mg L}^{-1}$  para cobre. Os valores máximos obtidos para estes elementos são ainda mais altos, variando de 0,72 a 1,3  $\text{mg L}^{-1}$  para ferro e 0,02 a 0,04  $\text{mg L}^{-1}$  para cobre.

O cobre está presente naturalmente nas águas em concentrações inferiores 0,02  $\text{mg L}^{-1}$ , em concentrações superiores pode vir a prejudicar a saúde e conferir sabor à água (CETESB, 2005). Estudo realizado no Rio Marreco por Palácio *et al.* (2016), na cidade de Toledo Paraná, também apresentou altas

concentrações de Fe e Cu, 5,04 mg L<sup>-1</sup> e 1,24 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Estas concentrações elevadas são influenciadas por atividades antrópicas e tornam o ambiente aquático menos favorável. Sendo assim, os resultados obtidos neste trabalho para estes elementos podem estar relacionados ao lixiviado do aterro da região, assim como ocorreu no Córrego do Galdino, corpo d'água mais próximo do aterro sanitário de São Carlos (SP), que apresentou ferro com concentrações 14 vezes acima do permitido pela legislação e cobre 87 vezes acima do máximo permitido (LOPES *et al.*, 2007).

Os pontos MD1 e MD2 referente às águas das minas (Tabela 4.6), apesar das médias se apresentarem em conformidade com a legislação vigente, obtiveram valores máximos de 1,00 mg L<sup>-1</sup> e 0,89 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, para o elemento ferro. Ferro, potássio e cálcio estão entre os principais elementos da composição de águas subterrâneas (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2015), porém, as concentrações acima do permitido para ferro podem indicar contaminação. O estudo de Lopes *et al.* (2007) também revelou concentrações elevadas de ferro em águas subterrâneas, valores que chegaram a 89 mg L<sup>-1</sup>.

O resultado de ferro obtido no lixiviado bruto LB1 em questão (Tabela 4.1) apresentou uma concentração média de 82,15 mg L<sup>-1</sup>, Pauli *et al.* (2018) que também realizaram a caracterização deste lixiviado, verificaram concentrações de ferro a 56 mg L<sup>-1</sup>, ou seja, valores acima do máximo permitido pela legislação brasileira para descarga em corpos d'água (15 mg L<sup>-1</sup>). Com isso, as altas concentrações de ferro encontradas tanto nas águas superficiais, como nas minas d'água podem estar sendo influenciadas pelo lixiviado bruto do aterro, seja por seu lançamento inadequado ou através da percolação no solo. Estas altas concentrações podem estar associadas a algum material descartado no aterro, como por exemplo sucatas, embalagens metálicas entre outros. Engelmann *et al.* (2017) em estudo realizado em um aterro sanitário no Rio Grande do Sul., também obteve concentrações de ferro próximas às obtidas neste trabalho (Tabela 2.1), tanto para águas superficiais, como para águas subterrâneas, afirmando possível interação do lixiviado do aterro com estas águas.

**Tabela 4.5** - Valores mínimos, máximos e médias anuais das concentrações elementares das águas superficiais (P1, P2, P3, P4 e P5) e limites máximos permitidos de acordo com a legislação CONAMA 375/05.

Estatística		P1	P2	P3	P4	P5	CONAMA 375/05
<b>S</b>	Min - Máx	<0,4	<0,4	0,09 - 0,72	<0,4	<0,5	NA*
	Média	-	-	0,3	-	-	
<b>Cl</b>	Min - Máx	0,15 - 1,34	0,12 - 1,14	0,11 - 1,85	0,09 - 1,77	0,06 - 1,05	NA
	Média	0,57	0,51	0,56	0,70	0,51	
<b>K</b>	Min - Máx	0,24 - 0,72	0,17 - 0,70	0,17 - 2,77	0,58 - 3,93	0,23 - 1,09	NA
	Média	0,40	0,35	0,74	1,58	0,45	
<b>Ca</b>	Min - Máx	0,86 - 14,3	0,68 - 14,3	1,04 - 14	1,46 - 14,8	0,91 - 2,13	NA
	Média	3,08	2,31	2,75	3,28	1,45	
<b>Ti</b>	Min - Máx	0,01 - 0,35	0,02 - 0,24	0,02 - 0,20	0,03 - 0,16	0,02 - 1,20	NA
	Média	0,09	0,08	0,07	0,05	0,17	
<b>Mn</b>	Min - Máx	0,01 - 0,04	0,01 - 0,04	0,009-0,07	0,01 - <b>0,11</b>	0,007-0,05	0,1
	Média	0,02	0,02	0,02	0,04	0,03	
<b>Fe</b>	Min - Máx	0,28 - <b>1,25</b>	0,26 - <b>1,26</b>	0,08 - <b>0,72</b>	0,21 - <b>1,3</b>	0,22 - <b>1,28</b>	0,3
	Média	<b>0,63</b>	<b>0,58</b>	0,28	<b>0,63</b>	<b>0,54</b>	
<b>Ni</b>	Min - Máx	0,003- <b>0,05</b>	0,001- <b>0,03</b>	0,01 - <b>0,07</b>	0,002- <b>0,07</b>	0,005- <b>0,07</b>	0,025
	Média	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	
<b>Cu</b>	Min - Máx	0,005- <b>0,04</b>	0,006- <b>0,02</b>	0,006- <b>0,03</b>	0,004- <b>0,03</b>	0,005- <b>0,03</b>	0,009
	Média	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	
<b>Zn</b>	Min - Máx	0,01 - 0,08	0,01 - 0,13	0,009-0,07	0,02 - 0,09	0,02 - 0,07	0,18
	Média	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	
<b>Br</b>	Min - Máx	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	NA
	Média	-	-	-	-	-	
<b>Ba</b>	Min - Máx	0,09 - 0,40	0,07 - 0,43	0,12 - 0,65	0,06 - 0,25	0,12 - 0,27	0,7
	Média	0,17	0,17	0,26	0,17	0,16	

\*Não aplicado. Fonte: (BRASIL, 2005)

Manganês também excedeu o limite máximo permitido pela legislação vigente em três minas d'água, MD1, MC1 e MD2. Este elemento apresentou concentrações elevadas em três dos seis pontos analisados no entorno do aterro sanitário de Rio Grande do Sul, sendo dois deles de águas subterrâneas e um de água superficial (ENGELMANN *et al.*, 2017). O autor afirma que as altas concentrações obtidas estão relacionadas com o lixiviado, que também apresentou concentrações deste elemento acima do permitido em sua composição, como apresentado na Tabela 2.1. A concentração média de manganês obtida no LB1 da atual área de disposição final dos resíduos do aterro foi de 8,86 mg L<sup>-1</sup>, concentração bem acima do VMP para descarte em corpos hídricos (1,0 mg L<sup>-1</sup>), já, as concentrações obtidas em LT1, LB2 e LT2 estão dentro dos padrões de lançamento em corpos hídricos. Além disso, o manganês normalmente está presente onde há ferro, devido suas afinidades geoquímicas (PEREIRA *et al.*, 2010), elemento também presente em desconformidade na maioria dos pontos de análise.

O bário, apesar de estar em conformidade com a legislação vigente considerando as médias obtidas, apresentou valores máximos de 1,10 mg L<sup>-1</sup> no ponto MD2 e 0,94 mg L<sup>-1</sup> no ponto MC2. Estudo realizado em um aterro na cidade de Minas Gerais, apresentou teores de bário acima do valor máximo permitido para consumo humano em águas subterrâneas, atingindo valores médios de 0,78 mg L<sup>-1</sup> e 2,78 mg L<sup>-1</sup>, e, apesar do conteúdo de Ba encontrado no lixiviado do aterro ter sido menor que o encontrado nas águas subterrâneas monitoradas, as concentrações mais altas corresponderam às áreas mais próximas das células de disposição (BARELLA *et al.*, 2013). Os pontos MD2 e MC2 são os pontos que estão localizados mais próximos à antiga célula de resíduos do aterro, numa elevação de 605 m, aproximadamente 44 m abaixo da antiga área de disposição final dos resíduos.

O bário ocorre de forma natural nas águas superficiais e sua concentração depende do teor em que é lixiviado das rochas, podendo estar presente em águas subterrâneas (CETESB, 2016). Suas principais fontes no ambiente estão relacionadas com a erosão e intemperismo de depósitos naturais contendo bário, podendo muitas vezes se dissolver afim de restabelecer o equilíbrio químico perturbado e, conseqüentemente, levar a um aumento de sua concentração nas águas subterrâneas da região (BARELLA *et al.*, 2013; BATISTA, 2007).

**Tabela 4.6 -** Valores mínimos, máximos e médias anuais das concentrações elementares das minas d'água (MD1, MC1, MD2 e MC2) e limites máximos permitidos pela Portaria 2.914 de 2011 para águas de consumo.

	<b>Estatística</b>	<b>MD1</b>	<b>MC1</b>	<b>MD2</b>	<b>MC2</b>	<b>Portaria 2.914/11</b>
<b>S</b>	Min - Máx	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	NA*
	Média	-	-	-	-	
<b>Cl</b>	Min - Máx	0,13 – 3,06	0,07 – 7,14	0,17 – 1,22	0,18 – 1,20	NA
	Média	0,75	0,93	0,49	0,46	
<b>K</b>	Min - Máx	0,16 – 0,89	0,20 – 1,20	0,96 – 2,26	0,11 – 0,70	NA
	Média	0,35	0,73	1,40	0,29	
<b>Ca</b>	Min - Máx	0,98 – 2,30	6,22 – 12,9	10,2–29,58	1,47 – 3,89	NA
	Média	1,65	8,36	22,37	2,65	
<b>Ti</b>	Min - Máx	0,01 – 0,18	0,05 – 0,17	0,03 – 0,22	0,01 – 0,16	NA
	Média	0,06	0,09	0,08	0,06	
<b>Mn</b>	Min - Máx	0,009– <b>0,23</b>	0,05 – <b>0,12</b>	0,05 – <b>0,21</b>	0,01 – 0,02	0,1
	Média	0,04	0,08	<b>0,14</b>	0,01	
<b>Fe</b>	Min - Máx	0,06 – <b>1,00</b>	0,07 – 0,18	0,10 – <b>0,89</b>	0,06 – 0,20	0,3
	Média	0,26	0,11	0,28	0,11	
<b>Ni</b>	Min - Máx	0,007–0,04	0,003–0,02	0,007–0,04	0,004–0,05	0,07
	Média	0,01	0,01	0,02	0,02	
<b>Cu</b>	Min - Máx	0,004–0,02	0,01 – 0,02	0,005–0,02	0,004–0,09	2,0
	Média	0,01	0,01	0,01	0,02	
<b>Zn</b>	Min - Máx	0,02 – 0,09	0,02 – 0,12	0,05 – 0,13	0,02 – 0,08	5,0
	Média	0,05	0,06	0,09	0,04	
<b>Br</b>	Min - Máx	<0,003	0,001-0,13	0,01 – 0,22	<0,007	NA
	Média	-	0,05	0,13	-	
<b>Ba</b>	Min - Máx	0,05 – 0,27	0,03 – 0,55	0,36 – <b>1,10</b>	0,12 – <b>0,94</b>	0,7
	Média	0,13	0,38	0,64	0,28	

\*Não aplicado.Fonte: (BRASIL, 2011).

O aumento das concentrações de potássio nas minas d' água (MD1 e MD2) pode ser considerado como um indicador de contaminação relacionado à entrada do lixiviado nesses locais, como sugerido por Engelmann *et al.* (2017), que verificou o aumento das concentrações de potássio em águas subterrâneas próximas às lagoas de tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

O titânio apesar de não apresentar valor máximo permitido pelas legislações vigentes, apresentou concentrações médias que variaram entre 0,05 e 0,17 mg L<sup>-1</sup>. O bromo, também sem valor máximo permitido, apresentou concentrações médias de 0,05 e 0,13 mg L<sup>-1</sup> nos pontos MC1 e MD2. Este elemento é considerado um composto natural nas águas e não apresenta efeitos adversos à saúde humana. Sua presença depende da geoquímica dos materiais em que a água entra em contato (MAGAZINOVIC *et al.*, 2004).

Os elementos fósforo, vanádio, cromo, cobalto, arsênio, selênio e chumbo apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção do equipamento em todas as análises realizadas, para todos os pontos, e os limites de detecção estavam abaixo dos valores máximos permitidos pela legislação. Sendo assim, estes elementos não tiveram algum tipo de interferência e por isso não foram apresentados no trabalho.

#### 4.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

##### 4.4.1 Parâmetros Físico-químicos

Foi obtido o dendograma de similaridade para as variáveis físico-químicas obtidas durante o monitoramento, aplicado aos nove pontos de coleta (Figura 4.1). Com ele, é possível verificar os principais grupos de variáveis que se correlacionam entre si, sendo eles: cloreto, dureza e sulfato; nitrato, sílica e odor; cor, turbidez e pH.

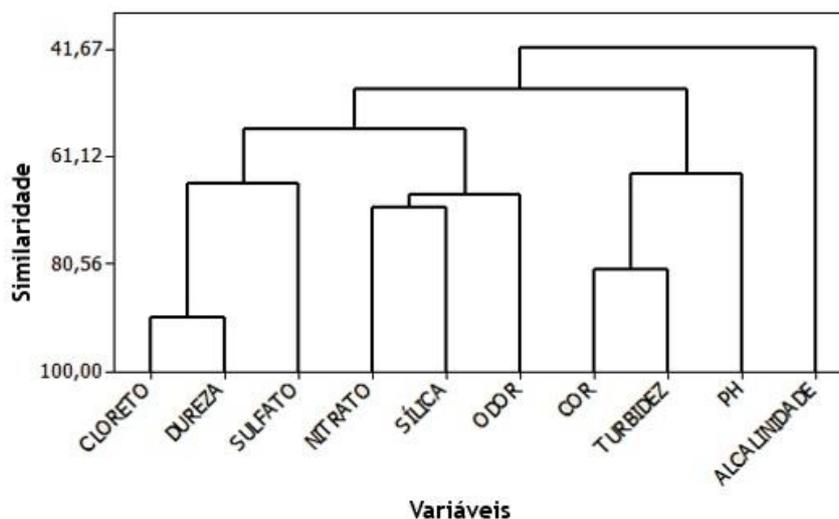
Além disso, os diferentes grupos formados indicam as principais similaridades entre os componentes do mesmo grupo, o que presume serem provenientes de uma mesma fonte. Dentro destes grupos os parâmetros cloreto e dureza e cor e turbidez apresentaram as mais altas correlações.

O terceiro grupo formado, composto pelos parâmetros cor, turbidez e pH podem indicar uma fonte de contaminação externa, visto que estes três parâmetros foram os únicos a se apresentarem em desconformidade com as

legislações vigentes para alguns pontos de coleta, como pode ser visualizado nas Tabelas 4.3 3 4.4, e por isso estão dispostos em um mesmo grupo, com um certo grau de similaridade entre eles.

Os valores obtidos pela correlação de Spearman para os parâmetros físico-químicos são apresentados na Tabela 4.7. Como esperado, as principais correlações obtidas no dendograma da Figura 4.1 foram as mais significativas apontadas na Tabela 4.7. Todos os valores apresentados obtiveram p-valores < 0,05.

Métodos de correlações medem a força do relacionamento entre duas variáveis, ou seja, é uma medida de similaridade entre as variáveis (LINDEN, 2009). Segundo as classificações de Schmidt (1975) *apud* Pauli (2014), as correlações podem ocorrer de forma desprezível (0,00 a 0,29); baixa (0,30 a 0,49); moderada (0,50 a 0,79); alta (0,80 a 0,99) e perfeita (1,00). Com isso, as correlações entre cloreto e dureza, apenas, apresentaram um alto valor, enquanto as correlações cor-turbidez, cor-sílica, cor-sulfato apresentaram-se moderadas.



**Figura 4.1** - Dendograma de agrupamento entre os parâmetros físico-químicos, formado entre os nove pontos avaliados.

A dureza permanente, chamada de dureza de não carbonatos é devida a presença de sulfatos, cloretos e nitratos de cálcio e magnésio. Apesar de apresentar maior similaridade com o cloreto no dendograma, sulfato e nitrato

também estão correlacionados com dureza, porém com menor grau de similaridade.

A turbidez de uma amostra de água é o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessá-la devido à presença de sólidos em suspensão, tais como partículas inorgânicas e detritos orgânicos, enquanto a cor da água pode ser totalmente influenciada por essas matérias sólidas em suspensão, estando correlacionadas uma a outra (BATISTA, 2007; CETESB, 2009).

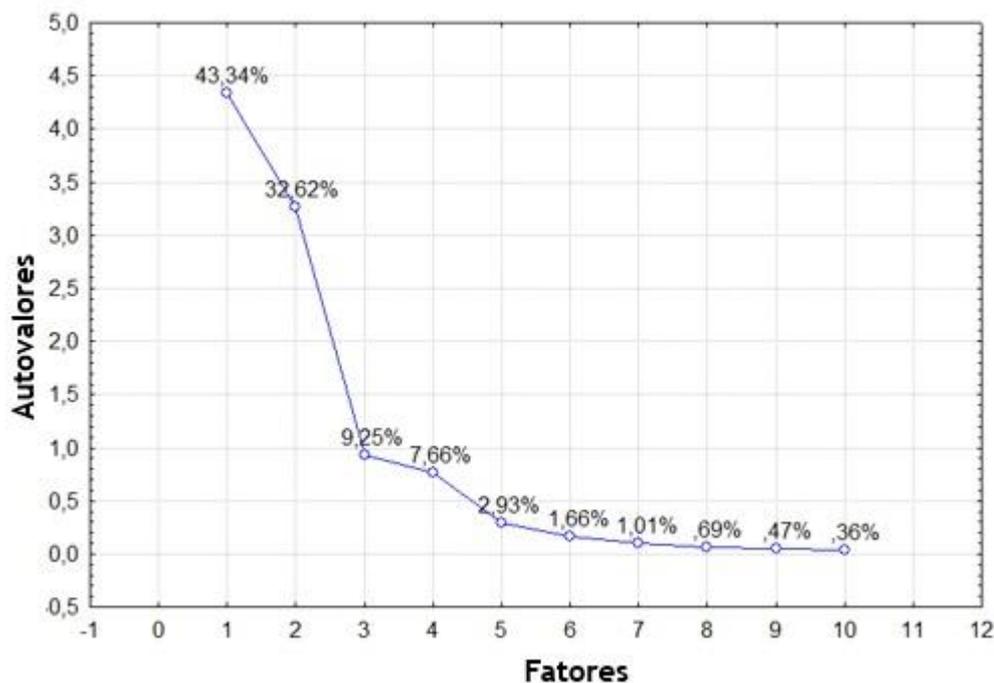
**Tabela 4.7** - Coeficientes de correlação de Spearman significativos com nível de confiança de 95% para as variáveis físico-químicas da água.

	Cloreto	Dur.	Nitrato	Odor	Cor	Turb.	Alc.	Sílica	Sulf.	pH
<b>Cloreto</b>	1,00									
<b>Dureza</b>	<b>0,81</b>	1,00								
<b>Nitrato</b>	0,41		1,00							
<b>Odor</b>	0,34		0,36	1,00						
<b>Cor</b>	0,45	0,39			1,00					
<b>Turbidez</b>	0,40				<b>0,63</b>	1,00				
<b>Alcalin.</b>			0,28				1,00			
<b>Sílica</b>	0,48	0,31	0,41	0,41	<b>0,59</b>	0,38		1,00		
<b>Sulfato</b>	0,32	0,34			<b>0,55</b>	0,31		0,37	1,00	
<b>pH</b>						0,33				1,00

A análise dos componentes principais aplicada aos parâmetros físico-químicos apontou que todos os valores significativos dos coeficientes gerados para a variabilidade dos dados encontraram-se nos fatores 1 e 2. A Figura 4.2 ilustra a porcentagem de informação carregada por cada fator em relação a variável interdependente avaliada, representada por autovalores.

Segundo a “regra dos Kaisers”, os componentes que apresentam autovalores maiores que “um” explicam a variação total dos dados (BRO; SMILDE, 2014), o que foi considerado neste trabalho.

De acordo com os fatores 1 e 2 para explicação da PCA, tem-se na Tabela 4.8 a matriz de correlação contendo os valores dos coeficientes da PCA para cada parâmetro analisado. O fator 1, que carrega 43,34% de toda a informação, é composto por odor, cor, turbidez, alcalinidade, sílica, sulfato e pH, enquanto o fator 2, que explica 32,62% da variabilidade dos dados é composto por cloreto, dureza e nitrato.



**Figura 4. 2** - Variância total (%) dos parâmetros físico-químicos em relação aos fatores gerados.

**Tabela 4. 8** - Matriz de correlação entre os parâmetros físico-químicos e os fatores significativos.

	<b>Fator 1</b>	<b>Fator 2</b>
Cloreto	0,229596	<b>0,910284</b>
Dureza	-0,323638	<b>0,906721</b>
Nitrato	0,366171	<b>0,827349</b>
Odor	<b>-0,530373</b>	-0,04057
Cor	<b>-0,819904</b>	-0,50967
Turbidez	<b>-0,806425</b>	-0,40701
Alcalinidade	<b>-0,468238</b>	0,299887
Sílica	<b>-0,930108</b>	0,133722
Sulfato	<b>-0,860246</b>	0,398667
pH	<b>-0,783889</b>	0,482701

Os parâmetros físico-químicos que apresentaram correlações mais fortes, como apresentado na Tabela 4.7 e Figura 4.1, variam sensivelmente dentro dos mesmos fatores conforme apresentados na Tabela 4.8. Os valores positivos implicam em variação positiva (aumento na concentração) ao longo dos pontos e os valores negativos indicam uma correlação inversamente proporcional da influência do fator em relação à concentração, ou seja, sua diminuição.

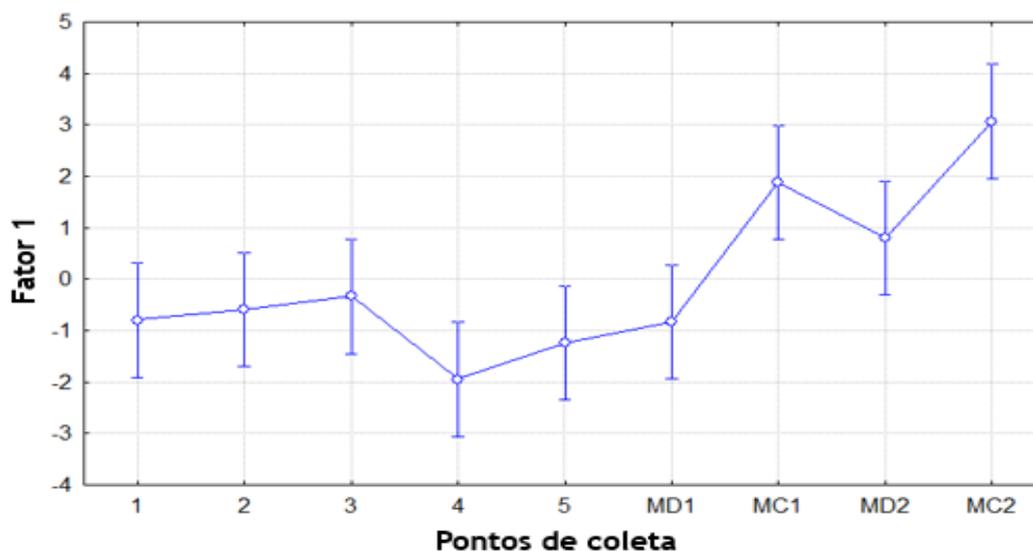
Na Tabela 4.9 são verificados os efeitos dos fatores, o F calculado e o p-valor para cada efeito. Observa-se que não houve variação significativa dos dados ao longo dos meses de coleta, apenas entre os pontos ( $p\text{-valor} < 0,05$ ), e por isso não foi realizado o estudo referente à variação temporal.

**Tabela 4.9** - Análise de influência dos fatores em relação aos pontos e meses de coleta.

<b>Fator</b>	<b>Efeito</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>QM</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
	<b>Pontos</b>	<b>123,81</b>	<b>8</b>	<b>15,47</b>	<b>8,51</b>	<b><math>1 \times 10^{-6}</math></b>
<b>1</b>	Meses	33,22	5	6,64	3,65	0,08086
	Erro	72,67	40	1,81		
	<b>Pontos</b>	<b>105,45</b>	<b>8</b>	<b>13,18</b>	<b>10,14</b>	<b>0</b>
<b>2</b>	Meses	15,44	5	3,08	2,37	0,056
	Erro	51,99	40	1,29		

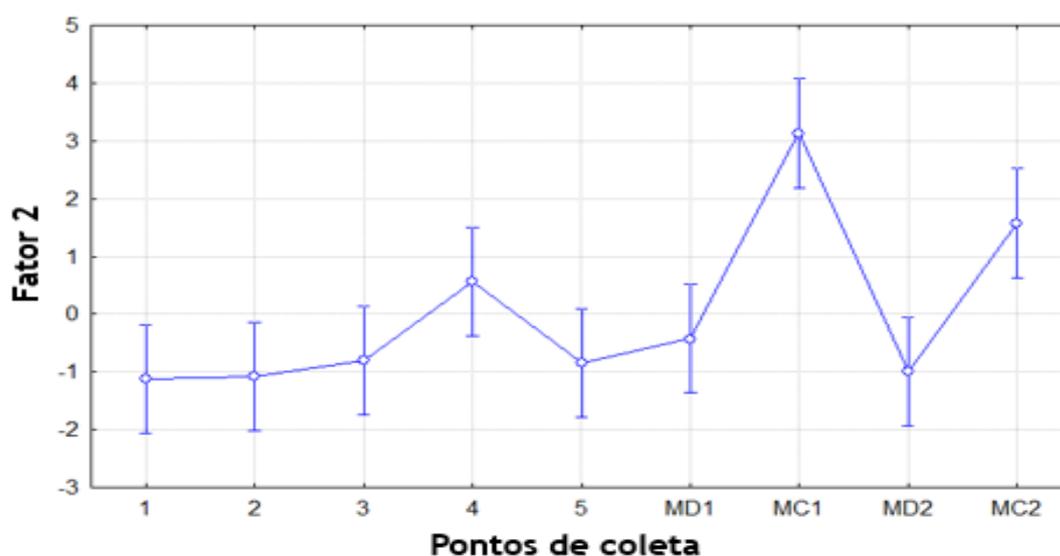
A variação dos parâmetros físico-químicos ao longo dos pontos 1, 2, 3, 4, 5, MD1, MC1, MD2 e MC2, de acordo com os dois fatores, foi ilustrada nas Figuras 4.3 e 4.4, respectivamente. Os destacados no fator 1 da Tabela 4.8 seguem conforme descrito na Figura 4.3 e os destacados no fator 2 variam conforme predito na Figura 4.4. Os resultados com sinais positivos descritos na Tabela 4.8 significam um aumento das concentrações ao longo dos pontos, e os resultados com sinais negativos (fator 1) indicam redução das concentrações, comportamento diretamente inverso ao apresentado na Figura 4.3.

Nota-se, de acordo com a Figura 4.3, uma significativa mudança nas concentrações dos pontos 1, 2 e 3 para o ponto 4, ou seja, os parâmetros odor, cor, turbidez, alcalinidade, sílica e sulfato apresentaram resultados elevados no ponto 4 quando comparados aos outros pontos (P1, P2, P3 e P5). O mesmo ocorre entre os pontos das minas d'água, que apresentam aumento das concentrações desses parâmetros nos pontos MD1 e MD2 e uma significativa redução nos pontos MC1 e MC2. Este aumento relacionado principalmente aos pontos MD1 e MD2 diz respeito aos parâmetros cor e turbidez, que, como apresentado na Tabela 4.4 estão em desconformidade com o que prevê a Portaria 2.914 (BRASIL 2011).



**Figura 4.3** - Representação da variação dos parâmetros físico-químicos entre os 9 pontos de coletas em relação ao fator 1 (odor, cor, turbidez, alcalinidade, sílica, sulfato e pH).

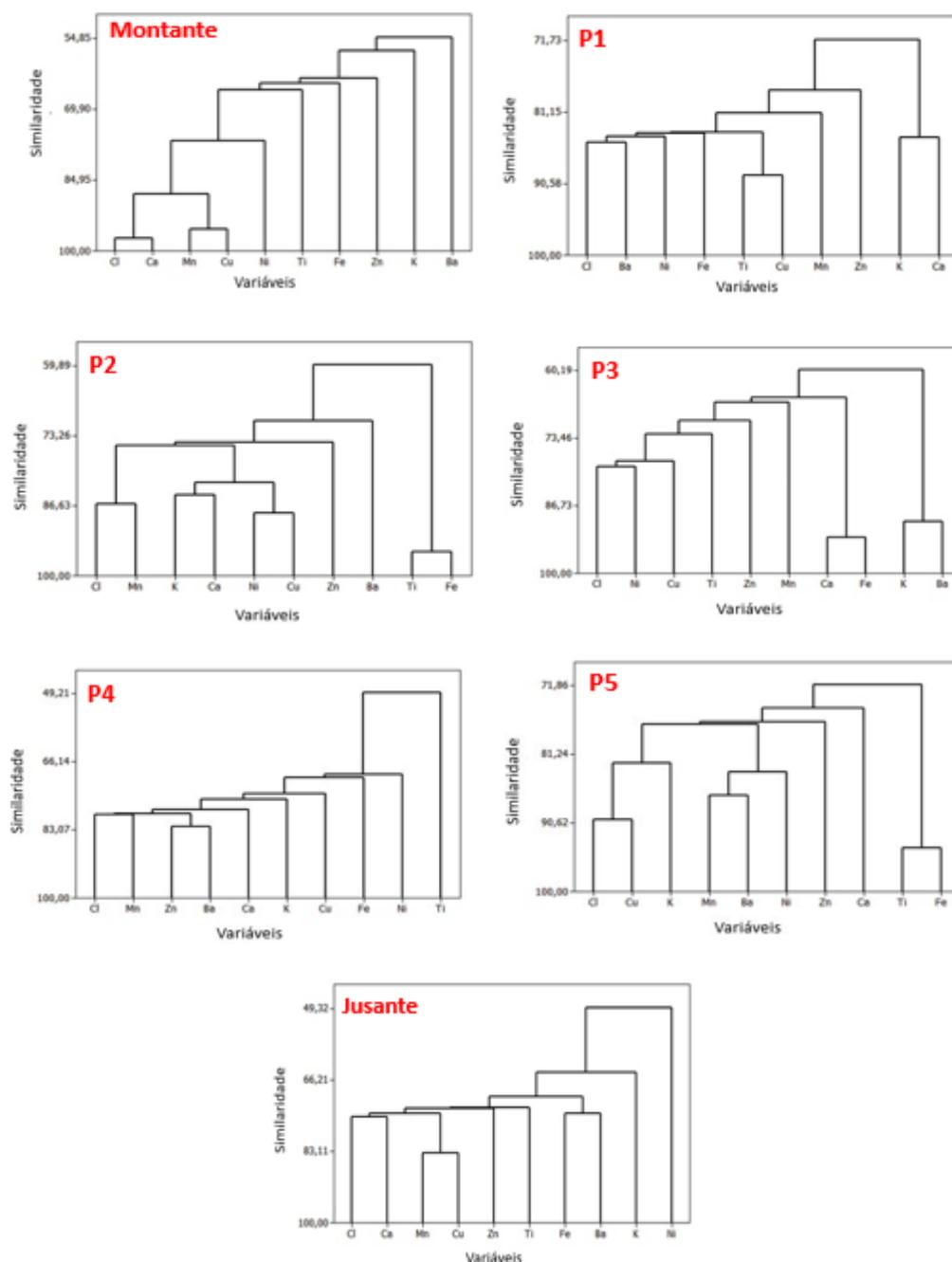
Para cloreto, dureza e nitrato, representados pela Figura 4.4, o aumento elevado das concentrações no ponto 4 é facilmente visualizado quando comparados com os outros pontos de águas superficiais. Estas concentrações são ainda maiores nas minas d'água de consumo (MC1 e MC2), principalmente em relação à cloreto e dureza. Esta variação é claramente visualizada nas Tabelas 4.3 e 4.4, e apesar deste aumento significativo nos pontos 4, MC1 e MC2, as concentrações não representam índice de poluição, visto que estão abaixo dos valores máximos permitidos pelas legislações vigentes.



**Figura 4.4** - Representação da variação dos parâmetros físico-químicos entre os 9 pontos de coletas em relação ao fator 2 (cloreto, dureza e nitrato).

#### 4.4.2 Elementos químicos

Devido à grande variabilidade dos elementos químicos entre os pontos de coletas, principalmente nos pontos das águas superficiais (P1 a P5), os dendogramas referente à caracterização elemental foram obtidos, primeiramente, de forma individual, para uma melhor interpretação dos dados. O mesmo foi realizado para as amostras complementares (Montante e Jusante), apresentados na Figura 4.5.



**Figura 4. 5** – Dendogramas de agrupamento da caracterização elemental obtida nos pontos das águas superficiais (Montante, P1, P2, P3, P4, P5 e Jusante).

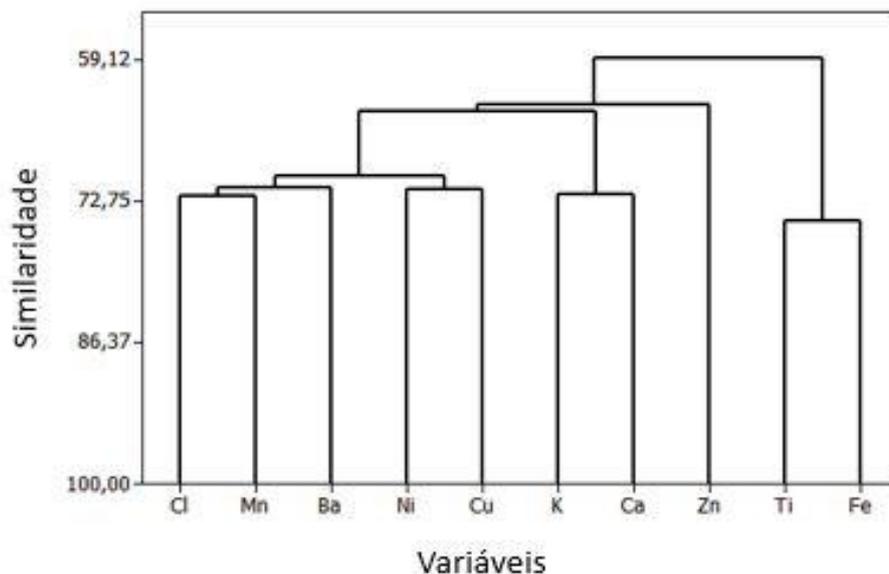
Na Figura 4.5 é possível verificar uma significativa oscilação nos agrupamentos formados em cada ponto. Ao comparar o dendograma do ponto à Montante com os cinco pontos monitorados (P1 a P5), nota-se nestes últimos, maior número de grupos formados entre os elementos. Essa grande variação ao longo dos pontos está relacionada a diferentes fontes e/ou atividades desenvolvidas ao entorno, que acabam por influenciar no comportamento dos elementos no meio. Ao analisar o ponto à Jusante, as duas primeiras correlações (Cl – Ca e Mn – Cu) são iguais às formadas no ponto à Montante, porém, com um menor nível de similaridade. Além disso, outra correlação é formada (Fe – Ba) e uma nova distribuição dos outros elementos. Com isso é possível presumir que, mesmo levando algumas características similares ao ponto à Montante, a caracterização elementar do ponto à Jusante também é influenciada pelos outros cinco pontos monitorados.

Considerando os cinco pontos das águas superficiais como um todo, o dendograma da Figura 4.6 é formado por quatro diferentes grupos entre os elementos: Cl – Mn e Ba; Ni – Cu; K – Ca; Ti – Fe, sendo o último, formado com um maior nível de similaridade. As rochas ígneas na formação da Serra Geral da região possui altas concentrações de Ti e o solo da região oeste do Paraná possui concentrações significativas de Fe, o que explica, em termos naturais, a correlação entre estes dois elementos (SANTOS, 2016).

Destes grupos, dois referem-se a elementos que obtiveram concentrações elevadas durante o monitoramento para as águas superficiais: Ni, Cu e Fe. Estes agrupamentos podem, principalmente, estar associados à fonte de contaminação antrópica, podendo considerar uma destas fontes o aterro, visto que ferro, principal elemento envolvido, presente em desconformidade na maioria dos pontos monitorados, também obteve concentrações elevadas na caracterização do lixiviado bruto (LB1).

Os outros grupos são formados basicamente, por elementos que não interferiram no monitoramento das águas superficiais, ou seja, as concentrações médias obtidas apresentaram-se em conformidade com as legislações vigentes. Além disso, elementos como o cálcio e zinco são considerados metais essenciais para todos os tipos de organismos e o cloro está presente de forma abundante na crosta terrestre, ou seja, estes elementos são encontrados naturalmente nos

recursos hídricos. Com isso, suas correlações podem ainda sugerir a hipótese de possuírem origem natural.



**Figura 4. 6** - Dendrograma de agrupamento dos elementos químicos, formado entre os pontos das águas superficiais monitoradas (P1, P2, P3, P4 e P5).

Na Tabela 4.10 estão descritos os coeficientes de correlação de Spearman (com  $p$ -valor  $< 0,05$ ) obtidos para as respostas elementares nos pontos das águas superficiais monitoradas. Todas as correlações, segundo a classificação de Schmidt (1975) *apud* Pauli (2014), são consideradas baixas (0,30 a 0,49) porém significativas devido à grande variabilidade destes elementos entre os cinco pontos monitorados. Assim como na Figura 4.6 verifica-se que a correlação mais significativa (0,49) se deu entre Ti – Fe. A Tabela 4.10 atestou ainda, o agrupamento satisfatório realizado no dendrograma da Figura 4.6.

Ao analisar a caracterização elementar obtida nas quatro minas d'água monitoradas, o dendrograma da Figura 4.7 é formado por três grupos principais entre os elementos químicos: Cl – Fe e Ni; Ti – Ba; K – Zn, este último correlacionado ainda com Mn, Ca e Cu. Estes diferentes grupos formados podem presumir diferentes fontes de influência aos elementos.

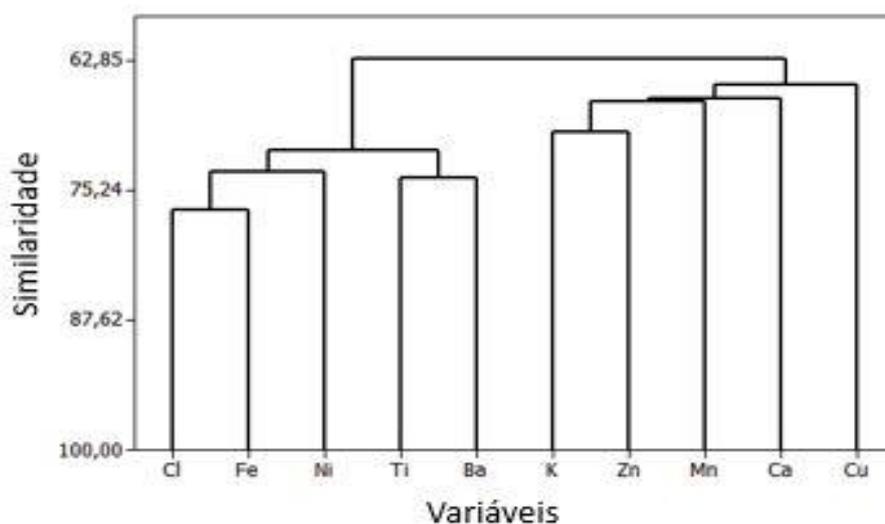
A caracterização elementar revelou que os principais elementos em desconformidade nas minas foram Mn, Fe e Ba, dispostos no dendrograma, em diferentes grupos. Bário, assim como titânio, está presente naturalmente na composição de rochas e/ou recursos hídricos, o que explica a correlação de

ambos. Com isso, a alta concentração de bário obtida em MC2 e MD2 pode estar relacionada à sua erosão e intemperismo a partir de depósitos naturais (BARELLA *et al.*, 2013; BATISTA, 2007).

Já as altas concentrações de Fe e Mn podem estar associadas, assim como nas águas superficiais, ao aterro da região, devido às altas concentrações destes elementos no lixiviado bruto (LB1). Os outros elementos, presentes em conformidade nas minas d'água durante o monitoramento, podem estar relacionados a fontes naturais do meio.

**Tabela 4.10** – Coeficientes de correlação de Spearman significativos com nível de confiança de 95% para os elementos químicos das águas superficiais (P1, P2, P3, P4 e P5).

	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ba
Cl	1,00									
K		1,00								
Ca		<b>0,44</b>	1,00							
Ti				1,00						
Mn	<b>0,45</b>	0,28			1,00					
Fe				<b>0,49</b>		1,00				
Ni	<b>0,34</b>				<b>0,37</b>		1,00			
Cu	<b>0,31</b>	0,28			0,29		<b>0,43</b>	1,00		
Zn	0,27								1,00	
Ba	<b>0,40</b>				<b>0,43</b>		<b>0,41</b>			1,00



**Figura 4.7** – Dendrograma de agrupamento dos elementos químicos presentes nas minas d'água (MC1, MD1, MC2 e MD2).

Na Tabela 4.11, estão descritos os coeficientes de correlação de Spearman (com p-valor <0,05) obtidos para as respostas elementares das minas d'água. É possível verificar que as correlações se apresentaram entre baixas e moderadas, sendo que as principais correlações se referem à Cl – Fe, Ti – Ba, Cl – Ni e Ti – Ni. As baixas correlações presumem um nível de similaridade baixa entre os elementos, possivelmente ocasionadas devido à variação das concentrações ao longo dos meses e pontos de monitoramento. Mais uma vez, atestou-se uma correlação satisfatória no dendograma da Figura 4.7 ao compará-la com a correlação de Spearman da Tabela 4.11, visto que a correlação mais significativa se deu entre Cl – Fe e Ti -Ba, respectivamente.

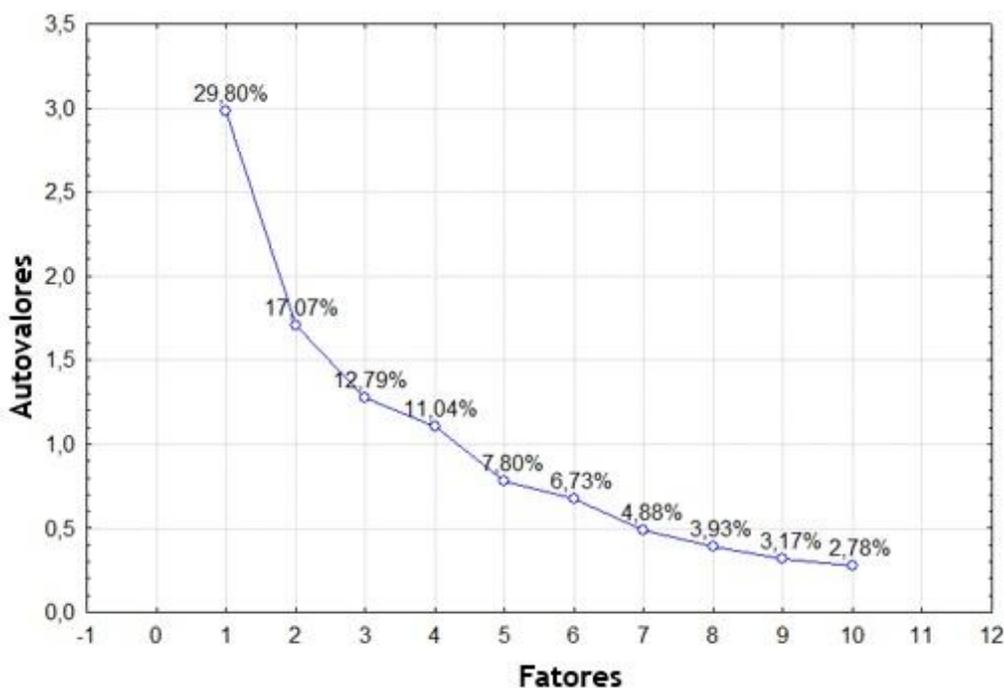
**Tabela 4.11** - Coeficientes de correlação de Spearman significativos com nível de confiança de 95% para os elementos químicos das minas d'água (MD1, MC1, MD2 e MC2).

	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ba
Cl	1,00									
K		1,00								
Ca			1,00							
Ti				1,00						
Mn					1,00					
Fe	<b>0,54</b>			<b>0,37</b>		1,00				
Ni	<b>0,48</b>			<b>0,44</b>		<b>0,38</b>	1,00			
Cu					<b>0,30</b>			1,00		
Zn		<b>0,39</b>	<b>0,30</b>		<b>0,35</b>				1,00	
Ba				<b>0,49</b>			<b>0,34</b>			1,00

De acordo com a análise dos componentes principais (PCA), todos os valores significativos dos coeficientes gerados para a variabilidade dos elementos químicos das águas, segundo a “regra dos Kaisers”, encontraram-se nos fatores 1, 2, 3 e 4, carregando 70,7% de toda informação (Figura 4.8). O mesmo ocorreu no trabalho de Sabino *et al.* (2014), em que os quatros primeiros componentes da PCA foram suficientes para explicar 77% da variação total dos dados, representando os principais aspectos da qualidade das águas do rio das Velhas, Minas Gerais.

A matriz de correlação que contém os valores significativos dos coeficientes da PCA para cada elemento está descrita na Tabela 4.12. Como as correlações de agrupamentos e de Spearman foram apresentadas

separadamente para os pontos das águas superficiais e minas d'água, devido à grande variabilidade dos elementos, os resultados não foram compatíveis com o que foi correlacionado nos fatores, que levou em consideração os resultados dos nove pontos monitorados e buscou uma melhor distribuição dos dados de acordo com essa variabilidade.



**Figura 4.8** - Variância total (%) dos elementos químicos em relação aos fatores gerados.

**Tabela 4.12** - Matriz de correlação entre os elementos químicos e os fatores significativos.

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
<b>Cl</b>	-0,16	0,49	<b>-0,58</b>	0,12
<b>K</b>	<b>-0,68</b>	-0,24	-0,31	0,32
<b>Ca</b>	<b>-0,84</b>	-0,26	0,03	-0,06
<b>Ti</b>	-0,30	<b>0,60</b>	0,45	0,02
<b>Mn</b>	<b>-0,84</b>	0,01	-0,16	0,06
<b>Fe</b>	0,18	0,42	-0,06	<b>0,80</b>
<b>Ni</b>	-0,08	<b>0,78</b>	0,25	-0,18
<b>Cu</b>	-0,12	0,37	<b>-0,63</b>	-0,39
<b>Zn</b>	<b>-0,57</b>	-0,08	0,29	0,25
<b>Ba</b>	<b>-0,75</b>	0,16	0,20	-0,25

Vale lembrar, de acordo com a Tabela 4.12, que os valores positivos indicam uma variação positiva (aumento da concentração) dos elementos e os valores negativos indicam a existência de uma correlação inversamente proporcional do fator em relação a concentração do elemento, ou seja, diminuição da concentração ao longo dos pontos e/ou meses.

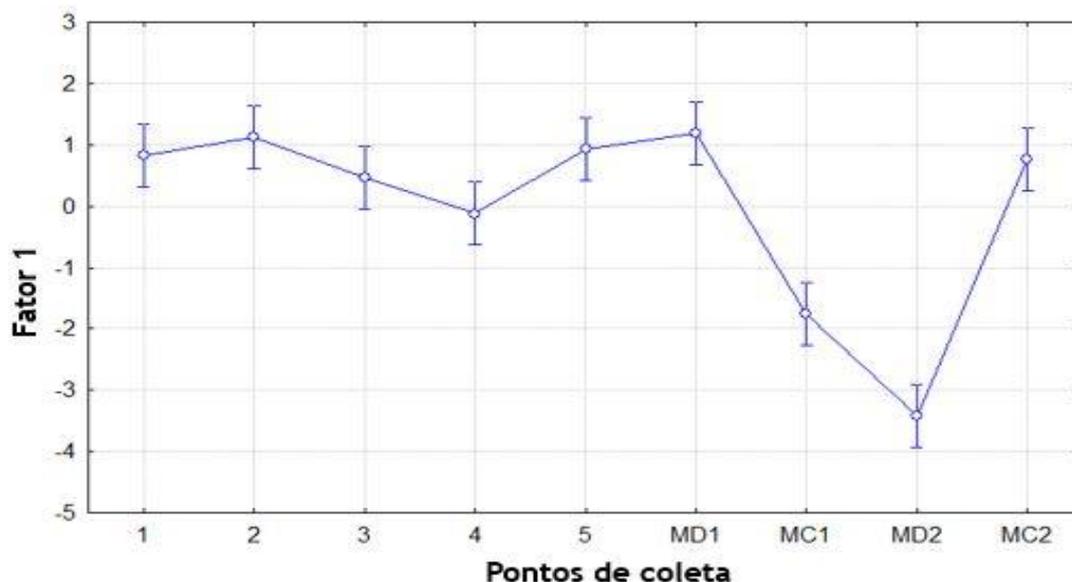
Na Tabela 4.13 são apresentadas as influências de cada fator em relação às variáveis (efeito) tempo e espaço. As variáveis significativas ( $p$ -valor $<0,05$ ) foram então ilustradas, afim de analisar suas variações ao longo dos pontos 1, 2, 3, 4, 5, MD1, MC1, MD2 e MC2 e dos meses de monitoramento. O fator 1 apresentou variação significativa apenas em relação aos pontos de coleta, ao contrário do fator 2 que obteve variações significativas ao longo dos meses de coleta. Já os elementos presentes nos fatores 3 e 4 variaram significativamente de forma espacial e temporal.

**Tabela 4.13** - Análise de influência dos fatores em relação aos pontos e meses de coleta.

<b>Fator</b>	<b>Efeito</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>QM</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
<b>1</b>	<b>Pontos</b>	<b>237,91</b>	<b>8</b>	<b>29,73</b>	<b>37,46</b>	<b>0</b>
	Meses	11,11	11	1,01	1,27	0,25
	Erro	69,84	88	0,79		
<b>2</b>	Pontos	10,56	8	1,32	1,36	0,22
	<b>Meses</b>	<b>86,82</b>	<b>11</b>	<b>7,89</b>	<b>8,14</b>	<b>0</b>
	Erro	85,24	88	0,96		
<b>3</b>	<b>Pontos</b>	<b>12,24</b>	<b>8</b>	<b>1,53</b>	<b>2,25</b>	<b>0,03</b>
	<b>Meses</b>	<b>64,97</b>	<b>11</b>	<b>5,90</b>	<b>8,71</b>	<b>0</b>
	Erro	59,65	88	0,67		
<b>4</b>	<b>Pontos</b>	<b>63,09</b>	<b>8</b>	<b>7,88</b>	<b>20,25</b>	<b>0</b>
	<b>Meses</b>	<b>20,74</b>	<b>11</b>	<b>1,88</b>	<b>4,84</b>	<b><math>8 \times 10^{-6}</math></b>
	Erro	34,26	88	0,38		

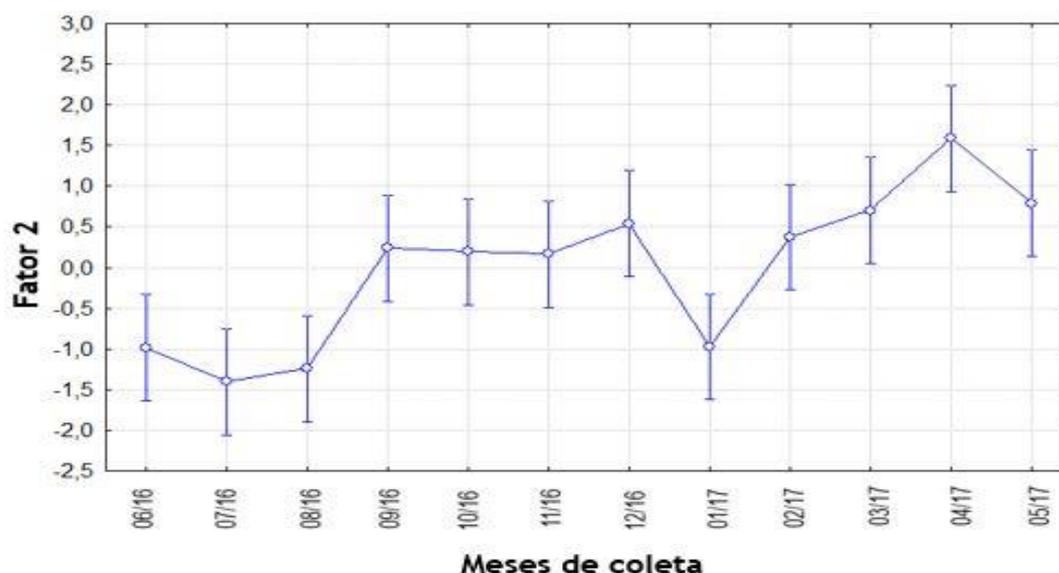
A Figura 4.9 representa a variação espacial dos elementos K, Ca, Mn, Zn e Ba nos pontos das águas superficiais 1, 2, 3, 4 e 5, e de minas, MD1, MC1, MD2 e MC2. As concentrações referentes aos elementos do fator 1 tiveram um leve decaimento do ponto 1 ao ponto 2, aumentando significativamente no ponto 4. O mesmo comportamento ocorreu para as minas d'água, que obtiveram as

concentrações mais elevadas nos pontos MC1 e MD2. Esse aumento de concentração visualizada nos pontos MC1 e MD2 é influenciado, principalmente, pelos elementos Mn e Ba, que como apresentado na Tabela 4.6, estão em desconformidade com as legislações vigentes, além das concentrações de Ca que foram maiores nestes pontos.



**Figura 4.9** – Representação da variação elementar entre os nove pontos de coletas em relação ao fator 1 (K, Ca, Mn, Zn e Ba).

O Fator 2, representado pelos elementos titânio e níquel (Figura 4.10), apresentaram variações significativas durante os meses de monitoramento.

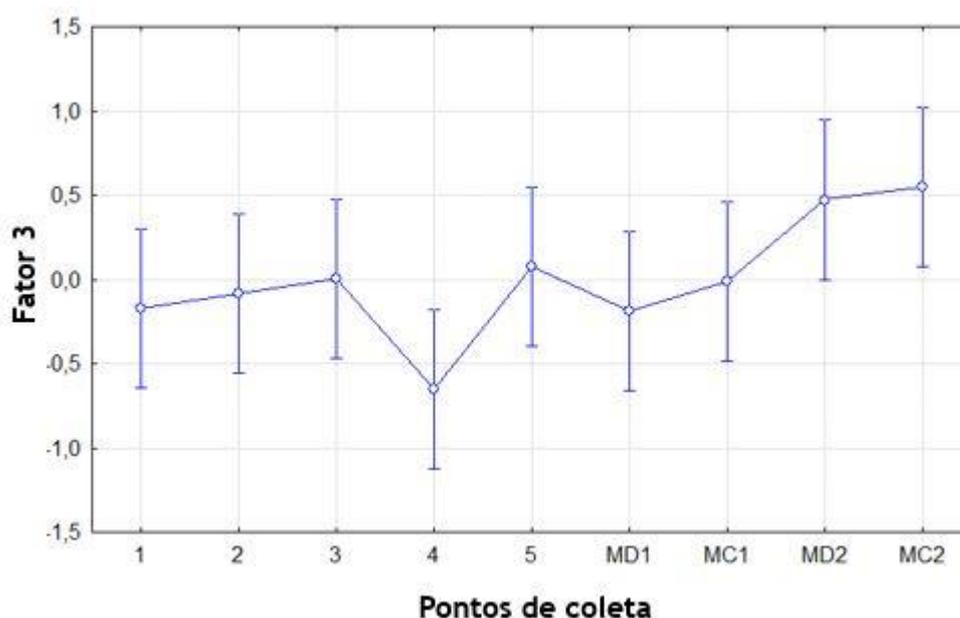


**Figura 4.10** - Representação da variação elementar entre os doze meses de monitoramento em relação ao fator 2 (Ti e Ni).

Conforme a Figura 4.10, as concentrações dos elementos Ti e Ni permaneceram constantes nos três primeiros meses e aumentaram consideravelmente entre os meses de setembro a dezembro. Porém as maiores concentrações foram observadas no mês de abril, podendo estar associada à concentração de titânio, exclusivamente, no ponto 5, que foi a maior concentração obtida ( $1,2 \text{ mg L}^{-1}$ ) quando comparada às concentrações obtidas nos outros pontos de coleta, e que foi mensurada no mês de abril.

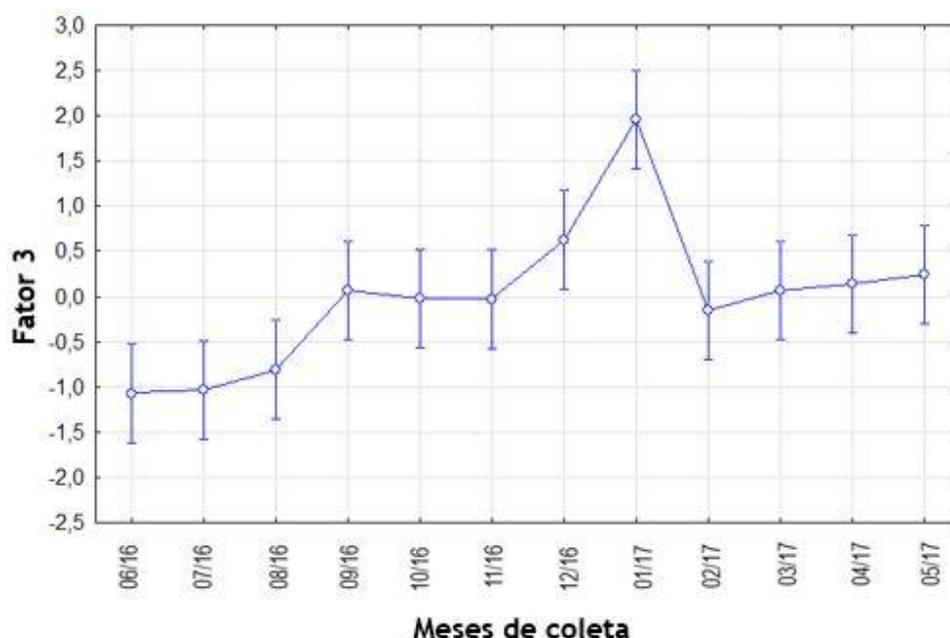
De modo geral, as concentrações mais elevadas de Ti e Ni ocorreram nos meses mais quentes, com exceção no mês de janeiro. Neste caso, pode-se haver, juntamente com outros fatores, relação com a precipitação pluviométrica, que foram significativas nestes meses (Figura 3.4), e que podem influenciar no aumento dessas concentrações (CERCENA *et al.*, 2002).

O fator 3 apresenta variações significativas tanto em relação aos pontos de coleta quanto aos meses. Os elementos cloro e cobre fazem parte deste grupo. A Figura 4.11 representa a variação destes elementos ao longo dos pontos de coleta. Assim como ocorre com os elementos do fator 1, as maiores concentrações são nitidamente observadas no ponto 4, e de modo geral, são influenciadas pelo cloro, que apresentou maior variação nas concentrações obtidas quando comparadas com as concentrações de cobre. As menores concentrações estão relacionadas ao ponto MC2.



**Figura 4. 11** - Representação da variação elementar entre os nove pontos de coletas em relação ao fator 3 (Cl e Cu).

A Figura 4.12 representa a variação destes mesmos elementos (Cl e Cu) ao longo dos meses de coleta. As concentrações destes elementos ao longo dos meses de monitoramento, foram bastante variadas. Porém, apesar dessa grande variabilidade dos dados, pode-se confirmar que houve um decréscimo das concentrações de Cl e Cu no mês de janeiro, assim como é ilustrado. As principais variações demonstradas ocorreram principalmente devido às concentrações de cloro, que obteve concentrações mínimas (em praticamente todos os pontos de coleta) neste mês.

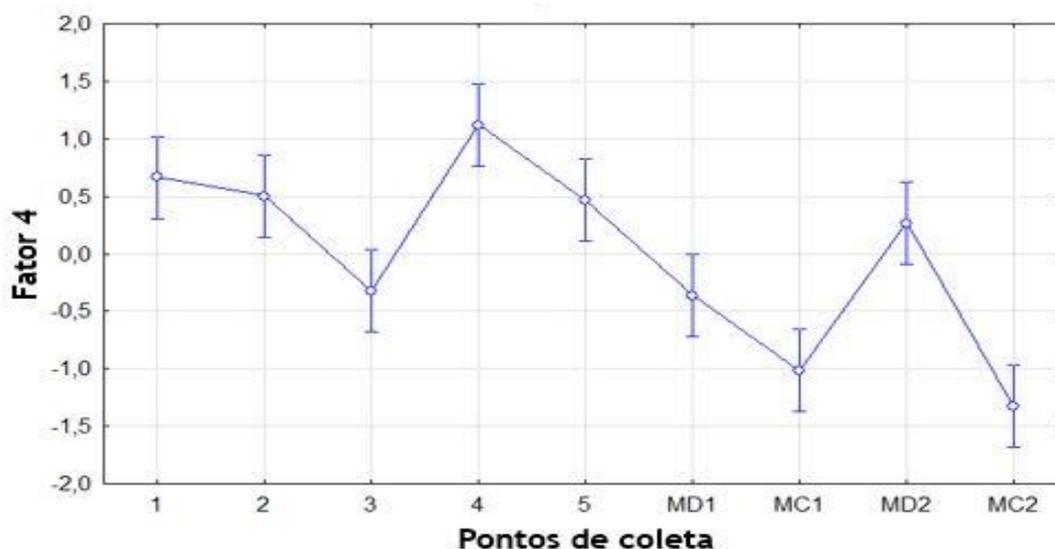


**Figura 4.12** - Representação da variação elementar entre os doze meses de monitoramento em relação ao fator 3 (Cl e Cu).

O fator 4 refere-se apenas ao elemento ferro, que apresentou variações significativas entre os pontos de coletas e durante os meses de monitoramento. Assim como visto nas Tabelas 4.5 e 4.6, considerando as concentrações médias e máximas de ferro para cada ponto, o ponto 4 atingiu as maiores concentrações, com uma média anual de  $0,63 \text{ mg L}^{-1}$  e um valor máximo de  $1,3 \text{ mg L}^{-1}$ . Esta grande variação da concentração de ferro quando comparadas aos outros pontos é confirmada pela Figura 4.13.

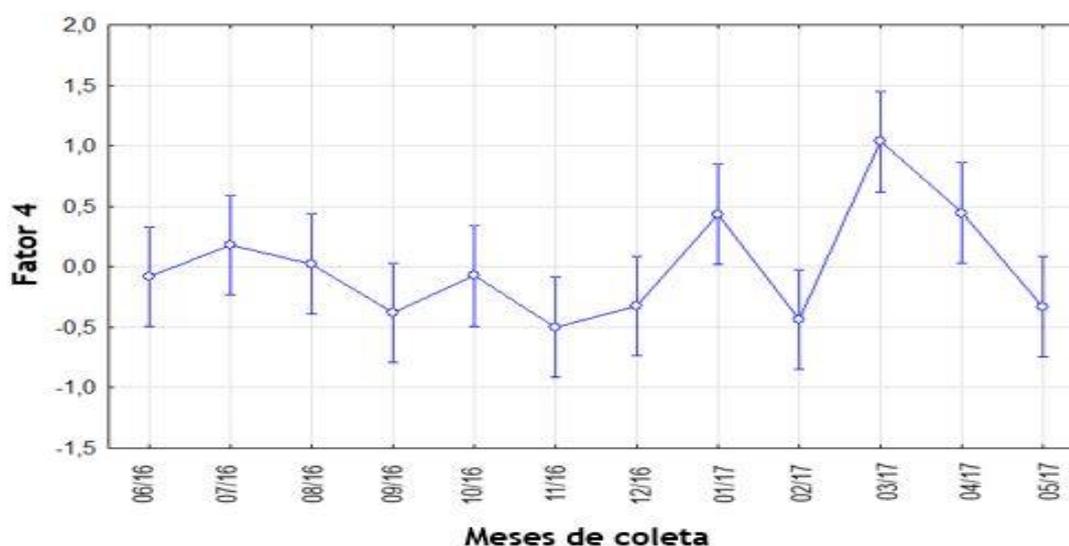
Apesar disso, com exceção dos pontos MC1 e MC2, todos os outros pontos de monitoramento apresentaram concentrações elevadas de ferro, principalmente os pontos 1, 2, 5, MD1 e MD2, respectivamente, estando em desconformidade com as legislações vigentes. Estas altas concentrações de

ferro, em quase todos os pontos de observação, indicam contaminação nas águas, podendo ser proveniente do lixiviado bruto do aterro, através de sua percolação pelo solo, visto que suas concentrações foram bastante significativas.



**Figura 4.13** - Representação da variação elementar entre os nove pontos de coletas em relação ao fator 4 (Fe).

As concentrações de ferro durante os meses de monitoramento variaram significativamente, com valor mínimo de  $0,06 \text{ mg L}^{-1}$  e valor máximo de  $1,3 \text{ mg L}^{-1}$ , distribuídas entre os nove pontos de coleta. A Figura 4.14 destaca que as maiores concentrações ocorreram nos meses de março, abril e janeiro, respectivamente. Porém essa distribuição é satisfatória de forma genérica, apenas, devida a essa grande variabilidade relacionada aos resultados obtidos.



**Figura 4.14** - Representação da variação elementar entre os doze meses de monitoramento em relação ao fator 4 (Fe).

As análises estatísticas aplicadas aos parâmetros físico-químicos e elementares confirmam os resultados médios obtidos nas Tabelas 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 e durante todos os meses de monitoramento. Os dendogramas e matrizes de correlação nos mostram os principais níveis de similaridade e distâncias entre as variáveis analisadas, enquanto a PCA correlaciona estas variáveis de acordo com suas variabilidades ao longo dos pontos e/ou meses de coletas dentro de fatores independentes.

Para os parâmetros físico-químicos, dois fatores independentes da PCA explicaram 75,96% da variância total dos dados. O primeiro fator, com 43,34% da variância total foi descrita principalmente pelas variáveis odor, cor, turbidez, alcalinidade, sílica, sulfato e pH, com carregamento negativo. O fator 2 explicou 32,62% da variância total, representado pelas variáveis cloreto, dureza e nitrato, exibido por cargas positivas. Estes parâmetros apresentaram variação espacial significativa, ou seja, variaram consideravelmente entre os pontos de coleta.

Os pontos 4, 5, MD1 e MD2 apresentaram as maiores concentrações dos parâmetros relacionados ao fator 1 (Figura 4.3), comprovando as concentrações obtidas na Tabela 4.3 e 4.4. O mesmo pode ser confirmado para as variáveis representadas pelo fator 2 da Figura 4.4, que apresentou as maiores concentrações nos pontos 4, MC1 e MC2.

A PCA aplicada para os elementos químicos carregou cerca de 70% da variação total dos dados em quatro fatores independentes. O primeiro, com 29,80% da variação total, foi responsável pelos elementos K, Ca, Mn, Zn e Ba. O segundo fator, com 17,07% da variação, foi descrito pelos elementos Ti e Ni. O fator 3, carregando 12,79% da variação, foi composto pelos elementos Cl e Cu, e por fim, o fator 4 com 11,04% da variação total, ficou por conta do elemento ferro.

Aplicada aos pontos de monitoramento, a PCA nos mostra, de forma mais clara e coerente a variação dos dados quando comparadas aos meses de monitoramento. Isso por que a variabilidade e o número de dados ao longo dos doze meses de monitoramento, distribuídos entre os nove pontos avaliados, são bem maiores. Contudo, é a variação espacial que nos mostra claramente os pontos que apresentam as concentrações mais altas de determinados elementos e vice-versa, apontando os pontos que merecem maior atenção quando relacionados à contaminação, que neste caso foram os pontos P4 (comparados

aos pontos de águas superficiais) e o ponto MD2 (considerando as minas d'água).

O ferro, presente em desconformidade em sete dos nove pontos de monitoramento, é representado, exclusivamente, pelo fator 4, carregando 11,04% da variação total dos dados e variando significativamente tanto entre os pontos de coleta quanto entre os meses. Isso nos leva a concluir que o ferro é o principal influente na pesquisa realizada, indicando alto índice de contaminação nos recursos hídricos.

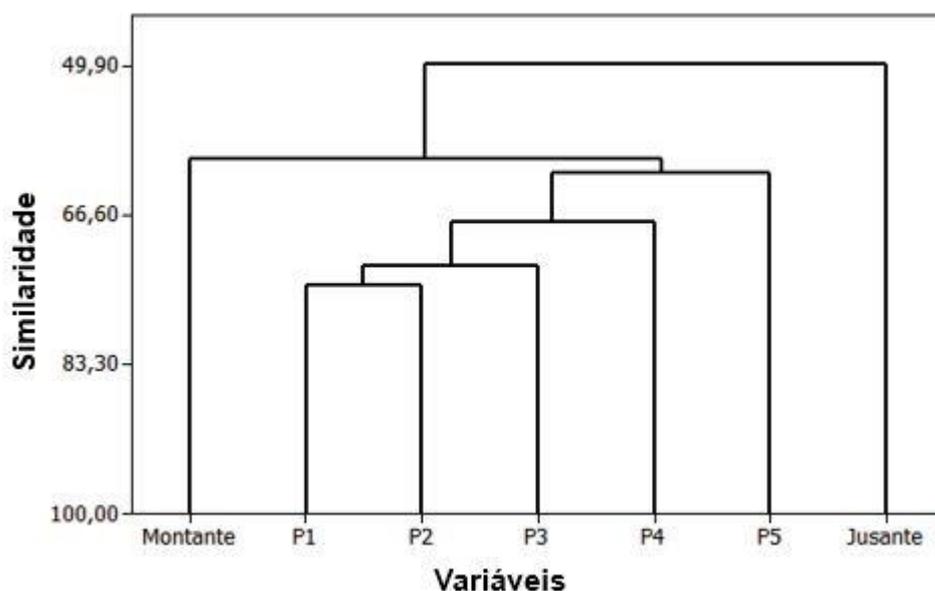
Muitos trabalhos que utilizaram técnicas multivariadas para determinar a qualidade da água se mostraram satisfatórios, como o trabalho de Sabino *et al.* (2014), em que o objetivo foi aplicar técnicas modernas para tratamento adequado dos dados disponíveis para o rio das Velhas, MG, e em seguida, utilizar métodos multivariados robustos, os quais foram valiosos, detectando de forma clara as variáveis que mais contribuíam para a degradação da qualidade das águas do rio, mostrando o local em que a contaminação estava mais evidente.

Estudo da qualidade da água do Rio da Pomba, MG, em que o objetivo foi avaliar a qualidade da água e identificar os grupos de poluição presentes no rio por meio de técnica estatística multivariada, também obteve resultados satisfatórios, onde a análise fatorial com a análise de componentes principais permitiu a seleção de três componentes indicadores da qualidade das águas, divididas por um grupo de nutrientes, influenciado por fontes de poluição difusa (como drenagem das áreas agrícolas e esgoto doméstico), por um grupo orgânico, indicando o lançamento de esgotos domésticos in natura no curso de água, e por um grupo de sólidos, que representou o processo de erosão hídrica (GUEDES *et al.*, 2012).

Monitoramento ambiental dos recursos hídricos no entorno de um aterro municipal do estado do Rio Grande do Sul, com o objetivo de caracterizar o lixiviado do aterro e identificar possíveis pontos de contaminação nas águas superficiais e subterrâneas do covil próximo, pode, através da análise de componentes principais, observar que um dos pontos das águas subterrâneas, localizada mais próxima às lagoas de tratamento do efluente, era o mais afetado pela percolação do lixiviado, concluindo que a área do aterro apresenta grande potencial poluidor com as águas dos arredores (ENGELMANN *et al.*, 2017).

### 4.4.3 Correlações entre os pontos de coletas

Foram criados dendogramas apresentando as similaridades entre os pontos de coleta. Primeiramente, a Figura 4.15 ilustra os agrupamentos entre os pontos das águas superficiais analisadas durante o monitoramento juntamente com os dois pontos do rio que serviram de referência, sendo um localizado à montante e outro à jusante da área de estudo.

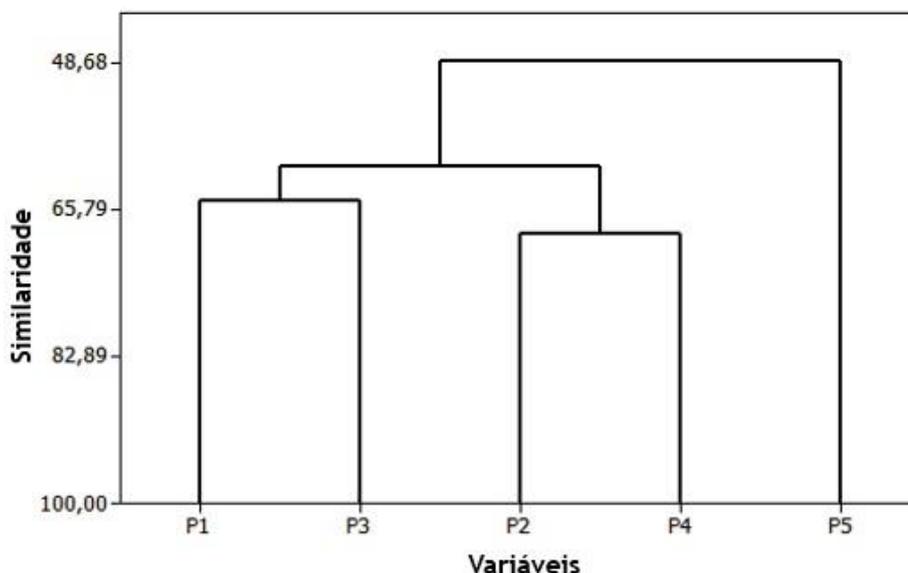


**Figura 4.15** - Dendrograma de agrupamento entre os pontos das águas superficiais monitorados e pontos “*in natura*”.

De acordo com a Figura 4.15 é possível observar a não correlação entre os pontos monitorados (P1 a P5) com os pontos “*in natura*”. O ponto à montante, mais precisamente, apresentou um nível de similaridade (60,31) apenas com o P1, que se deve às características obtidas de ambas amostras, além de o P1 estar localizado mais próximo à área de coleta do ponto à montante (cerca de 500m). Já o ponto à jusante apresentou um nível de similaridade (49,89) também com o ponto à montante, apenas. De modo geral, isso se deve à caracterização elementar obtida.

As principais similaridades e correlações ocorreram entre os pontos de monitoramento, e a não correlação com os pontos “*in natura*” nos indica que as variáveis analisadas apresentam características distintas dos demais pontos, e que mesmo apresentando valores elevados para alguns elementos, como apresentado na Tabela 4.2, podem ser provenientes de fontes diferentes.

Com isso, os pontos de monitoramento das águas superficiais são apresentados na Figura 4.16, mostrando mais detalhadamente as correlações entre si.



**Figura 4.16** – Dendrograma de agrupamentos entre os pontos das águas superficiais.

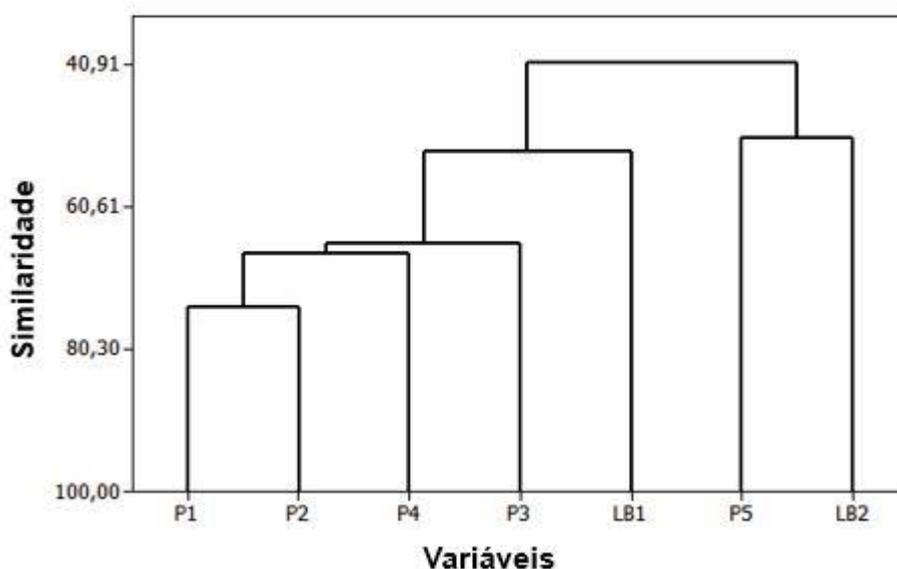
A correlação mais alta ocorre entre os pontos P2 e P4, seguido pelos pontos P1 e P3. O ponto P1 apresenta ainda um nível de similaridade com o P2 (60,86) e com o P5 (48,67). Os pontos P1, P2 e P3, localizados à montante do antigo canal de escoamento do lixiviado (P4), situam-se próximos geograficamente e, além disso, os resultados obtidos no monitoramento foram semelhantes entre si, principalmente os físico-químicos (apresentados na Tabela 4.3). A correlação entre os pontos P2 e P4 também leva em consideração algumas concentrações obtidas entre os elementos químicos analisados, principalmente as concentrações de ferro, em que ambos os pontos apresentaram um significativo aumento nas concentrações nos mesmos meses de análises.

O ponto P5, localizado a jusante dos outros pontos não apresentou fortes correlações. Além de ser um ponto mais afastado geograficamente em relação aos outros, suas concentrações tiveram maior variação.

Com isso, podemos concluir que, apesar de todos os pontos ao longo do rio apresentarem desconformidades e indício de contaminação antrópica, os pontos P2 e P4 apresentaram características mais semelhantes entre si,

principalmente por serem mais próximos, levando em consideração que o P3 provém de um deslocamento superficial proveniente de uma mina d'água, e com isso, apresentou concentrações um pouco distintas.

O P5 que, por estar localizado a baixo dos demais pontos monitorados poderia ser o mais afetado pela contaminação, porém, devido à sua localização ser mais distante, não se correlacionou diretamente com os outros pontos. Além disso, como já argumentado, existem outros pontos de entrada de poluentes, como a antiga célula do aterro, que não possui impermeabilização de base nas células de disposição, podendo ser ela o principal fator de intervenção com o P5. Este fato pode ser comprovado com a Figura 4.17, que, ao correlacionar os pontos monitorados com o lixiviado bruto do aterro, nos mostra que o P5 apresenta maior similaridade com o lixiviado da antiga área do aterro (LB2), enquanto os outros pontos apresentam maior similaridade com o lixiviado da atual área de disposição dos resíduos (LB1).

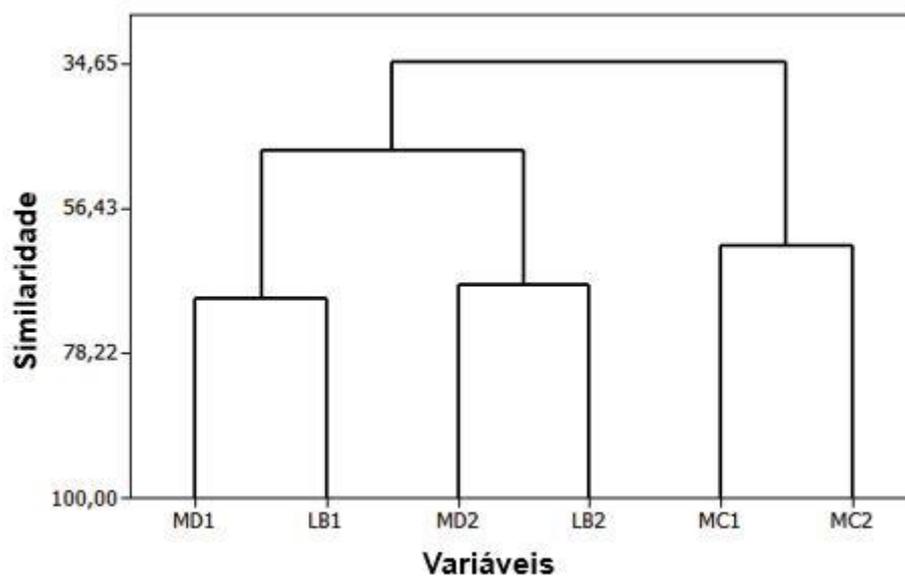


**Figura 4.17** – Dendrograma de agrupamento entre os pontos de águas superficiais (P1 a P5) e lixiviado bruto da área atual (LB1) e área antiga (LB2) do aterro.

Apesar do dendrograma da Figura 4.17 nos mostrar a formação de um grupo entre os 4 primeiros pontos de coleta (P1 a P4) com o lixiviado bruto da atual área de disposição de resíduos do aterro sanitário (LB1), a correlação não está diretamente ligada ao ponto P4. Com isso, não podemos alegar com certeza que as concentrações obtidas no P4 são influenciadas pelo lixiviado do aterro que estava sendo lançado no canal de escoamento, como foi sugerido. Além

disso, ao analisar as concentrações do lixiviado tratado LT1 dispostos na Tabela 4.1, verifica-se que todos os elementos apresentam concentrações abaixo dos limites máximos permitidos pela legislação vigente para lançamento em corpos hídricos, de modo que não devem influenciar na qualidade das águas, podendo ser este o lixiviado que estava sendo lançado no canal. Porém, a correlação nos permite concluir que, de modo geral, o lixiviado bruto LB1 vem a influenciar estes pontos de coleta, podendo estar associado à percolação deste através do solo da região.

Com relação às minas d'água, de acordo com o dendograma da Figura 4.18, ao compará-las às amostras de lixiviado bruto, fortes correlações se deram entre MD1 e LB1, MD2 e LB2 e MC1 com MC2. Isso presume que as minas desativadas, que apresentaram alguns parâmetros físico-químicos e elementares em desconformidade com a legislação vigente são influenciadas pelo lixiviado bruto provindo das células do aterro, provavelmente por percolação. A localização das minas d'água em relação às células do aterro ajudam a comprovar este fato, visto que a MD1 se encontra abaixo da atual célula de resíduos sólidos enquanto a MD2 se localiza abaixo da antiga célula de resíduos sólidos do aterro, considerando a elevação do terreno como apresentado na Tabela 3.1.

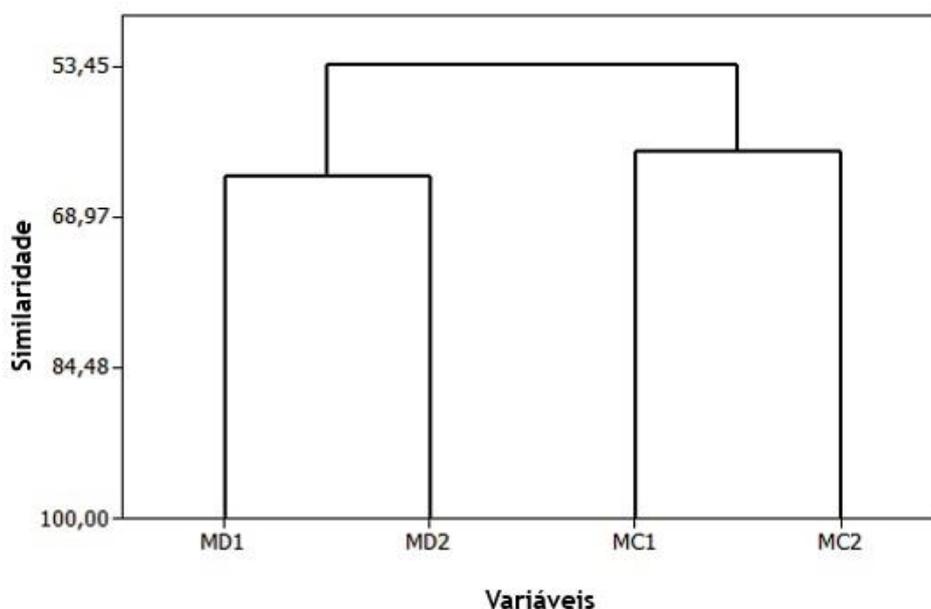


**Figura 4.18** – Dendrograma de agrupamento das minas d'água (MD1, MC1, MD2 e MC2) e lixiviado bruto da área atual (LB1) e antiga área (LB2) do aterro.

Analisando as correlações entre as minas d'água apenas, apresentado na Figura 4.19, as variáveis dividem-se em dois grupos, um formado entre as duas

minas desativadas (MD1 e MD2) e o outro entre as minas d'água de consumo (MC1 e MC2). A similaridade entre MD1 e MD2 está associada às altas concentrações de ferro, manganês, cor e turbidez, que estão acima do valor máximo permitido pela legislação brasileira de acordo com o que foi apresentado nas Tabelas 4.4 e 4.6.

As minas de consumo, MC1 e MC2 formaram um segundo agrupamento, apresentando características diferentes do primeiro grupo. De acordo com os parâmetros físico-químicos analisados, ambas estão em conformidade com a Portaria nº 2.914 de 2011, com resultados semelhantes, explicando a correlação entre os dois pontos. Já as concentrações elementares obtidas em MC1 e MC2 são mais distintas, explicando o menor grau de similaridade entre os dois pontos quando comparados com o primeiro grupo.



**Figura 4.19** – Dendrograma de agrupamentos entre os pontos das minas d'água.

Estudo de monitoramento dos recursos hídricos ao entorno de um aterro sanitário, realizado no Rio Grande do Sul, Brasil, apresentou dendrograma satisfatório quanto ao objetivo do trabalho, no qual formou três grupos distintos entre os pontos de coleta do monitoramento, em que cada grupo estava correlacionado de acordo com as características físico-químicas e elementares analisadas no estudo. Com isso, os autores puderam confirmar a hipótese de que o lixiviado do aterro estava interferindo na qualidade da água de um dos pontos (ENGELMANN *et al.*, 2017).

Aksever & Büyüksahin (2017) também obtiveram resultados satisfatórios com a análise de agrupamento que foi aplicada ao conjunto de dados da qualidade da água superficial, com o objetivo de agrupar os locais de amostragem semelhantes (variabilidade espacial) espalhados pelo trecho do rio. Considerando as características físico-químicas e elementares nos pontos analisados, o dendograma separou os pontos de amostragens em dois grandes grupos, que levaram em consideração suas características hidrogeoquímicas e o grau de poluição.

Desse modo, a análise de agrupamento entre os pontos de monitoramento deste trabalho foi eficaz, comprovando os resultados obtidos na PCA quanto à variação espacial, mostrando de forma clara e objetiva suas principais correlações quanto ao grau de qualidade e principalmente, indicando a possível interferência do lixiviado do aterro nos pontos monitorados.

#### **4.4.4 Avaliação da taxa de acúmulo líquido dos elementos químicos presentes na água**

Na Tabela 4.14 são apresentados os valores da taxa de acúmulo líquido dos elementos que apresentaram maiores concentrações no período de monitoramento. Considerando o valor total de todos os pontos relacionados às águas superficiais (P1, P2, P3, P4 e P5) verifica-se que os elementos Cl, Ca, Ti, Mn, Ni, Cu e Ba apresentam taxa de acúmulo líquido positiva. Isto significa dizer que estes elementos não foram totalmente degradados pelo meio aquático, ou que, devido à alterações e/ou reações ocorridas em determinado período, suas concentrações aumentaram, permanecendo em caráter cumulativo, mesmo que durante os meses de monitoramento, as concentrações tenham variado em níveis baixos ou em níveis que excederam os valores permissíveis pelas legislações. O mesmo ocorreu com os elementos Ca, Ti, Ni, Cu e Ba para as minas d'água desativadas (MD1 e MD2) e Ti, Mn, Ni e Ba considerando as minas d'água de consumo (MC1 e MC2).

Destes, podemos destacar os elementos: Mn, Ni, Cu e Ba, os quais são norteados por legislações vigentes. Elementos como o cobre e o bário podem ocorrer naturalmente nas águas, diferente do manganês em que sua ocorrência é mais rara. O níquel normalmente ocorre em níveis muito baixos no meio

ambiente, apesar disso, pode ser encontrado em plantas, animais e até mesmo no solo, sendo considerado um composto tóxico cumulativo, com caráter cancerígeno. Todavia, no meio aquático todos os elementos estão sujeitos a transformações químicas que os tornam mais nocivos ao ambiente, visto que suas características tóxicas estão relacionadas a outros fatores, como pH, carbono dissolvido e/ou em suspensão, entre outros, que ao reagirem, estabelecem a capacidade de remoção ou potencialização da atividade biológica de alguns metais (RIBEIRO *et al.*, 2012).

Considerando as variações negativas apresentadas na Tabela 4.14, podemos alegar que o fluxo de entrada de tais elementos nas águas foram menores que o fluxo de saída ao longo do tempo, seja devido à reações ocorridas no meio ou sua dispersão para outro lugar, como para os sedimentos, por exemplo, visto que eles são considerados os principais estoques de metais pesados e contaminantes existentes nos recursos hídricos devido seu alto potencial de associação para este tipo de material (ZAHRA *et al.*, 2014; DIOP *et al.*, 2015; MORINA *et al.*, 2015). Considerando os valores totais obtidos, destes elementos destacam-se potássio e ferro, além de zinco, que apresentou concentrações negativas em todos os pontos analisados. Ferro, principal elemento em desconformidade na pesquisa, tem grande poder de precipitação, quanto maior suas concentrações, maior sua possibilidade de gerar precipitado, podendo depositar-se no fundo. Com isso, estes metais podem acabar sendo adsorvidos ou apenas depositar nas superfícies das partículas do sedimento e por isso suas concentrações nas águas acabam por diminuir ao longo do tempo, o que não significa que o meio não tenha sofrido algum tipo de interferência relacionada ao elemento (SILVÉRIO *et al.*, 2006).

De forma geral, mesmo que os valores acumulados se apresentam relativamente baixos, merecem atenção, visto que, se com o passar do tempo seu comportamento seguir nesta proporção, a tendência destas concentrações elementares será de crescimento no meio e, em um determinado momento, excederão os limites permissíveis. Além disso, tanto os metais essenciais aos organismos, como o Cu, Fe, Mn, Ni e Zn, quanto aqueles não essenciais, como o Cd, Cr, Hg e Pb entre outros, causam efeitos adversos nos organismos vivos quando excedem certos níveis, pois são altamente persistentes e possuem natureza tóxica, podendo causar sérios riscos à saúde (STORELLI *et al.*, 2005;

CENSI et al., 2006; ZHANG et al., 2014; KHAN et al., 2015; REHMAN et al., 2016).

Tabela 4.14 - Taxa de acúmulo líquido dos elementos químicos ao final do monitoramento.

Elementos (mg L <sup>-1</sup> .dia)	P1	P2	P3	P4	P5	Total	MD1	MD2	Total	MC1	MC2	Total
<b>Cl</b>	0,031	0,009	0,013	-0,024	-0,007	<b>0,022</b>	-0,034	0,001	-0,033	-0,063	0,011	-0,052
<b>K</b>	0,014	-0,005	0,018	-0,076	-0,028	-0,077	-0,024	-0,023	-0,047	-0,023	-0,004	-0,027
<b>Ca</b>	0,345	-0,079	-0,024	-0,072	0,003	<b>0,173</b>	0,021	0,073	<b>0,094</b>	-0,087	-0,001	-0,088
<b>Ti</b>	0,001	0,003	0,006	0,005	-0,0004	<b>0,0146</b>	0,004	0,0006	<b>0,0046</b>	-0,0001	0,0002	<b>0,0001</b>
<b>Mn</b>	0,0001	0,0006	0,002	-0,002	-0,0005	<b>0,0002</b>	-0,003	0,002	-0,001	0,002	-0,00002	<b>0,00198</b>
<b>Fe</b>	-0,003	0,01	0,008	-0,019	-0,0001	-0,0041	-0,0008	-0,003	-0,0038	-0,0009	-0,0003	-0,0012
<b>Ni</b>	0,0001	0,0005	0,0004	0,0001	0,00002	<b>0,00112</b>	0,0005	0,0009	<b>0,0014</b>	0,0001	0,0008	<b>0,0009</b>
<b>Cu</b>	0,0002	0,0003	0,0006	-0,0004	-0,0001	<b>0,0006</b>	0,00004	0,0001	<b>0,00014</b>	0,0004	-0,002	-0,0016
<b>Zn</b>	-0,0005	-0,002	-0,001	-0,0009	-0,002	-0,0064	-0,0017	-0,0009	-0,0026	-0,001	-0,0005	-0,0015
<b>Ba</b>	0,009	0,005	0,001	-0,003	-0,002	<b>0,01</b>	0,003	0,003	<b>0,006</b>	0,008	0,003	<b>0,011</b>

## 5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados físico-químicos e elementares obtidos no monitoramento das águas superficiais e das minas d'água, verifica-se que os nove pontos de amostragens possuem indícios de contaminação, de forma que algumas variáveis analisadas se encontram em desconformidade com as legislações vigentes. Os parâmetros físico-químicos cor e turbidez ultrapassaram os limites permissíveis para água de consumo humano nas minas MD1 e MD2. De acordo com a caracterização elementar, todos os pontos monitorados apresentaram-se em desconformidade com pelo menos um elemento, dentre eles: Mn, Fe, Ni, Cu e Ba. As análises estatísticas multivariadas indicaram a influência do aterro sanitário na qualidade das águas do entorno, podendo considerar seu despejo inadequado ou, principalmente, sua percolação no solo, visto que ferro e manganês, apresentaram concentrações altíssimas na composição do lixiviado bruto, além de outros elementos presentes em ambas amostras. O cálculo da taxa de acúmulo líquido revelou que Cl, Ca, Ti, Mn, Ni, Cu e Ba apresentaram caráter cumulativo nas águas e àqueles que possivelmente foram transformados no meio e/ou deslocados ao longo do tempo. Com isso, a metodologia aplicada no estudo foi capaz de apontar alterações nas características das águas monitoradas e indícios de contaminação, sendo necessário o tratamento dessas águas, principalmente as de consumo humano.

## 6. REFERÊNCIAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8.419 – Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos**. p. 7. Rio de Janeiro – RJ. 1992
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 14.001 - Sistemas da gestão ambiental – Requisitos com orientações para uso**. N. 2, p. 71. Rio de Janeiro – RJ. 2004.
- ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama Dos Resíduos Sólidos No Brasil**. p. 92, 2015.
- AKSEVER, F.; BÜYÜKSAHİN, S. **Assessment of variations in water quality using statistical techniques : a case study of Işıklı Lake, Çivril/Denizli, Turkey**. Arabian Journal of Geosciences, v. 10, n. 143, p. 1–17, 2017.
- APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21<sup>nd</sup> ed., American Public Health Association, Washington, DC, 2005.
- APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22<sup>nd</sup> ed., American Public Health Association, Washington, DC, 2012.
- AZHAR, S. C.; ARIS, A. Z.; YUSOFF, M. K.; RAMLI, M. F.; JUAHIR, H. **Classification of river water quality using multivariate analysys**. Procedia Environmental Sciences, v. 30, p. 79–84, 2015.
- BAN, X.; WU, Q.; PAN, B.; DU, Y.; FENG, Q. **Application of Composite Water Quality Identification Index on the water quality evaluation in spatial and temporal variations : a case study in Honghu Lake , China**. Environmental Monitoring and Assessment, v. 186, p. 4237–4247, 2014.
- BARELLA, C. F.; BACELLAR, L. A. P.; NALINI JR, H. A. **Influence of the natural oxidation of the leachate organic fraction from a landfill on groundwater quality , Belo Horizonte : Minas Gerais, south-eastern Brazil**. Environmental Earth Sciences, v. 70, p. 2283–2292, 2013.
- BATISTA, M. H. S. **Interação entre águas minerais de Itaparica e o Aquífero Periférico**. Monografia apresentada ao curso de Geologia, Universidade Federal da Bahia, 2007.
- BECK, M. H.; KORF, E. P.; SANTOS, V. R.; THOMÉ, A.; ESCOSTEGUY, P. A. V. **Monitoramento das Águas subterrâneas e lixiviado do local de disposição dos resíduos sólidos urbanos do município de Passo Fundo - RS**. REGA, v. 7, n. 1, p. 29–44, 2010.
- BIGUELINI, C. P.; GUMY, M. P. **Índices de nitrato em águas subterrâneas de poços profundos na região sudoeste do Paraná**. Saúde ambiental, v. 14, n. 20, p. 153–175, 2012.

BORINELLI, B. **Problemas ambientais e os limites da política ambiental**. Serviço Social em Revista, v. 13, n. 2, p. 63–84, 2011.

BRASIL - Conselho Estadual do Meio Ambiente - CEMA. **RESOLUÇÃO Nº 094 DE 4 DE NOVEMBRO DE 2014**. Estabelece diretrizes e critérios orientadores para o licenciamento e outorga, projeto, implantação, operação e encerramento de aterros sanitários, visando o controle da poluição, da contaminação e a minimização de seus impactos ambientais e dá outras providências. Diário Oficial da União, Curitiba, n. 9328, 2014.

BRASIL - Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **RESOLUÇÃO Nº 1, DE 23 DE JANEIRO DE 1986**. Dispõe sobre critérios básicos e diretrizes gerais para a avaliação de impacto ambiental. Diário Oficial da União, Brasília, p. 636-639, 1986.

BRASIL - Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, n. 53, p. 58-63, 2005.

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, Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **RESOLUÇÃO CONAMA Nº 430, DE 13 DE MAIO DE 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial da União, Brasília, n. 92, p. 89, 2011.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. **Política Nacional dos Resíduos Sólidos - PNRS**. 2010. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=636>>. Acesso em: maio de 2017.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. **Plano Nacional dos Recursos Hídricos - PNRH**. 2006. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/agua/recursos-hidricos/plano-nacional-de-recursos-hidricos>>. Acesso em: abril de 2017.

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](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html)>. Acesso em agosto de 2017.

BRITO, L. O.; LUZ, L. D. **Avaliação e monitoramento da qualidade das águas: Usando análises moleculares**. Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais (GESTA), v. 3, n. 2, p. 76–90, 2015.

BRO, R.; SMILDE, A. K. **Principal component analysis**. Analytical Methods, v. 6, p. 2812–2831, 2014.

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

CAMPOS, F.; PIVELI, R. P. **Redução da toxicidade aguda de lixiviado de aterro sanitário em co-tratamento com esgoto doméstico pelo processo integrado de lodo ativado com biofilme em leito móvel**. Revista Ambiente e Água, v. 11, n. 2, p. 316–326, 2016.

CENSI, P., SPOTO, S.E., SAIANO, F., SPROVIERI, M., MAZZOLA, S., NARDONE, G., DI GERONIMO, S.I., PUNTURO, R. OTTONELLO, D. **Heavy metals in coastal water systems. A case study from the northwestern Gulf of Thailand**. Chemosphere, v. 64(7), p. 1167-1176, 2006.

CERCENA, W.; QUADROS, K. M.; PELISER, D.; MENEZES, J. C. S. S. **Tratamento do chorume de aterro de resíduos sólidos urbanos e industriais: Avaliação de desempenho de dois coagulantes e processos biológicos na remoção da carga orgânica e metais**. 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2002.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Ficha de informação toxicológica: Bário**. São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wpcontent/uploads/sites/24/2013/11/Bario.pdf>>. Acesso em: Julho de 2017.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo**. São Paulo, 2009.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Ficha de informação toxicológica: Cobre**. São Paulo, 2005. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wpcontent/uploads/sites/24/2013/11/Cobre.pdf>>. Acesso em: Julho de 2017.

CLIMATE-DATA.ORG. **Clima: Cascavel**. 2016. Disponível em: <<https://pt.climate-data.org/location/5965/>>. Acesso em: 01 de outubro de 2016.

DEUS, R. M.; BATTISTELLE, R. A. G.; SILVA, G. H. R. **Resíduos sólidos no Brasil : contexto, lacunas e tendências**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 20, n. 4, p. 685–698, 2015.

DIOP, C., DEWAELE, D., CAZIER, F., DIOUF, A. OUDDANE, B. **Assessment of trace metals contamination level, bioavailability and toxicity in sediments from Dakar coast and Saint Louis estuary in Senegal, West Africa**. Chemosphere, v. 138, p. 980-987, 2015.

DO, H. T.; LO, S. L.; CHIUEH, P. T.; THI, L. A. P. **Design of sampling locations for mountainous river monitoring**. Environmental Modelling & Software, v. 28,

p. 62–70, 2012.

EMBRAPA. **Procedimentos de coleta de amostras em áreas agrícolas para análise da qualidade ambiental: Solo, água e sedimentos**. Jaguariúna, SP, 2006. Disponível em:

<<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/129660/1/2006OL-008.pdf>>. Acesso em: agosto de 2017.

ENGELMANN, P. D. M.; SANTOS, V. H. J. M.; MOSER, L. I.; BRUZZA, E. C.; BARBIERI, C. B.; BARELA, P. S.; MORAES, D. P.; AUGUSTIN, A. H.; GOUDINHO, F. S.; MELO, C. L.; KETZER, J. M. M.; RODRIGUES, L. F. **Environmental monitoring of water resources around a municipal landfill of the Rio Grande do Sul state , Brazil**. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n. 21, p. 21398–21411, 2017.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; PAULI, A. R.; PALÁCIO, S. M. **Analysis of trace elements in groundwater using ICP-OES and TXRF techniques and its compliance with brazilian protection standards**. *Water Air Soil Pollut*, v. 226, n. 32, p. 1–12, 2015.

EWAID, S. H. **Water quality evaluation of Al-Gharraf river by two water quality indices**. *Applied Water Science*, 2016. Disponível em: <"<http://dx.doi.org/10.1007/s13201-016-0523-z>>. Acesso em: setembro de 2017.

FARIAS, M. S. S. **Monitoramento da qualidade da água na bacia hidrografica do Rio Cabelo**. Programa de pós-graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campina Grande, 2006. Tese (doutorado).

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

FERREIRA, E. M.; CRUVINEL, K. A. S.; COSTA, E. S. **Disposição final dos resíduos sólidos urbanos : diagnóstico da gestão do município de Santo Antônio de Goiás**. *Revista Monografias Ambientais - REMOA*, v. 14, n. 3, p. 3401–3411, 2014.

FUNASA - Fundação Nacional da Saúde. **Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em etas**. Brasília, 2014. Disponível em: <[http://www.funasa.gov.br/site/wpcontent/files\\_mf/manualcont\\_quali\\_agua\\_tecnicos\\_trab\\_emetas.pdf](http://www.funasa.gov.br/site/wpcontent/files_mf/manualcont_quali_agua_tecnicos_trab_emetas.pdf)>. Acesso em: novembro de 2016.

GONÇALVES JR, A. C.; LUCHESE, E. B.; LENZI, E. **Evaluation of phytoavailability of the cadmium, lead and chromium in soybean cultivated in the Latossolo Vermelho escuro, treated with commercial fertilizers**. *Quimica Nova*, v. 23, n. 2, p. 173–177, 2000.

GUEDES, H. A. S.; SILVA, D. D.; ELESBON, A. A. A.; RIBEIRO, C. B. M.; MATOS, A. T.; SOARES, J. H. P. **Aplicação da análise estatística**

**multivariada no estudo da qualidade da água do Rio Pomba , MG.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 16, n. 5, p. 558–563, 2012.

HAIR JR., J. F.; BLACK, W. C.; BABIN, BARRY J.; ANDERSON, R. E. **Multivariate data analysis.** 7 Ed., Bookman Editora , 2010.

HOOGERSTRAETE, T. V.; JAMAR, S.; WELLENS, S.; BINNEMANS, K. **Determination of Halide Ions in Solution by Total Reflection X-ray Fluorescence (TXRF) Spectrometry.** Analytical chemistry, v. 86, p. 1391–1394, 2014.

IAP – INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ. **Relatório da situação da disposição final de resíduos sólidos urbanos no estado do paraná 2012.** Diretoria de controle dos recursos ambientais departamento de licenciamento de atividades poluidoras, p. 51, 2013.

IAPAR - Instituto Agrônômico do Paraná. **Cartas Climáticas do Paraná.** Disponível em: <<http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=597>>. Acesso em: 03 de outubro de 2016.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Cidades. **Cascavel, Paraná, Brasil,** 2017. Disponível em: < <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pr/cascavel/panorama>>. Acesso em: setembro de 2017.

JUNIOR, E. R. **Diagnóstico ambiental da área do aterro sanitário do município de Cascavel - PR.** Programa de pós-graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2007. Dissertação (mestrado).

KHAN, A., KHAN, S., KHAN, M.A., QAMAR, Z. AND WAQAS, M. **The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plants nutrients and associated health risk: A review.** Environmental Science and Pollution Research, v. 22, p.13772 - 13799, 2015.

KIM, S. E.; SEO, I. W.; CHOI, S. Y. **Assessment of water quality variation of a monitoring network using exploratory factor analysis and empirical orthogonal function.** Environmental Modelling & Software, v. 94, p. 21–35, 2017.

KOLM, H. E.; SIQUEIRA, A.; MACHADO, E. C. **Influência da pluviosidade na qualidade da água de dois sangradouros do litoral do Paraná, Brasil.** Brazilian Journal of Aquatic Science and Tecnology, v. 20, n. 2, 2016.

LAUERMANN, A. **Caracterização química dos efluentes gerados pelo aterro controlado de Santa Maria e retenção de chumbo e zinco por um argilossolo da depressão central do Rio Grande do Sul.** Programa de pós-graduação em Ciência do Solo, Área de Concentração em Processos Físicos e Morfogenéticos do Solo, Universidade

Federal de Santa Maria – RS, 2007. Dissertação (mestrado).

LINDEN, R. **Técnicas de Agrupamento**. Revista de Sistemas de Informação da FSMA, v. 4, p. 18–36, 2009.

LOPES, A. A. .; BRIGANTE, J.; SCHALCH, V. **Influência do aterro sanitário de São Carlos (SP), Brasil, na qualidade das águas superficial e subterrânea**. J. Braz. Soc. Ecotoxicol, v. 2, p. 115–127, 2007.

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.

MARTIN, N. **Estudo da redução de Cr(VI) usando especies de macrófitas aquáticas vivas pela técnica de fluorescência de raios-x de alta resolução**. Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008. Dissertação (mestrado).

MATOS, F. O.; MOURA, Q. L.; CONDE, G. B.; MORALES, G. P.; BRASIL, É. C. **Impactos Ambientais decorrentes do aterro sanitário da região metropolitana de Belém-PA: Aplicação de Ferramentas de Melhoria Ambiental**. Caminhos de Geografia, v. 12, n. 39, p. 297–305, 2011.

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

MORAES, D. S. DE L.; JORDÃO, B. Q. **Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana**. Revista de Saúde Pública, v. 36, n. 3, p. 370–374, 2002.

MOREIRA, S.; FICARIS, M.; VIVES, A. E. S.; FILHO, V. F. N.; 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.

MORINA, A., MORINA, F., DJIKANOVIĆ, V., SPASIĆ, S., KRPO-ĆETKOVIĆ, J. LENHARDT, M. **Seasonal variation in element concentrations in surface sediments of three rivers with different pollution input in Serbia**. Journal of Soils and Sediments, p. 1-11, 2015.

NAKAMURA, C. Y.; MARQUES, E.; VILELA, P.; ODA, T.; LIMA, L.; COSTA, R.; AZEVEDO, I. C. **Avaliação da qualidade da água subterrânea no entorno de um aterro sanitário**. Águas subterrâneas, v. 28, n. 2, p. 28–40, 2014.

NAVEEN, B. P.; MAHAPATRA, D. M.; SITHARAM, T. G.; SIVAPULLAIAH, P. V.; RAMACHANDRA, T. V. **Physico-chemical and biological characterization of urban municipal landfill leachate**. Environmental Pollution, v. 220, p. 1 - 12, 2017.

NETO, A. S. C.; FERREIRA, J. J.; MACHADO, L. M. C.; SILVA, M. V. Análise de cluster aplicada à logística: **Definição de zonas de transporte para uma empresa de setor siderúrgico**. XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Rio de Janeiro, 2008.

OLIVEIRA, D. L.; SANTANA, G. P. **Influência do aterro municipal de Manaus sobre as águas superficiais da circunvizinhança: um enfoque ao estudo de metais pesados**. Caminhos da Geografia, v. 11, n. 34, p. 75 - 83, 2010.

OLIVEIRA, D. M.; SANTOS, M. J. S.; FILHO, H. R. S.; CARDOSO, L. A. M.; SOUZA, C. T.; BEZERRA, M. A.; SOUZA, A. S. S. **Multivariate exploratory analysis of metals and phosphorus concentrations of leachates collected monthly from a municipal sanitary landfill**. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, v. 95, p. 97–101, 2015.

PALÁCIO, S. M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; PAULI, A. R.; PIANA, P. A.; QUEIROZ, C. B.; FABRIS, S. C.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; VEIT, M. T. **Assessment of anthropogenic impacts on the water quality of Marreco River , Brazil , based on Principal Component Analysis and Toxicological Assays**. Water, Air, & Soil Pollution, v. 227, n. 307, 2016.

PARK, S.; CHOI, J. H.; WANG, S.; PARK, S. S. **Design of a water quality monitoring network in a large river system using the genetic algorithm**. Ecological Modelling, v. 99, p. 289–297, 2006.

PAULI, A. R. **Avaliação da qualidade de água subterrânea utilizada para consumo humano na região rural do município de Toledo -PR**. Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2014. Dissertação (mestrado).

PAULI, A. R.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; TRIGUEIROS, D. E. G.; MÓDENES, A. N.; SOUZA, A. R. C.; BORBA, F. H.; KROUMOV, A. D. **Integrated two-phase puri fi cation procedure for abatement of pollutants from sanitary land fi ll leachates**. Chemical Engineering Journal, v. 334, p. 19–29, 2018.

PEREIRA, S. F. P.; COSTA, A. C.; CARLOS, E. S. C.; CORRÊA, M. S. S.; ALVES, DD. T. V.; MIRANDA, R. G.; OLIVEIRA, G. R. F. **Condições de potabilidade da água consumida pela população de Abaetetuba - Pará**. REA - Revista de estudos ambientais, v. 12, n. 1, p. 50–62, 2010.

PIRATOBA, A. R. A.; RIBEIRO, H. M. C.; MORALES, G. P.; GONÇALVES, W. G. **Caracterização de parâmetros de qualidade da água na área portuária de Barcarena , PA , Brasil**. Ambiente e Água, v. 12, n. 3, p. 435–456, 2017.

REHMAN, Z., KHAN, S., QIN, K., BRUSSEAU, M.L., SHAH, M.T. DIN, I. **Quantification of inorganic arsenic exposure and cancer risk via consumption of vegetables in Southern selected districts of Pakistan**. Science of the Total Environmental, v. 550, p. 321-329, 2016.

RIBEIRO, E. V.; JUNIOR, A. P. M.; HORN, A. H.; TRINDADE, W. M. **Metais pesados e qualidade da água do Rio São Francisco no segmento entre Três Marias e Pirapora - MG: Índice de contaminação.** Genomos, v. 20, n. 1, p. 49-63, 2012.

RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C.; PEREIRA, S. Y.; MARCHI, M. R. R. **Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: Avaliação preliminar.** Quimica Nova, v. 30, n. 3, p. 688–694, 2007.

ROBERTI, H. M.; GOMES, E. R.; BITTENCOURT, A. H. C. **Estado de conservação das nascentes no perímetro urbano da cidade de Muriaé-MG.** Revista Científica da FAMINAS, v. 4, n. 1, p. 11–24, 2008.

ROSA, G. DE; PERALTA-VIDEA, J. .; GARDEA-TORRESDEY, J. **Utilization of ICP / OES for the determination of trace metal binding to different humic fractions.** Journal of Hazardous Materials, v. 97, p. 207–218, 2003.

SABINO, C. V. S.; LAGE, L. V.; ALMEIDA, K. C. B. **Uso de métodos estatísticos robustos na análise ambiental.** Engenharia Sanitária e Ambiental, p. 87–94, 2014.

SALEMI, L. F. **Contaminação ou poluição?** Web artigos, 2015. Disponível em: <<https://www.webartigos.com/artigos/contaminacao-ou-poluicao/138403>>. Acesso em: abril de 2018.

SANTANA, G. P.; BARRONCAS, P. S. R. **Estudo de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) na Bacia do Tarumã-Açu Manaus – (AM).** Revista Acta Amazônica, v. 37, n. 1, p. 111 - 118, 2007.

SANTIN, J. R.; GOELLNER, E. **A Gestão dos Recursos Hídricos e a Cobrança pelo seu uso.** Revista Sequência, v. 34, n. 67, p. 199–221, 2013.

SANTOS, J. **Avaliação e aplicação de metodologia da técnica espectrométrica de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) na caracterização multielementar em particulados sólidos de amostras ambientais.** Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2016. Dissertação (mestrado).

SERAFIM, A. C.; GUSSAKOV, K. C.; SILVA, F.; CONEGLIAN, C. M. R.; BRITO, N. N.; SOBRINHO, G. D.; TONSO, S.; PELEGRINI, R. **Chorume, impactos ambientais e possibilidades de tratamentos.** III Fórum de Estudos Contábeis, 2003.

SERESHTI, H.; HERAVI, Y. E.; SAMADI, S. **Optimized ultrasound-assisted emulsification microextraction for simultaneous trace multielement determination of heavy metals in real water samples by ICP-OES.** Talanta, v. 97, p. 235–241, 2012.

SILVÉRIO, P.F.; NASCIMENTO, M.R.L.; MOZETO, A.A.A. **Valores-Guia de Qualidade de Sedimentos de Ambientes Aquáticos Continentais e Valores de Referência de Metais e Metalóides em Sedimentos.** p. 71-89, 2006.

SISINNO, C. L.; MOREIRA, J. C. **Avaliação da contaminação e poluição ambiental na área de influência do aterro controlado do Morro do Céu, Niterói, Brasil.** Cadernos de Saúde Pública, v. 12, n. 4, p. 515–523, 1996.

SOUSA, J. M. C.; PERON, A. P.; SILVA, F. C. C.; DANTAS, E. B. S.; LIMA, A. M. V.; OLIVEIRA, V. A.; MATOS, L. A.; PAZ, M. F. C. J.; ALENCAR, M. V. O. B.; ISLAM, M. T.; MELO-CAVALCANTE, A. A. C.; BONECKER, C. C.; JÚLIO JR, H. F. **Physico-chemical and genotoxicity analysis of Guaribas river water in the Northeast Brazil.** Chemosphere, v. 177, p. 334–338, 2017.

STORELLI, M.M., STORELLI, A., D'ADDABBO, R., MARANO, C., BRUNO, R. MARCOTRIGIANO, G.O. **Trace elements in loggerhead turtles (Caretta caretta) from the eastern Mediterranean. Sea: overview and evaluation.** Environmental Pollution, v. 135(1), p.163-170, 2005.

TRINDADE, A. L. C. **Aplicação de técnicas estatísticas para avaliação de dados de monitoramento de qualidade das águas superficiais na porção mineira da Bacia do Rio São Francisco.** Programa de pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, 2013. Dissertação (mestrado).

VEIGA, M.; AVANZI, I.; HASE, L.; BALTAZAR, M.; PERPETUO, E.; GUARDANI, R.; GIMENES, L. **Microbial biodegradation of landfill leachates located in São Paulo state, Brazil.** BioMed Central, v. 8, p. 192, 2014.

VICINI, L. **Análise multivariada da teoria à prática.** Especialização em estatística, Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2005. Monografia.

VIDYALAKSHMI, R.; BRINDHA, B.; ROOSVELT, P. S. B.; RAJAKUMAR, S.; DEVI, M. P. **Determination of land use stress on drinking water quality in Tiruchirappalli, India using Derived Indices.** Water Quality, Exposure, and Health, v. 5, n. 11, p. 11–29, 2013.

VREBOS, D.; BEAUCHARD, O.; MEIRE, P. **The impact of land use and spatial mediated processes on the water quality in a river system.** Science of the Total Environment, v. 601-602, p. 365–373, 2017.

WANG, L. L.; YU, H. S.; LI, L. N.; WEI, X. J.; HUANG, Y. Y. **The development of TXRF method and its application on the study of trace elements in water at SSRF.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, v. 375, p. 49–55, 2016.

WU, Z.; WANG, X.; CHEN, Y.; CAI, Y.; DENG, J. **Assessing river water quality using water quality index in Lake Taihu.** Science of the Total Environment, v. 612, p. 914–922, 2018.

ZAHRA, A., HASHMI, M. Z., MALIK, R.N. AHMED, Z. **Enrichment and geoaccumulation of heavy metals and risk assessment of sediments of the Kurang Nallah - feeding tributary of the Rawal Lake Reservoir, Pakistan.**

Science of the Total Environment, v. 470, p. 925-933, 2014.

ZHANG, J.E., YU, J., OUYANG, Y. XU, H. **Impact of simulated acid rain on trace metals and aluminum leaching in Latosol from Guangdong Province, China.** Soil and Sediment Contamination, v. 23, p. 725–735, 2014.

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 e Sociedade, v. 31, p. 3 – 8, 2009.