



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química

Driano Rezende

**Avaliação da qualidade de águas provenientes do manancial subterrâneo da
bacia hidrográfica do Ribeirão Borba Gato, Maringá - PR – BR: Estudo de
caso**

Maringá - Paraná - Brasil
2017

Driano Rezende

**Avaliação da qualidade de águas provenientes de manancial subterrâneo da
bacia hidrográfica do Ribeirão Borba Gato, Maringá - PR – BR: Estudo de
Caso**

Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a Dr.^a Rosângela Bergamasco
Coorientadora: Prof^a Dr.^a Angélica M. S. Vieira

FICHA CATALOGRÁFICA
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca Júlio Bordignon – FAEMA

R4
67a

REZENDE, Driano.

Avaliação da qualidade de águas provenientes de manancial subterrâneo da bacia hidrográfica do Ribeirão Borba Gato, Maringá - PR – BR: Estudo de Caso / por Driano Rezende. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2017.

101 p.; il.; tabelas.

Tese de Doutorado – Engenharia Química – Departamento de Pós Graduação em Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá (UEM) – Paraná – Brasil.

Orientador (a): Profa. Dra. Rosângela Bergamasco.

1. Poço Tubular Profundo. 2. Águas Subterrâneas. 3. Contaminação. 4. Estatística Multivariada. 5. Índice de Qualidade de Água Potável. I. BERGAMASCO, Rosângela. II. Título. III. UEM.

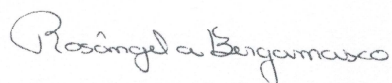
CDD: 660.

Bibliotecário Responsável
EDSON RODRIGUES CAVALCANTE
CRB 677/11

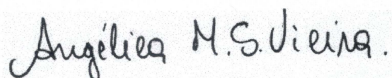
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Driano Rezende perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 07 de fevereiro de 2017.

COMISSÃO JULGADORA



Prof.^a Dr.^a Rosângela Bergamasco
Orientadora / Presidente



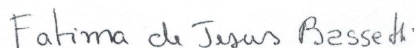
Prof.^a Dr.^a Angélica Marquetotti Salcedo Vieira
Coorientadora



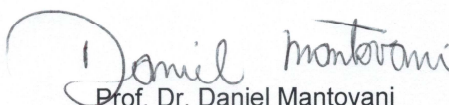
Prof.^a Dr.^a Letícia Nishi
Membro



Prof.^a Dr.^a Quelen Letícia Shimabuku
Membro



Prof.^a Dr.^a Fátima de Jesus Bassetti
Membro



Prof. Dr. Daniel Mantovani
Membro

À minha irmã e meus queridos pais.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Mauri Pereira Rezende e Veronica Macowski Rezende, pelos ensinamentos de vida, apoio financeiro, compreensão, amor e incentivo;

À minha irmã, Dr.^a Veridiana Rezende, pela dedicação nas aulas particulares em cálculo, ajuda financeira, apoio, carinho, amor e muita compreensão;

À minha namorada, Aline Cristina Pessutti Moreira, por ter me ajudado muito nos últimos meses, dispondo do seu tempo, atenção, companheirismo e amor;

À Dr.^a Angélica M. S. Vieira pelas explicações, confiança, atenção e experiência repassada;

Em especial, à Dr.^a Rosangela Bergamasco, pela oportunidade em integrar sua equipe, confiança, atenção, compreensão e experiência repassada;

Em especial, à Dr.^a Leticia Nishi, pelo incentivo na pesquisa, paciência nas explicações, confiança, compreensão e experiência repassada;

Em especial, à Dr.^a Maria Tereza de Pessoa Amorim pela confiança, atenção, compreensão e experiência repassada;

Ao Nilton Carlos Valim Junior por ter ajudado e participado da pesquisa, sempre com muita atenção;

Ao Dr. Daniel Mantovani por ter ajudado, participado da pesquisa, por sua atenção, explicação e experiência repassada;

Aos professores e pesquisadores Dr.^a Fátima de Jesus Bassetti, Dr.^a Leticia Nishi, Dr.^a Quelen Letícia Shimabuku e Dr. Daniel Mantovani, membros da Banca Examinadora, por terem atendido ao convite para desempenhar esse papel, dispondo do tempo e conhecimento para analisar o presente trabalho;

A todos os colegas do corpo discente e docente do programa de Pós-Graduação em Engenharia Química de Maringá, pelos momentos que passamos juntos, troca de informações, incentivo e companheirismo;

A CAPES, pela concessão da bolsa de Doutorado.

"Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é
senão uma gota de água no mar.
Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota".
(Madre Teresa de Calcutá)

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	23
1 INTRODUÇÃO	23
1.1 Objetivos	25
1.1.1 Objetivo geral.....	25
1.1.2 Objetivos específicos.....	25
1.2 Origem da proposta.....	26
CAPÍTULO 2	27
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1 Manancial subterrâneo.....	27
2.2 Qualidade das águas	32
2.2.1 Parâmetros físicos	32
2.2.2 Parâmetros químicos	33
2.2.3 Parâmetros microbiológicos	39
2.2.4 Interferência humana na qualidade das águas subterrâneas	39
2.2.5 Índice de Qualidade da Água Potável	46
2.3 Análise estatística multivariada	51
2.3.1 Análise de <i>Clusters</i>	52
2.3.2 Análise de Componente Principais	55
CAPÍTULO 3	58
3. MATERIAIS E MÉTODOS	58
3.1 Caracterização das águas subterrâneas da bacia hidrográfica do Ribeirão Borba Gato.....	58
3.2 Caracterização da área de estudo e identificação dos poços para amostragem ...	59
3.3 Amostragens, coletas, parâmetros físico-químicos e microbiológicos.....	60
3.3.1 Caracterização hidrogeoquímica dos resultados laboratoriais.....	63
3.3.2 Caracterização dos contaminantes prejudiciais à saúde humana.....	64
CAPÍTULO 4	67
4. RESULTADOS	67
4.1 Área de estudo	67
4.2 Caracterização hidrogeoquímica	71
4.3 Caracterização hidrogeoquímica	73
4.3.1 Análise estatística multivariada e diagrama de Piper	74
4.4 Caracterização dos contaminantes nocivos à saúde humana	83
CAPÍTULO 5	94
5 CONCLUSÃO	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
ANEXO 1 – Dados estatísticos utilizados na presente pesquisa	103
ANEXO 2 – Curvas de calibração utilizadas na presente pesquisa	104

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração de aquífero: sedimentar (A); cristalino/fissurado (B) e; cárstico (c)	28
Figura 2 - Distribuição geográfica dos aquíferos no estado do Paraná	30
Figura 3 - Localização de Maringá no estado do Paraná e transição do SASG e AC no município.....	31
Figura 4 - Poluição pontual proveniente de tanques de armazenamento de combustíveis.....	41
Figura 5 - Visão geral de contaminantes encontrados nos solos e águas subterrâneas no território Europeu	42
Figura 6 - Resultados das amostras de águas subterrâneas e superficiais na bacia hidrográfica de Swat Valley. Pak-EPA: Agencia de apoio e proteção ambiental do Paquistão; WHO: Organização Mundial da Saúde. Fonte: Khan <i>et al.</i> (2013)	43
Figura 7 - Variabilidade temporal de nitrato no aquífero costeiro de Israel.....	45
Figura 8 - Exemplo de dendrograma utilizado na análise de clusters. Fonte: Reis (1997)	54
Figura 9 - Exemplo de <i>Scree plot</i> , (eixo X representa o número de componentes), fonte: Reis (1997)	57
Figura 10 - Caracterização das etapas da presente pesquisa	58
Figura 11 - Pluviosidade e temperatura média anual no município de Maringá-PR.....	68
Figura 12 - Localização da bacia hidrográfica do Ribeirão Borba Gato e hierarquia fluvial.....	69
Figura 13 - Uso e ocupação do solo e imagem de satélite da BHRBG	70
Figura 14 - Distribuição dos poços na área de estudo. Fonte: Imagem fornecida pela secretaria de geoprocessamento da prefeitura de Maringá-PR.....	72
Figura 15 - Dendrograma usando ligação de Ward, contendo os três principais grupos (<i>clusters</i>)	75
Figura 17 - Resultados das análises físico-químicas entre os grupos formados pela AC (sólidos dissolvidos totais, condutividade elétrica, alcalinidade a carbonato e a bicarbonato, pH, flúor, magnésio, e sódio)	77
Figura 18 - Resultados das análises físico-químicas entre os grupos formados pela AC (Cálcio, dureza total, cloreto sulfato, estrôncio e vanádio).....	78
Figura 19 - Diagrama de dispersão com os respectivos <i>loadings</i> dos componentes principais (A) e diagrama dos scores dos poços representados pelos respectivos <i>clusters</i> (B).....	80
Figura 20 - Classificação hidrogeoquímica das amostras de águas (<i>clusters</i>) da BHRBG	81
Figura 21 - Frequência dos contaminantes, e o pH, encontrados nas águas subterrâneas da BHRBG no período em estudo de acordo com a Portaria 2914/2011	85
Figura 22 - Frequência dos contaminantes, e o pH, encontrados nas águas subterrâneas da BHRBG no período em estudo de acordo com a OMS	85
Figura 23 - Frequência dos contaminantes detectados na área em estudo, conforme o uso e ocupação da BHRBG	86
Figura 24 - Diagrama de dispersão com os respectivos <i>loadings</i> dos quatro componentes.....	89
Figura 25 - Porcentagem da qualidade da água conforme o valor de referência. A) limites máximos e mínimos OMS; B) limites máximos e mínimos Portaria 2914/2011	91
Figura 26 - Curva de calibração utilizada para interpretação dos dados do parâmetro benzeno.....	104
Figura 27 - Curva de calibração utilizada para interpretação dos dados do parâmetro tolueno.....	105
Figura 28 - Curva de calibração utilizada para a interpretação dos dados do parâmetro etilbenzeno..	106
Figura 29 - Curva de calibração utilizada para interpretação dos dados do parâmetro xilenos	107
Figura 30 - Curva de calibração utilizada para interpretação dos dados do parâmetro atrazina	108
Figura 31 - Curva de calibração utilizada para interpretação dos dados do parâmetro diruron	109
Figura 32 - Curva de calibração para interpretação dos dados do parâmetro fluoreto.....	110
Figura 33 - Curva de calibração utilizada para interpretação dos dados do parâmetro cloreto.....	111
Figura 34 - Curva de calibração utilizada para interpretação dos dados do parâmetro nitrato.....	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros e respectivos fatores peso.....	49
Tabela 2 - Caracterização dos materiais utilizados durante a coleta das amostras.....	61
Tabela 3 - Parâmetros e metodologias utilizadas.....	61
Tabela 4 - Parâmetros de qualidade da água, valores e fatores de peso utilizados na pesquisa.....	65
Tabela 5 - Classificação do índice de qualidade da água potável.....	65
Tabela 6 - Identificação dos poços selecionados para a pesquisa.....	71
Tabela 7 - Valores mínimos, valores máximos, média e desvio padrão das análises hidrogeoquímicas.....	73
Tabela 8 - Média das análises físico-químicas de cada <i>cluster</i> da pesquisa.....	76
Tabela 9 - Variância total explicada e <i>loadings</i> dos resultados físico-químicos (<i>loadings</i> significativos em negrito (>0,5)).....	79
Tabela 10 - Análise descritiva das análises físico-químicas e microbiológica, em negrito valores acima e abaixo do limite recomendado para fins potáveis.....	83
Tabela 11 - Frequência dos contaminantes nocivos à saúde humana, e o pH, de acordo com os limites máximos e mínimos recomendados para fins potáveis.....	84
Tabela 12 - Variância total explicada e <i>loadings</i> dos contaminantes encontrados na área de estudo (<i>loadings</i> significativos em negrito).....	87
Tabela 13 - Resultados do IQA _m conforme os limites máximos e mínimos de entrada (OMS e Portaria 2914/11).....	90
Tabela 14 - Planejamento de aglomeração gerado no software SPSS. Decisão da escolha dos clusters a partir do estágio 15 (junção entre os Clusters 1 e 8 no dendrograma da página 75).....	103
Tabela 15 - Dados utilizados para a curva de calibração na interpretação dos dados do parâmetro benzeno.....	104
Tabela 16 - Média e desvio padrão e coeficiente de variação dos dados da Tabela 15.....	104
Tabela 17 - Dados utilizados para a curva de calibração na interpretação dos dados do parâmetro tolueno.....	105
Tabela 18 - Média e desvio padrão e coeficiente de variação dos dados da Tabela 17.....	105
Tabela 19 - Dados utilizados para a curva de calibração na interpretação dos dados do parâmetro etilbenzeno.....	106
Tabela 20 - Média e desvio padrão e coeficiente de variação dos dados da Tabela 19.....	106
Tabela 21 - Dados utilizados para a curva de calibração na interpretação dos dados do parâmetro Xilenos.....	107
Tabela 22 - Média e desvio padrão e coeficiente de variação dos dados da Tabela 21.....	107
Tabela 23 - Dados utilizados para a curva de calibração na interpretação dos dados do parâmetro atrazina.....	108
Tabela 24 - Dados utilizados para a curva de calibração na interpretação dos dados do parâmetro diuron.....	109
Tabela 25 - Dados utilizados para a curva de calibração na interpretação dos dados do parâmetro fluoreto.....	110
Tabela 26 - Dados utilizados para a curva de calibração na interpretação do parâmetro cloreto.....	111
Tabela 27 - Dados utilizados para a curva de calibração na interpretação do parâmetro nitrato.....	112

LISTA DE ABREVIATURAS

AC – Análise de *clusters*

ACP – Análise de Componentes Principais

BHRBG - Bacia hidrográfica do Ribeirão Borga Gato

OMS – Organização Mundial da Saúde

Port. 2914 – Portaria do Ministério da Saúde 2914/2011

SASG – Sistema de aquífero Serra Geral

SAG – Sistema de aquífero Guarani

Avaliação da qualidade de águas provenientes de manancial subterrâneo da bacia hidrográfica do Ribeirão Borba Gato, Maringá - PR – BR: Estudo de Caso

RESUMO

Nas últimas décadas, a contaminação das águas subterrâneas correlacionadas com resíduos industriais, esgotos domésticos, desenvolvimento urbano e suprimentos agrícolas é cada vez mais comum, mediante a esse contexto o objetivo deste estudo foi realizar uma caracterização hidrogeoquímica e avaliar os contaminantes prejudiciais à saúde humana de águas provenientes de fontes subterrâneas (poços tubulares profundos) da bacia hidrográfica do Ribeirão Borba Gato no município de Maringá, Paraná, Brasil. A pesquisa foi dividida em duas etapas, inicialmente a caracterização hidrogeoquímica e, em seguida, a avaliação dos contaminantes que causam impactos negativos à saúde humana (nitrito, atrazina, diuron, benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos, cromo, manganês, chumbo, arsênio, cobre e *Escherichia coli*). Os resultados foram analisados com o auxílio de ferramentas matemáticas (estatística multivariada, diagrama de Piper e índice de qualidade da água potável fundamentado na Organização Mundial da Saúde e Portaria do Ministério da Saúde 2914/2011) e demonstram que as águas coletadas na área de estudo possuem o tipo hidrogeoquímico bicarbonatada cálcica magnésiana e bicarbonatada sódica. Foi possível classificar 18 fontes em 3 grupos distintos: fontes com baixas concentrações minerais (águas jovens), fontes com concentrações minerais intermediárias e fontes com maiores concentrações minerais. Essas fontes foram associadas com a mistura de águas de dois aquíferos da região: o aquífero Serra Geral e o aquífero Guarani. A qualidade das águas monitoradas resultou em 22% excelente, 44% boa, 11% razoável e 22% ruim, de acordo com o índice baseado na Organização Mundial da Saúde. Já o índice embasado nos parâmetros da Portaria do Ministério da Saúde 2914/2011, resultou em 6% excelente, 33% boa, 22% razoável e 39% ruim. As principais variáveis que ocasionaram a redução do índice da qualidade das águas para o consumo humano, neste estudo, foram: chumbo, manganês, arsênio, atrazina, nitrito e pH, em valores impróprios para fins potáveis. Maiores concentrações de nitrito e benzeno foram encontradas na área urbana, seguida da área industrial e rural, enquanto que as maiores concentrações de agrotóxicos foram constatadas na área rural seguida da área industrial e urbana, já os metais foram constatadas em todas as áreas em diferentes concentrações. O presente trabalho foi de grande importância, pois possibilitou identificar os contaminantes nocivos à saúde humana na região, por meio do análise dos componentes principais foi possível identificar a origem da contaminação (contaminação agrícola, industrial, urbana e natural). Além disso, busca contribuir para o banco de dados científicos em geral e incentivar novas pesquisas neste âmbito, sempre visando uma melhor qualidade de vida na comunidade.

Palavras-chave: Poço tubular profundo. Águas subterrâneas. Contaminação. Estatística multivariada. Índice de qualidade de água potável.

Evaluation of the groundwater quality from the Ribeirão Borba Gato basin, Maringá - PR – BR: Case Study

ABSTRACT

In the last decades, the contamination of groundwater correlated with industrial waste, domestic sewage, urban development and agricultural supplies is increasingly common; through this context, the objective of this study was to carry out a hydrogeochemical characterization and to evaluate contaminants harmful to human health. Waters from underground sources (deep tubular wells) of the Ribeirão Borba Gato basin in the municipality of Maringá, Paraná, Brazil. The research was divided into two stages, initially the hydrogeochemical characterization and then the evaluation of contaminants that cause negative impacts to human health (nitrate, atrazine, diuron, Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes, chromium, manganese, lead, arsenic, copper and Escherichia coli). The results were analyzed with the aid of mathematical tools (multivariate statistics, Piper diagram and potable water quality index based on the World Health Organization and Portaria do Ministério da Saúde 2914/2011) and demonstrate that the waters collected in the study area have the hydrogeochemical type bicarbonate magnesiumcalcium and sodium bicarbonate. Was possible to classify 18 sources in three distinct groups: sources with low mineral concentrations (young waters), sources with intermediate mineral concentrations and sources with higher mineral concentrations. These sources were associated with the water mixture of two aquifers of the region: the Serra Geral aquifer and the Guarani aquifer. The quality of the monitored waters resulted in 22% excellent, 44% good, 11% reasonable and 22% poor, according to the index based on the World Health Organization. The index based on the parameters of the Portaria do Ministério da Saúde 2914/2011, resulted in 6% excellent, 33% good, 22% reasonable and 39% bad. The main variables that caused the reduction of the water quality index for human consumption in this study were lead, manganese, arsenic, atrazine, nitrate and pH, in values unfit for drinking purposes. Higher concentrations of nitrate and benzene were found in the urban area, followed by industrial and rural areas, while the highest concentrations of pesticides were observed in the rural area followed by the industrial and urban area, and metals were found in all areas in different concentrations. The present work was very important because it was possible to identify the contaminants harmful to human health in the region; through the analysis of the main components, it was possible to identify the origin of the contamination (agricultural, industrial, urban and natural contamination). In addition, it seeks to contribute to the scientific database in general and encourage new research in this area, always aiming at a better quality of life in the community.

Key words: Deep tubular well. Groundwater. Contamination. Multivariate statistics. Quality index of drinking water.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

Os Mananciais subterrâneos são recursos naturais imprescindíveis para a vida e integridade dos ecossistemas e representa mais de 95% da água doce explorável no globo terrestre. Entretanto, mais da metade da população mundial depende da água subterrânea para abastecimento público e desenvolvimento humano. Assim, a qualidade das águas subterrâneas está relacionada com suas características físicas, químicas e microbiológicas, consequência da capacidade de dissolução de ampla gama de substâncias oriundas do escoamento superficial e subterrâneo que traduz uma série de informações e processos. Desse modo, a qualidade destas águas influenciam direta e indiretamente a dinâmica de todo o ecossistema relacionado (DI BERNARDO e PAZ, 2008; LIBÂNIO, 2008).

As propriedades físico-químicas da água destinada para o consumo humano são estabelecidas por um órgão regulamentador, conforme critérios legais definidos em cada federação. Por isso, a Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda critérios máximos e mínimos para fins potáveis (WHO 2011). No Brasil esses critérios são estabelecidos pela Portaria do Ministério da Saúde nº 2914/2011 (BRASIL 2011).

Pesquisas confirmam que a contaminação por metais pesados está presente em várias regiões do mundo como no Paquistão, África do Sul, Espanha e no Brasil (CABEZA *et al.*, 2012; KHAN *et al.*, 2013; MIRLEAN *et al.*, 2014; ROYCHOUDHURY *et al.*, 2014). Entre os metais, Arsênio e chumbo são considerados altamente tóxicos para a vida humana e aquática. Elevadas concentrações podem causar riscos à saúde, incluindo dores de cabeça, irritabilidade, dor abdominal, deterioração da memória, diminuição da capacidade de compreender, danos nos rins, pressão arterial e câncer de estômago (STEENLAND *et al.*, 2000; MORTADA *et al.*, 2001; JÄRUP, 2003).

Já o íon nitrato está presente na água subterrânea em níveis superiores ao padrão de potabilidade recomendado pela OMS em aquíferos dos Estados Unidos, Bélgica, Espanha, Israel e no Brasil (ORBAN *et al.*, 2010; GODOY *et al.*, 2013; KURTZMAN *et al.*, 2013; LOCKHART *et al.*, 2013; RODRIGUEZ-GALIANO *et al.*, 2014). Os autores relatam que a contaminação por nitrato está ligada diferentes fatores, como condições hidrodinâmicas

predominantes em cada região, tempo de detenção da água no aquífero, zona de vulnerabilidade e uso do solo em cada região (industrial, urbano e agrícola).

Entre o grande número de pesticidas prejudiciais para a população e ao meio ambiente, estão a atrazina, o diuron. O uso intensivo e indiscriminado desses agrotóxicos favorece a detecção em concentrações elevadas nos mananciais subterrâneos e no meio ambiente em geral. Os principais danos à saúde humana são: desregulador hormonal e agente carcinogênico (CERDEIRA *et al.* 2005; MADSEN e SOGAARD, 2014).

Outras formas de contaminação das águas subterrâneas estão ligadas aos hidrocarbonetos monoaromáticos por apresentarem constituintes mais solúveis e móveis presentes nos combustíveis e produtos derivados do petróleo, entre os compostos estão o Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX). Essas substâncias apresentam considerável solubilidade em água, e podem provar no ser humano efeitos mutagênicos, carcinogênicos, distúrbios neurológicos, alterações nas funções do sistema endócrino e lesões no rim e no fígado, principalmente o benzeno, que apresenta maior toxicidade (BAIRD, 2001).

Entre os diversos contaminantes encontrados nas águas superficiais e subterrâneas, as dificuldades associadas a avaliação é principalmente a interpretação das informações obtidas durante os estudos. Na maioria dos casos, esses estudos têm um conjunto diversificado de dados com diferentes grupos e intervalos variados de valores. Dessa forma, é necessário o uso de ferramentas para interpretações, entre elas, a Análise de *Clusters* (AC), Análise de Componentes Principais (ACP), diagrama de Piper e índices de qualidade da água potável (MOHEBBI *et al.*, 2013; VOUTSIS *et al.*, 2015).

Em geral, a tradicional avaliação da qualidade da água subterrânea consiste na caracterização/classificação hidrogeoquímica e na comparação de níveis individuais de qualidade da água. Após 1965, por meio de pesquisas realizadas por Horton (1965) iniciaram-se diferentes tipos/metodologias a fim de avaliar a qualidade das águas utilizadas para fins potáveis, de modo a transformar os níveis dos parâmetros de qualidade, adquiridos em laboratórios, em um valor indicador integrado conhecido como índice de qualidade de água potável (IQA).

Atualmente, a escolha de um IQA entre os diferentes índices existentes, deve ser realizada com precaução. Assim, é necessário verificar a compatibilidade dos parâmetros analisados, utilizar ou não os fatores de peso para parâmetros de qualidade da água no cálculo e ser compatível com o período pré-determinado.

Nesse contexto, o diferencial deste estudo foi conciliar quatro ferramentas de apoio (AC, ACP, diagrama de Piper e um IQA) para a caracterização hidrogeoquímica e a caracterização dos contaminantes que causam impactos negativos sobre a saúde humana e aos recursos naturais, realizada em uma bacia hidrográfica localizada nos limites do município de Maringá, estado do Paraná, região sul do Brasil.

A justificativa em trabalhar com uma bacia hidrográfica foi baseada na Lei Federal Brasileira 8171, de 17 de janeiro de 1991, que menciona: “bacias hidrográficas são indicadas como unidades de planejamento de uso, desenvolvimento, conservação e recuperação dos recursos naturais,” desse modo, a presente pesquisa é um estudo inédito na região e irá avaliar a qualidade das águas subterrâneas da bacia hidrográfica do Ribeirão Borba Gato, fornecer informações sobre a qualidade dessas águas, bem como, servir de referência para a comunidade científica.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Estudar a qualidade das águas subterrâneas provenientes da bacia hidrográfica do Ribeirão Borga Gato, localizada no município de Maringá-PR.

1.1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar a área de estudo;
- Realizar uma caracterização hidrogeoquímica;
- Avaliar contaminantes prejudiciais à saúde humana e ambiental;
- Analisar os resultados por meio da estatística multivariada, diagrama de Piper;
- Aplicar um índice de qualidade da água de acordo com a Portaria 2914/2011 e recomendações da Organização Mundial da Saúde.

1.2 Origem da proposta

O tema da presente pesquisa surgiu durante o desenvolvimento do projeto “Intervenção socioambiental, com o intuito de promover a melhoria da qualidade da água para consumo em pequenas comunidades rurais na região Noroeste do Paraná”, financiado pelo CNPq, conforme edital MCT/CNPq/CT-AGRONEGÓCIO/CTHIDRO - Nº 27/2008, e finalizado em 2011. Este projeto teve objetivo de monitorar as águas provenientes de nascentes e poços (cacimbas e tubulares), utilizadas em pequenas propriedades familiares para consumo humano, dessedentação de animais e irrigação de hortaliças comercializadas em “feiras livres” na região de Maringá-PR.

Com o desenvolvimento do referido projeto, diferentes amostras de água foram caracterizadas por meio de análises físico-químicas e microbiológicas. Os resultados mostraram variabilidade significativa dos parâmetros de nitrato, *Escherichia coli* e coliformes totais, com alguns valores acima dos limites de potabilidade da Portaria do MS 2914/2011.

Neste sentido, ciente desses parâmetros serem indicativos de contaminação antrópica e apresentarem efeitos nocivos à saúde, detectou-se a necessidade de caracterizar outros parâmetros potencialmente prejudiciais ao meio ambiente e à população, como metais pesados, hidrocarbonetos e pesticidas. Dentro desse contexto, em 2013 foi aprovado o projeto “Intervenção socioambiental para promover a melhoria da qualidade da água de fontes subterrâneas na região Metropolitana de Maringá, Paraná” financiado pelo CNPQ no período entre 2013-2016, conforme chamada Universal – MCTI/CNPq Nº 14/2013. Um dos objetivos deste projeto é avaliar a variabilidade temporal e espacial de parâmetros físico-químicos e microbiológicos da água subterrânea da região.

Assim, a presente tese está diretamente vinculada aos dois projetos citados, com intuito de divulgar dados científicos, juntamente aos benefícios sociais e ambientais proporcionados por nós pesquisadores.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados os itens pertinentes à revisão bibliográfica sobre águas subterrâneas, parâmetros físico-químicos e microbiológicos, poluição de manancial subterrâneo, métodos estatísticos e a área de estudo.

2.1 Manancial subterrâneo

Essencial à vida no planeta, a água possui um valor econômico, estratégico e social. A quantidade de água potável no mundo é limitada, mal distribuída, e sua qualidade para fins potáveis está em risco (TODD e MAYS, 2005; WHO 2011).

As águas subterrâneas são caracterizadas por estarem presentes em espaços vazios existentes entre os grãos do solo, rochas e fissuras (rachaduras, quebras, descontinuidades e espaços vazios). A capacidade desse recurso ser armazenado em grandes volumes no subsolo, recebe o nome de sistema aquífero (LEINZ, 2003).

Os aquíferos são extratos ou formações geológicas constituídos de material permeável que permitem armazenar e transmitir quantidades significativas de água em geral. São reservatórios naturais subterrâneos que podem apresentar diferentes dimensões, desde poucos km² a milhares de km², ou apresentar espessuras de poucos metros a centenas de metros de profundidade (TODD e MAYS, 2005).

Resumidamente, neste complexo sistema hidrogeológico, os aquíferos são classificados quanto à porosidade e pressão. Os aquíferos porosos são identificados pela litologia, que é determinante na velocidade de fluxo, qualidade e quantidade de água. A litologia é decorrente da sua origem geológica, que pode ser aquífero sedimentar/poroso (rochas sedimentares), aquífero fissurado/fraturado/cristalino (rochas fraturadas de origem vulcânicas) e aquífero cárstico (rochas calcárias) (HISCOCK, 2009; FOEN, 2014). A Figura 1 ilustra os diferentes tipos de aquíferos, quanto a sua porosidade.

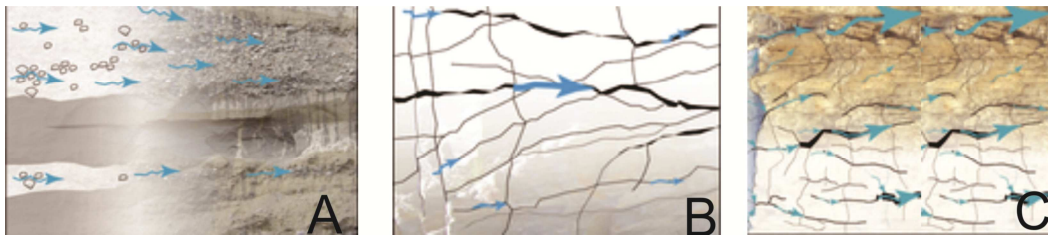


Figura 1 - Ilustração de aquífero: sedimentar (A); cristalino/fissurado (B) e; cárstico (c)
Fonte: Foen (2014)

Os aquíferos sedimentares/porosos (Figura 1-A) ocorrem nas chamadas rochas sedimentares. São caracterizados pelo fluxo lento e uniforme da água, os quais raramente atingem taxas de fluxo de mais do que alguns metros por dia. Estes aquíferos possuem características de armazenar grandes volumes de água e em grandes áreas (SEN 1995; FOEN, 2014).

Aquíferos cristalinos/fraturados/fissurados (Figura 1-B) ocorrem nas rochas ígneas e metamórficas ou cristalinas (basalto, granitos, gabros, quartzo, etc.), onde a água flui ao longo de uma rede de fissuras e algumas falhas maiores, proveniente do movimento tectônico. A capacidade de estas rochas acumularem água está relacionada à quantidade de fraturas existentes. Um poço produtivo nesse aquífero dependerá da perfuração interceptar fraturas capazes de conduzir a água (SEN 1995; HISCOCK, 2009).

Aquíferos cársticos (Figura 1-C) são formados onde há a presença de rochas carbonáticas, os espaços entre as rochas são provenientes da dissolução do carbonato pela água. Este processo (carstificação) provoca a abertura de grandes cavidades, podendo formar cavernas onde as águas subterrâneas fluem em velocidades elevadas. Muitos destes aquíferos têm ligações diretas para a superfície, nascentes e lagos (FOEN, 2014; KIM *et al.*, 2014).

Em relação à pressão, destacam-se os aquíferos livres/freáticos e aquíferos confinados. Os aquíferos freáticos são constituídos por uma formação geológica permeável e superficial, totalmente aflorante a sua extensão e é limitado na base por uma camada “impermeável”. A superfície superior da zona saturada está em equilíbrio com a pressão atmosférica, com a qual se comunica livremente. Os aquíferos livres tem a chamada recarga direta e o nível da água varia conforme a quantidade de precipitações da região, por sua vez são os aquíferos mais comuns e mais explorados pela população, conseqüentemente, os que mais apresentam problemas de contaminação (LEINZ, 2003).

Diferentes dos aquíferos freáticos, os aquíferos confinados/profundos são constituídos por uma formação geológica permeável, confinada entre duas camadas “impermeáveis”. A pressão da água no topo da zona saturada é maior do que a pressão atmosférica naquele ponto. Os aquíferos confinados possuem recarga indireta (BORGHETTI *et al.* 2004).

As áreas de recarga são regiões onde a água flui naturalmente, proveniente de precipitações, infiltração de rios, canais, e lagos. É importante ressaltar que a recarga de aquíferos pode ser induzida por atividades antrópicas (indústrias, residências e irrigação agrícola). A área por onde ocorre o abastecimento do aquífero é conhecida como área de recarga direta ou indireta (LEINZ, 2003).

Recarga direta é o abastecimento da água que flui para o aquífero em toda a superfície acima deste manancial (vertical), por meio da superfície não saturada. Nos aquíferos confinados, o reabastecimento ocorre preferencialmente nos locais onde a formação portadora de água aflora à superfície ou próximos a ela (HISCOCK, 2009).

Recarga indireta é o reabastecimento do aquífero por meio do fluxo subterrâneo indireto ao longo das zonas confinantes sobrejacentes, fissuras entre aquíferos, descontinuidades, abastecimento por fluxos horizontais, áreas onde a carga potenciométrica favorece os fluxos descendentes etc. Já as zonas de descarga são locais por onde a água emerge do sistema de aquífero, alimentando rios, lagos, mares, entre outros (BORGHETTI *et al.*, 2004; TODD e MAYS, 2005).

O Brasil possui inúmeros aquíferos, com destaque para o aquífero Guarani no Sul e o aquífero Alter do Chão no Norte do país. No estado do Paraná encontram-se onze aquíferos, entre eles o Guarani, que está presente em sua maior parte confinado pelos basaltos da formação Serra Geral (80% da área de ocorrência) com zona de recarga restrita em uma estreita faixa aflorante, com largura média de 10 km entre o segundo e o terceiro planalto paranaense. A Figura 2 ilustra a localização destes aquíferos no estado do Paraná e o afloramento do aquífero Guarani.

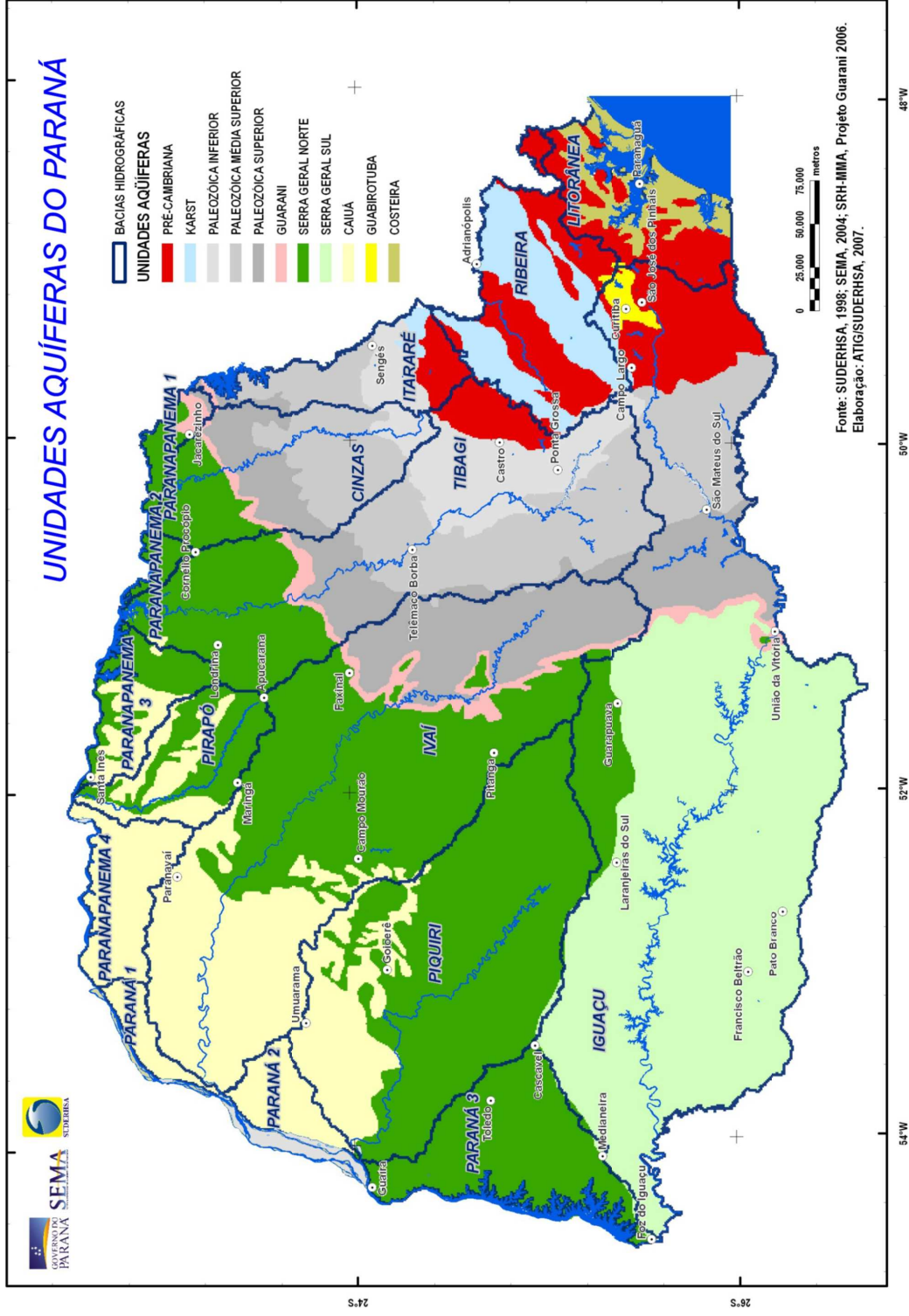


Figura 2 - Distribuição geográfica dos aquíferos no estado do Paraná
 Fonte: Instituto das Águas do Paraná (2013)

Conforme Figura 2, o município de Maringá está localizado ao Norte do estado do Paraná. Nesta região, ocorre a transição de três aquíferos: sistema de aquífero Guarani (SAG), sistema de aquífero Serra Geral Norte (SASG) e o sistema de aquífero Caiuá (BORGHETTI *et al.* 2004; INSTITUTO DE ÁGUAS DO PARANÁ, 2010). A Figura 3 ilustra a transição destes aquíferos na região, destacando que o aquífero Guarani está localizado debaixo do aquífero Serra Geral norte e sul e do aquífero Caiuá.

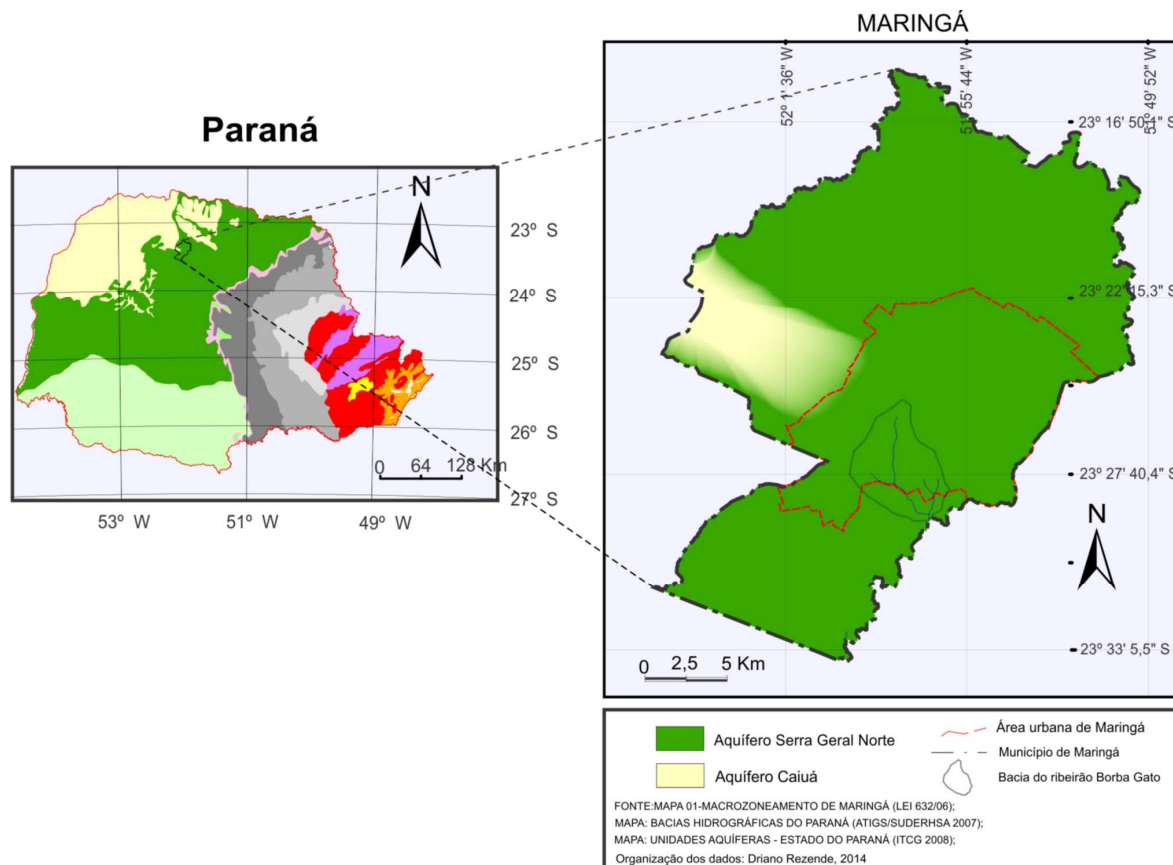


Figura 3 - Localização de Maringá no estado do Paraná e transição do SASG e AC no município
 Fonte: Elaborado pelo autor deste trabalho

Conforme ilustrado na Figura 3, é possível observar a transição do sistema de aquífero Caiuá com o SASG à Oeste da cidade. Esta transição ocorre lentamente, de acordo com as mudanças geológicas de cada aquífero. No município, o SASG é predominante e considerado a principal fonte de águas subterrâneas em Maringá.

Abaixo do SASG, a partir de 600 m de profundidade está o sistema de aquífero Guarani (AG). As rochas do SASG possuem estruturas fissuradas, e favorecem a descontinuidade geológica entre os aquíferos, dessa maneira a água do AG flui entre essas descontinuidades por diferença de pressão, e recarrega o SASG. Esse fenômeno é

constatado por avaliações hidrogeoquímicas provenientes de poços da formação Serra Geral, que por vezes, não condizem com a composição química da rocha do SASG. Tais variações implicam na mistura de água do SAG com o SASG (PORTELA-FILHO *et al.*, 2002; ROSA-FILHO e BARROS *et al.*, 2011; ATHAYDE *et al.*, 2012).

O SASG está classificado como fissurado livre nesta região, o qual apresenta vulnerável à contaminação antrópica devido às características litológicas favoráveis ao fluxo de poluentes. Assim, a contaminação pode se dar por: fossas negras/sumidouros, vazamentos da rede coletora de esgoto, infiltração de efluentes industriais, galerias de água pluvial, vazamentos de tanques combustíveis, chorume, uso demasiado de fertilizantes nitrogenados e agrotóxicos, causando prejuízos à sociedade (INSTITUTO DE ÁGUAS DO PARANÁ, 2010; ATHAYDE, *et al.*, 2012).

Segundo Instituto de Águas do Paraná (ÁGUAS-PARANÁ, 2010), estão presentes aproximadamente 1080 poços com outorga de uso industrial, potável e agrícola. Nessa região, as retiradas de águas são realizadas por poços tubulares entre 30 a 150 m de profundidade (média de 70m) (PORTELA-FILHO *et al.*, 2002; ATHAYDE, *et al.*, 2012).

No Brasil, o Ministério da Saúde (Portaria nº 2914/2011) (Brasil 2011) é o órgão responsável por estabelecer os parâmetros físico-químicos e microbiológicos para a potabilidade da água. Em relação ao padrão mundial, é a Organização Mundial da Saúde (OMS) quem recomenda estes parâmetros (WHO, 2011).

2.2 Qualidade das águas

2.2.1 Parâmetros físicos

Vários fatores caracterizam o estado físico da água, entre eles a cor, turbidez, temperatura e condutividade elétrica. A seguir serão abordados alguns conceitos desses fatores.

Cor - A cor é resultado da presença de substâncias dissolvidas ou em suspensão na água. Normalmente é originada por ácidos húmicos e tanino, pela decomposição de vegetais ou fontes antrópicas, pela presença de íons metálicos naturais como o ferro e o manganês e por diversos efluentes industriais (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) e a Portaria do Ministério da Saúde (MS) recomendam como parâmetros para potabilidade da água valor de no máximo 15 uH.

Turbidez - A turbidez é a presença de sólidos em suspensão. Essas partículas podem ser de origem inorgânica como a areia, silte e argila, bem como de origem orgânica, como as algas e bactérias, plânctons, entre outros. A desinfecção da água com turbidez elevada é caracterizada por possuir menor eficiência da ação do cloro sobre os microrganismos, pois essas partículas suspensas podem abrigá-los e protegê-los contra ação do agente desinfetante (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

Condutividade Elétrica - A condutividade da água é determinada pela presença de substâncias dissolvidas que se dissociam em ânions e cátions, ou seja, é a capacidade da água em transmitir corrente elétrica. Os sais dissolvidos e ionizados presentes no meio transformam-na num eletrólito capaz de conduzir a corrente elétrica, dessa forma quanto maior o teor de sais dissolvidos maior a condutividade elétrica (HELLER e PÁDUA, 2006; LIBÂNIO, 2008).

Temperatura - A temperatura interfere na velocidade das reações químicas e na solubilidade dos gases. Interferem ainda na eficiência da desinfecção e no desempenho das unidades de mistura rápida, floculação, decantação e filtração (LIBÂNIO, 2008).

Sólidos - Os níveis de sólidos de uma amostra é uma informação importante para caracterizar a água subterrânea. São baseados em análise gravimétrica que utiliza massa de resíduos secos e calcinados presentes em amostras brutas e filtradas. São classificadas por apresentarem substâncias dissolvidas e em suspensão, de composição orgânica e/ou inorgânica (DI BERNARDO e PAZ, 2008).

2.2.2 Parâmetros químicos

As características químicas das águas em geral, são de grande importância do ponto de vista sanitário, pois a presença de alguns elementos ou compostos podem inviabilizar determinadas tecnologias no tratamento e exigir processos específicos.

Entre os parâmetros químicos, está o pH, alcalinidade, cloro livre, dureza, nitrato, fluoreto, cloreto, sulfato, metais pesados (cadmio, chumbo, cromo etc), agrotóxicos (atrazina e diuron) e compostos formados pelos hidrocarbonetos benzeno, tolueno, etilbenzeno e os xilenos (BTEX).

pH - O pH representa a concentração de íons hidrogênio, indicativo sobre a condição de acidez ($\text{pH} < 7$), neutralidade ($\text{pH} = 7$) ou alcalinidade da água ($\text{pH} > 7$). A faixa de pH usual é de 0 a 14, oscilando conforme dissolução de rochas, absorção de gases

da atmosfera, oxidação da matéria orgânica, fotossíntese, despejos domésticos e despejos industriais (GRAY, 2008).

De modo geral, valores de pH afastados da neutralidade tendem a afetar taxas de crescimento de microrganismos e mudanças na rotina aquática, água com pH baixo tende a ser corrosiva ou agressiva a certos metais e superfícies de cimento-amianto, enquanto que água com alto pH tende a formar incrustação em tubulações ou outras superfícies (DI BERNARDO e PAZ, 2008).

Cloro Livre – Este composto é utilizado como tratamento de água subterrânea, pois, o uso de cloro possui objetivo de desinfecção (destruição dos microrganismos patogênicos) e oxidação (alteração das características da água pela oxidação dos compostos nela existentes) ou ambas as ações ao mesmo tempo. O cloro e seus compostos são poderosos agentes oxidantes, capazes de penetrar nas células e agir em substâncias vitais dos microrganismos (JAGUARIBE *et al.*, 2005).

O cloro é o agente mais empregado para fins de desinfecção das águas subterrâneas, pois sua ação se dá à temperatura ambiente, em tempo relativamente curto, e facilidade de uso (TOMINAGA *et al.*, 1999).

Alcalinidade - A alcalinidade é a mensuração da capacidade da água em neutralizar os ácidos e está relacionada com os sais alcalinos, principalmente de sódio e cálcio. A variação da alcalinidade depende do valor do pH, temperatura, força iônica e a composição mineral, principalmente carbonatos, bicarbonatos, hidróxidos e ocasionalmente boratos, silicatos e fosfatos. No entanto, uma amostra de água pode ter baixa alcalinidade e alto pH, e vice-versa no qual baixos valores de alcalinidade podem dificultar a saturação da água pelo CaCO_3 . Normalmente a concentração de carbonato de cálcio não excede 500 mg L^{-1} (LIBÂNIO, 2008).

Dureza - A dureza é causada por uma variedade de íons metálicos polivalentes dissolvidos, predominantemente cátions de cálcio e magnésio. É expressa em termos de CaCO_3 , com classificação em grau de dureza: em água mole (dureza inferior a 50 mg L^{-1} de CaCO_3), água moderada (dureza entre 50 a 150 mg L^{-1} de CaCO_3) e água dura (entre 150 a 300 mg L^{-1} de CaCO_3) e muito dura (dureza superior a 300 mg L^{-1} de CaCO_3) (VON SPERLING, 1996).

Amônia, nitrito e nitrato - O nitrogênio é abundante na natureza, presente em diferentes reações químicas e biológicas, principalmente na biodegradação de matéria orgânica nitrogenada. Resumidamente, nos processos biológicos em meio aquoso ocorre à conversão em compostos mais simples como amônia/amônio ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$), nitrito (NO_2^-

) e o nitrato (NO_3^-). Níveis naturais de amônia em água subterrânea são geralmente abaixo de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, no qual a presença de amônia em níveis superiores é um importante indicador de poluição recente, principalmente de origem fecal (WHO, 2003; LIBÂNIO, 2008).

O nitrato é a forma mais oxidada do nitrogênio, provavelmente é o ânion mais estável nas condições existentes nas águas subterrâneas, e é encontrado de forma natural. No entanto, concentrações aproximadamente acima de 10 mg L^{-1} na forma de NO_3^- é indicativo de contaminação antrópica. Atualmente, a principal forma de contaminação desse manancial é decorrente da infiltração de esgoto sanitário no solo e insumos agrícolas (CANTER, 1996; WHO 2003; GRAY, 2008).

Os colóides de cargas negativas presentes no solo atraem os cátions e os retêm, assim, o nitrogênio na forma de nitrato (NO_3^-), e outros ânions, lixiviam facilmente para os aquíferos quando em meio aquoso, permanecendo como íon livre na água subterrânea (CANTER, 1996; DINNES *et al.*, 2002).

Fluoreto - O flúor pode estar presente naturalmente nas águas, especialmente em águas subterrâneas. A presença de flúor nas águas subterrâneas pode ocorrer por fatores naturais, como características geológicas da região ou ainda relacionadas com atividades antrópicas, principalmente fertilizantes agrícolas e efluentes industriais. Assim como o nitrato, o fluoreto possui alta mobilidade no solo (ALVARINHO e MARTINELLI, 2000).

O flúor em altas concentrações pode causar fluorose, uma doença que afeta a estrutura dos dentes em formação e é endêmica em pelo menos 25 países do mundo. Na Índia, o flúor é o principal poluente inorgânico de origem natural encontrado nas águas subterrâneas (CHOFQI *et al.*, 2004; AYOOB e GUPTA, 2006).

Cloreto - O Cloreto é um íon encontrado frequentemente em manancial subterrâneo, proveniente de fontes geológicas e muitas vezes antrópicas (esgoto sanitário, industrial e agrícola). O cloreto está presente nas águas subterrâneas em concentrações inferiores a 1000 mg L^{-1} . Quando em teores anômalos, é um indicativo de contaminação por chorume ou água do mar. Proporciona à água um “sabor salgado” e promove corrosão em estruturas hidráulicas e efeitos laxativos (HELLER e PÁDUA, 2006; LIBÂNIO, 2008).

Sulfato - O sulfato (SO_4^{2-}) é um dos ânions mais abundantes no ciclo hidrológico. Em manancial subterrâneo é fortemente influenciado pela hidrogeologia da região, relacionado à oxidação de sulfetos nas rochas e à lixiviação de compostos sulfatados nas áreas de recargas. Para consumo humano, o sulfato deve ser controlado, pois influencia no gosto e tem efeitos laxativos (PIVELI *et al.*, 2006).

Metais pesados - Esses elementos encontram-se distribuídos por todo o ciclo hidrológico. Uma importante característica deste grupo é que são potenciais para tornarem-se tóxicos em baixas concentrações (ALLOWAY *et al.*, 1997).

O cádmio (Cd), chumbo (Pb) e o cromo (Cr) são considerados altamente tóxicos para a vida humana e aquática. Elevadas concentrações podem causar riscos à saúde, incluindo dores de cabeça, irritabilidade, dor abdominal, deterioração da memória, diminuição da capacidade de compreender, danos nos rins, pressão arterial e câncer de estômago (MORTADA *et al.*, 2001; JÄRUP, 2003).

Chumbo – O chumbo é um poluente extremamente tóxico, é encontrado em pequenas quantidades no ambiente. Este metal, devido à grande utilização no meio industrial é um dos contaminantes mais comuns do solo, ar e água. Conforme a OMS é um dos elementos químicos mais perigosos para a saúde humana (WHO 2011).

O chumbo, afeta praticamente todos os órgãos do corpo humano, causando danos crônicos hematológicos e neurológicos. Em adultos pode causar aumento de pressão arterial e problemas de fertilidade e a exposição de gestantes ao chumbo antes ou durante a gravidez pode levar ao aborto e morte do recém-nascido (ALLOWAY, 1997). De acordo com a *International Agency for Research on Cancer* (IARC) o chumbo é classificado e considerado um agente potencialmente cancerígeno para seres humanos (IARC, 2006).

Cromo – O cromo em baixas concentrações possui benefícios ao metabolismo humano e animal. Porém em altas concentrações torna-se prejudicial à saúde humana. Este metal é raramente encontrado em água natural, portanto, é indicativo de contaminação antrópica proveniente depósitos inadequados de resíduos sólidos, curtumes, efluentes industriais que utilizam cromagem de metais, galvanoplastia, corantes, explosivos, cerâmicas, vidro, entre outros. Este metal, diferente do chumbo, não é cumulativo, porém promove o bloqueio de enzimas responsáveis por determinados processos metabólicos (JÄRUP, 2003; CABEZA *et al.*, 2012).

Cádmio – Semelhante ao chumbo, o cádmio possui elevado potencial tóxico com efeito cumulativo no organismo biológico, o qual possibilita a integração na cadeia alimentar. Segundo o IARC este metal é classificado como cancerígeno para humanos (IARC, 2006).

Em condições naturais encontra-se em concentrações mínimas. A ocorrência em elevadas concentrações é indicativo de contaminação antrópica, principalmente de efluentes de galvanoplastia, chorume entre outros. Em pequenas doses provoca irritação gastrointestinal com ocorrência de vômitos, ataca a medula óssea com redução dos

glóbulos vermelhos, com isso, podem ocorrer anemia, hipertensão, doenças cardiovasculares, diminuição da massa óssea, retardo do crescimento em crianças e interfere na capacidade excretora dos rins (WHO, 2011; KHAN *et al.*, 2013).

Magnésio: É encontrado na água subterrânea e, geralmente, está presente como carbonato de magnésio, deste modo, está associado à dureza da água. Possui várias funções importantes no organismo, como a contração muscular. Em excesso provoca distensão abdominal por gases, intensas dores nevrálgicas, queda de pressão, espasmos musculares, fadiga, sonolência e perda de reflexos.

Pesticidas - Entre os pesticidas potencialmente perigosos ao sistema biótico, estão a atrazina (ATZ) e o diuron. O uso intensivo destes pesticidas contribui para detecção de níveis elevados no meio ambiente e são frequentemente detectados em água superficial e subterrânea no Brasil, Canadá, Europa, Estados Unidos e Dinamarca, e estão entre os 33 poluentes prioritários na Europa, devido a sua toxicidade e persistência ambiental (EPA, 2003; CERDEIRA; MADSEN e SOGAARD, 2014).

A ATZ (6-cloro-N-etil-N'-1-metil-etil-1,3,5-triazina-2,4-diamina) é um herbicida sistêmico e seletivo, usado para o controle de folhosas e ervas daninhas e eventuais gramíneas. O seu uso é comum no cultivo de milho, cana-de-açúcar, café, banana, abacaxi, cacau, entre outros (EPA, 2003).

Alguns países europeus têm incluído ATZ na lista de pesticidas a serem controlados, devido às suas características químicas, incluindo a lipofilicidade, hidrólise lenta, baixa solubilidade em água, elevada solubilidade em solventes orgânicos e elevada absorção pela matéria orgânica, argila e tecido adiposo. Devido à incapacidade de manter a contaminação das águas (superficiais e subterrâneas) abaixo do limite recomendado na União Europeia (UE), os órgãos reguladores deste território proibiram o uso de ATZ. No entanto, exceto na Europa, a utilização de ATZ continua, e ainda é o pesticida mais detectado em águas subterrâneas e superficiais em muitos países (CERDEIRA *et al.*, 2005; MADSEN e SOGAARD, 2014; MANSOUR *et al.*, 2014).

A ATZ possui variados efeitos adversos na saúde, tais como tumores de mama, de ovário e câncer uterino, leucemia e linfoma, atua na desregulação endócrina química, interrompe a função hormonal regular e altera a função reprodutiva, não só em humanos, mas também em muitas outras espécies (CRAGIN *et al.*, 2011).

Diuron - [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia], pertence ao grupo das feniluréias e é recomendado para aplicação em diversas culturas, entre elas a cana-de-açúcar, sendo um dos principais herbicidas recomendados no Brasil e um dos mais utilizados na

Califórnia, onde tem sido frequentemente detectado em água de abastecimento urbano (CHEN *et al.*, 2008). Esse herbicida tem sido caracterizado por apresentar provável ação carcinogênica (NASCIMENTO *et al.*, 2006).

Segundo Giacomazzi *et al.* (2004) o diuron, possui grande afinidade a adsorção com a matéria orgânica do solo, possui persistência no ambiente, com meia vida entre 30 dias a 100 dias, e é facilmente lixiviado para as camadas mais profundas, quando há precipitações constantes. E ainda, possui diferentes comportamentos em diferentes solos, contudo, este composto é facilmente degradado por ação microbiológica, e o resultado desta degradação gera compostos altamente tóxicos, como por exemplo, a 3,4-dicloroanilina (3,4-DCA).

Hidrocarbonetos - Os hidrocarbonetos são derivados da destilação do petróleo, constituídos por átomos de carbono e hidrogênio arranjados em vários tipos de configurações estruturais, basicamente divididos em dois grupos, os alifáticos e os aromáticos. Na classificação estrutural dos alifáticos existem quatro classes denominadas alcanos, alcenos, alcinos e cicloalcanos. Os aromáticos são divididos em monoaromáticos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (MORAN *et al.*, 2004).

O grupo BTEX apresenta maior mobilidade no subsolo e, também, maior toxicidade no meio ambiente, este grupo é representado pelo Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e os isômeros do Xileno (orto, meta e pára) e é o principal indicador de contaminação por hidrocarbonetos em água subterrânea (ZHANG *et al.*, 2012).

BTEX – Amplamente utilizados como matérias-primas e solventes orgânicos no processo de produção industrial e presentes em pesticidas. Devido a alta volatilidade e relativa solubilidade em águas podem ser dispersos facilmente no ambiente aquático por meio de uma variedade de fontes, incluindo os produtos de combustão de madeira e combustíveis, tintas industriais, adesivos, agentes desengordurantes, aerossóis e principalmente por acidentes ambientais, como vazamento de tanques de combustíveis (DE ROOS *et al.*, 2003; HU *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2014).

São capazes de causar anormalidades, podem ser carcinogênicos e são considerados como poluentes prioritários em muitos países. A exposição crônica ao Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos tem sido associada à efeitos adversos sobre o sistema nervoso, sistema respiratório, fígado e rins, com destaque para o benzeno, classificado no grupo 1 da *International Agency for Research on Cancer* (IARC) (SMITH *et al.*, 2007; DUTTA *et al.*, 2009; BARTON, 2014).

2.2.3 Parâmetros microbiológicos

São determinados, em geral, pela presença de microrganismos indicadores, facilmente detectáveis e quantificáveis por técnicas simples e economicamente viáveis, em qualquer tipo de água (WHO, 2011).

O termo “microrganismos indicadores” refere-se a um tipo de microrganismo, cuja presença na água evidencia que está poluída por microorganismos de origem humana ou de outros animais de sangue quente, um sinal de alerta no combate à contaminação microbiológica (LIBÂNIO, 2008).

Os coliformes totais são utilizados como indicadores de microrganismos, nesse grupo, encontra-se a *Escherichia coli*, (*E. coli*) que é indicador de contaminação fecal de origem humana (VON SPERLING, 1996; OTENIO *et al.*, 2007).

A utilização das águas subterrâneas para consumo humano é preferível por possuir, em geral, boa qualidade microbiana no estado natural. No entanto, é facilmente contaminada e surtos de doenças a partir dessas fontes são relatados em países de todos os níveis de desenvolvimento econômico (CHILTON e CHORUS, 2006).

Em geral, as principais fontes de contaminação dos aquíferos por microrganismos estão relacionadas com infiltração do esgoto no solo, manutenção dos sistemas de retirada de água como os poços tubulares profundos, perfuração de poços inadequados, entre outros (HYNDS *et al.*, 2014; KNAPPETT *et al.*, 2014).

2.2.4 Interferência humana na qualidade das águas subterrâneas

Embora um grande volume de águas subterrâneas esteja disponível, o reabastecimento desses mananciais ocorre lentamente, nesse processo a qualidade das águas que seguem para o aquífero é influenciada pela composição das rochas, exploração inadequada, usos do solo e possibilidade de acidentes ambientais. Desse modo, os aquíferos estão sujeitos a contaminações, uma vez contaminados ou poluídos, demandam elevados investimentos para a sua remediação, o que pode ser atingido ao final de vários anos, décadas ou séculos (CHILTON e CHORUS, 2006).

Atualmente estão disponíveis vários estudos de contaminação desses mananciais, como o estudo realizado por Cabeza *et al.* (2012), que avaliaram 166 compostos emergentes e 4 metais pesados na água de um aquífero confinado, no delta de Llobregat,

Sudoeste de Barcelona, os compostos avaliados foram 82 fármacos, 18 produtos de higiene pessoal, 18 hidrocarbonetos; 42 pesticidas com diferentes compostos químicos ativos, 6 poluentes prioritários voláteis e metais pesados (Cd, Ni, Pb e Hg). Nesta região o aquífero estudado está abaixo de outro aquífero (aquífero superficial). Segundo os autores o aquífero superficial está contaminado e impróprio para consumo humano há décadas.

Os pesquisadores (CABEZA *et al.*, 2012) encontraram 24 fármacos em concentração acima de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$; 8 produtos de higiene foram detectados; 27 pesticidas, entre eles o diuron ($0,27$ a 155 ng L^{-1}); 3 poluentes prioritários, entre eles a ATZ (2 a $105,68 \text{ ng L}^{-1}$); e 3 metais, Pb (max. de $2,44 \mu\text{g L}^{-1}$), Cd (max. de $0,46 \mu\text{g L}^{-1}$) e Ni (max. de $11,48 \mu\text{g L}^{-1}$). Os referidos autores correlacionam estes poluentes com a infiltração de esgotos, conexão com o aquífero superior ao da pesquisa e, também, com a agricultura intensiva na região.

Na Dinamarca, segundo Madsen e Sogaard *et al.* (2014), um dos maiores problemas no setor de água potável é a contaminação por poluentes de fonte antrópica. Estima-se que entre 1993 e 2009 cerca de 130 poços em todo o país foram fechados devido à poluição de pesticidas agrícolas. Desde 1993, o grau de poluição da água subterrânea foi monitorado pelo serviço geológico dinamarquês (GEUS) e, durante os anos, uma quantidade cada vez maior dos aquíferos encontram-se contaminados por pesticidas, hidrocarbonetos e nitrato.

Geng *et al.* (2013) investigaram resíduos de atrazina e seus metabólitos na água subterrânea da província de Jilin na China. Realizaram 42 coletas e constataram a presença destes compostos em 94% das amostras, com valores médios de $106,8 \text{ ng L}^{-1}$ para a ATZ, $0,9 \text{ ng L}^{-1}$ para a desetilatrazina e $0,3 \text{ ng L}^{-1}$ para hidroxiatrazina. Os valores de resíduos encontrados estão todos coerentes com a OMS ($100 \mu\text{g L}^{-1}$), porém, segundo os pesquisadores, o estudo demonstra a influência de atividades agrícolas nas águas subterrâneas.

Na pesquisa realizada por Van Stempvoort *et al.* (2014), em águas subterrâneas rasas (1 – 2 m), nas proximidades de córregos e rios no Canadá, foi constatada a presença frequente de glifosato, com máximo de 42 ng L^{-1} . Sanchís *et al.* (2012) trabalharam com 140 amostras de água subterrânea proveniente de Catalunha, Espanha, coletadas durante quatro campanhas de amostragem. Os autores constataram glifosato com máxima concentração de $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ na concentração média de 200 ng L^{-1} . Os autores comentam que este é um dos poucos trabalhos relacionados à análise de glifosato em amostras de água subterrânea real, devido à complexidade de mensurar este composto em ng L^{-1} .

Em geral, poucos são os trabalhos que resultam na presença de glifosato em águas subterrâneas, consequência de sua degradação nestes sistemas, os quais são encontrados em concentrações abaixo dos padrões ou objetivos relevantes para ao ambiente. Porém, o acompanhamento destes compostos é de fundamental importância, pois estes valores descrevem o quão as atividades antrópicas influenciam nos recursos naturais (VERECKEN, 2005).

Em relação aos hidrocarbonetos presentes na água subterrânea, Galhardi and Bonotto (2012) estudaram a contaminação por BTEX do lençol freático, na região de Santa Bárbara d'Oeste, SP, Brasil, em três postos de combustíveis. Os valores máximos encontrados foram: benzeno com $33,4 \mu\text{g L}^{-1}$, tolueno $203,81 \mu\text{g L}^{-1}$, xilenos: $953,8 \mu\text{g L}^{-1}$, e etilbenzeno $64,78 \mu\text{g L}^{-1}$, valores acima da Portaria do MS e OMS, exceto pelo etilbenzeno. Os autores relatam que este tipo de poluição no solo, promove a formação de “nuvens” de hidrocarbonetos dissolvidos nas águas subterrâneas e fase residual armazenada nos poros dos aquíferos.

Na maioria dos casos, estes contaminantes são provenientes de contaminação pontual, principalmente vazamentos de combustíveis em tanques de armazenamento. Os componentes mais tóxicos da gasolina, tais como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) estão entre os contaminantes com maior frequência de detecção nos Estados Unidos e, também, na Europa (EPA, 2013; PANAGOS *et al.*, 2013). A Figura 4 ilustra esse tipo de poluição no solo.

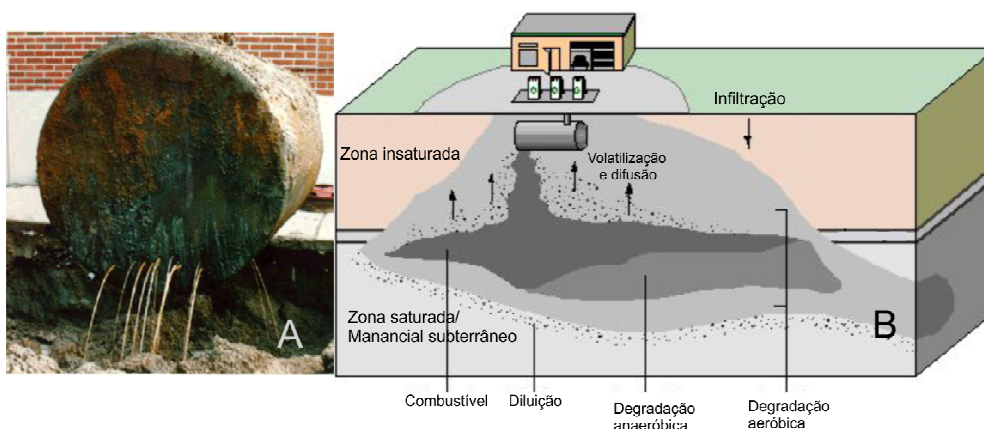


Figura 4 - Poluição pontual proveniente de tanques de armazenamento de combustíveis
Fonte: Bekins *et al.* (2001) e Walt, (2011)

Durante décadas utilizaram-se tanques de ferro para armazenar combustíveis, conforme ilustrado na Figura 4-A. Estes tanques foram se deteriorando, adquirindo

rachaduras e furos, conseqüentemente, fluxos de combustíveis formaram-se no solo, o que foi, e continua sendo a principal fonte de muitos acidentes e passivos ambientais. A Figura 4-B, ilustra a dinâmica de contaminação pontual, que tende a formar “nuvens” de hidrocarbonetos no solo. Além da contaminação por vazamentos nos tanques de armazenamento, ocorre infiltrações no solo pelo sistema de lavagem de veículos automotores, descarte e armazenamento inadequado de óleos lubrificantes, lavagem do piso do empreendimento entre outros.

Até 2006, nos Estados Unidos, foram constatados mais de 460 mil vazamentos de tanques subterrâneos. O trabalho de limpeza constante progrediu mais de uma década, e mais de 350 mil locais contaminados foram limpos (EPA, 2013).

Entre 2011 a 2012, o Centro de Dados Europeu do Solo, da comissão europeia, realizou um projeto de coleta de dados relacionado com a contaminação de solos e águas subterrâneas na Europa. O número de locais que possivelmente estão contaminados é preocupante - mais de 2,5 milhões, entre eles 342 mil foram constatados contaminação. Na Figura 5 estão ilustrados os diferentes contaminantes encontrados nos solos e nas águas subterrâneas no território Europeu.

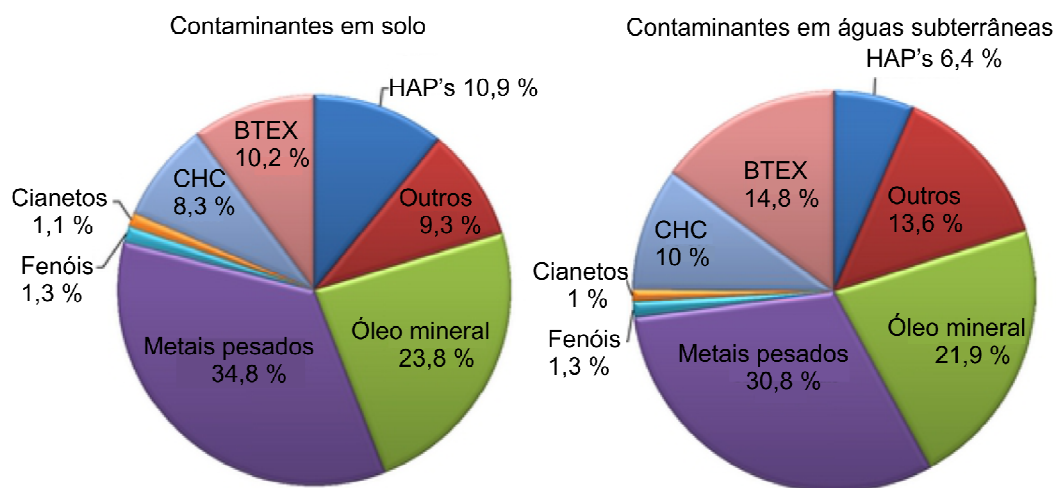


Figura 5 - Visão geral de contaminantes encontrados nos solos e águas subterrâneas no território Europeu
Fonte: Panagos *et al.* (2013)

Conforme Figura 5, a distribuição dos contaminantes que afeta os solos é semelhante ao manancial subterrâneo. Os contaminantes são os metais pesados e óleo mineral que, em conjunto, contribuem com cerca de 60% na contaminação dos solos e 53% da contaminação em manancial subterrâneo. Ao contrário, os fenóis e cianetos têm uma

contribuição insignificante à contaminação total. Os Hidrocarbonetos Aromáticos (BTEX), Hidrocarbonetos Clorados (CHC) e os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) com contribuições similares dos solos e águas, com aproximadamente 30%, e outros contaminantes com 9,3 e 13,6% nos solos e águas subterrâneas.

Khan *et al.* (2013) estudaram a qualidade das águas subterrâneas e superficiais na bacia hidrográfica de Swat Valley (área de 5337 km²), Norte do Paquistão. Os autores analisaram metais pesados em 30 amostras de águas subterrâneas e 25 de águas superficiais (análise pontual). Os resultados estão apresentados na Figura 6.

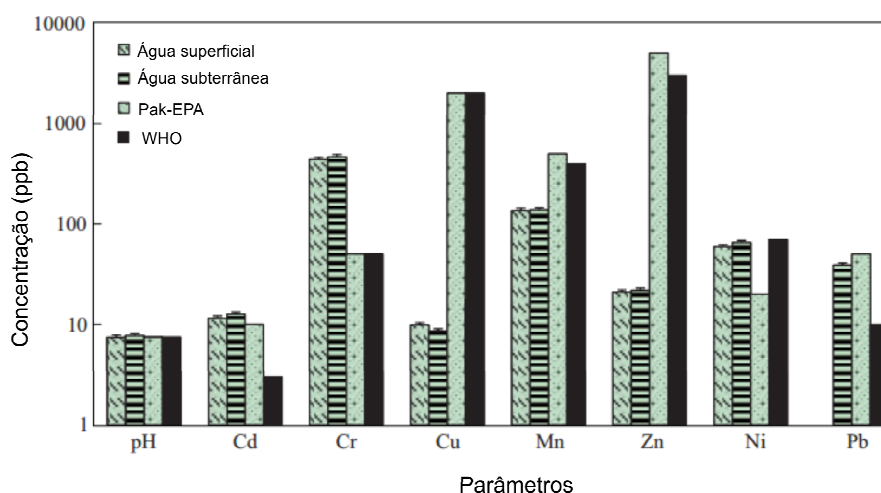


Figura 6 - Resultados das amostras de águas subterrâneas e superficiais na bacia hidrográfica de Swat Valley. Pak-EPA: Agencia de apoio e proteção ambiental do Paquistão; WHO: Organização Mundial da Saúde. Fonte: Khan *et al.* (2013)

Conforme Figura 6, observa-se que os autores constataram a presença de cádmio, cromo e chumbo em concentrações acima dos valores recomendados pela OMS e o padrão de potabilidade do Paquistão. Concluíram que as características geológicas juntamente com as atividades antrópicas favoreceram para esta contaminação.

Orban *et al.* (2010) avaliaram a dinâmica de poluição do íon nitrato na bacia hidrográfica do Geer na Bélgica. Nessa bacia está presente o aquífero Chalk, com diferentes classificações, aquífero confinado, semi-confinado e livre, conforme o local. Os autores verificaram valores abaixo de 10 mg L⁻¹ de NO₃⁻ em poços que retiram águas no aquífero confinado; valores próximos de 25 mg L⁻¹ em águas do aquífero semi-confinado e; valores próximos e acima do limite recomendado pela OMS (50 mg L⁻¹), com o valor máximo de 99 mg L⁻¹ de NO₃⁻ no aquífero livre. Os autores mencionam que por falta de informação sobre a profundidade exata de alguns poços, utilizaram médias para este

parâmetro, conforme características do poço, o que não interferiu no sucesso da pesquisa. E concluem que a contaminação na bacia do Geer está essencialmente ligada às condições hidrodinâmicas predominantes na área, mais precisamente a idade da água subterrânea e local de mistura na região (ORBAN *et al.*, 2010).

Lockhart *et al.*, (2013) avaliaram a qualidade das águas subterrâneas entre 2010 a 2011 em duas bacias hidrográficas (B1 e B2) do Grande Vale Central da Califórnia (dimensão: 322 x 113 km de largura). A escolha dos pontos de amostragem foi realizada com base na resposta de anúncios de jornais e panfletos enviados para os proprietários. Segundo os autores a distribuição geográfica foi limitada pela vontade dos proprietários em participar do estudo, no entanto, conseguiram amostrar 2000 fontes de águas para análise de nitrato.

Os autores (LOCKHART *et al.*, 2013) classificaram os resultados como: águas com características naturais ($\leq 8,9 \text{ mg L}^{-1}$ de NO_3^-); interferentes por ação antrópica ($>8,6$ e $\leq 44,3 \text{ mg L}^{-1}$ de NO_3^-) e imprópria para o consumo humano ($>44,3 \text{ mg L}^{-1}$ de NO_3^-). Concluíram que na B1: 25% das amostras possuem concentração natural, 33% interferência antrópica, e 42% imprópria para o consumo humano. Os resultados da B2 foram semelhantes aos da B1: 21% com característica natural, 33% com influência antrópica, e 46% imprópria para o consumo. Segundo Lockhart *et al.* (2013) a contaminação está correlacionada com a profundidade dos poços, áreas geológicas vulneráveis a lixiviação, uso do solo e fluxo das águas subterrâneas.

Semelhante ao estudo de Lockhart *et al.* (2013), Rodriguez-Galiano *et al.* (2014) investigaram a contaminação por nitrato no aquífero de Vega de Granada, localizado no sul da península Ibérica em Granada, Espanha, e encontraram concentração média deste íon em $74 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^-$. Nesse estudo houve grande variabilidade da concentração desse íon durante a pesquisa, com valor máximo de 561 mg L^{-1} de NO_3^- . Verificaram que as concentrações tendem a aumentar de acordo com a direção do fluxo das águas subterrâneas, por meio de zona vulnerável e uso do solo, criação intensiva de gado, chorume e adubação em áreas agrícolas.

Kurtzman *et al.* (2013) relatam a variabilidade temporal de nitrato na água subterrânea do aquífero costeiro de Israel entre 1972 a 2011. Neste período 30 poços foram monitorados. As médias de todas as observações foram compiladas e seguem ilustradas na Figura 7.

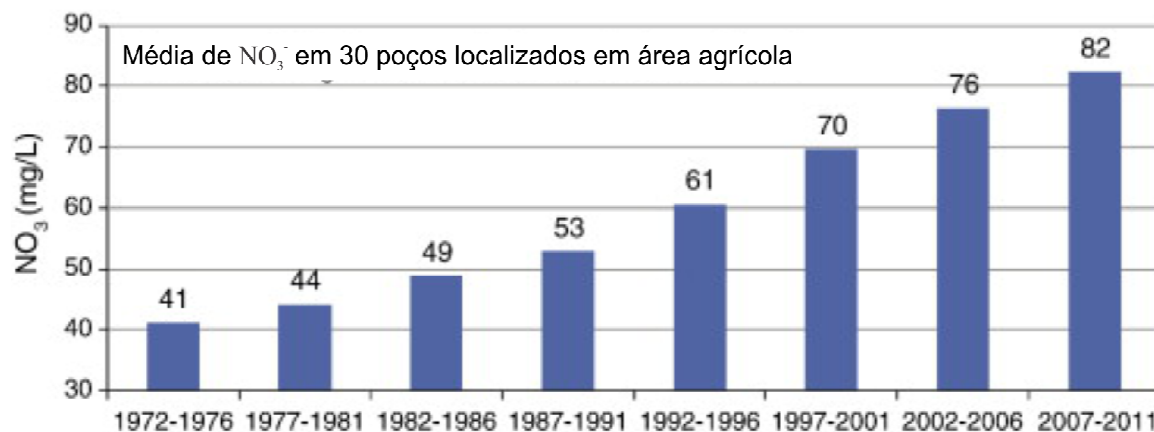


Figura 7 - Variabilidade temporal de nitrato no aquífero costeiro de Israel
 Fonte: Kurtzman *et al.* (2013)

Conforme ilustrado na Figura 7, é nítido o crescimento da concentração de nitrato ao longo dos anos, com média inicial de 41 mg L⁻¹ de NO₃⁻ no período 1972-1976 e média final de 82 mg L⁻¹ NO₃⁻ no período de 2007-2011. Os autores sugerem que a principal contaminação deste manancial é proveniente da agricultura regional, em especial produção de laranjas.

Drake e Bauder (2005) avaliaram a concentração de nitrato no período 1970-2002 em 2000 amostras de águas subterrâneas coletadas no vale Helena (353 km²), em Helena Montana (EUA). Os autores justificam a escolha deste íon, por indicar contaminação de fontes antropogênicas, tais como sistemas sépticos, lagoas de tratamento de efluentes e fertilizantes, além dos efeitos potenciais à saúde associados com o nitrato. Neste período verificaram grande variabilidade deste íon, com concentração máxima encontrada em 75,3 mg L⁻¹ de NO₃⁻.

Similar aos trabalhos realizados por Orban *et al.* (2010) e Lockhart *et al.* (2013), os autores Drake e Bauder (2005) mencionam que durante a pesquisa tiveram dificuldade em identificar a profundidade da retirada de águas subterrâneas (equipamento de bombeamento) de poços mais antigos e, também, sobre a distribuição geográfica dos pontos de amostragem ao longo do território de estudo para identificação de nitrato. No entanto, estas divergências de dados não foram empecilho para constatar o aumento do nitrato com o desenvolvimento regional.

2.2.5 Índice de Qualidade da Água Potável

O Índice de Qualidade da Água (IQA) é utilizado para transformar vários parâmetros analíticos em uma única grandeza, que representa o nível de qualidade da água de interesse. Possui praticidade, pois pesquisas e práticas rotineiras de acompanhamento da qualidade da água em determinadas áreas e espaço de tempo, fornecem um grande número de dados com a necessidade de serem traduzidos em uma forma compreensível e significativa do estado atual (PRADO, 2010).

Existem diferentes tipos de índices específicos para ambientes lênticos (água parada como os reservatórios, lagos e lagoas), lóticos (águas continentais moventes como rios e córregos), estuários, estritamente biológicos ou para águas subterrâneas. Ainda, existem índices derivados de outros índices, como o utilizado pela CETESB, para fins de abastecimento público. O desenvolvimento requer um conhecimento específico sobre o assunto dos métodos utilizados, que são baseados em diferentes pressupostos matemáticos (PRADO, 2010).

Na atualidade pesquisas são escassas, para tais poucas as publicações que apresentem e discutam essas ferramentas de qualidade para águas subterrâneas, comparadas aos IQA's para águas superficiais. O primeiro IQA reconhecido cientificamente e mundialmente foi desenvolvido por Horton em 1965, e revisado por Brown em 1970 para a *National Sanitation Foundation - US* utilizando a técnica *Delphi* (ferramenta de apoio, planejamento e tomada de decisões) (MOHEBBI *et al.*, 2013).

A partir de então, essa metodologia foi utilizada mundialmente por diferentes instituições e companhias de tratamento e fornecimento de água potável. Ao longo do tempo, consideráveis avanços foram feitos e outros índices foram elaborados, ligeiramente modificados para cada região (RAMESH *et al.*, 2010).

Entre os IQA's, os três mais usuais para águas subterrâneas são:

- *Système d'évaluation de la Qualité des Eaux Souterraines (SEQ)* (*Avaliação do sistema de qualidade de águas subterrâneas*): desenvolvido e utilizado na França com êxito, pela Agência de Águas e pelo Ministério da Ecologia e do Desenvolvimento Sustentável. O SEQ avalia os grupos de contaminantes de acordo com o uso e finalidades das águas, variando de 0 a 100 as categorias. Neste índice cada parâmetro é avaliado individualmente e posteriormente é avaliado o grupo que ele pertence. Dessa forma, são atribuídos valores para esses grupos e definidas quatro classes de adequação que possuem as cores azul (ótima), verde (boa),

amarela (ruim) e vermelha (péssima). A categoria final do ponto analisado é dada de acordo com a classificação mais baixa obtida pelos grupos de alteração;

- *Índice de Qualidade Natural de Águas Subterrâneas (IQNAS)* - desenvolvido no Brasil por um grupo de estudos do departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal da Bahia, à semelhança do Índice de Qualidade de Água da *National Sanitation Foundation*. Este índice calculado é referente à qualidade natural das águas subterrâneas (IQNAS), para poços dos quatro domínios hidrogeoquímicos (sedimentar, metassedimentar, cárstico e cristalino), por meio da avaliação dos parâmetros de pH, cloreto, resíduos totais, dureza, nitrato e flúor;
- *Canadian Water Quality Index (IQA_c)*: foi elaborado por uma comissão de especialistas em qualidade de águas do *Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME)* em 1997. A proposta dessa comissão foi avaliar diferentes índices que eram aplicados por diversas instituições e jurisdições do Canadá e formular um IQA. O IQA tem sido aplicado no programa de monitoramento de qualidade das águas do Canadá, desde 2001, sempre com muito êxito. Esse índice foi desenvolvido para ser aplicável em diferentes ambientes, por isso observa-se uma flexibilidade quanto ao período, parâmetros e áreas a serem utilizados pelos pesquisadores. Contudo recomenda-se um mínimo de quatro variáveis (ex. chumbo, cádmio, níquel e cromo) recolhidos em quatro amostras de períodos diferentes. Seus resultados podem servir para acompanhar as mudanças na água de um local ao longo do tempo ou para se comparar duas áreas distintas.

Conforme mencionado por Prado (2010) o pesquisador precisa escolher o índice que melhor se ajuste às necessidades e objetivos do caso estudado. Portanto, é indispensável que os pontos fortes e fracos do índice a ser aplicado sejam conhecidos, o que poderá ajudar na avaliação dos resultados gerados pelo IQA.

Sendo assim, nota-se que os índices citados anteriormente possuem suas limitações. O SEQ caracteriza-se por ser analisado individualmente, inviabilizando, entretanto, análises de médio ou longo prazo, ainda o agrupamento de dados possui um grande número de parâmetros, aumentando ainda mais o custo de pesquisas temporais.

O IQA_s possui limitação na análise, pois não fornece dados reais, relacionado com os contaminantes tóxicos, o que inviabiliza em muitos casos a aplicação deste método, já que a inclusão de novos parâmetros não é simples. Contudo, este método possui grande eficácia para trabalhar em número elevado de amostragem, pois possui viabilidade de custo e é um forte indicador de regiões contaminadas por fontes antrópicas.

Ao contrário da maioria dos índices de qualidade da água, o IQA_c compara os níveis observados de parâmetros de qualidade da água para orientação, em vez de padronizar as observações por curvas de classificação subjetivas. Possui várias vantagens, incluindo cálculos simples e flexibilidade na seleção de parâmetros de qualidade das águas e padrões de referência, pois o índice é aberto, podendo incluir ou excluir parâmetros e valores de referência conforme a legislação de cada federação. Porém, possui uma desvantagem crítica, o efeito de diferentes parâmetros de qualidade da água é igual para todos, na pontuação final, resultando em uma análise subjetiva da fonte em estudo (MOHEBBI *et al.*, 2013).

Essas limitações do IQA_c , foram estudadas por Mohebbi *et al.* (2013), que revisaram, modificaram, aplicaram e comprovaram sua efetividade. Este novo método foi nomeado pelos autores de índice de qualidade da água potável modificado (“modified DWQI” / IQA_{cm}).

O IQA_c foi revisto, por meio da atribuição de fatores de ponderação, para cada parâmetro de qualidade da água. O IQA_{cm} é calculado apenas para dados coletados ao longo de um determinado período (normalmente um ano e mínimo de 4 amostragens por ponto), e não para um único conjunto de dados de amostragem. Desse modo, apresenta em longo prazo o estado constante da qualidade da água de uma determinada fonte (MOHEBBI *et al.*, 2013).

Segundo os autores, os parâmetros de qualidade da água são classificados em dois grupos: parâmetros de aceitabilidade por razões de saúde e parâmetros estéticos. De acordo com essa classificação, 23 parâmetros foram selecionados para o desenvolvimento do IQA_{cm} , em que fatores de peso para cada parâmetro foi avaliado.

A seguir, na Tabela 1 são apresentados os 23 parâmetros escolhidos pelos autores para compor o IQA_{cm} .

Tabela 1 - Parâmetros e respectivos fatores peso

Parâmetros	Unidade	Valor máximo e mínimo recomendado		Fator de peso
		Min.	Máx.	
Parâmetros de aceitabilidade				
Alumínio	mg L ⁻¹	-	0,2	1
Nitrogênio Amoniacal	mg L ⁻¹	-	1,5	1
Coreto	mg L ⁻¹	-	400	1
Cálcio	mg L ⁻¹	-	300	1
Dureza total	mg L ⁻¹ de CaCO ₃	-	500	1
Ferro	mg L ⁻¹	-	0,3	1
Magnésio	mg L ⁻¹	-	30	1
pH	-	6,5	8,5	1
Sódio	mg L ⁻¹	-	250	1
Sulfato	mg L ⁻¹	-	400	1
Sólidos dissolvidos totais	mg L ⁻¹	-	1500	1
Zinco	mg L ⁻¹	-	3	1
Parâmetros que apresentam maior risco a saúde				
Arsênio	mg L ⁻¹	-	0,01	3
Cadmio	mg L ⁻¹	-	0,003	3
Cromo	mg L ⁻¹	-	0,05	3
Cobre	mg L ⁻¹	-	2	2
Coliformes Fecais	**UFC em 100 mL	-	20	3
Flúor	mg L ⁻¹	0,5	1,5	2
Chumbo	mg L ⁻¹	-	0,01	3
Manganês	mg L ⁻¹	-	0,4	2
Merúrio	mg L ⁻¹	-	0,006	3
Nitrito	mg L ⁻¹	-	3	
Nitrato	mg L ⁻¹	-	50	
* $\frac{CNO_3^- + VRNO_3^- + CNO_2^-}{VRNO_2^-}$		-	1	3
Turbidez	uT	-	5	2

*: Soma das razões entre a análise e seu valor de referência (nitrato e nitrito). Não deve exceder 1 (OMS)

** : Unidade formadora de colônia

Fonte: Mohebbi *et al.* (2013)

Conforme apresentado na Tabela 1, o fator de peso indica a importância relativa e o efeito dos parâmetros de entrada na pontuação final do IQA_{cm}. Essa diferença de peso entre os parâmetros é explicada por alguns parâmetros apresentarem maior risco à saúde, como os cancerígenos e os microbianos. Conforme Mohebbi *et al.* (2013) escolha deste fator peso foi realizada em colaboração com especialistas de qualidade de águas em todo o país, utilizando a técnica Delphi.

O IQA_{cm} é calculado utilizando-se três fatores: fator de abrangência (F₁), fator de frequência (F₂) e fator de amplitude (F₃). O fator de abrangência e o fator de frequência são calculados conforme Equação 1 e Equação 2.

Equação 1

$$F_1 = \frac{\sum_{j=1}^n W_{qj}}{\sum_{i=1}^m W_{qi}}, i = 1, 2, 3, 4..., m; \quad j = 1, 2, 3, 4..., n.$$

Em que:

W_{qj} = fator peso do parâmetro acima do padrão de potabilidade;

W_{qi} = fator peso do parâmetro analisado de entrada;

n = nº de parâmetros acima do padrão de potabilidade;

m = nº de parâmetros analisados.

Equação 2

$$F_2 = \frac{\sum_{j=1}^n (W_{qj} * N_{qj})}{\sum_{i=1}^m (W_{qi} * N_{qi})}$$

Em que:

N_{qj} = nº de amostras acima do padrão de potabilidade;

N_{qi} = nº de amostras analisadas;

Para calcular o fator de amplitude, em primeiro lugar, é necessário calcular as variações dos parâmetros acima do padrão de potabilidade (E_{qj}) e a soma normalizada dos desvios ou variações (NSE), conforme Equação 3 e Equação 4.

Equação 3

$$E_{qj} = \sum_{N_{qj}} \left(\frac{C_{qj}}{SV_{qj}} - 1 \right)$$

E_{qj} = variações dos parâmetros acima do padrão de potabilidade;

C_{qj} = concentração do parâmetro acima do padrão de potabilidade;

SV_{qj} = valor do parâmetro estabelecido no padrão de potabilidade.

Equação 4

$$NSE = \frac{\sum_{j=1}^n (W_{qj} * E_{qj})}{\sum_{i=1}^m (W_{qi} * N_{qi})}$$

NSE = soma normalizada dos desvios ou variações.

A amplitude (F_3) e finalmente o IQA_{cm} são calculados utilizando a Equação 5 e Equação 6 a seguir.

Equação 5

$$F_3 = \frac{NSE}{0,01 \times NSE + 0,01}$$

Equação 6

$$IQA_{cm} = 100 - \frac{\sqrt{F_1^2 + F_2^2 + F_3^2}}{1,732}$$

Conforme Equação 6, o valor será entre 0 e 100, com 0 indicando péssima qualidade e 100 indicando excelente qualidade. Dessa forma é possível classificar a qualidade das águas em cinco categorias: péssima (0 - 44), ruim (45 - 64), regular (65 - 79), boa (80 - 94) e excelente (94 - 100).

2.3 Análise estatística multivariada

O uso da análise compreende um conjunto de métodos estatísticos, o qual permite a análise simultânea de dados recolhidos para um ou mais indivíduos (populações ou amostras) que são caracterizados por duas ou mais variáveis correlacionadas entre si.

Para o tratamento estatístico de dados provenientes das análises físico-químicas e microbiológicas de águas superficiais ou subterrâneas, em alguns casos pode fazer sentido isolar cada variável e estudá-la separadamente mas, na maior parte dos casos, tal ação não faz qualquer sentido. De fato, em muitas situações as variáveis encontram-se relacionadas de tal forma que quando analisadas isoladamente não refletem toda a estrutura dos dados. Desta maneira, atualmente é crescente o uso da análise estatística multivariada em diferentes pesquisas relacionadas com tratamento de dados provenientes de avaliações de águas em geral (VOUTSIS *et al.*, 2015; (Belkhiri et al. 2010); CLOUTIER *et al.*, 2008; JIANG *et al.*, 2015).

2.3.1 Análise de *Clusters*

A análise de *clusters* ou de agrupamentos é um termo genérico para um vasto conjunto de métodos numéricos (análises classificatórias) usados para a compreensão de dados multivariados e tem como objetivo classificar indivíduos ou variáveis em grupos (classes) internamente homogêneos e externamente heterogêneos (Rencher 1995).

Segundo Murteira (2007) classificar variáveis é o verdadeiro ou ideal arranjo em conjunto daqueles que são iguais, e a separação daqueles que são diferentes, na qual o arranjo deve formar e conservar o conhecimento, analisar a estrutura do fenômeno e relacionar suas interações.

Os grandes benefícios da análise de *clusters* é que ela fornece uma maneira relativamente simples e direta de classificar amostras e apresenta os resultados como um dendrograma de fácil de interpretação. A metodologia permite a consideração de todas as variáveis, e um grupo coerente de amostras não será dividido (possivelmente arbitrário) entre as diferentes categorias. Além disso, o uso dessa técnica fornece um elemento de objetividade à classificação das amostras (HELSTRUP et al., 2007).

Quando se pretende realizar uma análise de *clusters* é necessário, escolher o número e natureza das variáveis é provavelmente um dos aspectos que mais influenciam os resultados de uma análise de *clusters* (Reis 1997). Além da escolha entre os dados disponíveis dos mais significativos para a abordagem do problema em questão, surge a importância do tipo de variáveis utilizadas. Contudo, quando estas são definidas em diferentes unidades de medida, sem uma padronização prévia, qualquer medida de distância poderá refletir no peso das variáveis, conseqüentemente na dispersão das mesmas. Contudo, o processo de padronização pode não ser adequado em muitas situações. Em determinadas aplicações poderão existir variáveis com uma importância intrínseca superior, importância que deve ser mantida e não anulada (Urteira et al. 2007).

A padronização é justificada principalmente por três razões: as variáveis são medidas em unidades diferentes; ter variâncias muito diferentes e as variáveis são de diferentes tipos. A padronização elimina os efeitos arbitrários que as variáveis não padronizadas têm na construção dos índices de semelhança, fazendo com que a sua contribuição para a construção dos coeficientes de semelhança seja mais equilibrada, o cálculo pode ser realizada conforme Equação 7 (HELSTRUP et al., 2007)..

$$Z = \frac{(X - \bar{X})}{S}$$

Em que,

Z: *Z-scores*;

X: valor observado;

\bar{X} : média da amostra;

S: desvio padrão da amostra.

As técnicas de análise de *clusters* podem ser classificadas em dois grandes grupos: hierárquicas e não hierárquicas.

A classificação não hierárquica inicia-se com um grupo definido de *clusters* e o processo consiste em transferir elementos entre grupos até se otimizar determinada condição. A classificação hierárquica, a técnica mais usual, a qual se recorrerá neste estudo, forma uma hierarquia que estabelece a ligação entre um único grupo contendo todos os indivíduos em estudo e *n* grupos formados por um só indivíduo, em cada passo desse processo o número de *clusters* apenas aumenta ou diminui uma unidade (BRANCO 2004).

Ainda, a classificação hierárquica pode ser dividida em aglomerativos e em divisíveis: os algoritmos hierárquicos aglomerativos ou ascendentes que atuam a partir dos *n* objetos iniciais, encarados como grupos com um só objeto, são agrupados sucessivamente de modo a juntar todos os indivíduos num único grupo. Os algoritmos hierárquicos divisíveis ou descendentes ocorre o processo inverso, ou seja, parte-se de um grupo constituído por *n* indivíduos e, por divisões sucessivas, obtêm-se grupos pequenos até chegar aos *clusters* formados por uma só unidade (Johnson & Wichern 2007).

Os métodos de análise de *clusters* mais divulgados e mais utilizados são os aglomerativos, e isso porque os métodos divisíveis são extremamente pesados em termos de capacidade informática. No presente estudo serão utilizados aglomerativos, na qual a primeira etapa consiste em agrupar os dois indivíduos que estiverem mais próximos, podendo para isso se recorrer à matriz de semelhança ou dissemelhanças (Reis 1997).

Concluída a primeira etapa, a matriz de semelhança/dissemelhança deve ser atualizada de modo a refletir a proximidade entre o grupo recém-formado e os restantes *clusters*, sendo possível assim proceder-se ao segundo passo que consiste na junção dos

dois grupos mais próximos. Após cada etapa, é necessário recorrer a métodos que permitam quantificar a proximidade entre um indivíduo e um grupo ou entre dois grupos. Os métodos mais usuais são: Ligação Simples ou método do vizinho mais próximo; Ligação Completa ou método do vizinho mais afastado; Distância média entre *clusters*; Método do centroide; Distância mediana; Método de Ward entre outros (MURTEIRA *et al.*, 2007).

Existem vários métodos aglomerativos e a sua seleção depende muito do objetivo do estudo e das propriedades dos vários métodos. Recomenda-se então a utilização de vários métodos em simultâneo comparando-se os resultados, caso estes sejam semelhantes, é possível concluir que se obtiveram resultados com elevado grau de estabilidade e, portanto, confiáveis (BRANCO, 2004).

A estrutura hierárquica proveniente destes procedimentos costuma ser representada por um gráfico com duas dimensões designado dendrograma. O dendrograma (diagrama em árvore) configura o esquema de uma árvore em posição invertida, com a raiz para cima e os ramos para baixo. Os nós internos representam os *clusters* e a altura dos troncos indica a distância a que se ligam, assim as alturas pequenas indicam que a aglutinação é feita entre *clusters* razoavelmente homogêneos. A Figura 8 demonstra um dendrograma utilizado nas análises de *clusters*.

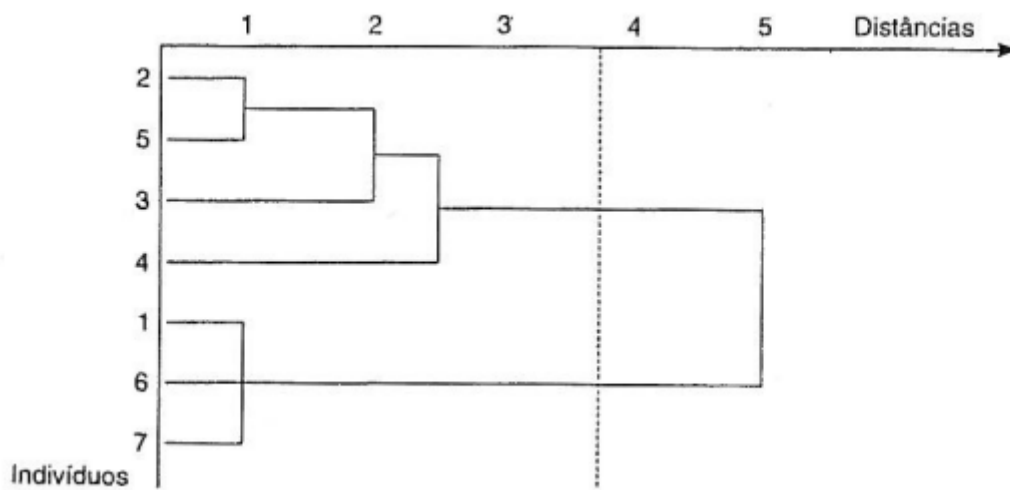


Figura 8 - Exemplo de dendrograma utilizado na análise de clusters. Fonte: Reis (1997)

De acordo com Reis (1997), cada nó do dendrograma representa um *cluster* enquanto que o comprimento do ramo que lhe está associado (altura) indica a medida de proximidade usada para unir/separar os dois *clusters*. Alturas pequenas indicam que a

aglutinação é feita entre *clusters* razoavelmente homogêneos. De fato, o dendrograma inicia-se nos nós terminais e termina na raiz, se o processo utilizado for aglomerativo. Os métodos hierárquicos expõem a decisão de onde cortar o dendrograma e, assim, obter o número de *clusters*. Um método simples e informal é a análise gráfica, em que se representa o índice de fusão contra o número de *clusters*. Se a distância entre dois *clusters* é pequena, estes devem ser agregados se, pelo contrário, a distância for grande os dois *clusters* devem manter-se separados, geralmente a zona de cotovelo do gráfico, quando o declive da reta que une a distância entre dois *clusters* é relativamente pequeno (REIS, 1997).

2.3.2 Análise de Componente Principais

A análise de componentes principais (ACP), bem como a AC, é um método de análise de dados multivariados, onde esse método transforma um conjunto de p variáveis originais correlacionadas entre si, num outro conjunto de novas variáveis não correlacionadas. Aos elementos deste segundo conjunto chamam-se componentes principais (CP). Cada componente principal é uma combinação linear de todas as variáveis originais. As componentes principais são obtidas por ordem decrescente de máxima variância dos dados originais, isto é, a primeira componente principal explica o máximo possível da variância dos dados originais, a segunda o máximo possível da variância ainda não explicada e assim por diante. Por meio deste fato é possível conseguir uma redução da dimensionalidade original, pois consideram-se apenas as componentes principais que expliquem a maior parte da variação associada às variáveis iniciais (REIS, 1997).

Assim, o tratamento dos dados é facilitado, visto que, sem perdas significativas de informação, a análise passará a incidir sobre um número reduzido de variáveis não correlacionadas. Dependendo do tipo de dados e da sua variabilidade, é aceitável considerar que a porcentagem significativa da variância explicada seja entre os 70 e 80% ou valores próprios superiores a 1 (isto é, explica a maior parte possível dos dados) (MURTEIRA *et al.*, 2007).

Segundo Reis (1997), o procedimento matemático no que diz respeito à extração das CP, inicia-se a partir da matriz de covariâncias ou da matriz de correlações. No entanto, é de salientar que as CP obtidas a partir de matrizes de covariâncias, diferem das obtidas de matrizes de correlações e não podem ser obtidas diretamente a partir de uma ou

de outra. Por este motivo, é importante saber e decidir qual dessas matrizes utilizar face aos dados iniciais. Em certas situações, as variáveis originais são bastantes heterogêneas em termos de variâncias. Isso acontece, principalmente, quando as variáveis se encontram expressas em diferentes unidades de medida. O que se verifica é que, quando as escalas de medidas diferem bastante, as variáveis com valores maiores terão um peso maior na análise posterior. Além disso, se a variabilidade das variáveis for muito distinta, as que apresentarem maior variância irão ter uma maior influência na determinação das primeiras CP, deste modo, é interessante o pesquisador utilizar a padronização do conjunto de dados, conforme apresentado anteriormente na Equação 7, página 53.

As CP são obtidas por ordem decrescente de importância. Como as CP são combinações lineares das variáveis originais, não faz sentido que qualquer das variáveis seja categórica (JOHNSON e WICHERN, 2002).

Antes de proceder a extração das CP, é necessário testar a legitimidade da utilização deste método de análise estatística multivariada. Uma das formas de validar esse tipo de análise é utilizar o teste de Esfericidade de Bartlett, também é usual verificar por meio da estatística de Kaiser-Meyer-Olkin (KMO), que comparam as correlações (significativas ou não) entre as variáveis. O valor a ser obtido no teste de esfericidade de Bartlett deve ser inferior a 0,001, e o valor a ser obtido para a estatística de KMO deve ser superior a 0,5, para indicar a adequação do método de ACP, a qual, rejeita-se a hipótese nula, isto é, há evidência estatística que o conjunto possui correlação significativa entre as variáveis (REIS, 1997).

Em seguida, há a necessidade em determinar as CP a serem utilizadas ou extraídas, pois o objetivo é reduzir a dimensão dos dados. Para tal, é necessário ponderar a redução da dimensão com a necessidade de explicar uma proporção importante da variância total. Existem vários critérios para determinar o número de componentes principais a reter, um desses critérios consiste na representação gráfica dos pontos que relacionam o número de ordem de cada componente com o valor próprio que lhe está associado. Se unirem esses pontos obtém-se uma linha poligonal, o ponto onde ocorre uma mudança brusca no declive indica a ordem da última componente a considerar, este gráfico é conhecido como *Scree plot* (REIS, 1997), esta representação gráfica segue exemplificada na Figura 9.

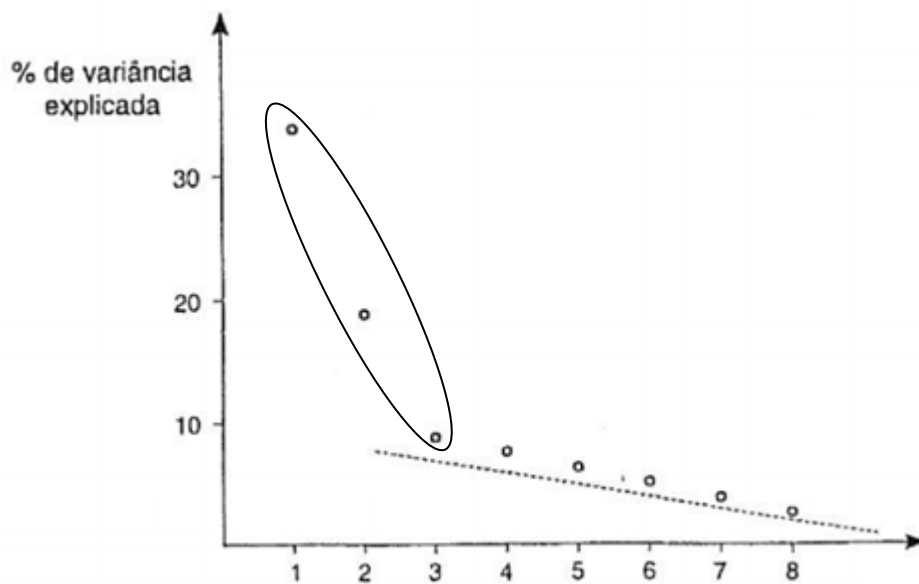


Figura 9 - Exemplo de *Scree plot*, (eixo X representa o número de componentes), fonte: Reis (1997)

Pela Figura 9 a retenção de primeiras componentes, na terceira componente indica um ponto de mudança do *Scree plot*. Outro critério existente é o critério de Kaiser, que consiste em excluir as componentes com valores próprios inferiores à média. Na presente tese, como a análise será feita a partir da matriz de correlações, esse critério traduz-se na exclusão das componentes com valores próprios inferiores a 1. O último critério a ser utilizado, consiste em incluir componentes com mais de 70% da proporção da variância total (REIS, 1997; JOHNSON e WICHERN 2002).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Caracterização das águas subterrâneas da bacia hidrográfica do Ribeirão Borba Gato

O planejamento para o desenvolvimento do presente estudo foi determinado, inicialmente, por meio de 7 etapas. Essas etapas são apresentadas, resumidamente, em formato de fluxograma conforme Figura 10.

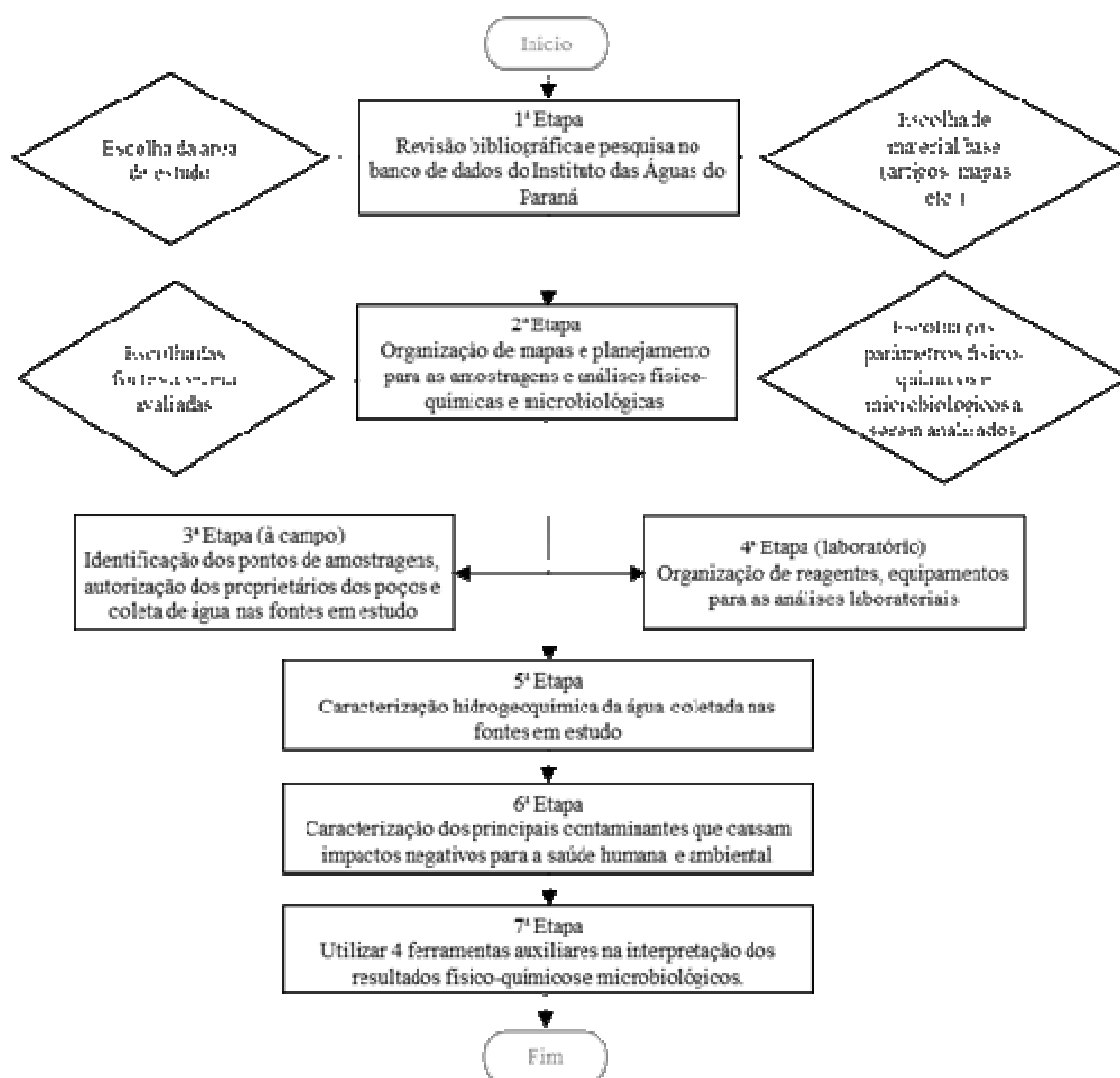


Figura 10 - Caracterização das etapas da presente pesquisa

3.2 Caracterização da área de estudo e identificação dos poços para amostragem

A escolha da bacia hidrográfica do Ribeirão Borba Gato é justificada por possuir diferentes usos e ocupação do solo (uso agrícola, residencial, área de transição/ocupação imediata e industrial), de fácil acesso e por apresentar um diferencial entre as outras bacias, presença do antigo “lixão” do município de Maringá.

Após a escolha da área, iniciou-se a caracterização da área de estudo por meio de pesquisa bibliográfica e o levantamento do número de poços com outorga de uso, por meio de pedido formal ao Instituto das águas do Paraná (ÁGUAS-PARANÁ, 2013) para ter acesso às informações quantitativas de poços outorgados no município de Maringá-PR. Por meio das coordenadas geográficas de cada poço, foi possível ilustrar a distribuição espacial de todas estas fontes em mapas. Nesta etapa, alguns mapas base foram editados/organizados. Obs. a escolha desses mapas foi cautelosa, provenientes de fontes confiáveis.

Os materiais escolhidos foram: mapa Físico do Brasil (IBGE 2014); mapa Político do Estado do Paraná (IBGE 2014); mapa Unidades Aquíferas – Estado do Paraná (ITCA 2014); mapa Bacias Hidrográficas do Estado do Paraná (ÁGUAS-PARANÁ 2013); mapa Unidades Aquíferas do Paraná (ÁGUAS-PARANÁ, 2013); mapa Macrozoneamento de Maringá, Lei 632/2006 (Maringá-PR 2006); delimitação e imagem de satélite da bacia hidrográfica do Ribeirão Borba Gato (Secretaria de Geoprocessamento da Prefeitura de Maringá-PR).

Com o auxílio do software AutoCad 2013, os mapas foram organizados e correlacionados com as coordenadas geográficas de cada poço. Desse modo foram organizados alguns mapas, sendo eles: mapa de localização de Maringá-PR em relação aos aquíferos do estado do Paraná; mapa de localização da bacia hidrográfica do Ribeirão Borba Gato em relação ao município de Maringá-PR; mapa de macrozoneamento da bacia hidrográfica do Ribeirão Borba Gato (uso industrial, urbano, área de transição/ocupação imediata e agrícola) e mapa de distribuição espacial dos poços em estudo na BHRBG.

Foi estabelecido um número de 20 fontes para compor o presente estudo, 10 poços com outorga e 10 sem outorga de uso, conforme estudos realizados por Lockhart *et al.* (2013) e Orban *et al.* (2010), de modo a apresentar a melhor distribuição possível na área (visualizada em mapa).

No primeiro momento, em campo, foram identificados os poços com outorga, e a apresentação da presente pesquisa com pedido ao proprietário/responsável pelo poço. Para

a mesma pessoa, foi questionado possíveis informações de outras fontes subterrâneas nas proximidades (possíveis fontes sem outorga de uso).

Após deferimento pelo proprietário/responsável do poço fichas de campo foram preenchidas com as seguintes informações (questionário realizado para os proprietários e dados de campo preenchido pelo pesquisador):

- Identificação da fonte (poço tubular);
- Nome do proprietário ou responsável pelo poço;
- Nome do contato na propriedade (acompanhamento nas amostragens);
- Telefone/e-mail;
- Coordenadas geográficas;
- Uso do poço (potável, industrial, agrícola etc.);
- Outorga de uso (número do protocolo junto ao Águas-Paraná);
- Profundidade total do poço;
- Nível estático da água subterrânea (profundidade);
- Profundidade da bomba (retirada de água);
- Observações a campo (estado da tubulação, cloração, características no entorno, necessidade de equipamentos de segurança nas amostragens etc.);
- Tempo (sol/chuva) e;
- Data das amostragens.

Vale ressaltar que muitos proprietários, em especial dos poços que não possuem outorga de uso, não tem o conhecimento de alguns dados técnicos de construção do poço, como a profundidade, nível estático, profundidade da bomba entre outros.

3.3 Amostragens, coletas, parâmetros físico-químicos e microbiológicos

As coletas foram realizadas conforme recomendações descritas no “Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras” (Poços freáticos e profundos equipados com bomba), utilizado e recomendado pela CETESB e Agência Nacional de Águas-ANA (BRANDÃO, 2011). Para a preservação das amostras foi utilizada como referência o APHA (1998).

A caracterização físico-química e microbiológica foi dividida em duas etapas (5ª e 6ª etapa da Figura 10, página 58). A caracterização hidrogeoquímica foi realizada apenas

na primeira amostragem e a caracterização dos contaminantes foi realizada em todas as amostras (seis amostragens).

Desse modo, foi necessário organizar alguns materiais indispensáveis ao estudo em campo. Esses materiais e respectivas finalidades são caracterizados na Tabela 2.

Tabela 2 - Caracterização dos materiais utilizados durante a coleta das amostras

Material	Finalidade
Aparelho receptor GPS Garmin etrex 30.	Aferição real do ponto de coleta, ajustes de dados e informações do relevo, pontos de poluição, registros de trajetos, informações de origem, destino e posicionamento do pesquisador em campo.
Cadeirinha de segurança, mosquetões, capacete e fita expressa de anel de escalada/segurança.	Indispensável para a segurança do pesquisador durante a coleta de uma amostra representativa. Pois, em alguns locais não há torneira entre a captação e o reservatório, portanto o acesso para a água subterrânea localiza-se na parte superior do reservatório, (altura de 5 a 20 m).
Caixa térmica e gelo.	Transporte das amostras do campo ao laboratório.
Frascos de vidro âmbar e polietileno.	Limpeza dos fracos e armazenamento das amostras foram realizadas conforme recomendações das metodologias referentes aos parâmetros analisados.
Canetas, ficha de campo, água potável, fita adesiva, jaleco, álcool 70%, água destilada, luvas etc.	Anotações de campo, identificação das amostras, desinfecção e limpeza de materiais e tubulações, proteção etc.

Após as coletas, as amostras foram encaminhadas ao laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Estadual de Maringá (UEM), no intervalo de 24 horas. Os parâmetros analisados foram determinados/escolhidos conforme o uso e ocupação do solo presente na área de estudo e, principalmente, por serem os contaminantes mais comuns encontrados por diferentes pesquisadores (RICCARDI *et al.*, 2008; HOLMAN, 2010; WALT, 2011; SANCHÍS *et al.*, 2012; LOCKHART *et al.*, 2013; MAYORGA *et al.*, 2013, ROY e BICKERTON, 2014; VAN STEMPOORT *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2014).

Os parâmetros físico-químicos e microbiológicos e respectivas metodologias seguem presentes na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros e metodologias utilizadas na presente pesquisa

Parâmetro	Metodologia/equipamento	Referência	Etapa
pH	Método potenciométrico, equipamento: Thermo® Scientific Orion Versa Star	Manual do equipamento	Hidroguequímica e contaminantes
Cálcio, magnésio, sódio, potássio (mg L ⁻¹)	Espectroscopia de absorção atômica de chama, equipamento: Varian® SpectrAA 10 Plus	APHA (1998)	Hidroguequímica
Flúor, sulfato e cloreto (mg L ⁻¹)	Método de cromatografia iônica, equipamento: Metrohm® Professional IC 850	Forti e Alcaide (2011)	Hidroguequímica
Sólidos totais dissolvidos (mg L ⁻¹) (STD)	Método gravimétrico	APHA (1998)	Hidroguequímica e contaminantes
Alcalinidade a carbonato e alcalinidade a bicarbonato (mg L ⁻¹ como CaCO ₃)	Método volumétrico	APHA (1998)	Hidroguequímica
Dureza total (mg L ⁻¹ as CaCO ₃)			
Turbidez (UNT)	Método nefelométrico Equipamento eletrônico turbidímetro	Manual do equipamento	Caracterização dos contaminantes
Condutividade elétrica (CE) (µS cm ⁻¹)	Método Potenciométrico, equipamento: Thermo® Scientific Orion Versa Star	Manual do equipamento	Caracterização hidroguequímica
Atrazina e diuron (mg L ⁻¹)	Cromatografia líquida de alta eficiência. Equipamento: Varian®, model LC-920; Column used: Microsorb-MV 100-5 C18, 250 x 4.6mm x 1/14” at 25 °C	Bortoluzzi <i>et al.</i> (2007)	Caracterização dos contaminantes
BTEX (µg L ⁻¹)	Método cromatográfico Cromatografia gasosa acoplado com detector de massas (<i>headspace</i> estático)	Heleno <i>et al.</i> (2010)	Caracterização dos contaminantes
Chumbo, níquel, arsênio, vanádio, cobre, manganês, cromo, cádmio e estrôncio (mg L ⁻¹)	Método espectrométrico Fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF)	Espinoza-Quiñones <i>et al.</i> (2005)	Caracterização dos contaminantes
<i>Escherichia coli</i> (NMC em 100 mL)	Placas de contagens de <i>E. coli</i> (3M™ Petrifilm™)	APHA (1998)	Caracterização dos contaminantes
Nitrato	Método espectrofotométrico Comprimento de onda 205 nm	(APHA 1998)	Caracterização dos contaminantes

3.3.1 Caracterização hidrogeoquímica dos resultados laboratoriais

Iniciou-se com a caracterização da base de dados (resultados laboratoriais) por meio de uma análise descritiva (média, valores mínimos, máximos e desvio padrão). Tendo em atenção à base de dados, constata-se que todas as variáveis em questão são quantitativas, efetivamente estão presentes diferentes unidades de medida, como exemplo: mg L⁻¹, µg L⁻¹, unidade de turbidez, pH entre outras. Em seguida, a base de dados foi padronizada para ser aplicado os métodos estatísticos multivariado análise de *Clusters* (AC) e análise dos componentes principais (ACP) (Reis, 1997), conforme Equação 8 .

Equação 8

$$Z = \frac{(X - \bar{X})}{S}$$

Em que Z é o *Z-scores*, X é o valor observado, \bar{X} é a média e S é o desvio padrão. As variáveis foram processadas utilizando o software IBM® SPSS v. 22 (JOHNSON e WICHERN, 2002; VOUTSIS *et al.*, 2015), os parâmetros utilizados foram: sólidos dissolvidos totais, dureza total, alcalinidade a bicarbonato, alcalinidade a carbonato, potássio, cálcio, flúor, cloreto, sulfato, sódio, magnésio, vanádio e estrôncio (VOUTSIS *et al.*, 2015).

A AC foi aplicada para determinar os diferentes grupos hidrogeoquímicos com base na sua similaridade, realizada pelo método de *Ward* e utilizando a distância euclidiana como medida de similaridade. ACP foi utilizada para determinar os fatores dos principais correspondentes às variáveis físico-químicas do conjunto de dados, o número de componentes foi baseado no critério de Kaiser, para o qual apenas os componentes com valores próprios maiores que 1 foram mantidos e, em seguida, para maximizar a variância dos eixos principais foi utilizada a rotação normalizada *Varimax* (CLOUTIER *et al.*, 2008).

Foram utilizadas representações gráficas para classificar e interpretar os dados hidrogeoquímicos, tais como: diagramas de extremos e quartis, dendrograma e gráfico dos escores dos componentes principais.

No final, foi realizada a classificação e representação hidrogeoquímica, os parâmetros utilizados foram: alcalinidade a bicarbonato, alcalinidade a carbonato, potássio, cálcio, cloreto, sulfato, sódio e magnésio, o erro das análises iônicas foram avaliados conforme o cálculo de balanço iônico, descrito por Logan (1965), que define o coeficiente individual de erro, Equação 9.

Equação 9

$$Erro(\%) = \left[\frac{r \sum \hat{a}nions + r \sum c\acute{a}tions}{r \sum \hat{a}nions - r \sum c\acute{a}tions} \right] \times 100$$

Com as amostras que apresentaram erros toleráveis (menores que 10%), foi elaborado o gráfico hidrogeoquímico de Piper, com auxílio do software QualiGraf (MOBUS, 2014).

3.3.2 Caracterização dos contaminantes prejudiciais à saúde humana

Inicialmente, todos os resultados foram caracterizados por meio de uma análise descritiva (média, valores mínimos, valores máximos e desvio padrão). Utilizou-se ACP para determinar os fatores dos principais correspondentes às variáveis químicas (contaminantes) a partir do conjunto de dados de todo o período em estudo, mesmos procedimentos aplicados no banco de dados da caracterização hidrogeoquímica, anteriormente descritos. A escolha das variáveis foi determinada conforme possibilidades de poluição das águas subterrâneas existentes na região (carbono orgânico total, atrazina, diuron, nitrato, benzeno, chumbo, níquel, cobre, manganês, cromo e cádmio).

Para completar a caracterização foi utilizado um índice de qualidade de água potável. Já o IQA elaborado pelo Conselho Canadense dos Ministérios do Meio Ambiente em 2001, o qual foi modificado por Mohebbi *et al.* (2013), foi considerado o mais adequado. A escolha desse "IQA modificado" (IQAm) justifica-se porque é simples de calcular, permite flexibilidade na seleção de parâmetros de qualidade da água, tem fatores de peso para parâmetros de qualidade no cálculo e é aplicado somente em banco de dados coletados durante um período pré-determinado (tipicamente um ano e não usa um único conjunto de dados de amostra (quatro amostragens ou mais). Portanto, entre os índices

existentes, o "IQA modificado" apresentou a melhor compatibilidade com esta pesquisa, realizada em um período de um ano e seis amostragens.

O IQAm utiliza dois grupos de classificações de qualidade da água potável: conjunto de parâmetros baseados na saúde e de aceitabilidade. Assim, são utilizados dois sub índices e diferentes fatores de peso para cada parâmetro no cálculo: que considera os riscos dos poluentes à saúde humana e o fatores que consideram aspectos de menor risco à saúde humana (MOHEBBI *et al.*, 2013).

A seleção dos parâmetros de entrada foi baseada conforme recomendações da Organização Mundial da Saúde (WHO, 2011), da Portaria do Ministério da Saúde 2914/2011 e, também, os possíveis contaminantes a serem encontrados na região. Os valores seguem descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros de qualidade da água, valores e fatores de peso utilizados na pesquisa

Parâmetros	Valor limite		Fator de peso (Mohebbi <i>et al.</i> , 2013)
	Mínimo WHO/Port. 2914/2011	Máximo WHO/Port. 2914/2011	
Menor risco à saúde humana:			
Sólidos dissolvidos totais (mg L ⁻¹)	-	1500/1000	1
pH	6,5/6	8,5/9,5	1
Dureza total (mg L ⁻¹ as CaCO ₃)	-	500	1
Riscos dos poluentes à saúde humana:			
Nitrato (NO ₃ ⁻) (mg L ⁻¹)	-	50/45	3
Atrazina (mg L ⁻¹)	-	0,1/0,002	3
Diuron (mg L ⁻¹)	-	*/0,09	3
Benzeno (µg L ⁻¹)	-	10/5	3
Chumbo (mg L ⁻¹)	-	0,01	3
Arsênio (mg L ⁻¹)	-	0,01	3
Cádmium (mg L ⁻¹)	-	0,003/0,005	3
Cromo (mg L ⁻¹)	-	0,05	3
Cobre (mg L ⁻¹)	-	2	2
Manganês (mg L ⁻¹)	-	0,6/0,1	3
<i>Escherichia coli</i> (MPN in 100 mL)	-	0	3
Turbidez (NTU)	-	5	2

*Não especificado

Os cálculos do "IQA modificado" foram realizados em conformidade com os procedimentos realizados por Mohebbi *et al.* (2013). Posteriormente, comparados com valores dos índices e, então, classificados conforme a Tabela 5.

Tabela 5 - Classificação do índice de qualidade da água potável

Designação	Valor do IQAm	Descrição
Excelente	95 - 100	Raramente os valores excedem as recomendações
Bom	80 - 94	Esporadicamente excedem as recomendações
Razoável	65 - 79	Os valores as vezes excedem as recomendações
Ruim	45 - 64	Frequentemente os valores excedem as recomendações
Péssimo	0 - 44	Os valores sempre excedem as recomendações

Fonte: Mohebbi *et al.* (2013)

4. RESULTADOS

4.1 Área de estudo

Conforme pesquisa realizada, Maringá possui estimativa de 403.063 habitantes (IBGE 2016) com área de 489,76 km², altitudes variando entre 360 a 600 metros (acima do nível do mar) e padrão de drenagem superficial dendrítico. Caracteriza-se por pertencer a área de abrangência dos basaltos originados por derrames basálticos da Formação Serra Geral, pertencente ao Grupo São Bento, capeados a Oeste pelos arenitos da Formação Caiuá, Grupo Bauru, e está em um divisor de águas entre as bacias hidrográficas do rio Ivaí e rio Pirapó (ROSA-FILHO e ROSTIROLLA, 2005; SOUZA e GASPARETTO *et al.*, 2010).

Segundo a classificação de Köppen, o clima da região de Maringá é considerado subtropical úmido (Cfa). A precipitação média anual varia de 1250 a 1500 mm, com verões quentes e chuvosos, invernos com geadas pouco frequentes, sem um período de seca definida. As chuvas tendem a se concentrarem nos meses de dezembro, janeiro e fevereiro, épocas em que as temperaturas também possuem médias elevadas. Enquanto os meses de julho a agosto representam um período de estiagem, com precipitações e temperaturas bem menores que a dos outros meses (FREIRE *et al.*, 2015). A Figura 11 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** caracteriza a média de temperatura e pluviosidade no município de Maringá-PR.

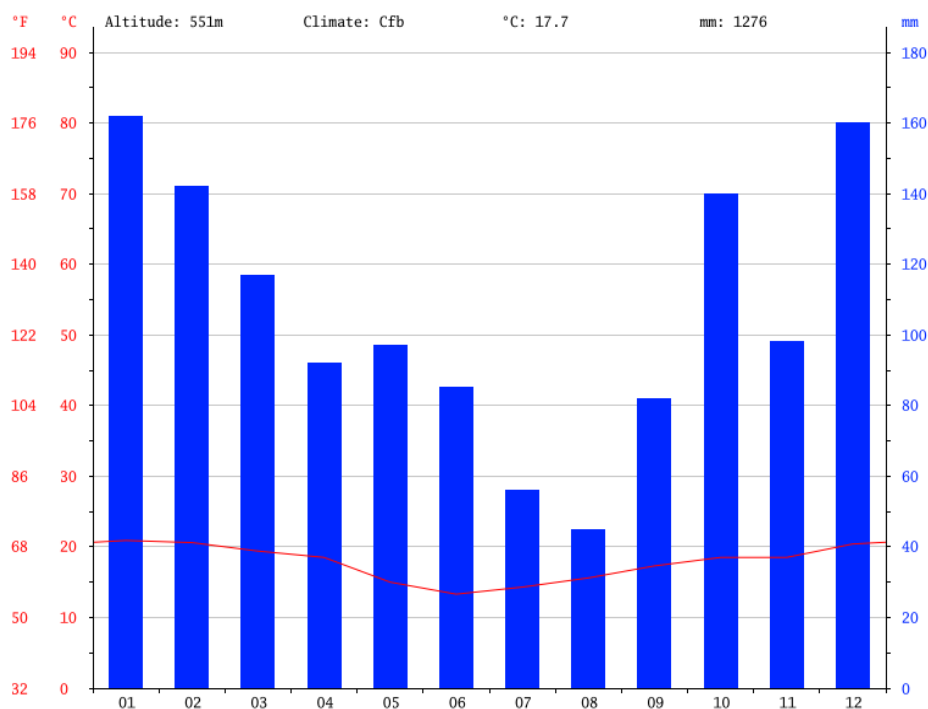


Figura 11 - Pluviosidade e temperatura média anual no município de Maringá-PR
 Fonte: Climate-Data.org (2016)

Conforme Figura 11, a pluviosidade na região representa acentuada variação devido à alternância dos sistemas atmosféricos, ora tropicais ora extratropicais. A temperatura média anual do município é de 17,7°C e sua pluviosidade é de 1276 mm (CLIMATE-DATA.ORG, 2016).

O substrato geológico consiste em rocha vulcânica básica (basalto) pertencente à formação Serra Geral, grupo São Bento. Três solos predominantes: Latossolos Vermelhos derivado de basalto, ocorrendo em áreas mais planas e predominantes nos divisores de água das bacias hidrográficas da região; os Nitossolos que se desenvolvem em áreas de meia encosta; e os Nitossolos com Neossolos (antigos solos litólicos) características aluviais (hidromórficos), que são encontrados perto de alguns canais de drenagem. Nos extremos Oeste e Noroeste do município, verifica a ocorrência de arenito, mas em pequena proporção, classificado como arenito Caiuá (ANDREOLI *et al.*, 2000; SOUZA e GASPARETTO, 2010; FREIRE, 2015).

Conforme levantamento realizado no Instituto de Águas do Paraná, 1.222 cadastros foram fornecidos em arquivo PDF, contendo o tipo de uso, vazão, manancial utilizado, coordenadas geográficas e identificação do proprietário. Porém, nesse arquivo muitos cadastros estavam repetidos ou incompletos, foi necessário avaliar cada cadastro

individualmente e organizá-los em uma planilha Excel, totalizando 923 (em 2013) poços outorgados no Município.

A BHRBG possui área de 22 km², estão presentes 79 poços com outorga de uso, e não se sabe o número de poços sem outorga. Segundo o método de hierarquia fluvial estabelecido por Strahler (1952), utilizado até hoje com êxito, a bacia é classificada como bacia de terceira ordem. A Figura 12 ilustra a localização da BHRBG no município de Maringá – PR e sua hierarquia fluvial.

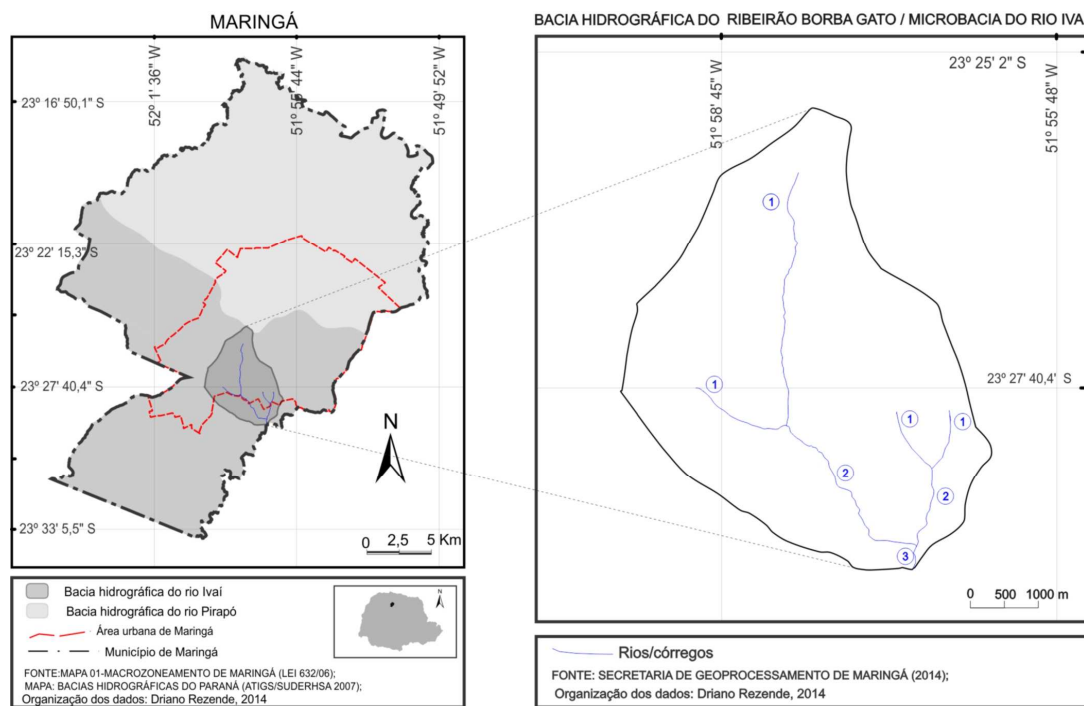


Figura 12 - Localização da bacia hidrográfica do Ribeirão Borba Gato e hierarquia fluvial.
Fonte: Adaptação de: Mapa 01, macrozoneamento de Maringá (LEI 632/06); Mapa Bacias hidrográficas do Paraná (SUDERSHA, 2007); Mapa da bacia hidrográfica do Ribeirão Borba Gato fornecida pela Secretaria de Geoprocessamento de Maringá (2014)

Conforme ilustrado na Figura 13 a área de estudo é uma sub bacia pertencente à bacia hidrográfica do rio Ivai. É importante destacar que dentro de diferentes subdivisões de bacias, aparece uma série de conceitos, na presente pesquisa é utilizado o conceito definido por Santana (2004), que menciona: “bacias podem ser desmembradas em um número qualquer de sub-bacias, dependendo do ponto de saída considerado ao longo do seu eixo tronco ou canal coletor. Cada bacia hidrográfica interliga-se com outra de ordem hierárquica superior, constituindo, em relação à última, uma sub-bacia”.

Na BHRBG está presente o sistema de aquífero Serra Geral (SASG) e abaixo, aproximadamente 600 m de profundidade o sistema de aquífero Guarani (SAG). Nessa

área, conforme plano diretor do município de Maringá (MARINGÁ-PR, 2006) estão presentes diferentes usos e ocupação do solo, conforme ilustrado na Figura 13, mapa macrozoneamento urbano de Maringá (Maringá-PR 2006) e imagem de satélite fornecida pela secretaria de geoprocessamento da prefeitura do município.

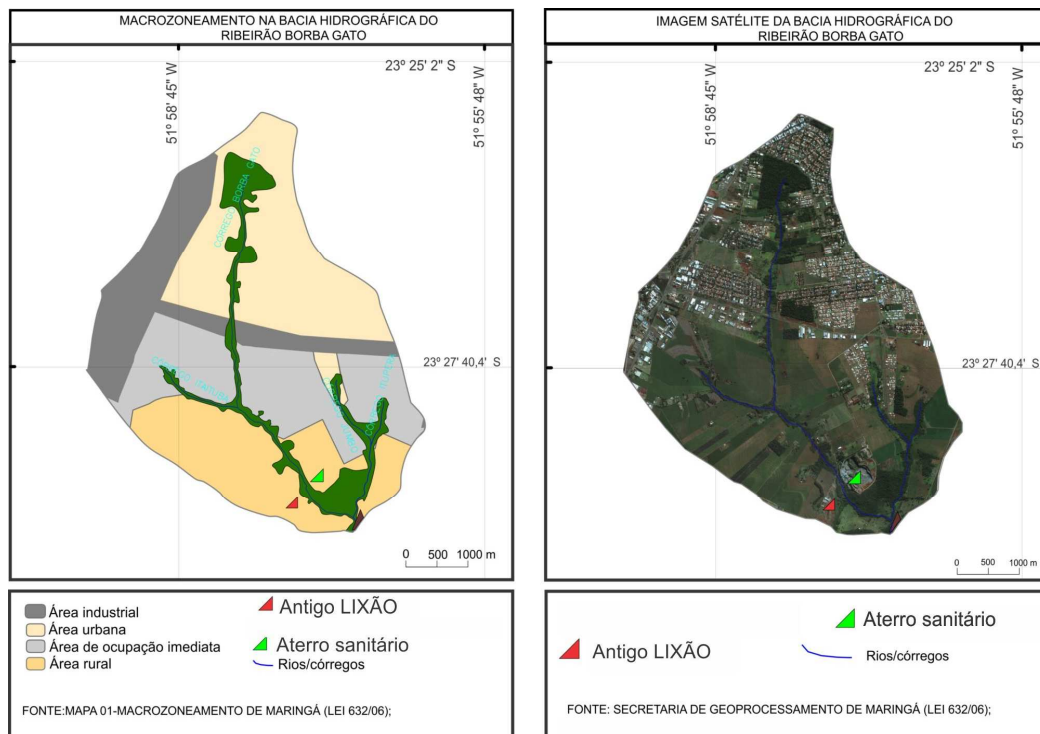


Figura 13 - Uso e ocupação do solo e imagem de satélite da BHRBG

Fonte: Adaptação de: Mapa 01, macrozoneamento de Maringá (LEI 632/06) e Imagem da bacia hidrográfica do Ribeirão Borga Gato fornecida pela Secretaria de Geoprocessamento de Maringá (2014)

A diferença de altitude na bacia é de 201 m, com 599 m no ponto mais alto (cabeceira/montante da bacia) e 398 m na parte mais baixa (exutório/jusante) (BORSATO *et al.*, 2004). Conforme Figura 13 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, observa-se uma grande diversidade de uso e ocupação nessa bacia. A área de ocupação imediata é caracterizada por loteamentos e pequenas propriedades produtoras de hortaliças; a área rural é predominantemente agricultura intensiva (soja, milho, trigo e aveia); na área industrial estão presentes os mais variados ramos, entre galvanoplastia, indústria têxtil, metalúrgicas, lavanderias industriais, alimentícias entre outras; e na área urbana, a região é caracterizada por residências, associações desportivas, hospitais, clínicas e condomínios residenciais.

Ainda, a jusante da BHRBG está presente o antigo “lixão”, atualmente aterrado. Entre os anos de 1974 a 2008 a área de 80 hectares serviu como depósito de diferentes

classes de resíduos, provenientes do desenvolvimento maringense. As atividades iniciadas na década de 70 contribuíram com aproximadamente 30 toneladas de resíduos por dia, e foi aumentando gradativamente ao longo dos anos, que finalizou entre em 2008 com a destinação final de aproximadamente 300 toneladas por dia (BASSANI *et al.*, 2009).

O “lixão” parou suas atividades no ano de 2008. Contudo, a presença desse passivo ambiental apresenta risco à contaminação do manancial subterrâneo e superficial, atualmente, essa área encontra-se em “completo abandono”. Após finalizar as atividades do “lixão”, o resíduo urbano de Maringá passou a ser destinado em aterro sanitário.

4.2 Caracterização hidrogeoquímica

Foram selecionados 20 poços, aleatórios, para o desenvolvimento da pesquisa. No entanto, uma fonte foi desativada durante o estudo e em outra constatou-se problemas estruturais (altos valores de turbidez), desse modo foram avaliadas águas provenientes de 18 poços distribuídas na BHRBG. Os poços em estudo estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 - Identificação dos poços selecionados para a pesquisa

Poço (P)	Outorga de uso?	Coordenadas geográficas		Área	Vazão (m ³ h ⁻¹)
1	Sim	23° 28' 21" S	51° 58' 5" O	Rural	13
2	Não	23° 28' 3" S	51° 57' 30" O	Rural/Oc. Imediata	-
3	Sim	23° 28' 59" S	51° 56' 49" O	Rural	5
4	Não	23° 28' 16" S	51° 58' 52" O	Rural/Oc. imediata	-
5	Não	23° 27' 40" S	51° 56' 55" O	Rural/Oc. imediata	-
6	Sim	23° 27' 18" S	51° 58' 39" O	Industrial	5
7	Não	23° 27' 23" S	51° 58' 28" O	Industrial	-
8	Sim	23° 26' 36" S	51° 58' 53" O	Industrial	3
9	Sim	23° 27' 6" S	51° 59' 11" O	Industrial	3
10	Não	23° 27' 25" S	51° 57' 48" O	Industrial	-
11	Sim	23° 27' 36" S	51° 59' 31" O	Industrial	9
12	Não	23° 27' 29" S	51° 57' 19" O	Industrial	-
13	Não	23° 26' 21" S	51° 57' 58" O	Urbana	-
14	Sim	23° 26' 4" S	51° 58' 17" O	Urbana	2,5
15	Não	23° 26' 24" S	51° 57' 56" O	Urbana	-
16	Sim	23° 26' 11" S	51° 57' 50" O	Urbana	2,5
17	Sim	23° 25' 36" S	51° 57' 58" O	Urbana	2,5
18	Não	23° 25' 52" S	51° 57' 45" O	Urbana	-

- Não identificado

Conforme Tabela 6, pode-se verificar a presença de 9 poços sem outorga e 9 com outorga de uso. Entre as 18 fontes, 2 estão localizadas na área rural, 3 em área rural/ocupação imediata, 7 em área industrial e 6 em área urbana, a distribuição na área de estudo segue ilustrada na Figura 14.

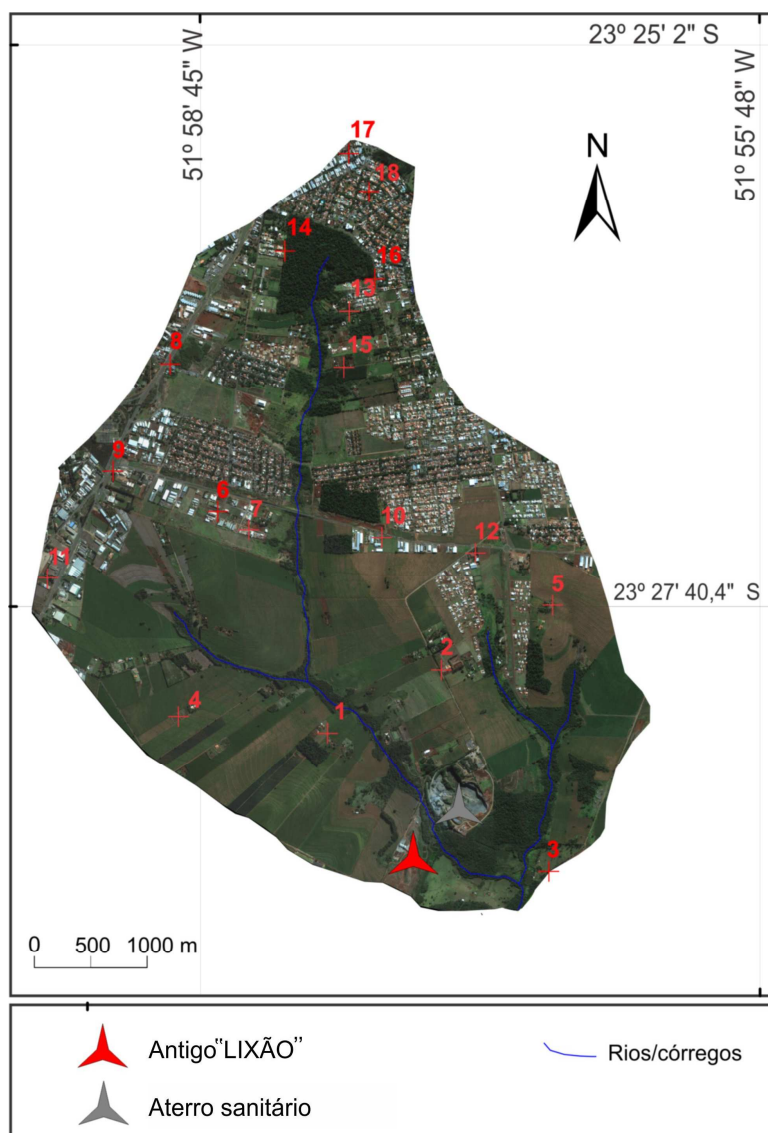


Figura 14 - Distribuição dos poços na área de estudo. Fonte: Imagem fornecida pela secretaria de geoprocessamento da prefeitura de Maringá-PR

Conforme Figura 14, observa-se que a distância entre os poços está, no máximo, dentro de um raio de 2.000 metros. Por meio da imagem de satélite, observa-se, também, que a área está influenciada pela ação humana, com a presença de um aterro sanitário, um antigo “lixão” (atualmente aterrado), agricultura intensiva, indústrias e uso urbano.

Os resultados das análises físico-químicas e microbiológicas seguem divididos a seguir em dois tópicos, caracterização hidrogeoquímica e caracterização dos contaminantes presentes na BHRBG.

4.3 Caracterização hidrogeoquímica

Nesta primeira etapa, foram realizadas 576 análises laboratoriais (16 parâmetros, 18 fontes, em duplicata), os resultados das análises físico-químicas foram testadas quanto ao equilíbrio de carga iônica, de modo a ser menor ou igual a 10% de erro. É um erro aceitável para a caracterização hidrogeoquímica (KUMAR *et al.*, 2006).

Algumas amostras (30%) resultaram em erros de equilíbrio superiores a 10%, com até 13%, foi decidido manter estas amostras na pesquisa, pois esses desvios são comuns se a alcalinidade não for mensurada imediatamente em campo. A solubilidade do bicarbonato de cálcio depende da quantidade de dióxido de carbono dissolvido, pressão e temperatura, fatores esses, determinantes para a solubilidade ou precipitação do CaCO_3 . Portanto, toda a variação de pressão e temperatura durante a coleta e transporte (amostras) para o laboratório pode alterar o resultado final da alcalinidade (TODD *et al.*, 2005; VOUSIS *et al.*, 2015).

Na Tabela 7 estão presentes os resultados da análise descritiva, contendo os valores mínimos, máximos, média e desvio padrão.

Tabela 7 - Valores mínimos, valores máximos, média e desvio padrão das análises hidrogeoquímicas

Parâmetros	Valor mínimo		
	- máximo	Média	Desvio padrão
Sólidos totais dissolvidos (mg L^{-1})	92 - 310	213	61
Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	76 - 400	258	92.6
Dureza total (mg L^{-1} como CaCO_3)	1 - 94.6	41	27.4
Alcalinidade a bicarbonato (mg L^{-1} como CaCO_3)	29 - 169	86.5	39.2
Alcalinidade a carbonato (mg L^{-1} como CaCO_3)	*- 155	19.5	43.7

Continuação Tabela 7 - Valores mínimos, valores máximos, média e desvio padrão das análises hidrogeoquímicas

pH	6.1 – 10.2	7.5	1.2
Potássio (mg L ⁻¹)	0.2 – 4.5	1.5	0.9
Cálcio (mg L ⁻¹)	2.4 – 33.8	20	11.4
Flúor (mg L ⁻¹)	*- 0.41	0.1	0.09
Cloreto (mg L ⁻¹)	1.4 – 19.1	7.7	5.2
Sulfato (mg L ⁻¹)	0.2 – 9.2	1.8	2.3
Sódio (mg L ⁻¹)	3.3 – 95.5	20.2	28.2
Magnésio (mg L ⁻¹)	0.05 – 9.3	4.1	2.9
Vanádio (mg L ⁻¹)	*- 0.13	0.02	0.03
Estrôncio (mg L ⁻¹)	*- 0.18	0.06	0.06
Carbono inorgânico (mg L ⁻¹)	0.678 -24.5	12.6	5.2

*Não detectado

Conforme os resultados, as águas dos poços tubulares da BHRBG são consideradas entre água branda e moderadamente dura (1 - 94,6 mg L⁻¹ como CaCO₃), a condutividade elétrica variou entre 76 a 400 μS cm⁻¹, cálcio, sólidos dissolvidos totais e sódio apresentaram variação moderada a alta, 2,4 a 33,8, 92 a 310 e 3,3 a 95,5 mg L⁻¹, respectivamente, com pH variando entre 6,1 a 10,2. Esses resultados estão de acordo com as pesquisas de Athayde *et al.* (2012) e Nanni *et al.* (2008).

A concentração de carbono inorgânico variou entre 4,2 a 20,7, alcalinidade a bicarbonato e carbonato de 29 a 169 e 0 a 155 mg L⁻¹ como CaCO₃, respectivamente. O carbono nas águas subterrâneas é derivado principalmente dos sedimentos de carbonatos, do húmus do solo e da degradação da biomassa vegetal, e está ligado principalmente ao pH (Alley 1993). O potássio variou entre 0,2 a 4,5 mg L⁻¹; cloreto: 1,4 a 19,1 mg L⁻¹; sulfato: 0,2 a 9,2 mg L⁻¹; vanádio: máximo de 9,3 mg L; e o estrôncio máximo de 0,18 mg L.

Todas essas variações podem ser relacionadas com a mistura de águas do sistema de aquífero Serra Geral com aquífero Guarani (aquífero abaixo do SASG), este fenômeno ocorre através de fissuras de rochas e diferenças de pressões. As águas do sistema SAG possuem maiores concentrações de minerais dissolvidos, conseqüentemente maiores concentrações de sólidos dissolvidos totais e condutividade elétrica. Ressalta-se que o aquífero Serra Geral possui, além da influência do AG, influência das águas de infiltração (precipitações, rios e lagos), águas com menores concentrações de minerais em geral.

4.3.1 Análise estatística multivariada e diagrama de Piper

Segundo Branco (2004), para obter a confiabilidade dos resultados da análise de *clusters* recomenda-se utilizar diferentes métodos em simultâneo, comparando-se os

resultados, caso estes sejam semelhantes é possível concluir resultados com elevado grau de estabilidade e, portanto, confiáveis.

Para isso foram utilizados três métodos aglomerativos: ligação entre grupos, vizinho mais próximo e o método de Ward. Os resultados entre eles, resultaram em clusters semelhantes, portanto confiáveis. O método de Ward foi escolhido por apresentar um dendrograma com o melhor aspecto visual entre eles.

A obtenção do número de *clusters* foi realizado na distância 10 (eixo X do dendrograma), de acordo com a mudança das distâncias que levaram à junção de grupos - etapas do processo aglomerativo de acordo com Reis (1997) (Tabela 14 em ANEXO). O dendrograma formado pela AC segue ilustrado na Figura 15.

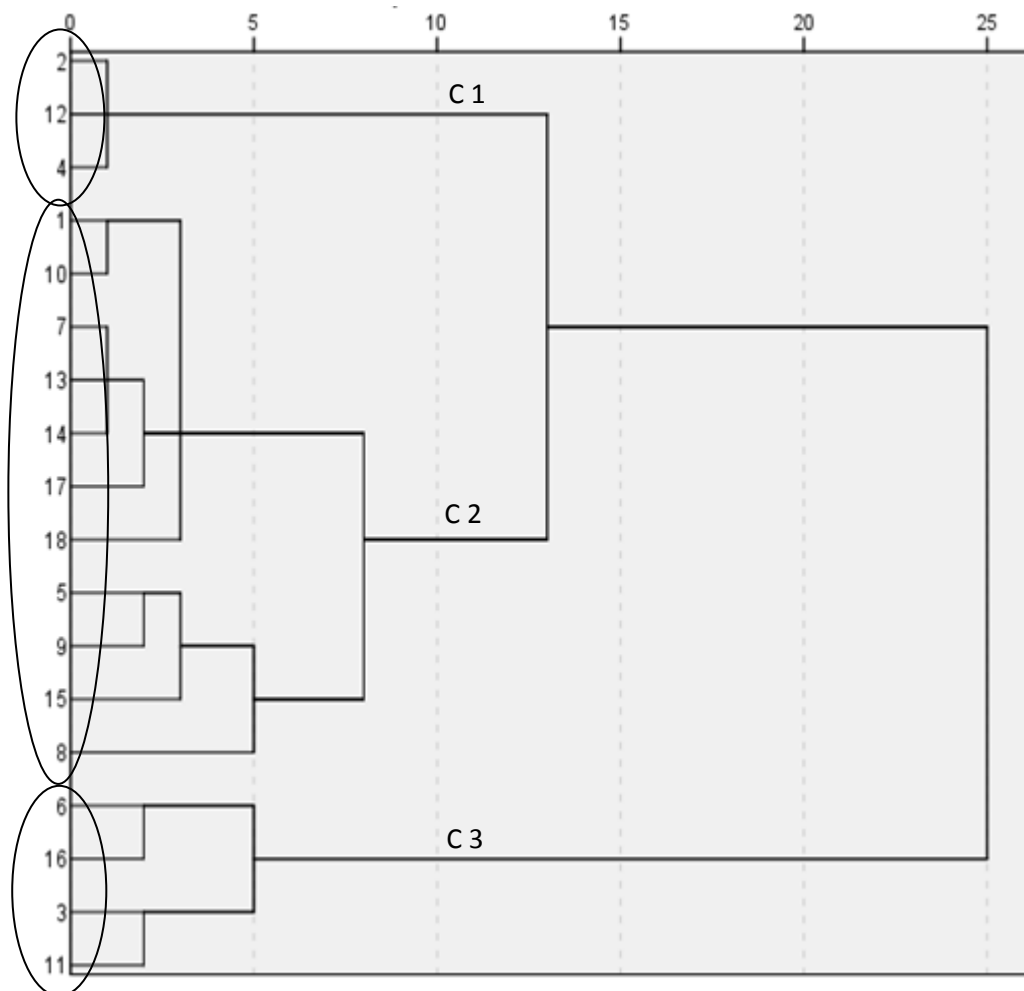


Figura 15 - Dendrograma usando ligação de Ward, contendo os três principais grupos (*clusters*)

Conforme Figura 15, observa-se três grupos (eixo Y), os grupos formados pela AC foram nomeados como C1 (poços: 2, 12 e 4), C2 (poços: 1, 10, 7, 13, 14, 17, 18, 5, 9, 15 e 8) e o grupo C3 (poços: 6, 16, 3 e 11). A comparação das análises físico-químicas entre os grupos (*clusters*) são apresentas por meio da média dos Clusters na Tabela 8.

Tabela 8 - Média das análises físico-químicas de cada *cluster* da pesquisa

Parâmetros	Cluster 1	Cluster 2	Cluster 3
Sólidos dissolvidos totais (mg L ⁻¹)	125,33	211,18	285,75
Condutividade elétrica (µS cm ⁻¹)	113,53	270,71	331,76
Dureza total (mg L ⁻¹ as CaCO ₃)	25,25	59,21	2,75
Alcalinidade a bicarbonato (mg L ⁻¹ as CaCO ₃)	45,33	111,68	13,13
Alcalinidade a carbonato (mg L ⁻¹ as CaCO ₃)	0,01	0,01	53,54
pH	6,6	7,00	9,53
Potássio (mg L ⁻¹)	1,2	1,60	1,74
Cálcio (mg L ⁻¹)	9,6	28,33	5,81
Flúor (mg L ⁻¹)	0,11	0,08	0,2
Cloreto (mg L ⁻¹)	3,1	10,66	3,3
Sulfato (mg L ⁻¹)	0,28	2,65	1
Sódio (mg L ⁻¹)	3,64	9,40	62,24
Magnésio (mg L ⁻¹)	2,86	5,95	0,17
Vanádio (mg L ⁻¹)	*	0,014	0,06
Estrôncio (mg L ⁻¹)	0,054	0,1	*
Carbono Inorgânico (mg L ⁻¹)	10,8	12,4	11,3

Para melhor visualização e comparação entre os *clusters*, os resultados seguem representados por meio dos diagramas de extremos e quartis,

Figura 16 e Figura 17.

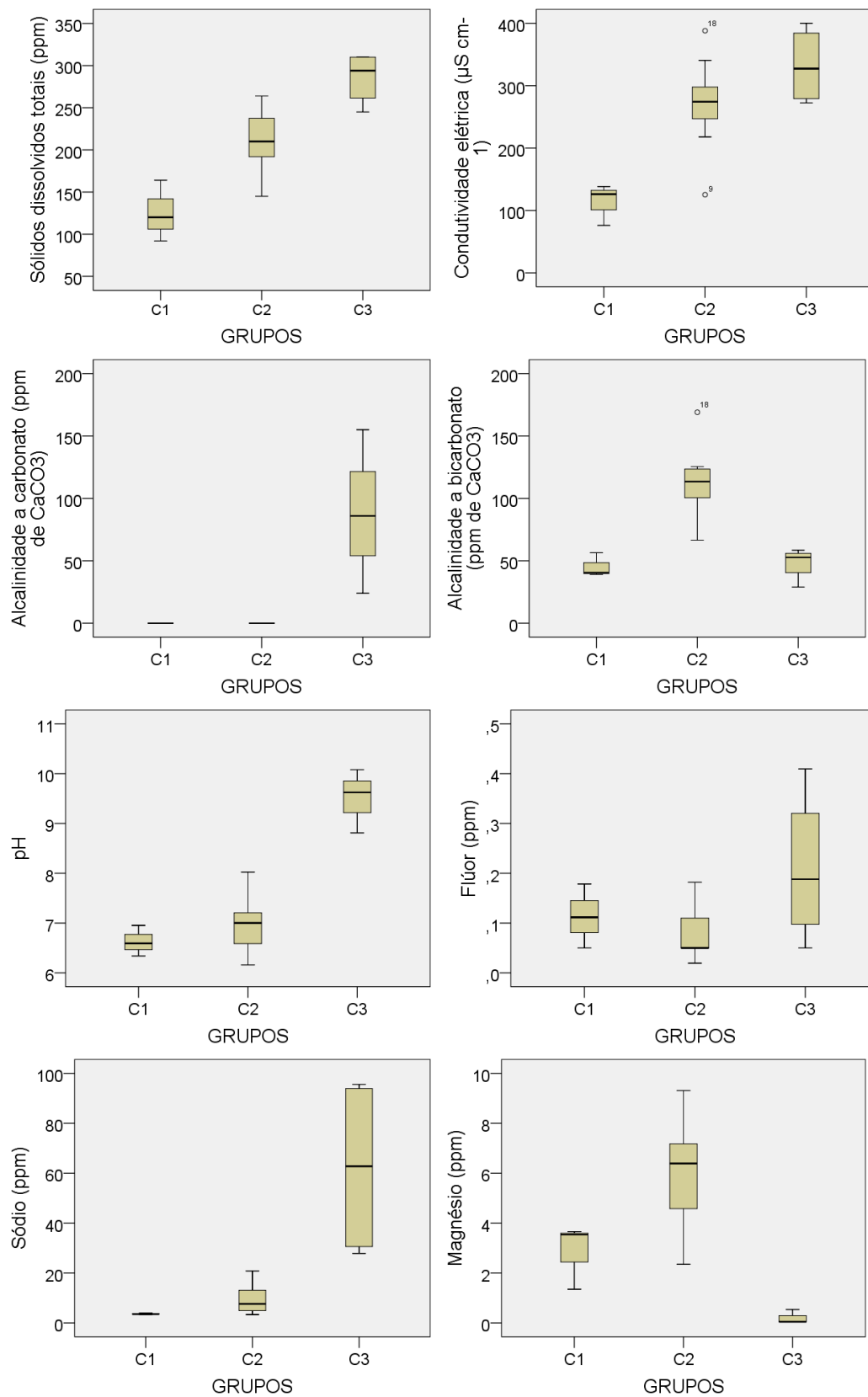


Figura 16 - Resultados das análises físico-químicas entre os grupos formados pela AC (sólidos dissolvidos totais, condutividade elétrica, alcalinidade a carbonato e a bicarbonato, pH, flúor, magnésio, e sódio)

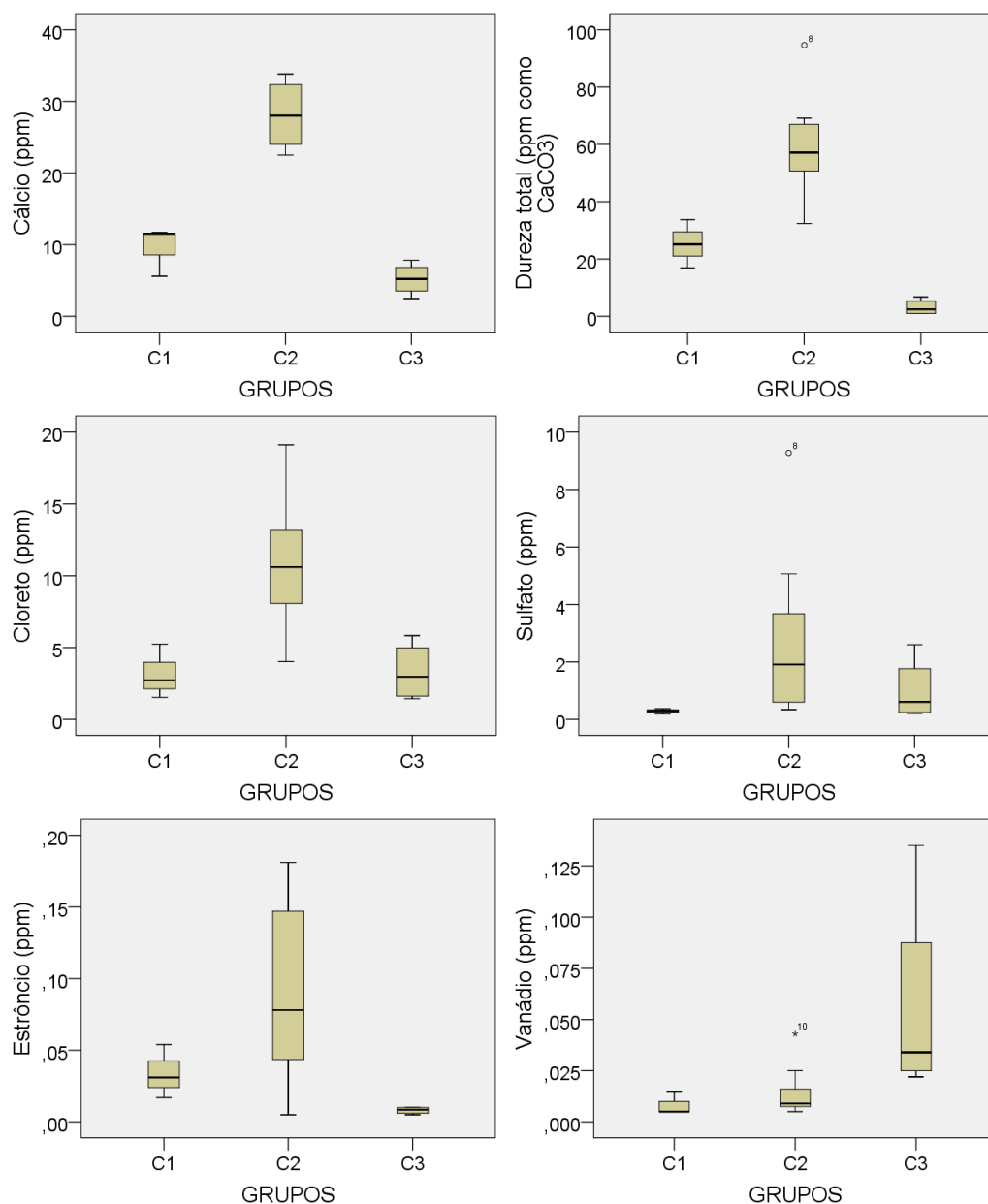


Figura 17 - Resultados das análises físico-químicas entre os grupos formados pela AC (Cálcio, dureza total, cloreto sulfato, estrôncio e vanádio)

Conforme Tabela 6 e representações da

Figura 16 e Figura 17 pode-se observar diferenças entre grupos, principalmente o desvio padrão dos cluster C2 e C3. Esses clusters são formados por fontes sob influência de dois aquíferos com águas distintas, conseqüentemente variação dos íons dominantes e metais de cada aquífero, como o cálcio, bicarbonatos e carbonatos, sódio magnésio, cloreto, vanádio e estrôncio. O *cluster* 1 (C1) inclui amostras com as menores concentrações iônicas, evidenciadas em todos os parâmetros, exceto com o flúor. A presença de flúor no C1 pode ser associado por atividades antrópicas, por exemplo, uso de fertilizantes nitrogenados a base de NPK contendo flúor. A concentração dos íons

principais do *cluster* 1 segue a seguinte ordem: $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{Sr} > \text{V}$.

As amostras do *cluster* 2 representam águas mais duras, conseqüentemente maiores concentrações de alcalinidade a bicarbonato, cálcio, cloreto e magnésio. Os valores médios de sólidos dissolvidos totais, condutividade elétrica e pH são intermediários entre os grupos C1 e C3. A ordem da concentração dos íons principais é semelhante ao grupo C1: $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{K}^+ > \text{F}^- > \text{Sr} > \text{V}$.

O *cluster* 3 inclui amostras com maiores concentrações de sólidos dissolvidos totais, condutividade elétrica, sódio e valores mais elevados de pH, em comparação com C1 e C2. É possível observar que a ordem da concentração dos íons principais é bem diferente dos grupos C1 e C2, sendo: $\text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{V}$.

Por meio dos resultados da análise dos componentes principais é possível observar correlações significativas entre os parâmetros que formam os diferentes *clusters*. Nessa análise, duas componentes principais foram formadas, o varifator 1 (VF1) e varifator 2 (VF2), Tabela 9.

Tabela 9 - Variância total explicada e *loadings* dos resultados físico-químicos (*loadings* significativos em negrito (>0,5))

Variáveis	Componentes principais	
	VF1	VF2
Sólidos dissolvidos totais	0,339	0,812
Alcalinidade a carbonato	-0,322	0,917
Alcalinidade a bicarbonato	0,786	-0,244
Dureza total	0,849	-0,437
Cálcio	0,825	-0,386
Vanádio	-0,261	0,776
Estrôncio	0,809	-0,204
Flúor	-0,345	0,467
Cloreto	0,818	-0,198
Sulfato	0,637	-0,019
Sódio	-0,320	0,895
Magnésio	0,834	-0,418
Carbono inorgânico	0,496	0,113
Variância explicada (%)	53	16
Variância cumulativa (%)	53	69

Método de extração: análise de componentes principais

Método de rotação: Varimax com normalização de Kaiser

KMO: 0.582; Teste de esfericidade de Bartlett: 0.000

O primeiro componente (VF1) representa 53% da variância total contida nas variáveis originais com *loadings* entre 0,496 a 0,849. Esse componente está associado aos parâmetros alcalinidade a bicarbonato, dureza total, cálcio, estrôncio, cloreto, sulfato, magnésio, e carbono inorgânico. No segundo componente (VF2) observa-se que 16% da variância total está associada as variáveis sólidos dissolvidos totais, alcalinidade a carbonato, vanádio, flúor e sódio, com *loadings* entre 0,467 e 0,917. Para melhor entendimento, esses componentes seguem ilustrados na Figura 18, por meio do diagrama de dispersão com os respectivos *loadings* dos parâmetros, e também o gráfico dos *escores* dos poços.

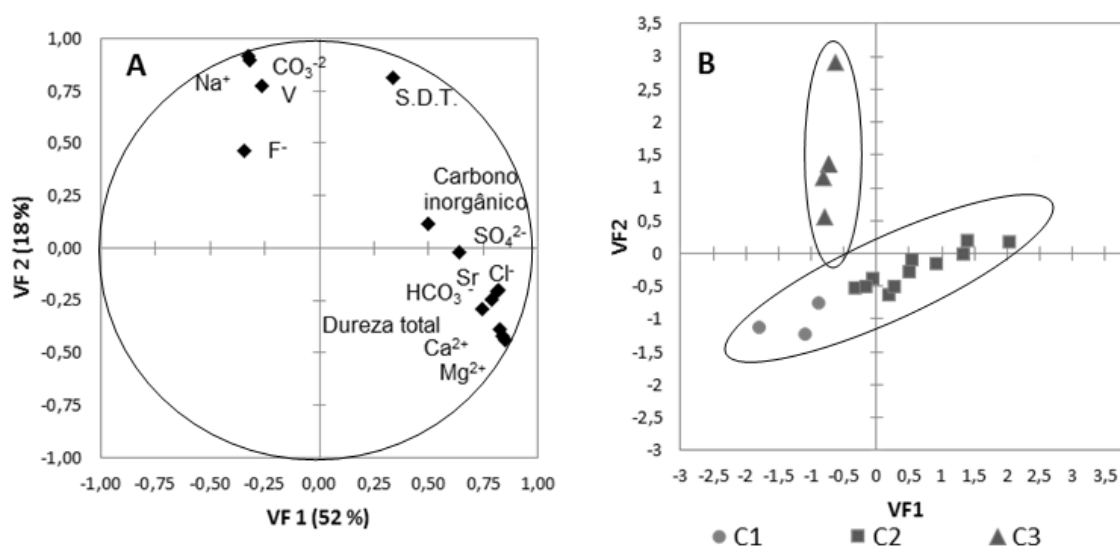


Figura 18 - Diagrama de dispersão com os respectivos *loadings* dos componentes principais (A) e diagrama dos *escores* dos poços representados pelos respectivos *clusters* (B)

Conforme Figura 18 A, a componente 1 (VF1) (eixo X) em comparação a componente 2 (VF2) se observa que quanto maior a concentração de carbono inorgânico, sulfato, cloreto, bicarbonato, dureza total, cálcio magnésio e sólidos totais dissolvidos, menor é a concentração de flúor, vanádio carbonato e sódio. Por outro lado, em observação ao eixo Y (componente 2, VF2), se observa quanto maior a concentração de sódio, vanádio, sólidos dissolvidos totais e flúor, menor é a concentração de magnésio, cálcio bicarbonato e cloreto. O sulfato não possui influência e há pouca influência do carbono inorgânico (parâmetros próximo de zero).

Na Figura 18 - B pode ser observado a distribuição dos *escores* dos três grupos formados pela AC, em que os poços do *cluster 1* e *cluster 2* possuem um comportamento bem diferente dos poços do *cluster 3* (parâmetros VF1 x VF2). Em observação ao eixo Y,

todos os poços do *cluster 3* e dois poços do *cluster 2* possuem resultados positivos para os parâmetros do VF2, o que significa que os parâmetros (resultados laboratoriais) desses poços estão acima da média, e abaixo para os demais poços. Em ao eixo Y, maior parte dos poços do *cluster 2* estão acima da média, enquanto os parâmetros do *cluster 1* e *cluster 3* estão abaixo da média, com destaque para os poços do *cluster 1*. Desse modo é possível constatar que o *cluster 1* possui o tipo de água, no entanto, com menor concentração iônica, conforme Tabela 6 (página 42) e representações da

Figura 16 (página 77).

Por meio do Diagrama de Piper os íons principais foram classificados e comparados entre os três grupos (*clusters*) presente na BHRBG, assim, foi possível conhecer as composições hidrogeoquímicas de todas os grupos (*clusters*), conforme Figura 19.

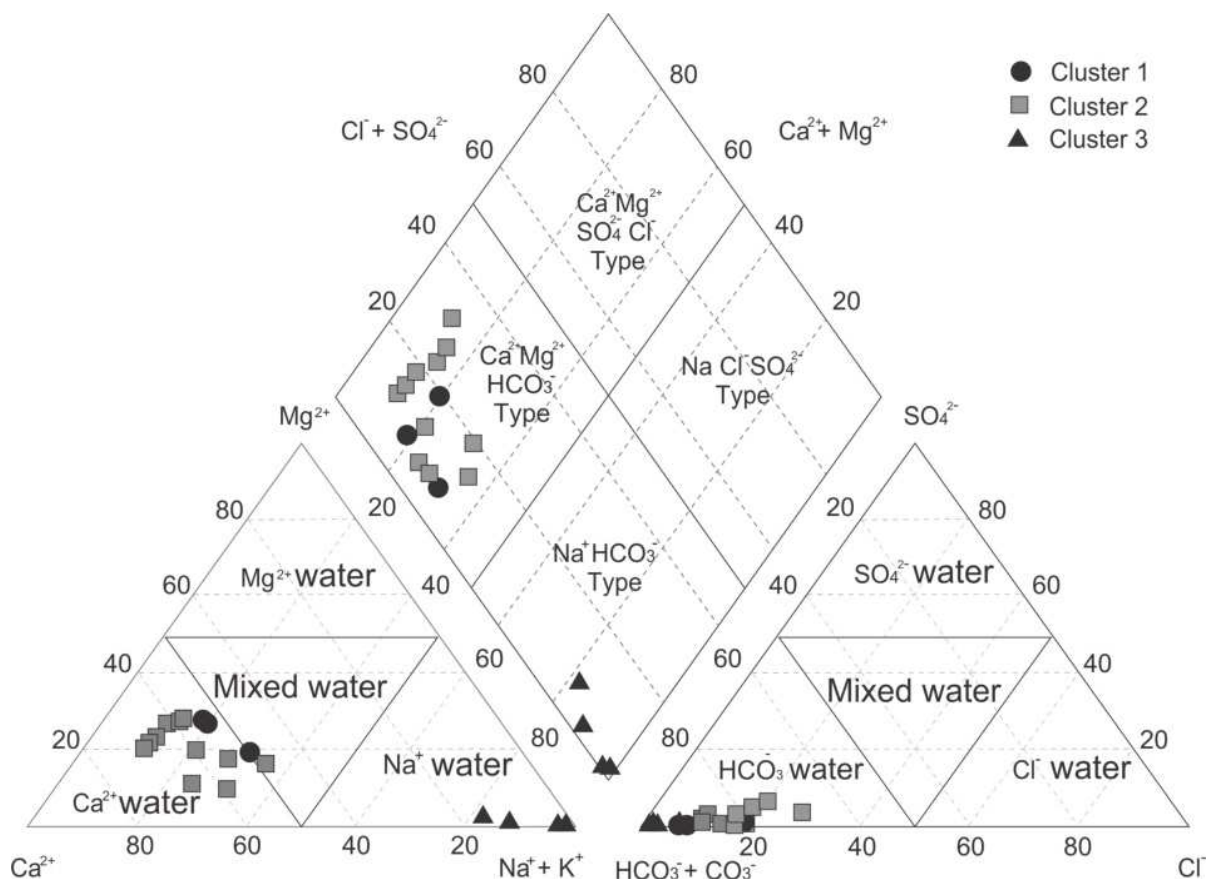


Figura 19 - Classificação hidrogeoquímica das amostras de águas (*clusters*) da BHRBG

Conforme Figura 19, no triângulo aniônico (triângulo da direita), os íons bicarbonatos e carbonatos são os mais abundantes, todos os poços estão plotados dentro da

área águas bicarbonatadas (HCO_3^- water). Essa característica é diretamente influenciada pelo sistema de equilíbrio: $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, comum em sistemas de aquíferos, geração e dissociação do ácido carbônico (H_2CO_3^*).

Em relação ao triângulo catiônico (triângulo da esquerda), quase todas as amostras do *cluster 1* e *cluster 2* estão plotadas na área de águas cálcicas, apenas duas amostras na área de águas mistas (*mixed water*). Esse comportamento sugere a diluição de minerais das rochas do aquífero Serra Geral (aquífero fissurado), especialmente cálcio e magnésio (JUSTEN *et al.*, 2012; ATHAYDE *et al.*, 2012). Quanto ao *cluster 3*, todas as amostras estão localizadas na área de água sódica, originada por composições sedimentares, sendo estas associadas ao tipo de minerais do sistema de aquífero Guarani (ATHAYDE *et al.*, 2014).

Com base no diagrama de Piper, as amostras de águas subterrâneas do *cluster 1* e *cluster 2* são classificadas como bicarbonatadas cálcicas magnesianas e as amostras do *cluster 3* do tipo bicarbonatadas sódicas. O tipo hidrogeoquímico dominante é bicarbonatadas cálcicas magnesianas, sendo esta a mesma classificação obtida por Justen *et al.* (2012) e Nanni *et al.* (2008) que concluem ser pertencentes ao SASG. As amostras do *cluster 2* possuem maiores concentrações de cálcio e magnésio, deste modo, sugere que são águas com maior tempo de contato com as rochas da formação Serra Geral, contendo, principalmente plagioclásio e ferromagnesiano na composição basáltica.

O *cluster 1*, conforme mencionado anteriormente, são águas com menores concentrações iônicas e, assim como o *cluster 2*, são classificados como bicarbonatadas cálcicas magnesianas. Portanto, amostras do *cluster 1* podem estar associadas às águas subterrâneas com menor tempo de contato (águas jovens) com as rochas do sistema de aquífero Serra Geral

As águas representadas pelo *cluster 3*, possuem a presença de vanádio, são águas brandas, pH superior a 9 e valores elevados de sólidos dissolvidos totais, e foram classificadas como bicarbonatadas sódicas, sendo estas o mesmo tipo das águas provenientes do SAG, essas águas (*cluster 3*) são provenientes de poços com profundidades inferiores a 200 metros e embora estejam em contato com as rochas do aquífero Serra Geral, possuem características totalmente distintas das águas do SASG. Segundo Athayde *et al.* (2014) o SASG é constantemente recarregado pelas águas subterrâneas do SAG por meio de fraturas basálticas.

Por meio da aplicação da análise de clusters foi possível identificar os diferentes grupos de águas na área de estudo, em seguida, com a aplicação da análise dos

componentes principais identificou duas componentes entre os parâmetros em estudo, que foram associados com os íons predominantes de águas provenientes do aquífero Serra Geral e aquífero Guarani. No final, com o uso do diagrama de Piper foi possível classificar as águas da BHRBG, sendo águas mais jovens (menores concentrações de íons (C1)), águas do aquífero Serra Geral (C2) e águas com influência do aquífero Guarani (C3).

Os resultados da caracterização dos contaminantes encontrados durante o período de estudo (seis amostragens), são apresentados a seguir e, posteriormente, serão discutidos com as informações do presente tópico.

4.4 Caracterização dos contaminantes nocivos à saúde humana

No total foram realizadas 4104 análises laboratoriais (19 parâmetros, 18 fontes, seis amostragens, em duplicata), a análise descritiva segue apresentada na Tabela 10.

Tabela 10 - Análise descritiva das análises físico-químicas e microbiológica, em negrito valores acima e abaixo do limite recomendado para fins potáveis

Parâmetros	Menor valor/menor valor	Média	Desvio Padrão	OMS/Port. 2914 de 2011
Menor risco a saúde humana:				
Sólidos dissolvidos totais (mg L ⁻¹)	92 - 350	223,3	59,9	1500/1000
pH	6,10 – 10,2	7,4	1,1	6,5-8,5/6-9,5
Dureza total (mg L ⁻¹ as CaCO ₃)	1 – 94,6	40,2	24,5	500
Poluentes nocivos à saúde humana:				
Nitrato (mg L ⁻¹)	1,89 – 77,43	21,94	15,38	50/45
Atrazina (mg L ⁻¹)	<0,01* - 0,15	0,01	0,02	0,1/0,002***
Diuron (mg L ⁻¹)	<0,01* - 0,13	0,01	0,01	**/0,09
Benzeno (µg L ⁻¹)	<0,5* - 1,5	0,53	0,13	10/5
Tolueno (µg L ⁻¹)	<0,5*	-	-	170
Etilbenzeno (µg L ⁻¹)	<0,5*	-	-	200
Xilenos (µg L ⁻¹)	<0,5*	-	-	300
<i>Escherichia coli</i> (MPN in 100 mL)	Não detectado	Não detectado	0	0
Cromo (mg L ⁻¹)	<0,005* - 0,04	0,00	0,00	0,05
Manganês (mg L ⁻¹)	<0,005* - 1,42	0,05	0,21	0,6/0,1
Níquel (mg L ⁻¹)	<0,005* - 0,09	0,01	0,01	0,07
Cobre (mg L ⁻¹)	<0,005* - 0,13	0,01	0,01	2
Arsênio (mg L ⁻¹)	<0,005* - 0,03	0,00	0,00	0,01
Chumbo (mg L ⁻¹)	<0,005* - 0,92	0,06	0,16	0,01
Turbidez (UNT)	0,3 – 2,5	0,64	0,44	5

*valores inferiores aos limites de detecção (método analítico)

**Valor não especificado

***valor menor que o limite da curva de calibração

Conforme Tabela 10, entre as seis amostragens realizadas no período de um ano os parâmetros sólidos dissolvidos totais, dureza, benzeno, cobre e turbidez não excederam o valor mínimo recomendado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) e Portaria 2914/2011. Entre os contaminantes que excederam, o chumbo foi o único parâmetro que a média ultrapassou o valor recomendado, esse metal pesado também foi encontrado por outros pesquisadores na região, nas águas subterrâneas, superficiais, nos esgotos e no líquido percolado de resíduos sólidos proveniente do antigo “lixão” de Maringá-Pr (BEREZUK *et al.*, 2004; VAZ *et al.*, 1998; LENZI *et al.*, 2001).

Na Tabela 11, a frequência dos principais poluentes nocivos à saúde humana que foram detectados na área em estudo, e também o pH, seguem organizados, conforme limites máximos e mínimos recomendados pela Portaria 2914/2011 e OMS.

Tabela 11 - Frequência dos contaminantes nocivos à saúde humana, e o pH, de acordo com os limites máximos e mínimos recomendados para fins potáveis

Parâmetro	OMS			Total	Portaria 2914/2011			Total
	Não detectado	Detectado e menor do VMR	Detectado e acima do VMR		Não detectado	Detectado e menor do VMR	Detectado e acima do VMR	
Nitrato	27*	72	9	108	27*	73	8	108
Chumbo	79	2	27	108	79	2	27	108
Níquel	74	31	3	108	74	31	3	108
Cromo	89	19	0	108	89	19	0	108
Manganês	77	14	17	108	89	11	8	108
Cobre	62	27	0	108	81	27	0	108
Diuron**	92	16	-	108	92	14	2	108
Atrazina	98	10	0	108	94	94	14	108
Arsênio	97	2	9	108	97	2	9	108
Benzeno	92	14	0	108	94	14	0	108
pH	11***	86****	11	108	0	91****	17	108

* Valores abaixo de 10 mg L⁻¹ (natural de águas subterrâneas)

** Diuron não está mencionado na OMS

*** Valores abaixo que o mínimo recomendado

**** Valores entre o mínimo e máximo recomendado

VMR: Valor máximo recomendado

Os valores que foram detectados durante o período em estudo, apresentados na Tabela 11 seguem ilustrados na Figura 20 e Figura 21.

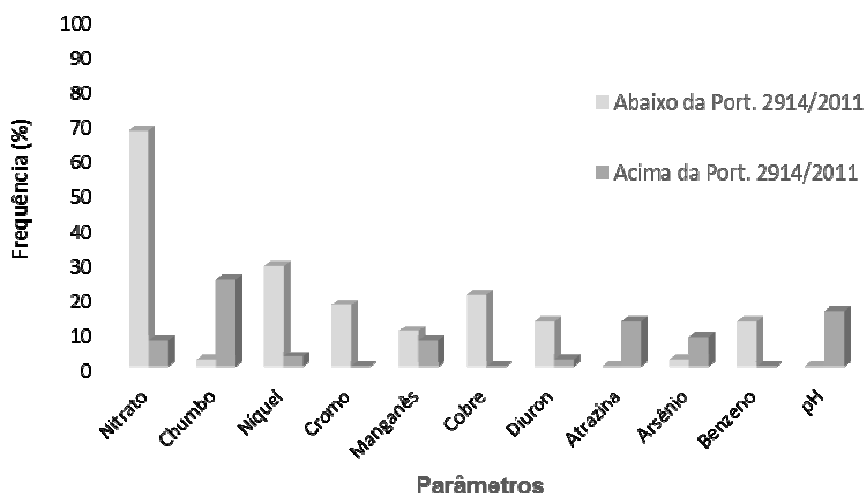


Figura 20 - Frequência dos contaminantes, e o pH, encontrados nas águas subterrâneas da BHRBG no período em estudo de acordo com a Portaria 2914/2011

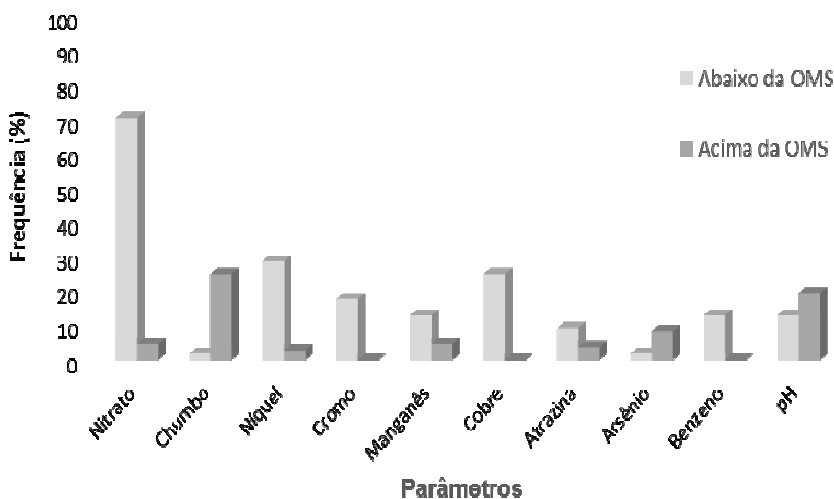


Figura 21 - Frequência dos contaminantes, e o pH, encontrados nas águas subterrâneas da BHRBG no período em estudo de acordo com a OMS

Conforme Tabela 11, Figura 20 e Figura 21, nitrato foi detectado em valores acima da concentração natural de águas subterrâneas (10 mg L^{-1} de NO_3^-), o que indica contaminação por atividades humanas, com detecção de algumas fontes acima dos valores máximos recomendados para fins potáveis. De fato, outros contaminantes foram detectados, tanto em valores inferiores quanto superiores aos recomendados pela OMS e Portaria 2914/2011.

A variação do pH, conforme mencionado anteriormente na caracterização hidrogeológica, está relacionada com as composições geomorfológicas do sistema de aquífero da região. Valores inferiores a 6,5 foram detectados em fontes pertencentes ao

cluster 1 e classificadas como tipo bicarbonatadas cálcicas (aquífero Serra Geral), enquanto amostras com valores superiores a 8,5 foram coletadas em fontes pertencentes ao *cluster* 3, classificadas como bicarbonatadas sódicas (aquífero Guarani).

Entre os parâmetros detectados, o maior destaque é a presença de chumbo. Chumbo foi detectado em 29 amostras (27 acima do recomendado para fins potáveis), esse metal será discutido posteriormente.

O arsênio detectado em 11 amostras, sendo 9 delas acima dos valores acima das recomendações da OMS e Portaria 2914/2011. Esse metal pesado é comum ser encontrado em rochas vulcânicas jovens e seus produtos de intemperismo (rochas presentes na região em estudo), na América Latina o problema da contaminação por arsênio na água é conhecido em 14 dos 20 países (incluindo o Brasil) (BUNDSCHUH *et al.*, 2012). Desse modo, o arsênio não foi utilizado para compor a análise dos componentes principais, pois sua origem nas águas da região indica ser proveniente de fontes naturais, e não de origem humana.

A frequência das análises encontradas na área em estudo, seguem ilustradas conforme o uso e ocupação na Figura 22, (obs. o uso de ocupação imediata foi considerado como agrícola, pois atualmente é o predomínio nessa área).

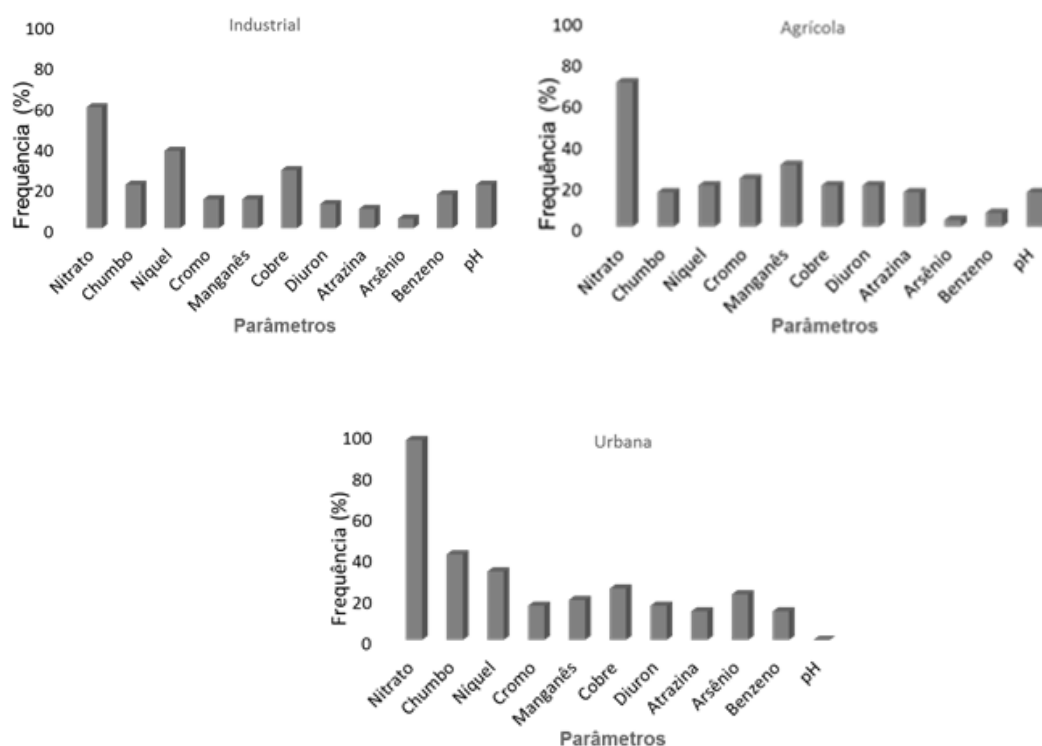


Figura 22 - Frequência dos contaminantes detectados na área em estudo, conforme o uso e ocupação da BHRBG

Conforme Figura 22, as maiores detecções foram constatadas na área urbana, em especial nitrato, em concentrações acima do indicativo de contaminação antrópica, também o chumbo e arsênio. O níquel, cobre e benzeno destacam-se na área industrial e possui frequência similares à área urbana, os agrotóxicos e manganês com maiores frequências na área agrícola, o pH a frequência dos maiores valores foram constatados na área industrial.

Por meio dos resultados da ACP foi possível correlacionar todos estes parâmetros. Como resultado, foram extraídas 4 componentes principais com correlações significativas, estes resultados são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Variância total explicada e *loadings* dos contaminantes encontrados na área de estudo (*loadings* significativos em negrito)

Parâmetros	Principal Components			
	VF1	VF2	VF3	VF4
Nitrato	0,245	-0,097	0,687	-0,209
Atrazina	-0,015	-0,110	-0,127	0,583
Diuron	-0,011	0,019	0,084	0,844
Benzeno	-0,212	0,130	0,756	0,094
Manganês	0,705	-0,110	-0,146	-0,095
Cromo	0,683	0,131	-0,043	0,021
Níquel	0,481	0,693	0,120	0,015
Cobre	-0,082	0,874	-0,024	-0,129
Chumbo	0,687	0,119	0,326	0,027
Variância explicada (%)	22,4	13,8	12,4	12
Variância acumulada (%)	22,4	36,2	48,6	60,6
Valores próprios	2,0	1,2	1,1	1,0

Método de extração: análise de componentes principais

Método de rotação: Varimax com normalização de Kaiser

KMO: 0.553; Teste de esfericidade de Bartlett: 0.000

O componente 1 (VF1) explica 22,4% da variância total contida nas variáveis originais, os *loadings* em negrito têm variação entre 0,683 a 0,705 (quanto mais próximo de 1 maior a correlação entre os parâmetros, quanto mais próximo de 0 menor é a correlação), esse componente está associado com os contaminantes cromo, chumbo e manganês. Possivelmente este componente explica a contaminação de efluentes industriais que são caracterizados pela presença de metais pesados e também o líquido percolado de aterro sanitário, comum a presença destes três metais, descartes clandestinos no solo de resíduos líquidos e sólidos de baterias usadas (empresas de remanufatura de baterias), pilhas, materiais eletrônicos em geral e vazamentos antigos de combustíveis com a presença de chumbo em sua composição.

O componente 2 (VF2) explica 13,8% da variância total, os *loadings* têm uma variação entre 0,693 a 0,874, e este componente está associado ao cobre e níquel. Estes metais pesados são comuns em efluentes industriais, especialmente na indústria metalúrgica, como galvanoplastia.

O componente 3 (VF3) é representado por nitrato e benzeno e explica 12,4% da variância total, os *loadings* em negrito têm variação entre 0,687 a 0,756. O benzeno não foi detectado em valores superiores à recomendação, mas foi detectado em 15 amostras. Conforme OMS (2011), as principais fontes deste composto orgânico são as deposições atmosféricas, derramamentos de petróleo ou outros produtos petrolíferos, por exemplo, efluente de reparos mecânicos, vazamentos em reservatórios de combustíveis e afins.

A frequência de nitrato em valores superiores a 10 mg L^{-1} foi de 81 amostras. Conforme a OMS (2011), na maioria dos países, os níveis de nitrato nas águas subterrâneas naturais não excedem 10 mg L^{-1} de NO_3^- , a contaminação de nitrato em águas subterrâneas é associada, principalmente, por esgoto doméstico ou uso demasiado de fertilizantes a base de nitrogênio. Na área de estudo, as concentrações de nitrato mais elevadas foram obtidas nas fontes pertencem ao *cluster 2*, seguido do *cluster 1* e *cluster 3*.

Em geral, o nitrato, em áreas urbanas é derivado da contaminação doméstica de esgoto, enquanto o benzeno é proveniente de oficinas mecânicas, lava jatos e postos de combustíveis que encaminham muitos resíduos para as fossas negras juntamente com o esgoto desses estabelecimentos (sumidouros). Desse modo, possivelmente o benzeno também está associado à contaminação proveniente dessa área.

Já o componente 4 (VF4) é representado pelos contaminantes atrazina e diuron, e explica 12% da variância total, com *loadings* entre 0.583 e 0.844. Estes contaminantes são associado com a contaminação agrícola por agrotóxicos utilizados na região.

Por meio dos pesos (*loadings*) das variáveis, apresentados na Tabela 12 da página 87, foram utilizadas representações gráficas. Nota-se que, quanto mais próximo de 1 estiver esse peso, mais forte é a associação entre a variável e a componente, enquanto um peso próximo de zero permite, desde logo, concluir que essa variável pouco contribui para a formação da componente. Na Figura 23 segue ilustrado a distribuição dos pesos em comparação entre as quatro componentes extraídas na ACP.

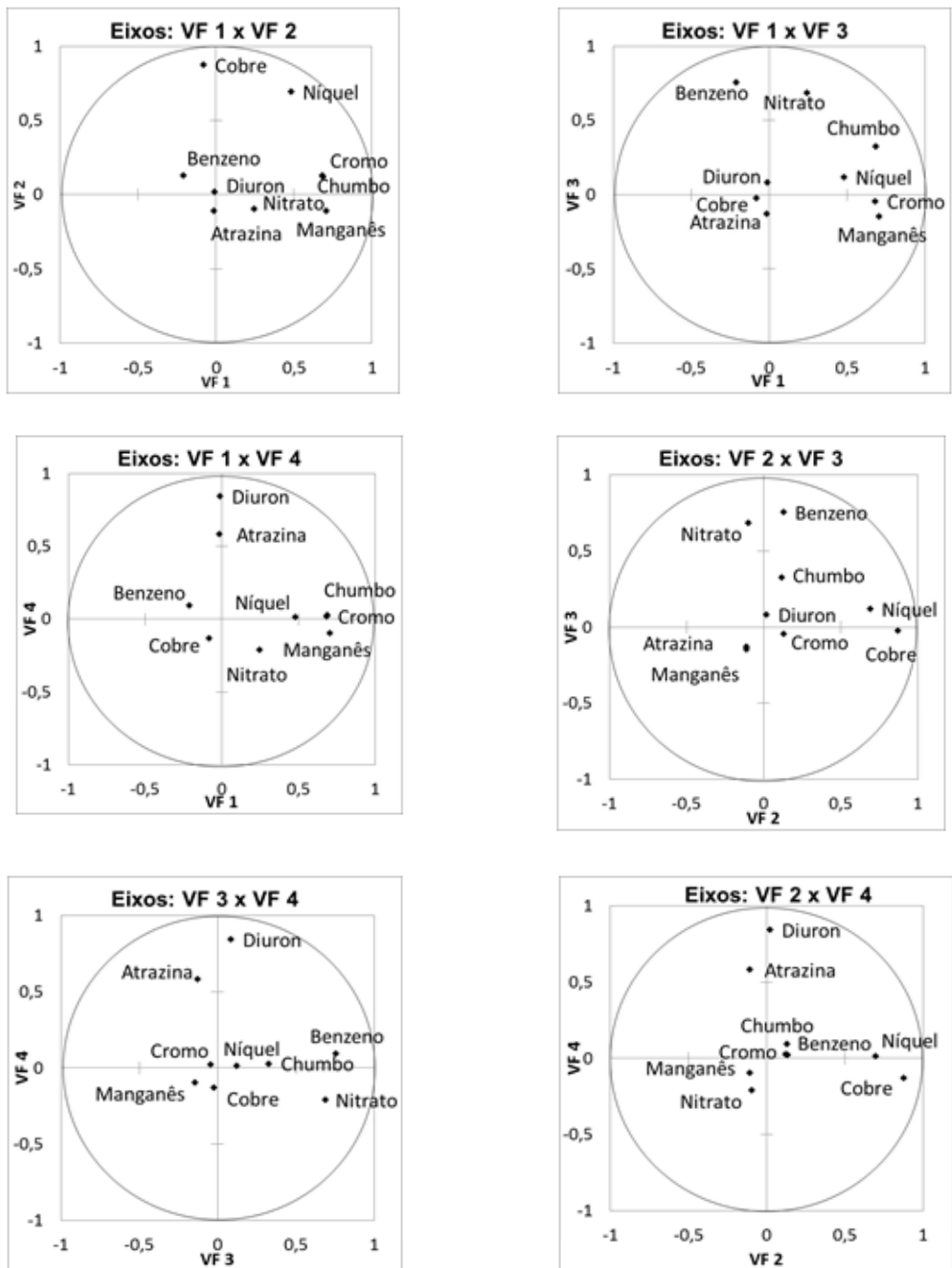


Figura 23 - Diagrama de dispersão com os respectivos *loadings* dos quatro componentes

Conforme Figura 23, a componente VF1 comparada com as componentes VF2, VF3 e VF4, permite observar que quando há contaminação de manganês, chumbo e cromo, ocorre também a presença do metal níquel, pouca influência do nitrato e benzeno (inversamente proporcional ao nitrato) no meio, baixíssima contribuição do cobre e influência praticamente nula dos agrotóxicos. Este comportamento pode estar relacionado com infiltração de efluente de aterro sanitário e lixiviados de resíduos sólidos eletrônicos (comum a presença destes quatro metais em conjunto).

Entretanto, em análise do eixo Y em VF1 x VF2 e, também, do eixo X dos diagramas VF2 x VF3 e VF2 x VF4, observa-se que quando ocorre a contaminação por cobre e níquel (fortemente correlacionados), os outros contaminantes possuem contribuição baixíssima ou quase nula, o cobre e o níquel são comuns em efluentes provenientes da galvanoplastia, frequentes na área industrial.

No diagrama VF1 x VF3 e VF2 x VF3, em observação ao eixo Y e, também, no eixo X do diagrama VF3 x VF4, observa-se que quando há contaminação por nitrato e benzeno ocorre também o chumbo, e baixíssimas contribuições dos outros contaminantes. Desse modo, conforme mencionado anteriormente, a contaminação por nitrato é comum em áreas urbanas (esgoto doméstico), bem como o benzeno (em especial oficinas mecânicas), sugere-se que o chumbo possui, também, fonte de contaminação na área urbana, como, por exemplo oficinas de recuperação de baterias.

Em comparação do eixo Y (contaminantes atrazina e diuron) dos diagramas VF1 x VF4, VF2 x VF4 e VF3 x VF4, é notório que os agrotóxicos não possuem influência dos outros contaminantes, exceto o nitrato que demonstra ser levemente, inversamente proporcional. Desse modo, sugere que a principal fonte de contaminação por agrotóxicos é proveniente da área agrícola, de fato, estes compostos são indicados, principalmente na cultura do milho e cana de açúcar, que são culturas usuais na região.

Com a aplicação do IQA_m foi possível avaliar a contaminação por esses contaminantes e ainda comparar os resultados utilizando limites máximos e mínimos recomendados pela OMS e a Portaria 2914/2011, os resultados do IQA_m são apresentados na Tabela 13 e Figura 24.

Tabela 13 - Resultados do IQA_m conforme os limites máximos e mínimos de entrada (OMS e Portaria 2914/11)

Poço	Grupo	Uso	OMS		Portaria 2914/2011	
			Valor IQA _m	Valor IQA _m	Valor IQA _m	Valor IQA _m
1	C2	Agrícola	91	Bom	64	Ruim
2	C1	Agrícola	100	Excelente	74	Razoável
3	C3	Agrícola	90	Bom	91	Bom
4	C1	Agrícola	83	Bom	83	Bom
5	C2	Agrícola	100	Excelente	97	Excelente
6	C3	Industrial	90	Bom	92	Bom
7	C2	Industrial	58	Ruim	52	Ruim
8	C2	Industrial	67	Razoável	56	Ruim
9	C2	Industrial	100	Excelente	90	Bom

Continuação Tabela 13 - Resultados do IQA_m conforme os limites máximos e mínimos de entrada (OMS e Portaria 2914/11)

10	C2	Industrial	62	Ruim	55	Ruim
11	C3	Industrial	96	Excelente	85	Bom
12	C1	Industrial	81	Bom	82	Bom
13	C2	Urbano	87	Bom	78	Razoável
14	C2	Urbano	94	Bom	69	Razoável
15	C2	Urbano	49	Ruim	47	Ruim
16	C3	Urbano	65	Razoável	64	Ruim
17	C2	Urbano	82	Bom	77	Razoável
18	C2	Urbano	56	Ruim	54	Ruim

A comparação (OMS e Portaria 2914/2011) entre os resultados do IQA seguem organizados em porcentagem, Figura 24.

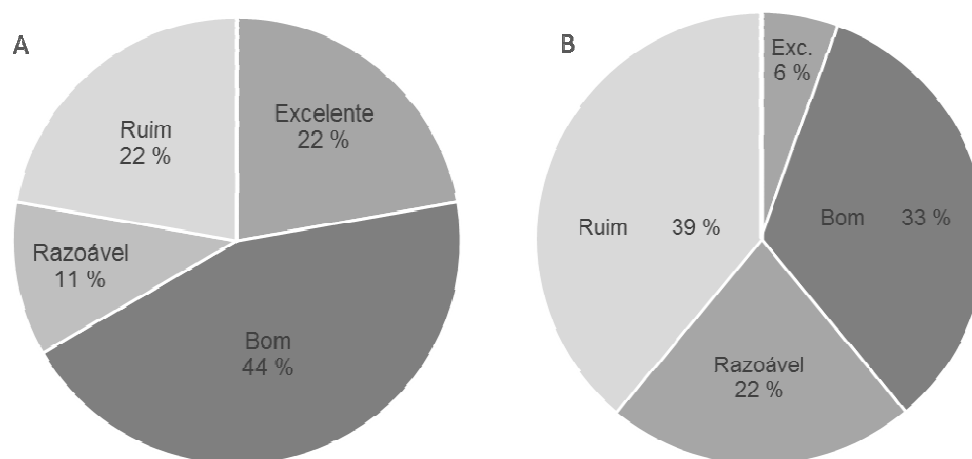


Figura 24 - Porcentagem da qualidade da água conforme o valor de referência. A) limites máximos e mínimos OMS; B) limites máximos e mínimos Portaria 2914/2011

Conforme Tabela 13 e Figura 24 (A e B), é nítida a diferença entre o uso dos valores de referência OMS e Portaria 2914/2011, sendo a legislação brasileira mais restritiva. Os principais parâmetros que contribuíram para esse comportamento foram a atrazina, manganês e o diuron, este último destaca-se por não estar mencionado na OMS, e ainda, estes parâmetros possuem maior peso para o cálculo do IQA_m, conforme apresentados na Tabela 4, página 65.

Quatro poços resultaram em IQA_m excelente com os parâmetros de entrada da OMS, em que três destas fontes, todos os parâmetros analisados foram favoráveis para o consumo humano (seis amostras/período de estudo). Oito fontes foram classificadas como boas, duas razoáveis e quatro como ruins. O IQA_m com os valores de entrada da Portaria

2914/2011, um poço foi classificado como excelente, e não houve nenhum poço em que todos os parâmetros analisados durante o ano foram favoráveis, seis poços classificados como bons, quatro como razoáveis e sete como ruins. Conforme Tabela 13, fontes com o mesmo tipo de água (clusters) resultaram em diferentes designações pelo IQA_m, tanto com a OMS quanto com a Portaria 2914/2011, estes resultados eram esperados, pois esses poços removem água do aquífero cristalino fraturado, possivelmente com a presença de fraturas de milímetros a metros ou quilômetros (FERNANDES et al., 2012). Possibilitando assim diferenças nos fluxos e direções das águas subterrâneas na BHRBG.

Os contaminantes que favoreceram o IQA_m abaixo da excelência, foram o chumbo, atrazina, diuron, arsênio, manganês e o nitrato. Em geral, observados os maiores valores de nitrato na área urbana e área industrial (máximo 77,43 mg L⁻¹ de NO₃⁻), enquanto as fontes localizadas na área de ocupação imediata e na área agrícola foram verificadas menores concentrações de nitrato (máximo de 23 mg L⁻¹ de NO₃⁻).

Conforme os resultados da ACP (Tabela 12, página 87), este íon está correlacionado com o benzeno, de fato, este último foi verificado em menores concentrações na área agrícola, sugerindo assim que a principal fonte de poluição está relacionada com a área urbana e a área industrial destes parâmetros.

Os contaminantes níquel, cromo, manganês, cobre e chumbo, agrupados pelos componentes principais VF1 e VF2, resultaram em maiores valores em fontes da área industrial e área urbana. E os últimos componentes principais (VF4) representados por agrotóxicos, foram observados em todas as áreas de estudo em concentrações semelhantes, vale ressaltar que os pesticidas também são usados em horticulturas localizadas na periferia da área urbana, e ainda são fontes difusas e de poluição pontual. Segundo Hallberg (1989) a problemática da contaminação por agrotóxicos está relacionada com as fontes de poluição pontuais e fontes difusas, como por exemplo a infiltração destes compostos nos campos agrícolas (difusa) e infiltrações isoladas em propriedades rurais (lavagem de pulverizadores e galões de agrotóxicos).

Por meio do presente estudo, mesmo com a falta de dados das construções de poços e fluxos hidrodinâmicos regionais, foi possível correlacionar fontes de poluição que estão contribuindo para a diminuição da qualidade das águas subterrâneas nessa bacia hidrográfica. Este estudo de caso mostrou que os parâmetros nitrato e benzeno estão relacionados com a principal poluição proveniente da área urbana, manganês, cromo e chumbo sob influência do antigo “lixão” (chorume) e possíveis fontes industriais, níquel e cobre com indústrias de galvanoplastia, e os agrotóxicos atrazina e diuron com área agrícola e possíveis produtores de hortaliças da região.

O uso da AC e ACP na caracterização hidrogeoquímica foi muito importante pois permitiu avaliar mais parâmetros, como o estrôncio e o vanádio que são indicativos dos tipos de águas subterrâneas comuns na região e, como complemento foi utilizado o diagrama de Piper para a classificação dos principais íons destas águas, sendo elas do tipo Bicarbonatada cálcicas e bicarbonatadas sódicas.

E para finalizar, utilizou o IQA_m na conversão dos parâmetros de qualidade da água em um valor indicador integrado, referente à qualidade da água potável de cada poço, assim, foi possível qualificar as águas provenientes das fontes em estudo, que em muitos casos são utilizadas para fins potáveis.

5 CONCLUSÃO

Os resultados demonstram que as águas coletadas na bacia hidrográfica do Ribeirão Borba Gato são do tipo hidrogeoquímico dominante bicarbonatadas cálcicas magnesianas e bicarbonatadas sódicas.

A análise de *clusters* foi eficaz na caracterização hidrogeoquímica, pois este método classificou 18 fontes em 3 *clusters* distintos, fontes do tipo bicarbonatadas cálcicas magnesianas, com baixas concentrações minerais, associadas a águas jovens (C1); fontes do tipo bicarbonatadas cálcicas magnesianas com concentrações minerais intermediárias, associadas às águas do aquífero Serra Geral (C2); e fontes do tipo bicarbonatadas sódicas, com maior concentrações de minerais associadas às águas do aquífero Serra Geral que estão sob influência do aquífero Guarani.

Com o uso da análise dos componentes principais foi possível verificar dois componentes no conjunto de dados hidrogeoquímicos, tipos de águas subterrâneas encontradas na região (bicarbonatadas cálcicas magnesianas e bicarbonatadas sódicas). Com o conjunto de dados da caracterização dos contaminantes nocivos à saúde humana e ambiental, foram verificados quatro componentes principais: primeiro: cromo, chumbo e manganês; segundo: cobre e níquel; terceiro: nitrato e benzeno, e o quarto: atrazina e diuron.

Entre as fontes monitoradas nessa bacia, a qualidade das águas potáveis resultou em 22% excelente (amostras de acordo com a OMS), 44% boa, 11% razoável e 22% ruim. Em comparação aos parâmetros da portaria 2914/2011, a qualidade das águas subterrâneas foram: 6% excelente; 33% boa, 22% razoável e 39% ruim. As principais variáveis que influenciaram na qualidade das águas subterrâneas destinadas para fins potáveis foram: chumbo, manganês, arsênio, atrazina, diuron, nitrato e pH.

O presente trabalho foi de grande importância, pois possibilitou identificar os contaminantes nocivos à saúde humana na região, correlacionando-os com sua origem (contaminação agrícola, industrial, urbana e natural). A partir da identificação das fontes de contaminação e IQA é possível um melhor monitoramento e tomada de decisões, desenvolvimento de políticas públicas para utilização consciente das fontes de águas subterrâneas, sempre visando uma melhor qualidade de vida na comunidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13736**: Água - Determinação de alcalinidade - Métodos potenciométrico e titulométrico. Rio de Janeiro, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 6023**: Informação e documentação - Referências - Elaboração. Rio de Janeiro, 2002.

ÁGUAS-PARANÁ - Instituto das Águas do Estado do Paraná, escritório regional de Maringá - PR. **Base de dados interno do Instituto**. Acesso em outubro de 2013.

ALLOWAY, Brian; AYRES, David C. **Chemical principles of environmental pollution**. CRC press, 1997.

ALVARINHO, S. B.; MARTINELLI, J. R. The use of alumina to remove fluorine from water and effluents. **Cerâmica**, v. 46, n. 298, p. 104-117, 2000.

APHA, Standard methods for the examination of water and wastewater. **American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA**, 1998.

ATHAYDE, G.; MÜLLER, C. V.; ROSA FILHO, E. F. Compartimentação hidroestrutural e aptidões químicas do Sistema Aquífero Serra Geral no estado do Paraná. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 42, n. Supl 1, p. 167-185, 2012.

AYOUB, Sulaiman; GUPTA, Ashok Kumar. Fluoride in drinking water: a review on the status and stress effects. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 6, p. 433-487, 2006.

BAIRD, Colin. **Química ambiental**. Reverté, 2001.

BARTON, C. **Encyclopedia of Toxicology - Third Edition**. P. Wexler. Oxford, Academic Press: 415-418, 2014.

BASSANI, Fabiana *et al.* Destinação final dos resíduos sólidos urbanos: diagnóstico do município de Maringá/Paraná. **Águas Subterrâneas**, v. 1, 2009.

BEKINS, Barbara; RITTMANN, Bruce E.; MACDONALD, Jacqueline A. Natural attenuation strategy for groundwater cleanup focuses on demonstrating cause and effect. **Eos, Transactions American Geophysical Union**, v. 82, n. 5, p. 53-58, 2001.

BELKHIRI, Lazhar *et al.* Multivariate statistical characterization of groundwater quality in Ain Azel plain, Algeria. **African Journal of Environmental Science and Technology**, v. 4, n. 8, p. 526-534, 2010.

BEREZUK, A. G. GASPARETTO, N. V. L. SANTOS, M. L. Características Físico Químicas da Água Subterrânea de Maringá. **Caderno Prudentino de Geografia**, Presidente Prudente - SP. v. 26 p. 37 - 46, 2004.

BONGIOLO, A. B. S. SOARES, A. P. BITTENCOURT, A. V. L. FERREIRA, F. J. F. Compartimentação estrutural e conectividade hidráulica dos sistemas aquíferos Serra Geral e Guarani: caracterização hidrogeoquímica na região central do Estado do Paraná. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 41, n. 2, p. 319-333, 2011.

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

- BORSATO, Fabiano; MARTONI, Astrid Meira. Estudo da fisiografia das bacias hidrográficas urbanas no Município de Maringá, Estado do Paraná-DOI: 10.4025/actascihumansoc. v26i2. 1391. **Acta Scientiarum. Human and Social Sciences**, v. 26, n. 2, p. 273-285, 2008.
- BORTOLUZZI, Edson C. *et al.* Investigation of the occurrence of pesticide residues in rural wells and surface water following application to tobacco. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1872-1876, 2007.
- BRANCO, João A. **Uma introdução à análise de clusters**. Sociedade Portuguesa de Estatística, Lisboa, 2004.
- BRANDÃO, C. J. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. São Paulo: CETESB, 2011.
- BRASIL. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Ministério da Saúde, 2011.
- BROWN, Robert M. *et al.* A water quality index—crashing the psychological barrier. In: **Indicators of environmental quality**. Springer US, 1972. p. 173-182.
- BUNDSCHUH, Jochen *et al.* One century of arsenic exposure in Latin America: a review of history and occurrence from 14 countries. **Science of the Total Environment**, v. 429, p. 2-35, 2012.
- CABEZA, Y. *et al.* Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010. The Baix Llobregat (Barcelona, Spain). **Journal of hazardous materials**, v. 239, p. 32-39, 2012.
- CANTER, Larry W. **Nitrates in groundwater**. CRC press, 1996.
- CERDEIRA, Antonio L. *et al.* Herbicide leaching on a recharge area of the Guarany aquifer in Brazil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 40, n. 1, p. 159-165, 2005.
- CHEN, Wei-Hsiang; YOUNG, Thomas M. NDMA formation during chlorination and chloramination of aqueous diuron solutions. **Environmental science & technology**, v. 42, n. 4, p. 1072-1077, 2008.
- CHILTON, John; CHORUS, Ingrid. **Protecting Groundwater for Health**. 2006.
- CHOFQI, Amina *et al.* Environmental impact of an urban landfill on a coastal aquifer (El Jadida, Morocco). **Journal of African earth sciences**, v. 39, n. 3, p. 509-516, 2004.
- CLIMATE-DATA.ORG. Climate Data. Disponível em: <https://pt.climate-data.org/location/4479/>, acesso em: novembro de 2016.
- CLOUTIER, Vincent *et al.* Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system. **Journal of Hydrology**, v. 353, n. 3, p. 294-313, 2008.
- CRAGIN, Lori A. *et al.* Menstrual cycle characteristics and reproductive hormone levels in women exposed to atrazine in drinking water. **Environmental research**, v. 111, n. 8, p. 1293-1301, 2011.
- CRITTENDEN, John C. *et al.* **MWH's water treatment: principles and design**. John Wiley & Sons, 2012.
- DE ROOS, Anneclaire J. *et al.* Nitrate in public water supplies and the risk of colon and rectum cancers. **Epidemiology**, v. 14, n. 6, p. 640-649, 2003.
- DI BERNARDO, L. e PAZ, L. P. S. (2008). **Seleção de tecnologias de tratamento de Água**. São Carlos-SP: Ed. LDiBe V 1, p. 817-1016, 2008.

- DINNES, Dana L. *et al.* Nitrogen management strategies to reduce nitrate leaching in tile-drained Midwestern soils. **Agronomy journal**, v. 94, n. 1, p. 153-171, 2002.
- DRAKE, Vivian M.; BAUDER, James W. Ground water nitrate-nitrogen trends in relation to urban development, Helena, Montana, 1971–2003. **Groundwater Monitoring & Remediation**, v. 25, n. 2, p. 118-130, 2005.
- DUTTA, C. *et al.* Mixing ratios of carbonyls and BTEX in ambient air of Kolkata, India and their associated health risk. **Environmental monitoring and assessment**, v. 148, n. 1-4, p. 97-107, 2009.
- EPA - United States Environmental Protection Agency. **Pesticides: Topical & Chemical Fact Sheets - Atrazine Background**. Pesticides: Topical & Chemical Fact Sheets - Atrazine Background. 2003.
- EPA - United States Environmental Protection Agency. **Investigation of Ground Contamination near Pavilion, Wyoming**. EPA 600/R-00/000, 2011.
- EPA - United States Environmental Protection Agency. **Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories**: EPA 822-S-12-001, 2012.
- EPA - United States Environmental Protection Agency. **Occurrence Findings Report for the Six-Year Review of Existing National Primary Drinking Water Regulations**, EPA-815-R-03–006. 2013.
- ESPINOZA-QUIÑONES, Fernando R. *et al.* Trace elements analysis of water from Toledo River using SR-TXRF. **In: International Nuclear Atlantic Conference - INAC**, 2005.
- FERNANDES, A. J. *et al.* Analise de fraturas dos basaltos do Aquifero Serra Geral eo potencial de recarga regional do Sistema Aquifero Guarani. **Boletm Geológico y Minero**, v. 123, p. 325-339, 2012.
- FOEN - Federal Office for the Environment. Groundwater in Switzerland. Disponível em: <https://www.bafu.admin.ch/bafu/en/home/topics/water.html>. Acessado em: Janeiro 2014.
- FORTI, M. C. E ALCAIDE, R. L. M. **Validação de métodos analíticos do laboratório de aerossóis, soluções aquosas e tecnologias-LAQUATEC**. São José dos Campos: INPE V. 1 n° 52, 2011.
- FREIRE, Rosane *et al.* Sound absorption coefficient in situ: An alternative for estimating soil loss factors. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 22, p. 100-107, 2015.
- GALHARDI, J. A.; BONOTTO, Daniel Marcos. Radon in groundwater contaminated by dissolved hydrocarbons in Santa Bárbara d´ Oeste, São Paulo State, Brazil. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 70, n. 10, p. 2507-2515, 2012.
- GIACOMAZZI, S.; COCHET, N. Environmental impact of diuron transformation: a review. **Chemosphere**, v. 56, n. 11, p. 1021-1032, 2004.
- GODOY, José Marcus *et al.* Groundwater and surface water quality in a coastal bay with negligible fresh groundwater discharge: Arraial do Cabo, Brazil. **Marine Chemistry**, v. 156, p. 85-97, 2013.
- GRAY, Nick F. **Drinking water quality: problems and solutions**. Cambridge University Press, 2008.
- HELENO, Fernanda Fernandes *et al.* Otimização e validação de métodos analíticos para determinação de BTEX em água utilizando extração por headspace e microextração em fase sólida. 2010.

HELLER, Léo; DE PÁDUA, Valter Lúcio. **Abastecimento de água para consumo humano**. Editora UFMG, 2006.

HELSTRUP, Tina; JORGENSEN, Niels Oluf; BANOENG-YAKUBO, Bruce. Investigation of hydrochemical characteristics of groundwater from the Cretaceous-Eocene limestone aquifer in southern Ghana and southern Togo using hierarchical cluster analysis. **Hydrogeology Journal**, v. 15, n. 5, p. 977-989, 2007.

HISCOCK, Kevin M. **Hydrogeology: principles and practice**. John Wiley & Sons, 2009.

HOLMAN, Ian P. *et al.* An assessment of the risk to surface water ecosystems of groundwater P in the UK and Ireland. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 8, p. 1847-1857, 2010.

HU, Limin *et al.* Occurrence and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in surface sediments of the Bohai Sea, China. **Chemosphere**, v. 77, n. 5, p. 663-672, 2009.

HYNDS, Paul *et al.* Groundwater source contamination mechanisms: Physicochemical profile clustering, risk factor analysis and multivariate modelling. **Journal of contaminant hydrology**, v. 159, p. 47-56, 2014.

ON THE EVALUATION, IARC Working Group *et al.* Inorganic And Organic Lead Compounds. 2006.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/>. Acessado em: 2016.

INSTITUTO DE ÁGUAS DO PARANÁ. **Plano Estadual de Recursos Hídricos do Paraná - Parte A e Parte B**. SEMA: 115, 2010.

ITCA - Instituto de Terras, Cartografia e Geociência. **mapa Unidades Aquíferas – Estado do Paraná**, Disponível em: <http://www.itcg.pr.gov.br/>. Acessado em: 2014.

JAGUARIBE, Emerson Freitas *et al.* The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 1, p. 41-47, 2005.

JÄRUP, Lars. Hazards of heavy metal contamination. **British medical bulletin**, v. 68, n. 1, p. 167-182, 2003.

JIANG, Yuxiao *et al.* Principal component analysis and hierarchical cluster analyses of arsenic groundwater geochemistry in the Hetao basin, Inner Mongolia. **Chemie der Erde-Geochemistry**, v. 75, n. 2, p. 197-205, 2015.

JOHNSON, Richard Arnold *et al.* **Applied multivariate statistical analysis**. Upper Saddle River, NJ: Prentice hall, 2002.

JUSTEN, Gisele C. *et al.* Elements concentration analysis in groundwater from the North Serra Geral aquifer in Santa Helena-Brazil using SR-TXRF spectrometer. **Water Science and Technology**, v. 66, n. 5, p. 1029-1035, 2012.

KHAN, Kifayatullah *et al.* Health risks associated with heavy metals in the drinking water of Swat, northern Pakistan. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 10, p. 2003-2013, 2013.

KIM, Kyoung-Ho *et al.* Model-based clustering of hydrochemical data to demarcate natural versus human impacts on bedrock groundwater quality in rural areas, South Korea. **Journal of Hydrology**, v. 519, p. 626-636, 2014.

- KNAPPETT, P. S. K. *et al.* Importance of reversible attachment in predicting E. coli transport in saturated aquifers from column experiments. **Advances in water resources**, v. 63, p. 120-130, 2014.
- KUMAR, Manish *et al.* Identification and evaluation of hydrogeochemical processes in the groundwater environment of Delhi, India. **Environmental Geology**, v. 50, n. 7, p. 1025-1039, 2006.
- KURTZMAN, Daniel *et al.* Nitrate fluxes to groundwater under citrus orchards in a Mediterranean climate: Observations, calibrated models, simulations and agro-hydrological conclusions. **Journal of contaminant hydrology**, v. 151, p. 93-104, 2013.
- LEINZ, V. A., S. E. **Geologia Geral**. São Paulo, Companhia Editora Nacional, 2003.
- LENZI, Ervim *et al.* Destino do metal pesado chumbo de rejeitos urbanos de Maringá, Estado do Paraná. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 23, p. 1325-1334, 2008.
- LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**, Átomo, 2008.
- LOGAN, J. Interpretação de Análises químicas de água. Recife: Agency For International Development, 1965. 67 p
- LOCKHART, K. M.; KING, A. M.; HARTER, T. Identifying sources of groundwater nitrate contamination in a large alluvial groundwater basin with highly diversified intensive agricultural production. **Journal of contaminant hydrology**, v. 151, p. 140-154, 2013.
- LOUCKS, Daniel P. *et al.* **Water resources systems planning and management: an introduction to methods, models and applications**. Paris: Unesco, 2005.
- MADSEN, Henrik T.; SOGAARD, Erik G. Applicability and modelling of nanofiltration and reverse osmosis for remediation of groundwater polluted with pesticides and pesticide transformation products. **Separation and Purification Technology**, v. 125, p. 111-119, 2014.
- MANSOUR, Sameeh A.; MOHAMED, Doha A.; SUTRA, Jean F. Which exposure stage (gestation or lactation) is more vulnerable to atrazine toxicity? Studies on mouse dams and their pups. **Toxicology Reports**, v. 1, p. 53-68, 2014.
- MARINGÁ-PR. **Lei Complementar nº 632 de 2006** - instituiu o Plano Diretor de Maringá, 2006.
- MAYORGA, P. *et al.* Temporal variation of arsenic and nitrate content in groundwater of the Duero River Basin (Spain). **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, v. 58, p. 22-27, 2013.
- MIRLEAN, N.; BAISCH, P.; DINIZ, D. Arsenic in groundwater of the Paraíba do Sul delta, Brazil: an atmospheric source?. **Science of the Total Environment**, v. 482, p. 148-156, 2014.
- MOGHIMIFAR, Vahid; RAISI, Ahmadsreza; AROUJALIAN, Abdolreza. Surface modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes by corona plasma-assisted coating TiO₂ nanoparticles. **Journal of Membrane Science**, v. 461, p. 69-80, 2014.
- MOHEBBI, Mohammad Reza *et al.* Assessment of water quality in groundwater resources of Iran using a modified drinking water quality index (DWQI). **Ecological indicators**, v. 30, p. 28-34, 2013.
- MORAN, Michael J.; ZOGORSKI, John S.; SQUILLACE, Paul J. **Occurrence and implications of methyl tert-butyl ether and gasoline hydrocarbons in ground water and source water in the United States and in drinking water in 12 Northeast and Mid-Atlantic States, 1993-2002**. 2004.

MORTADA, W. I. *et al.* Study of lead exposure from automobile exhaust as a risk for nephrotoxicity among traffic policemen. **American journal of nephrology**, v. 21, n. 4, p. 274-279, 2001.

MURTEIRA, Bento *et al.* **Introdução à estatística**. McGraw-Hill, 2007.

NANNI, Arthur *et al.* Fluoride characterization by principal component analysis in the hydrochemical facies of Serra Geral Aquifer System in Southern Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 80, n. 4, p. 693-701, 2008.

NASCIMENTO, Merielen Garcia *et al.* Effects of Diuron [3-(3, 4-dichlorophenyl)-1, 1-dimethylurea] on the urinary bladder of male Wistar rats. **Toxicology**, v. 224, n. 1, p. 66-73, 2006.

ORBAN, Philippe *et al.* Regional transport modelling for nitrate trend assessment and forecasting in a chalk aquifer. **Journal of contaminant hydrology**, v. 118, n. 1, p. 79-93, 2010.

OTENIO, Marcelo Henrique *et al.* Qualidade da água utilizada para consumo humano de comunidades rurais do município de Bandeirantes-PR. **Salusvita**, v. 26, n. 2, p. 85-91, 2007.

PANAGOS, Panos *et al.* Contaminated sites in Europe: review of the current situation based on data collected through a European network. **Journal of Environmental and Public Health**, v. 2013, 2013.

PEREIRA, Henrique Miguel *et al.* Ecossistemas e Bem-Estar Humano. Avaliação para Portugal do Millennium Ecosystem Assessment. **Escolar Editora**, p. 734, 2009.

PIVELI, Roque Passos. CURSO:“QUALIDADE DAS ÁGUAS E POLUIÇÃO: ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS”. Disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAPBcAD/fasciculo-10-oxigenio-dissolvido-materia-organica#>>. Acesso em fevereiro de 2014, v. 21, 2006.

PORTELA FILHO, C. V. FERREIRA F. J. F. ROSA FILHO E. F. BUCHMANN, A. C. ROSTIROLLA, S. P. Estudo preliminar da conexão entre os Aquíferos Serra Geral e Guarani com base em dados aeromagnetométricos e hidroquímicos. In: **Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas**, 12. Florianópolis, SC, Brasil. 2002.

PRADO, Rachel Bardy. **Manejo e conservação do solo e da água no contexto das mudanças ambientais**. Embrapa Solos, 2010.

RAMESH, S. *et al.* An innovative approach of drinking water quality index—A case study from Southern Tamil Nadu, India. **Ecological Indicators**, v. 10, n. 4, p. 857-868, 2010.

REIS, Elizabeth *et al.* **Estatística aplicada**. Sílabo, 1997.

RENCHER, Alvin C. **Methods of multivariate analysis**. John Wiley & Sons, 2003.

RICCARDI, Carmela *et al.* Characterization and distribution of petroleum hydrocarbons and heavy metals in groundwater from three Italian tank farms. **Science of the total Environment**, v. 393, n. 1, p. 50-63, 2008.

RODRIGUEZ-GALIANO, Victor *et al.* Predictive modeling of groundwater nitrate pollution using Random Forest and multisource variables related to intrinsic and specific vulnerability: a case study in an agricultural setting (Southern Spain). **Science of the Total Environment**, v. 476, p. 189-206, 2014.

ROSA-FILHO, FRANCISCO DA ROSA; ROSTIROLLA, SIDNEI PIRES. Compartimentação magnética-estrutural do Sistema Aquífero Serra Geral e sua conectividade com o Sistema Aquífero

- Guarani na região central do Arco de Ponta Grossa (Bacia do Paraná). **Revista Brasileira de Geociências**, v. 35, p. 369, 2005.
- ROY, James W.; BICKERTON, Greg. Elevated dissolved phosphorus in riparian groundwater along gaining urban streams. **Environmental science & technology**, v. 48, n. 3, p. 1492-1498, 2014.
- ROYCHOUDHURY, Alakendra N.; PETERSEN, Jacques. Geochemical evaluation of soils and groundwater affected by infiltrating effluent from evaporation ponds of a heavy mineral processing facility, West Coast, South Africa. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 144, p. 478-491, 2014.
- SANCHÍS, Josep *et al.* Determination of glyphosate in groundwater samples using an ultrasensitive immunoassay and confirmation by on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 402, n. 7, p. 2335-2345, 2012.
- SEN, Zekai. **Applied hydrogeology for scientists and engineers**. CRC Press, 1995.
- SMITH, Martyn T.; JONES, Rachael M.; SMITH, Allan H. Benzene exposure and risk of non-Hodgkin lymphoma. **Cancer Epidemiology and Prevention Biomarkers**, v. 16, n. 3, p. 385-391, 2007.
- SOUZA, Vladimir; GASPARETTO, Nelson Vicente Lovatto. Avaliação da erodibilidade de algumas classes de solos do município de Maringá-PR por meio de análises físicas e geotécnicas-
doi: 10.4025/bolgeogr. v28i2. 10386. **Boletim de Geografia**, v. 28, n. 2, p. 5-16, 2010.
- STEENLAND, Kyle; BOFFETTA, Paolo. Lead and cancer in humans: where are we now?. **American journal of industrial medicine**, v. 38, n. 3, p. 295-299, 2000.
- STRAHLER, Arthur N. Hypsometric (area-altitude) analysis of erosional topography. **Geological Society of America Bulletin**, v. 63, n. 11, p. 1117-1142, 1952.
- TODD, D. K. MAYS, L. W. **Groundwater hydrology edition**, Wiley, New Jersey, 2005.
- TOMINAGA, Maria Y.; MIDIO, Antonio F. Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. **Revista de Saúde Pública**, v. 33, n. 4, p. 413-421, 1999.
- VAN STEMPOORT, D. R. *et al.* Residues of the herbicide glyphosate in riparian groundwater in urban catchments. **Chemosphere**, v. 95, p. 455-463, 2014.
- VAZ, Sérgio Renato *et al.* Dinâmica do chumbo no lago do parque Ingá, Maringá, PR, Brasil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 41, n. 4, p. 457-466, 1998.
- VERECKEN, Harry. Mobility and leaching of glyphosate: a review. **Pest management science**, v. 61, n. 12, p. 1139-1151, 2005.
- VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**, Editora UFMG, 1996.
- VOUTSIS, Nikolaos *et al.* Assessing the hydrogeochemistry of groundwaters in ophiolite areas of Euboea Island, Greece, using multivariate statistical methods. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 159, p. 79-92, 2015.
- WALT, K. Gasoline Additives and Groundwater. Disponível em:
<http://illinois.edu/blog/view/789/52217?displayType=month&displayMonth=201104>. Acessado em: janeiro 2014. 2011.

WANG, Tieyu *et al.* Benzene homologues in environmental matrixes from a pesticide chemical region in China: Occurrence, health risk and management. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 104, p. 357-364, 2014.

WHO. Nitrate and nitrite in drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 2003.

WHO. Guidelines for drinking-water quality: Fourth edition, World Health Organization, 2011.

ZHANG, Juan *et al.* Petroleum contamination in groundwater/air and its effects on farmland soil in the outskirts of an industrial city in China. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 118, p. 19-29, 2012.

ZOBY, José Luiz Gomes. Panorama da qualidade das águas subterrâneas no Brasil. **Águas Subterrâneas**, 2008.

ANEXO 1 – Dados estatísticos utilizados na presente pesquisa

Tabela 14 - Planejamento de aglomeração gerado no software SPSS. Decisão da escolha dos clusters a partir do estágio 15 (junção entre os Clusters 1 e 8 no dendrograma da página 75)

Estágio	Cluster combinado		Coeficientes	Distâncias entre os coeficientes
	<i>Cluster 1</i>	<i>Cluster 2</i>		
1	2	12	0,680	
2	1	7	1,413	0,733
3	1	13	2,346	0,934
4	14	17	3,318	0,972
5	2	4	4,441	1,122
6	1	10	5,583	1,143
7	5	9	6,931	1,348
8	14	15	8,365	1,434
9	6	16	10,091	1,726
10	14	18	11,891	1,800
11	1	5	14,232	2,341
12	8	14	16,821	2,589
13	6	11	19,752	2,931
14	3	6	22,882	3,130
15	1	8	26,225	3,343
16	1	2	31,418	5,193
17	1	3	40,903	9,485

ANEXO 2 – Curvas de calibração utilizadas na presente pesquisa

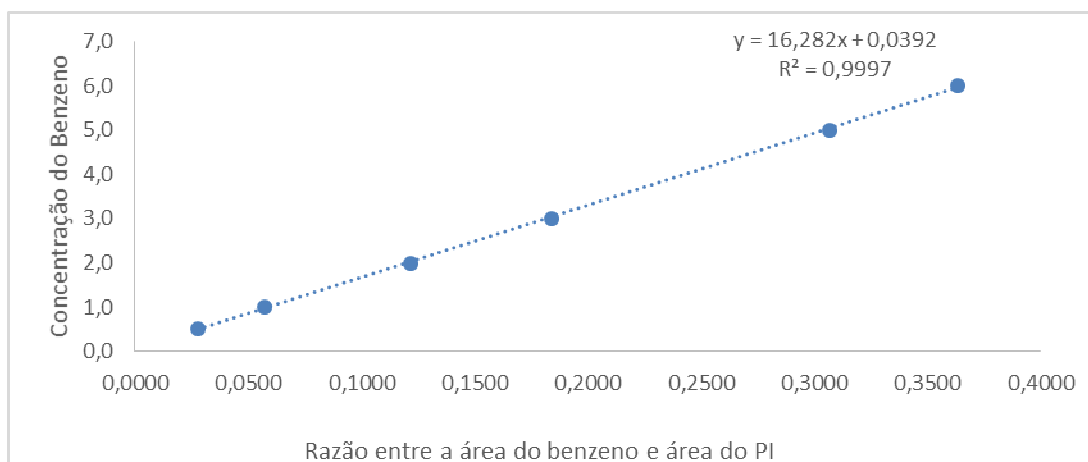


Figura 25 - Curva de calibração utilizada para interpretação dos dados do parâmetro benzeno

Tabela 15 - Dados utilizados para a curva de calibração na interpretação dos dados do parâmetro benzeno

Concentração (PPB)	ÁREA 1			ÁREA 2			ÁREA 3		
	Composto	PI	Razão 1	Composto	PI	Razão 2	Composto	PI	Razão 3
0,5	1009752	27539256	0,04	626652	21254428	0,029483	782477	30509317	0,025647
1,0	1595184	27611596	0,057772	1326274	28269152	0,046916	1424753	25192310	0,056555
2,0	2983395	23143152	0,12891	3829985	33387561	0,114713	4395657	7821876	0,561970
3,0	7202908	43231852	0,16661	4331598	20848257	0,207768	5037690	28458596	0,177018
5,0	8099204	25772786	0,31425	8292283	29986748	0,276532	7760781	23512837	0,330066
6,0	8612094	24185239	0,35609	11704181	33651766	0,347803	10906887	28306063	0,385320

Tabela 16 - Média e desvio padrão e coeficiente de variação dos dados da Tabela 15

Média	DP	CV(%)
0,0276	0,00271	9,84
0,0572	0,00086	1,51
0,1218	0,01004	8,24
0,1838	0,00736	4,00
0,3070	0,02750	8,96
0,3631	0,01971	5,43

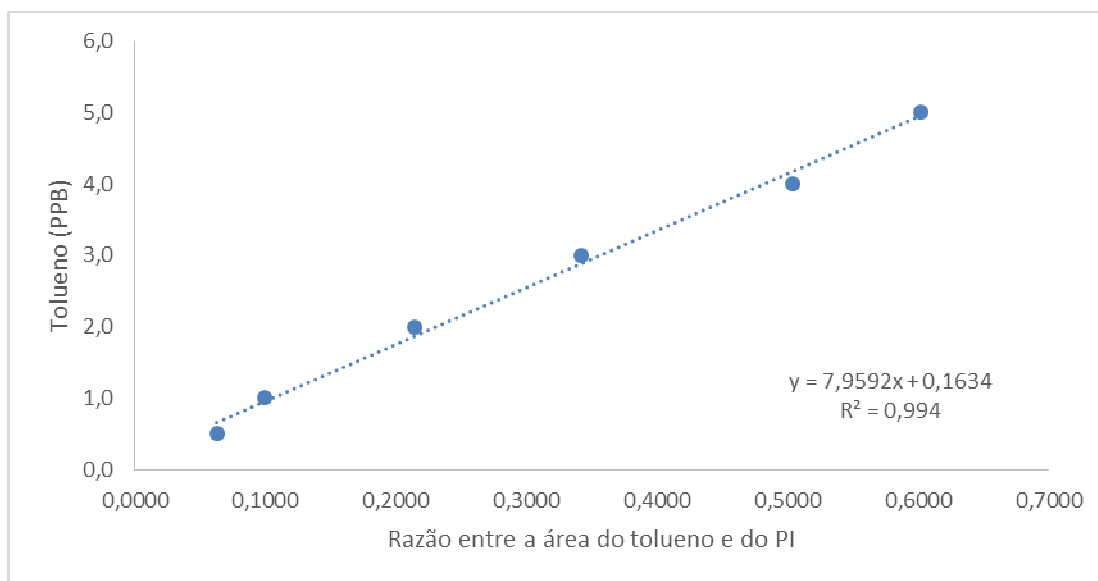


Figura 26 - Curva de calibração utilizada para interpretação dos dados do parâmetro tolueno

Tabela 17 - Dados utilizados para a curva de calibração na interpretação dos dados do parâmetro tolueno

Concentração (PPB)	ÁREA 1			ÁREA 2			ÁREA 3		
	Composto	PI	Razão 1	Composto	PI	Razão 2	Composto	PI	Razão 3
0,5	1876082	28062964	0,066853	883247	21138454	0,041784	1728556,0	29524757	0,058546
1,0	2608788	30272799	0,086176	2921447	28791145	0,10147	2534626,0	26147875	0,096934
2,0	5739136	24371802,00	0,235483	7026833,00	36483880,00	0,192601			#DIV/0!
3,0	13275888	43231852,00	0,307086	8098933,00	20848257,00	0,388471	9411188,0	28458596	0,330698
4,0	10458684	20283598,00	0,515623	13205393,00	25012269,00	0,527957	13825592,0	29507287	0,468548
5,0	15125356	25772786,00	0,586873	15220830,00	29986748,00	0,507585	13863434,0	22453739	0,617422
6,0	15275500	24185239,00	0,631604	21299770,00	33651766,00	0,632947	19046528,0	28306063	0,672878

Tabela 18 - Média e desvio padrão e coeficiente de variação dos dados da Tabela 17

Média	DP	CV(%)
0,0627	0,0059	9,37
0,0992	0,0032	3,23
0,2140	0,0303	14,17
0,3421	0,0419	12,24
0,5040	0,0314	6,22
0,6021	0,0216	3,59
0,6323	0,0009	0,15

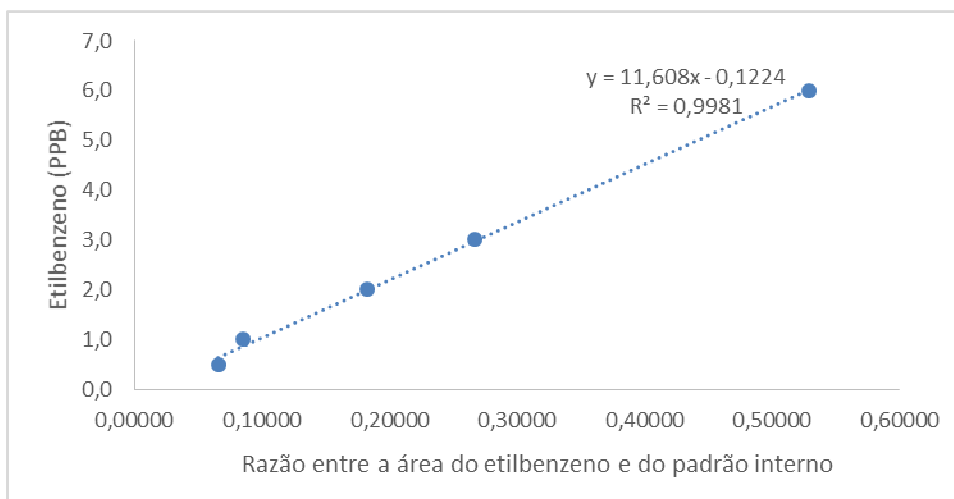


Figura 27 - Curva de calibração utilizada para a interpretação dos dados do parâmetro etilbenzeno

Tabela 19 - Dados utilizados para a curva de calibração na interpretação dos dados do parâmetro etilbenzeno

Concentração (PPB)	ÁREA 1			ÁREA 2			ÁREA 3		
	Composto	PI	Razão 1	Composto	PI	Razão 2	Composto	PI	Razão 3
0,5	1906246	28062964	0,068	931144	22138454	0,0421	1999968	31572763	0,0633
1,0	2487846	30155703	0,083	2635427	28791145	0,0915	2166198	26147875	0,0828
2,0	4891209	24371802	0,201	6002339	36483880	0,1645	7595694	8276645	0,9177
3,0	11153332	43231852	0,258	6670464	20848257	0,3200	7841572	28458596	0,2755
6,0	12612521	24185239	0,521	17253105	33651766	0,5127	15642212	28306063	0,5526

Tabela 20 - Média e desvio padrão e coeficiente de variação dos dados da Tabela 19

Média	DP	CV(%)
0,06564	0,00324	4,94
0,08563	0,00512	5,98
0,18261	0,02558	14,01
0,26677	0,01241	4,65
0,52893	0,02097	3,96

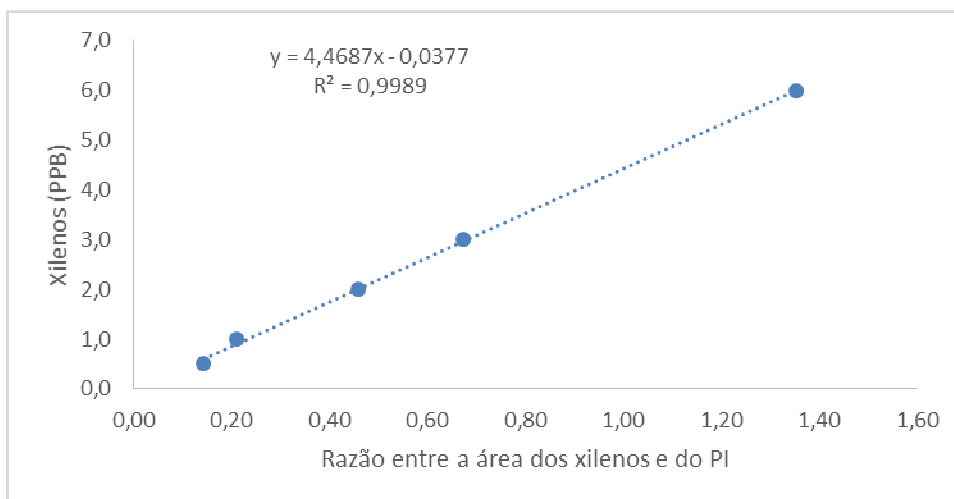


Figura 28 - Curva de calibração utilizada para interpretação dos dados do parâmetro xilenos

Tabela 21 - Dados utilizados para a curva de calibração na interpretação dos dados do parâmetro Xilenos

Concentração (PPB)	ÁREA 1			ÁREA 2			ÁREA 3		
	Composto	PI	Razão 1	Composto	PI	Razão 2	Composto	PI	Razão 3
0,5	3830636	28062964	0,136501	2224716	22138454	0,100491	4704226,0	31572763	0,148996
1,0	6017565	30155703	0,19955	6502989	28791145	0,225868	5349098,0	26147875	0,204571
2,0	12178197	24371802	0,499684	15229076	36483880	0,417419			#DIV/0!
3,0	28160175	43231852	0,651376	17092029	20848257	0,81983	19812956,0	28458596	0,696203
6,0	31879158	24185239	1,318125	44579073	33651766	1,324717	40193897,0	28306063	1,419975

Tabela 22 - Média e desvio padrão e coeficiente de variação dos dados da Tabela 21

Concentração (PPB)	Média	DP	CV(%)
0,5	0,142749	0,008835	6,19
1,0	0,209996	0,013973	6,65
2,0	0,458552	0,058170	12,69
3,0	0,673789	0,031698	4,70
6,0	1,354272	0,056996	4,21

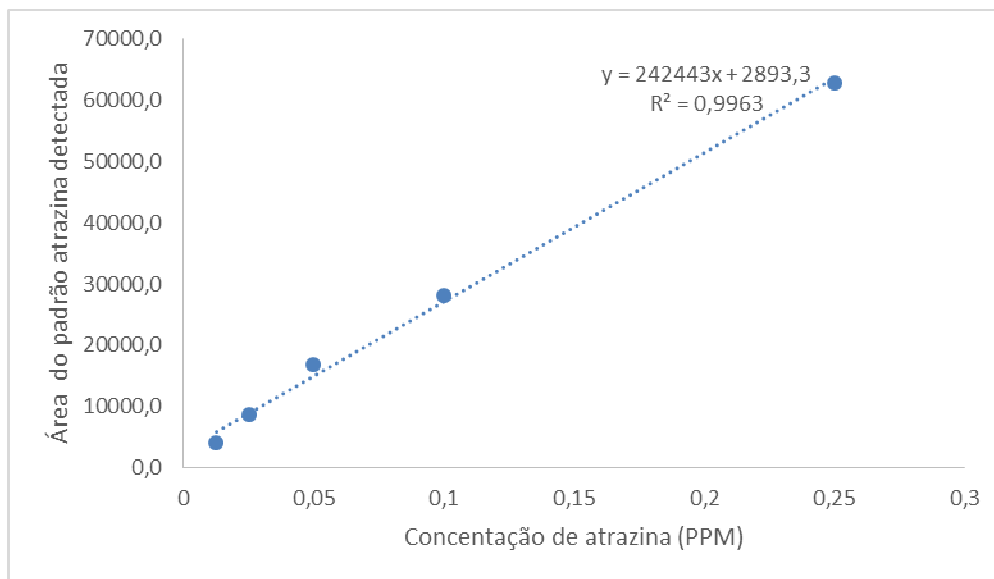


Figura 29 - Curva de calibração utilizada para interpretação dos dados do parâmetro atrazina

Tabela 23 - Dados utilizados para a curva de calibração na interpretação dos dados do parâmetro atrazina

Pontos	Concentração	Primeiro	Segundo	Terceiro	Média	DP	CV(%)
1	0,0125	4103	4021	4067	4063,7	41,1	1,01
2	0,025	8394	8702	8912	8669,3	260,5	3,01
3	0,05	16341,00	17337,00	16828,00	16835,3	498,0	3,0
4	0,10	30215,00	27087,00	26950,00	28084,0	1846,8	6,6
5	0,25	65521,00	59825,00	63303,00	62883,0	2871,1	4,6

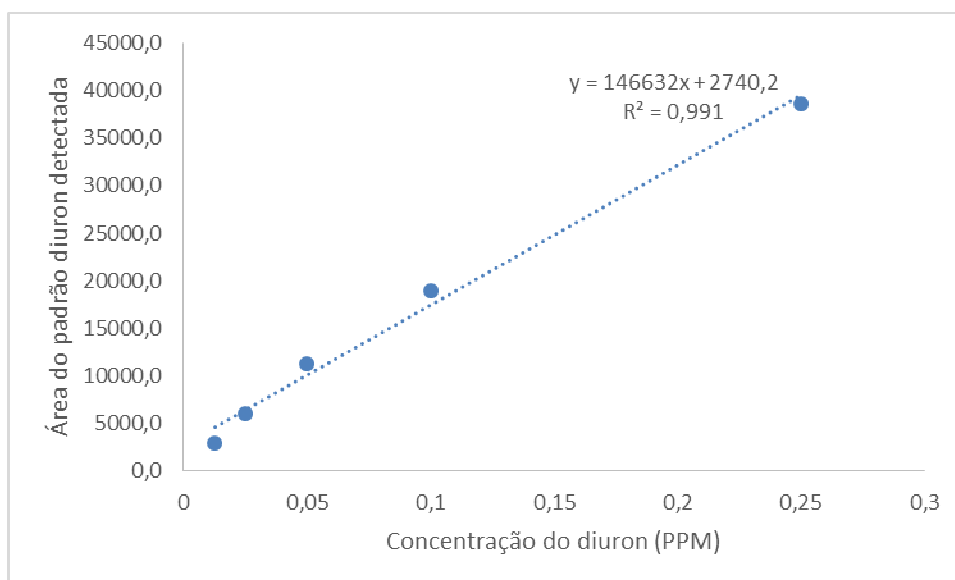
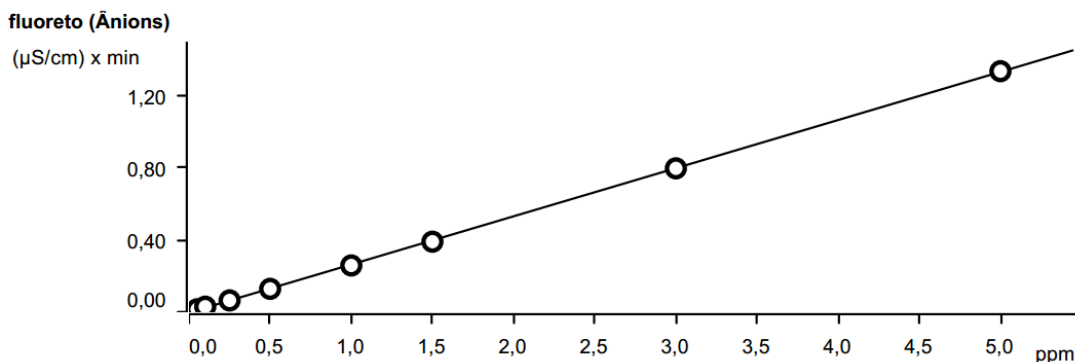


Figura 30 - Curva de calibração utilizada para interpretação dos dados do parâmetro diuron

Tabela 24 - Dados utilizados para a curva de calibração na interpretação dos dados do parâmetro diuron

Pontos	Concentração	Primeiro	Segundo	Terceiro	Média	DP	CV(%)
1	0,0125	2918	2871	3031	2940,0	82,2	2,80
2	0,025	6068	5891	6012	5990,3	90,5	1,51
3	0,05	12078,00	10071,00	11780,00	11309,7	1083,0	9,58
4	0,10	18561,00	18748,00	19577,00	18962,0	540,8	2,85
5	0,25	40405,00	38275,00	37271,00	38650,3	1600,4	4,14

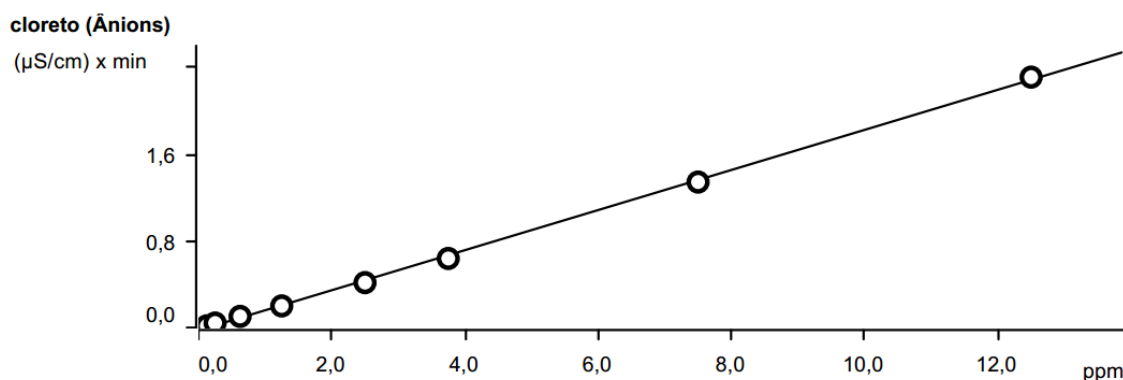


Function: $A = -3,45613E-3 + 0,0133819 \times Q$
 Relative standard deviation 1,395328 %
 Correlation coefficient 0,999945

Figura 31 - Curva de calibração para interpretação dos dados do parâmetro fluoreto

Tabela 25 - Dados utilizados para a curva de calibração na interpretação dos dados do parâmetro fluoreto

Sample type	Index	Conc.	Volume	Area	Ident	Date	Used
Standard 1	1	0,050	20,0	0,015	P1	2014-07-15 12:07:56 UTC-3	used
Standard 2	1	0,100	20,0	0,029	P2	2014-07-15 12:28:11 UTC-3	used
Standard 3	1	0,250	20,0	0,064	P3	2014-07-15 12:48:27 UTC-3	used
Standard 4	1	0,500	20,0	0,129	P4	2014-07-15 13:08:42 UTC-3	used
Standard 5	1	1,000	20,0	0,259	P5	2014-07-15 13:28:57 UTC-3	used
Standard 6	1	1,500	20,0	0,391	P6	2014-07-15 13:49:12 UTC-3	used
Standard 7	1	3,000	20,0	0,798	P7	2014-07-15 14:09:27 UTC-3	used
Standard 8	1	5,000	20,0	1,339	P8	2014-07-15 14:29:42 UTC-3	used



Function: $A = -0,0246066 + 9,24251E-3 \times Q$
 Relative standard deviation 3,721860 %
 Correlation coefficient 0,999634

Figura 32 - Curva de calibração utilizada para interpretação dos dados do parâmetro cloreto

Tabela 26 - Dados utilizados para a curva de calibração na interpretação do parâmetro cloreto

Sample type	Index	Conc.	Volume	Area	Ident	Date	Used
Standard 1	1	0,125	20,0	0,017	P1	2014-07-15 12:07:56 UTC-3	used
Standard 2	1	0,250	20,0	0,043	P2	2014-07-15 12:28:11 UTC-3	used
Standard 3	1	0,625	20,0	0,104	P3	2014-07-15 12:48:27 UTC-3	used
Standard 4	1	1,250	20,0	0,201	P4	2014-07-15 13:08:42 UTC-3	used
Standard 5	1	2,500	20,0	0,415	P5	2014-07-15 13:28:57 UTC-3	used
Standard 6	1	3,750	20,0	0,638	P6	2014-07-15 13:49:12 UTC-3	used
Standard 7	1	7,500	20,0	1,343	P7	2014-07-15 14:09:27 UTC-3	used
Standard 8	1	12,500	20,0	2,310	P8	2014-07-15 14:29:42 UTC-3	used

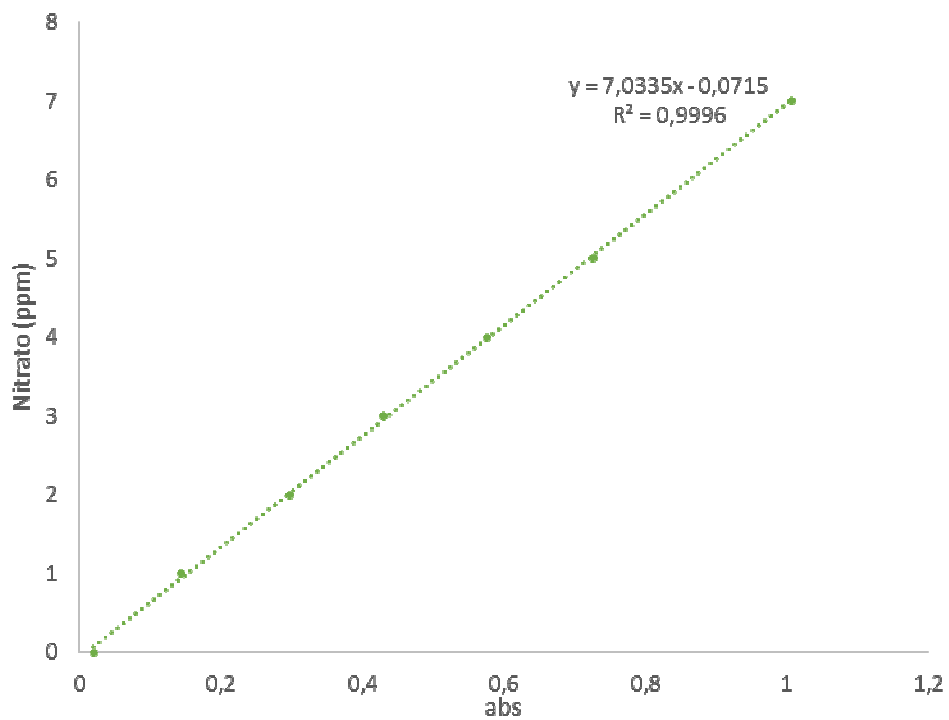


Figura 33 - Curva de calibração utilizada para interpretação dos dados do parâmetro nitrito

Tabela 27 - Dados utilizados para a curva de calibração na interpretação do parâmetro nitrito

Concentração (MG/L)	Primeiro (abs)
0	0,02
1,0	0,144
2,0	0,297
3,0	0,43
4,0	0,58
5,0	0,73
7,0	1,01