

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

**EFEITO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR ATRIBUÍDA À POLUIÇÃO ANTRÓPICA
NA QUALIDADE DAS ÁGUAS E SEDIMENTO DO RIO MARRECAS (PR, Brasil)
COMO DESTACADA POR ANÁLISES ESTATÍSTICAS MULTIVARIADAS**

LILIANE HELLMANN

TOLEDO – PR – BRASIL
Novembro de 2020

LILIANE HELLMANN

**EFEITO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR ATRIBUÍDA À POLUIÇÃO ANTRÓPICA
NA QUALIDADE DAS ÁGUAS E SEDIMENTO DO RIO MARRECAS (PR, Brasil)
COMO DESTACADA POR ANÁLISES ESTATÍSTICAS MULTIVARIADAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração em **Monitoramento e Controle Ambiental**.

Orientador: Dr. Aparecido Nivaldo Módenes
Co-orientadora: Dr. Ana Paula de Oliveira Schmitz

TOLEDO - PR – BRASIL
Novembro de 2020

LILIANE HELLMANN

EFEITO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR ATRIBUÍDA À POLUIÇÃO ANTRÓPICA NA
QUALIDADE DAS ÁGUAS E SEDIMENTO DO RIO MARRECCAS (PR, Brasil) COMO
DESTACADA POR ANÁLISES ESTATÍSTICAS MULTIVARIADAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química, área de concentração Desenvolvimento de Processos, linha de pesquisa Monitoramento e Controle Ambiental, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:

Orientador(a) - Aparecido Nivaldo Módenes

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Toledo (UNIOESTE)

Fernando Rodolfo Espinoza Quiñones

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Toledo (UNIOESTE)

Soraya Moreno Palácio

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Toledo (UNIOESTE)

Aline Roberta de Pauli

Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC)

Fernando Henrique Borba

Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS)

Toledo, 27 de novembro de 2020

DEDICATÓRIA

Com profunda saudade, mas com a certeza plena de um reencontro, dedico a meu querido irmão César, que sempre acreditou em mim e sua energia positiva continua sendo a minha força e inspiração na vida.

AGRADECIMENTOS

Aos meus amados pais, Elisa e Celso, que são exemplo de vida, dignidade, coragem, força e sabedoria.

A minha doce Hellena, meu pinguinho de gente, que traz sentido a minha vida e mesmo tão pequena sempre entendeu minhas ausências.

Ao Fernando, grande amor da minha vida, pelo permanente incentivo e preocupação com que sempre acompanhou este trabalho, além de entender e ter paciência nos meus momentos menos bons e sempre me tranquilizou dizendo: “Calma isso vai passar e vai dar tudo certo”.

À Alice, a Emy e a Mel por estarem sempre presentes, me trazerem tantas alegrias e sempre torcerem por mim.

Meu irmão Cleverson e a Letícia pelo apoio, torcida e confiança que sempre depositam em mim.

Ao prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes, orientador principal, por acreditar e tornar possível esse projeto. Agradeço pelas discussões, sugestões e auxílio na solução de tantos problemas encontrados durante a realização desta pesquisa, em especial as críticas precisas que foram fundamentais para meu crescimento pessoal e profissional.

À prof. Dr. Ana Paula de Oliveira, um exemplo de profissional, que me incentivou e auxiliou desde o início desta pesquisa, que respondeu incansáveis mensagens e e-mails, agradeço imensamente a sua paciência e amizade.

À UNIOESTE e a todos os professores do curso que ministraram as disciplinas, que contribuíram para minha formação e foram inspiradores em vários momentos.

Aos amigos que fiz nesse período de doutorado, em especial a Aline e o Evandro, por terem tornado os dias de estudo, presenciais e a distância, mais leves e tão prazeroso. Levarei vocês para vida toda.

A UTFPR-FB e aos meus colegas do DAFEM por todo o apoio nesse período de afastamento.

Ao Instituto Meteorológico do Paraná - SIMEPAR pelos dados cedidos.

A todos os meus familiares e amigos que de maneira direta e indireta contribuíram para a realização deste sonho.

EPÍGRAFE

“Não confunda derrotas com fracasso nem vitórias com sucesso. Na vida de um campeão sempre haverá algumas derrotas, assim como na vida de um perdedor sempre haverá vitórias. A diferença é que, enquanto os campeões crescem nas derrotas, os perdedores se acomodam nas vitórias”.

Roberto Shinyashiki

EFEITO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR ATRIBUÍDA À POLUIÇÃO ANTRÓPICA NA QUALIDADE DAS ÁGUAS E SEDIMENTO DO RIO MARRECCAS (PR, Brasil) COMO DESTACADA POR ANÁLISES ESTATÍSTICAS MULTIVARIADAS

AUTORA: LILIANE HELLMANN

ORIENTADOR: PROF. DR. APARECIDO NIVALDO MÓDENES

CO-ORIENTADORA: PROF. DRA. ANA PAULA DE OLIVEIRA SCHMITZ

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000, Toledo-PR, Brasil.

RESUMO

O monitoramento de parâmetros físico-químicos como a concentração de metais no sedimento e em águas superficiais utilizadas para abastecimento humano, é essencial devido aos seus potenciais efeitos tóxicos e biocumulativos. Neste sentido, a presente pesquisa buscou analisar os parâmetros físico-químicos e os elementos traço na água e no sedimento, bem como identificar as potenciais fontes de contaminação, por meio de estatística multivariada, no Rio Marrecas, localizado no município de Francisco Beltrão/PR/Brasil. A técnica de fluorescência de raio-X por reflexão total (TXRF) foi utilizada para identificar os elementos traço e quantificar suas concentrações, em nove diferentes pontos de amostragem, distribuídos da nascente até a foz do rio, por um período de monitoramento de 12 meses. Foram identificados e quantificados 15 elementos químicos nas amostras de água e sedimento. Por meio de análises estatísticas multivariadas, definiu-se os parâmetros mais significativos e possíveis fontes poluidoras. Foram empregadas no estudo a análise dos componentes principais (ACP), a correlação entre os parâmetros pela correlação de Spearman e a similaridade entre os pontos de amostragem aplicando a análise de agrupamento (Cluster), complementarmente, avaliou-se a contaminação da água por meio do índice de poluição por metais pesados (HPI) e índice de avaliação de metais pesados (HEI). Os resultados demonstraram que os parâmetros físico-químicos de pH e DBO₅ estão em desconformidade com os limites máximos permissíveis estipulados pela legislação brasileira. Com base na ACP e correlação de Spearman, verificam-se fortes evidências de contaminação, na água e no sedimento, de forma natural composta pelos elementos de Ti, V, Mn e Fe e de origem antropogênica, com tendência espacial, composta pelos elementos Ca, Ni, Cu e Zn. O HPI, HEI e os padrões de distribuição espacial das fontes de poluição evidenciam a má qualidade da água. Esses resultados destacam sérios indícios de contaminação tanto por causas naturais quanto antropogênicas, e evidenciam uma necessária preocupação em relação à saúde da população diretamente afetada, bem como, a necessidade de implementação de políticas públicas e ações de sensibilização da população com o objetivo de melhorar a qualidade e fortalecer a preservação ambiental deste recurso hídrico tão fundamental.

Palavras chave: qualidade da água e do sedimento, contaminação ambiental, parâmetros físico-químicos, índices de poluição, análise estatística multivariada.

EFFECT OF ELEMENTARY COMPOSITION ASSIGNED TO ANTHROPIC POLLUTION ON THE QUALITY OF WATERS AND THE SEDIMENT OF MARRECAS RIVER (PR, Brazil) AS HIGHLIGHTED BY MULTIVARIATE STATISTICAL ANALYSIS

AUTHOR: LILIANE HELLMANN

ADVISOR: PROF. DR. APARECIDO NIVALDO MÓDENES

CO-ADVISER: PROF. DRA. ANA PAULA DE OLIVEIRA SCHMITZ

Doctoral Thesis; Graduate Program in Chemical Engineering; State University of Western Paraná; 645 Faculdade Street, ZIP: 85903-000, Toledo-PR, Brazil.

ABSTRACT

The monitoring of physical-chemical parameters such as the concentration of metals in sediment and surface water used for human supply is essential due to their potential toxic and bio cumulative effects. In this sense, this research sought to analyze the physical-chemical parameters and trace elements in the water and sediment, as well as to identify potential sources of contamination, using multivariate statistics on the Marrecas River, located in the city of Francisco Beltrão, PR, Brazil. The technique of X-ray fluorescence by total reflection (TXRF) was used to identify the trace elements and to quantify their concentrations in nine different sampling points distributed from the source to the mouth of the river, over a monitoring period of 12 months. Fifteen chemical elements were identified and quantified in the water and sediment samples. Through the multivariate statistical analysis, the most significant parameters and possible polluting sources were defined. Principal component analysis (PCA), the correlation between parameters by Spearman's correlation, and the similarity between the sampling points were used in the study using cluster analysis (Cluster). Water contamination was further evaluated using the heavy metal pollution index (HPI) and heavy metal assessment index (HEI). The results showed that the physical-chemical parameters of pH and BOD₅ are not in compliance with the maximum permissible limits stipulated by Brazilian legislation. Based on the PCA and Spearman's correlation, there is strong evidence of contamination in water as well as in sediment, formed naturally by the elements of Ti, V, Mn, Fe, and of an anthropogenic origin, with a spatial tendency composed by the elements Ca, Ni, Cu, and Zn. The HPI, HEI, and the spatial distribution patterns of the pollution sources show poor water quality. These results highlight serious indication of contamination by both natural and anthropogenic causes and show a necessary concern in relation to the health of the population directly affected, as well as the need to implement public policies and actions to raise public awareness to improve quality and to strengthen the environmental preservation of this fundamental water resource.

Keywords: water and sediment quality, environmental contamination, physical-chemical parameters, pollution indexes, multivariate statistical analysis.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xii
1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 Qualidade da água e do sedimento do rio	16
2.2 Poluição e contaminação do meio ambiente	18
2.3 Gestão dos recursos hídricos	20
2.4 Monitoramento ambiental	23
2.5 Parâmetros físicos	24
2.6 Parâmetros químicos	26
2.7 Técnicas analíticas	29
2.7.1 Análises dos parâmetros físico-químicos	30
2.7.2 Análise espectrométrica de elemento traço em amostras de água e de sedimento	30
2.7.3 Análises estatística multivariadas	32
2.7.3.1 Análise dos componentes principais – ACP	33
2.7.3.2 Correlação de Spearman.....	40
2.7.3.3 Análise de agrupamento (Cluster)	41
3. MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1 Descrição do local de estudo.....	47
3.2 Locais de monitoramento.....	47
3.3 Amostragem e armazenamento.....	53
3.4 Análise dos parâmetros físico-químicos	53
3.4.1 Cor	54
3.4.2 Turbidez.....	54
3.4.3 Demanda química de oxigênio (DQO).....	54
3.4.4 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO ₅).....	55
3.4.5 Fosfato total	56
3.4.6 Condutividade elétrica	58
3.4.7 Alcalinidade	58
3.5 Análise de elementos traço nas amostras de água e de sedimento	58

3.6 Índice de qualidade da água.....	60
3.7 Avaliação estatística	61
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
4.1 Parâmetros físico-químicos	63
4.2 Resultados das análises elementares nas amostras de água do rio	69
4.2.1 Estatística descritiva	69
4.2.2 Índice da qualidade da água.....	77
4.2.3 Análise dos componentes principais (ACP).....	79
4.2.4 Correlação de Spearman.....	92
4.2.5 Análise de agrupamento Cluster	94
4.3 Resultado das análises elementares das amostras de sedimento do rio	96
4.3.1 Estatística descritiva	96
4.3.2 Análise dos componentes principais (ACP).....	101
4.3.3 Correlação de Spearman.....	111
4.3.4 Análise de Cluster.....	113
4.4 Comparação entre as análises das concentrações elementares nas amostras água e no sedimento	115
5. CONCLUSÕES	118
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	120

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de excitação/detecção da TXRF, com linhas pretas representando os raios-X incidentes e espalhados, e as coloridas os raios-X característicos	31
Figura 2 - Rotação para o caso bivariado ($p=2$)	34
Figura 3 - Exemplo de <i>Scree Plot</i> com os autovalores associados ao conjunto de fatores gerados	38
Figura 4 - Exemplo de dendograma de agrupamento	45
Figura 5 - Localização dos pontos de monitoramento na Bacia Hidrográfica do rio Marrecas	48
Figura 6 - Mapa (a) e foto (b) do local de amostragem situado próximo à nascente do rio	48
Figura 7 - Mapa (a) e foto (b) do local de monitoramento situado sob a ponte na PR-280.	49
Figura 8 - Mapa (a) e foto (b) do local de monitoramento próximo à comunidade de Água Vermelha.....	49
Figura 9 - Mapa (a) e foto (b) do local de amostragem situado antes da área urbana de Francisco Beltrão.	50
Figura 10 - Mapa (a) e foto (b) do local de monitoramento situado no início da área urbana	50
Figura 11 - Local de monitoramento situado na área urbana central	51
Figura 12 - Local de monitoramento situado após a área central.....	51
Figura 13 - Local de monitoramento situado próximo ao final do perímetro urbano.	52
Figura 14 - Local de monitoramento situado próximo à foz do rio	52
Figura 15 - Variação média da DBO ₅ com relação aos pontos de amostragem.....	67
Figura 16 - Rede de Correlação entre parâmetros físico-químicos	68
Figura 17 - Média das concentrações mensais de ferro na água para os 9 pontos de amostragem (março/18 a fevereiro/19)	72
Figura 18 - Mapa de distribuição de (a) manganês (mg kg^{-1}) e (b) ferro (%) em 43 amostras de solo no Estado do Paraná	73
Figura 19 - Média das concentrações mensais de cobre para os 9 pontos de amostragem (março/18 a fevereiro/19)	75

Figura 20 - Média das concentrações mensais de arsênio e para os 9 pontos de amostragem (março/18 a fevereiro/19)	76
Figura 21 - Valores do HPI e HEI com relação aos pontos de amostragem	79
Figura 22 - Comportamento dos autovalores associados ao conjunto de fatores gerados e suas respectivas variâncias representativas para as amostras de água ..	80
Figura 23 - Dendograma de agrupamento dos elementos químicos identificados na água do rio Marrecas, utilizando distância Euclidiana e ligação de Ward	81
Figura 24 - Pontuação da análise elementar na água do Fator 1 (Ti, V, Mn e Fe) com relação aos meses de amostragem (a) e média do índice pluviométrico entre os meses de amostragem (b)	83
Figura 25 - Mapa de distribuição de titânio (mg kg ⁻¹) em 43 amostras de solo no Estado do Paraná.....	84
Figura 26 - Mapa de distribuição de vanádio (mg kg ⁻¹) em 43 amostras de solo no Estado do Paraná.....	84
Figura 27 - Mapa de distribuição de ferro (%) em 43 amostras de solo no Estado do Paraná.....	85
Figura 28 - Mapa de distribuição de manganês (mg kg ⁻¹) em 43 amostras de solo no Estado do Paraná.....	85
Figura 29 - Pontuação da análise elementar na água do Fator 2 (Ca, Ni, Cu e Zn) com relação aos pontos de amostragem	86
Figura 30 - Pontuação da análise elementar na água do Fator 2 (Ca, Ni, Cu e Zn) com relação aos meses de amostragem	88
Figura 31 - Pontuação da análise elementar na água do Fator 3 (Br) com relação aos pontos de amostragem.....	90
Figura 32 - Pontuação da análise elementar na água do Fator 4 (As) com relação aos pontos de amostragem.....	91
Figura 33 - Rede de Correlação entre os elementos identificados nas amostras de água	94
Figura 34 - Dendograma de agrupamento dos 9 pontos de amostragem de água avaliados no município de Francisco Beltrão - PR, utilizando o método de Ward e distância Euclidiana.....	95
Figura 35 - Média das concentrações mensais de níquel no sedimento para os 9 pontos de amostragem (março/18 a fevereiro/19).....	99

Figura 36 - Mapa de distribuição de níquel em 43 amostras de solo no Estado do Paraná.....	100
Figura 37 - Média das concentrações mensais de cobre no sedimento para os 9 pontos de amostragem (março/18 a fevereiro/19).....	100
Figura 38 - Comportamento dos autovalores associados ao conjunto de fatores gerados e suas respectivas variâncias representativas para as amostras de sedimento	101
Figura 39 - Dendograma de agrupamento dos elementos químicos identificados no sedimento do rio Marrecas, utilizando distância Euclidiana e ligação de Ward	103
Figura 40 - Pontuação da análise elementar do sedimento para o Fator 1 (Ti, V, Fe, Cu e Se) com relação aos pontos de amostragem	104
Figura 41 - Pontuação da análise elementar do sedimento para o Fator 1 (Ti, V, Fe, Cu e Se) com relação aos meses de amostragem.....	105
Figura 42 - Pontuação da análise elementar do sedimento para o Fator 2 (K, Ca e Sr) com relação aos pontos de amostragem	107
Figura 43 - Pontuação da análise elementar do sedimento para o Fator 3 (Cr e As) com relação aos meses de amostragem.....	108
Figura 44 - Pontuação da análise elementar do sedimento para o Fator 4 (Br) com relação aos meses de amostragem	110
Figura 45 - Rede de Correlação entre os elementos identificados nas amostras de sedimento.....	113
Figura 46 - Dendograma de agrupamento dos 9 pontos de amostragem de sedimento avaliados no município de Francisco Beltrão - PR, utilizando o método de Ward e distância Euclidiana.....	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros das análises físico-químicas para as amostras de água do rio Marrecas	53
Tabela 2 - Valores médios anuais, máximo e mínimos dos parâmetros físico-químicos das amostras de água nos nove locais de amostragem do rio Marrecas e o máximo permitido pela legislação ambiental brasileira	65
Tabela 3 - ANOVA com relação a DBO ₅	66
Tabela 4 - Teste de Tukey para as amostras de DBO ₅ com relação aos pontos de amostragem	66
Tabela 5 - Coeficientes de correlação de Spearman dos parâmetros físico-químicos das amostras de água a um nível de confiança de 95%	68
Tabela 6 - Valores médios anuais, máximo e mínimos dos parâmetros elementares das amostras de água nos nove locais de amostragem do rio Marrecas e o máximo permitido pela legislação ambiental brasileira (em mg L ⁻¹).....	71
Tabela 7 - Cálculo do HPI para a concentração média de água do rio Marrecas (em ug L ⁻¹).....	78
Tabela 8 - Composição dos fatores principais para as amostras de água.....	81
Tabela 9 - ANOVA da análise elementar da água para o Fator 1 (Ti, V, Mn e Fe) como componente da matriz de correlação	82
Tabela 10 - Teste de Tukey da análise elementar da água para o Fator 1 (Ti, V, Mn e Fe) com relação aos meses de amostragem	82
Tabela 11 - ANOVA da análise elementar da água para o Fator 2 (Ca, Ni, Cu e Zn) como componente da matriz de correlação	86
Tabela 12 - Teste de Tukey da análise elementar da água para o Fator 2 (Ca, Ni, Cu e Zn) com relação aos pontos de amostragem	86
Tabela 13 - Teste de Tukey da análise elementar da água para o Fator 2 (Ca, Ni, Cu e Zn) com relação aos meses de amostragem	88
Tabela 14 - ANOVA da análise elementar da água para o Fator 3 (Br) como componente da matriz de correlação	89
Tabela 15 - Teste de Tukey da análise elementar da água para o Fator 3 (Br) com relação aos meses de amostragem	89
Tabela 16 - ANOVA da análise elementar da água para o Fator 4 (As) como componente da matriz de correlação	90

Tabela 17 - Teste de Tukey da análise elementar da água para o Fator 4 (As) com relação aos meses de amostragem	91
Tabela 18 - Coeficientes de correlação de Spearman dos parâmetros elementares da água	93
Tabela 19 - Matriz de distâncias dos dados, utilizando a distância Euclidiana	95
Tabela 20 - Matriz cofenética baseada no dendograma da Figura 35	96
Tabela 21 - Valores médios anuais, máximo e mínimos dos parâmetros elementares das amostras de sedimento nos nove locais de amostragem do rio Marrecas e o máximo permitido pela legislação ambiental brasileira (em mg kg ⁻¹)	98
Tabela 22 - Composição dos fatores principais para as amostras de sedimento ...	102
Tabela 23 - ANOVA da análise elementar do sedimento para o Fator 1 (Ti, V, Fe, Cu e Se) como componente da matriz de correlação	103
Tabela 24 - Pontuação da análise elementar do sedimento para o Fator 1 (Ti, V, Fe, Cu e Se) com relação aos pontos de amostragem	104
Tabela 25 - Teste de Tukey da análise elementar do sedimento para o Fator 1 (Ti, V, Fe, Cu e Se) com relação aos meses de amostragem	105
Tabela 26 - ANOVA da análise elementar do sedimento para o Fator 2 (K, Ca e Sr) como componente da matriz de correlação	106
Tabela 27 - Pontuação da análise elementar do sedimento para o Fator 2 (K, Ca e Sr) com relação aos pontos de amostragem	106
Tabela 28 - ANOVA da análise elementar do sedimento para o Fator 3 (Cr e As) como componente da matriz de correlação	107
Tabela 29 - Teste de Tukey da análise elementar do sedimento para o Fator 3 (Cr e As) com relação aos meses de amostragem	108
Tabela 30 - ANOVA da análise elementar do sedimento para o Fator 4 (Br) como componente da matriz de correlação	109
Tabela 31 - Teste de Tukey da análise elementar do sedimento para o Fator 4 (Br) com relação aos meses de amostragem.....	110
Tabela 32 - Coeficientes de correlação de Spearman dos parâmetros elementares do sedimento.....	112
Tabela 33 - Matriz de distâncias dos dados, utilizando a distância Euclidiana	115
Tabela 34 - Matriz cofenética baseada no dendograma da Figura 47	115

1. INTRODUÇÃO

Com o rápido e elevado desenvolvimento urbano, o município de Francisco Beltrão tornou-se o mais populoso da região sudoeste do estado do Paraná. Essa situação derivou em um aparente processo de degradação do rio Marrecas, com diminuição da cobertura vegetal, moradias irregulares e lançamentos de efluentes em seu leito, além de atividade agrícola em algumas áreas às margens do rio.

Tais condições provocam graves prejuízos aos recursos hídricos e são apontados em decorrência do crescimento populacional e os avanços industriais e agrícolas, tornando-se um problema relevante. Diversos meios influenciam a qualidade da água, tais como processos naturais (meteorização, precipitação, erosão do solo, etc.) e atividades antropogênicas (atividades agrícolas, urbanas e industriais) (OBREGÓN *et al.*, 2019; TIAN *et al.*, 2019; EPELE *et al.*, 2018). Além disso, estes poluentes atravessam estações de tratamento de água e esgoto, que adotam processos ineficientes na remoção de componentes específicos como é o caso de metais, agroquímicos e hormônios que são substâncias potencialmente perigosas e podem tornar-se um problema ascendente de saúde pública (HESS, 2018).

Dentre as formas de avaliação das condições de um ambiente aquático, convencionalmente realiza-se o monitoramento da área através de análises da água, bem como do sedimento (BIANCHI *et al.*, 2019; DUNCAN *et al.*, 2018). Este acompanhamento periódico das condições do ambiente possibilita a avaliação temporal e espacial dos parâmetros, sejam eles físicos, químicos ou microbiológicos, obtendo assim, um conjunto de valores capazes de estimar de forma confiável e representativa as condições do local (GOPAL *et al.*, 2018; KERR *et al.*, 2018; TRINDADE *et al.*, 2016).

As informações obtidas pelos programas de monitoramento geram um grande e complexo conjunto de dados que dificultam sua interpretação e a obtenção de resultados conclusivos de forma significativa. Desta forma, para analisar este conjunto de dados de inúmeras variáveis e locais simultâneos e verificar a predominância entre as diferentes fontes de poluição na alteração da qualidade da água, a estatística multivariada pode ser empregada, pois é capaz de reduzir a complexidade da análise e das relações entre todas as variáveis (MANGADZE *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2019; PALÁCIO *et al.*, 2016, ZHAO *et al.*, 2015). Ferramentas como a análise dos

componentes principais (ACP), correlação de Spearman e análise de agrupamento de Cluster explicam possíveis correlações entre um grande número de variáveis, identificam associações entre amostras, além de auxiliarem na detecção de possíveis fontes de contaminação pontual ou difusa (SAHA e RAHMAN, 2018; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2015; PAYE *et al.*, 2012). Complementarmente, a qualidade da água pode ser avaliada e classificada por meio dos índices de qualidade da água, tais como, o índice de poluição por metais pesados (HPI) e índice de avaliação de metais pesados (HEI) (PRASANNA *et al.*, 2012; SHEYKHI e MOORE, 2012; SHWETA *et al.*, 2013; ZAKHEM e HAFEZ, 2015).

Nesse sentido, a proposta do presente estudo está centrada na avaliação da qualidade do rio Marrecas, no município de Francisco Beltrão, PR, Brasil, através de um programa de monitoramento, sendo este rio, a principal fonte de abastecimento humano do município. Para isso objetivou-se a caracterização do local de estudo; caracterização física e química das amostras de água; identificação e quantificação da concentração de metais presentes nas amostras de água e sedimento; comparação entre os valores dos parâmetros físico-químicos e metais em relação aos valores máximos permissíveis estipulados pela legislação vigente. Adicionalmente, utilizou-se de técnicas estatísticas multivariadas com o intuito de verificar a influência do meio e as características dos locais de amostragem, além de identificar as possíveis fontes de contaminação. Complementarmente, verificou-se a qualidade da água por meio de índices de poluição por metais pesados (HPI e HEI).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Qualidade da água e do sedimento do rio

O ecossistema sofre grande influência das ações humanas (ZHAI *et al.*, 2020; BORGWARDT *et al.*, 2019), resultante de atividades domiciliares, urbanas e rurais. Deste modo, a necessidade de monitorar um ecossistema nos seus mais diversos aspectos se faz necessário para identificar possíveis problemas existentes. A contaminação dos ecossistemas aquáticos, por diferentes atividades, resulta na formação de uma mistura complexa de substâncias contendo metais pesados, fertilizantes, pesticidas, esgotos sanitários, resíduos industriais e domésticos, conhecidos por causar efeitos tóxicos aos organismos expostos, assim como afetam diretamente a qualidade do ar, do solo, da água e do sedimento. (MELO *et al.*, 2019; SOLGI *et al.*, 2018; VRYZAS, 2018; AZHAR *et al.*, 2015).

Um dos principais fatores da importância dos rios e recursos hídricos superficiais para a sociedade, consiste na sua utilização para o consumo humano (MISAGHI *et al.*, 2017). No entanto, diversos processos naturais e antropogênicos podem interferir e comprometer a sua qualidade (SENER *et al.*, 2017). Outras ações que alteram o ambiente aquático envolvem a substituição da cobertura vegetal, construções e canalização de rios (FELIPE e JUNIOR, 2010).

A importância da boa qualidade das águas superficiais não está relacionada apenas à função que desempenham na natureza, mas a sua utilização para diversos fins, como doméstico, industrial, agrícola, abastecimento entre outros. Avaliar essa qualidade é uma ferramenta fundamental para delinear estratégias ligadas à manutenção e recuperação dos recursos hídricos (FERREIRA *et al.*, 2018; ZIJP *et al.*, 2017).

Segundo Lemos (2011), a qualidade da água pode ser definida como o conjunto de todas as propriedades físicas, químicas e biológicas, sujeitas a interferências das condições climáticas, interferências antropogênicas e a litologia da bacia onde o rio está inserido. Em estudo realizado por Tian *et al.* (2019) sobre os fatores que mais afetam a qualidade das águas do rio Luanhe no norte da China, definiram que, a partir do índice de qualidade da água, as atividades agrícolas e urbanas são fatores importantes que comprometem a qualidade da água, da mesma

forma em que a sua melhoria deve-se ao controle de esgoto na área urbana e a aplicação de fertilizantes, especialmente nas terras cultivadas ao longo da margem do rio.

Pesquisas em todo o mundo estão sendo desenvolvidas com o intuito de investigar a qualidade e possíveis contaminações das águas superficiais, bem como dos sedimentos presentes nos rios. Khan *et al.* (2018) em seu estudo avaliou a qualidade da água potável e seus potenciais riscos à saúde em Swat no Paquistão onde verificaram que 96,70% das amostras totais de águas superficiais estavam fortemente contaminadas por bactérias coliformes. Branchet *et al.* (2019) identificaram contaminações por produtos farmacêuticos (analgésicos, anti-inflamatórios e carbamazepina anti-epiléptica) em 91% das amostras de água superficiais em Yaoundé, capital dos Camarões. Pandey *et al.* (2019) em pesquisa realizada em rios coreanos, detectaram concentrações superiores aos valores recomendados de Ni na água e Cu e Zn nos sedimentos, o que sugere que os rios coreanos estão contaminados.

Estudos relacionados aos parâmetros físico-químicos, realizados por Silva e Sacomani (2001) no rio Pardo localizado em São Paulo-BR, evidenciam alto teor de sal e condutividade, além de sais inorgânicos que causam danos e degradação ao rio. Bianchi *et al.* (2019) em pesquisa realizada na Bacia do Rio Sinos, no sul do Brasil, identificaram acima dos limites permitidos valores para coliformes termotolerantes, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), nitrogênio amoniacal e valores de oxigênio dissolvido, sendo estes indicativos de deterioração da qualidade da água do rio avaliado.

Além do monitoramento das águas superficiais, a avaliação de um ecossistema aquático apenas será completa se os estudos do sedimento forem realizados, pois retratam condições das influências de atividades antropogênicas que nem sempre podem ser detectáveis na água (IRELAND, 2007).

O sedimento é definido como todo material não consolidado, passível de deposição, oriundo do intemperismo de rochas, erosão do solo ou provenientes de animais e vegetais (VEIGA, 2010). Sendo assim, a acumulação e transferência dos elementos que constituem o sedimento ocorrem pela precipitação dos processos químicos e biológicos.

De acordo com Li *et al.* (2020) a geoquímica do sedimento de um rio é um indicador útil das mudanças ambientais, e são necessárias observações a longo prazo para entender os impactos das mudanças climáticas intensificadas e das atividades humanas no ambiente.

Vu *et al.* (2017) em pesquisa no sedimento do rio Houjing, localizado na cidade de Kaohsiung (Taiwan) identificaram níveis maiores que o aceitável para inúmeros elementos (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn e Hg), sendo que, tais contaminações foram atribuídas a empresas que executam vários processos industriais ao longo da margem do rio, incluindo chapeamento de metal tradicional, fabricação de plásticos e embalagens de semicondutores.

Fang *et al.* (2019) e Pandey *et al.* (2019) identificaram sedimento fortemente contaminado por Cd, Cu, Pb e Zn no Rio Xiangjiang, na província de Hunan, China e na coreia do Sul, respectivamente. Os autores indicam que a contaminação por tais metais esteja ligada a fontes antropogênicas.

A importância do estudo do sedimento no monitoramento ambiental está centrada na possibilidade de detecção de possíveis contaminantes que não permanecem solúveis na água, bem como, um indicador da presença e da concentração de metais pesados (FAVARO *et al.*, 2001). No ambiente aquático, o indicativo mais significativo da presença de metais é verificado no sedimento, sendo estes, úteis na identificação, quantificação, monitoramento e controle de fontes poluidoras (ROBAINA *et al.*, 2002). Guo *et al.* (2018) enfatizam que os metais pesados presentes no sedimento dos rios, originaram-se principalmente a partir do lançamento de esgoto, deposição atmosférica, intemperismo do leito rochoso e escoamento superficial em área de agricultura.

2.2 Poluição e contaminação do meio ambiente

A poluição pode ser definida como a modificação prejudicial em um ambiente, que compromete as características físicas, químicas ou biológicas e podem apresentar prejuízo à saúde, sobrevivência ou às atividades dos seres humanos e outras espécies (BRAGA *et al.*, 2005).

Estas alterações podem ocorrer de forma pontual ou difusa. A poluição pontual é identificada quando há lançamento de poluentes de forma concentrada em

um único ponto, permanente ou eventualmente (SPERLING, 2005), ao ponto que, a poluição difusa são contribuições que ocorrem de forma indireta, sendo aderida ao corpo d'água ao longo de sua extensão (MELLANBY, 1982).

De acordo com Derisio (2017) a contaminação das águas basicamente se origina de quatro tipos de fontes: natural, industrial, urbana e rural, sendo estas as fontes mais comuns de contaminação das águas superficiais.

Segundo o autor, a poluição relacionada aos processos naturais, são aquelas não associadas à atividade humana, como por exemplo, chuvas e escoamento superficial, salinização e decomposição de vegetais e animais mortos. Esse tipo de poluição costuma fugir do alcance de medidas diretas, o que justifica a não realização de um levantamento específico.

Em estudo realizado por Xu *et al.* (2014), os pesquisadores identificaram concentrações de Pb no sedimento do estuário do rio Minjiang (China) sendo proveniente principalmente do intemperismo das rochas. Li *et al.* (2020) em estudo do sedimento do rio Koshi, no Himalai, verificaram que a presença de Cr, Co, Ni e Zn era proveniente de rocha e que o Cu, Cd e Pb eram derivados de fontes naturais e antropogênicas.

Os efluentes industriais, constituídos por líquidos gerados nos processos industriais, são muitas vezes as fontes mais significativo em termos de poluição. As principais indústrias poluidoras estão relacionadas à produção de papel, celulose, refinarias de petróleo, usinas de açúcar e álcool, siderúrgicas e metalúrgicas, químicas e farmacêuticas, abatedouros e frigoríficos, têxteis e curtumes (CETESB, 2018).

Gurgel *et al.* (2016) em estudo realizado no estuário do rio Jundiaí, nordeste brasileiro, identificaram alterações nas concentrações de cloreto, sólidos totais e condutividade elétrica em pontos localizados próximo a descargas de resíduos industriais, além de concentrações de Fe, Cu, Cd, Cr, Ni, Pb e Ag superiores à legislação vigente (BRASIL, 2012). Segundo os autores, as alterações em tais características influenciaram a redução na taxa de fecundidade (usando *Mysidopsis juniae*) e um aumento na taxa de mortalidade (usando *Mysidopsis juniae* e *Pomacea lineata*) em decorrência da atividade industrial, fato que pode ameaçar o bioma e, portanto, a saúde humana da população residente na região.

A poluição urbana, por sua vez, é proveniente dos esgotos domésticos lançados direta ou indiretamente nos corpos d'água, gerados principalmente em

residências, edifícios comerciais ou qualquer edificação que contenha instalações de banheiros, cozinhas, lavanderias ou que utilizem água para fins domésticos (CETESB, 2018). De acordo com Tucci (2010), a urbanização, ou seja, o aumento do percentual da população urbana em relação à total, pode ser considerada como um dos principais exemplos de degradação ambiental.

Em pesquisa realizada por Windsor *et al.* (2019), em dezoito locais em Gale do Sul, no País de Gales, verificaram que as descargas de águas residuais urbanas tiveram efeitos na qualidade da água dos rios, influenciando no aumento de nitrato, fosfato, temperatura, condutividade e total de sólidos dissolvidos. Da mesma forma que as concentrações de bifenilos policlorados e éteres difenílicos polibromados em invertebrados, foram significativamente maiores nos locais urbanos e com descarga de águas residuais.

A poluição rural decorre das atividades ligadas à agricultura e pecuária por meio de defensivos agrícolas, fertilizantes, dejetos de animais e erosão, sendo que, esses contaminantes são carregados pela água com as partículas de solo ou são depositados diretamente nos mananciais hídricos superficiais (DERISIO, 2017).

De acordo com Palácio *et al.* (2016), em estudo sobre a avaliação da água do rio Marreco (Toledo-PR), identificaram nos locais de amostragem em áreas com atividades agrícolas nas proximidades do rio, concentrações de cálcio e potássio com uma tendência ascendente, possivelmente devido à presença desses elementos químicos nos insumos agrícolas utilizados nessas atividades.

A identificação e caracterização de fontes poluidoras é determinada por meio da avaliação qualitativa e quantitativa dos efluentes líquidos gerados pelas indústrias, estações de tratamento de esgotos, aterros sanitários ou plantas de incineração de resíduos, possibilitando, assim, a avaliação do possível impacto gerado ao corpo receptor, bem como a conformidade com a legislação ambiental vigente, relacionados aos padrões de emissão e de qualidade do corpo receptor (CETESB, 2018).

2.3 Gestão dos recursos hídricos

As informações sobre a qualidade da água e do sedimento são essenciais para a gestão e manutenção dos recursos hídricos, sendo assim, índices e indicadores ambientais foram estabelecidos por regulamentações e diretrizes com

base nos parâmetros físico-químicos e biológicos (SUTIL *et al.*, 2018). O conhecimento da conformidade desses parâmetros são ferramentas fundamentais ao desenvolvimento de planos de manejo que visam à conservação e recuperação de ambientes naturais e degradados (BUZELLI e CUNHA-SANTINO, 2013).

Em resposta à demanda de água para consumo humano de boa qualidade, diferentes autoridades e órgãos gestores aplicam medidas legais específicas para assegurar seus usos. Neste âmbito, diretrizes são instituídas pela legislação brasileira como as do CONAMA na resolução 357, de 17 de março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes (BRASIL, 2005) e a resolução 430, de 13 de maio 2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes (BRASIL, 2011), complementa e altera parcialmente a resolução no 357/2005.

Da mesma forma, o sedimento pode ser um depósito de fontes contaminantes, agindo de forma negativa e prejudicial ao uso potencial dos recursos hídricos. Neste sentido, o CONAMA na resolução 454, de 1º de novembro de 2012, estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências (BRASIL, 2012).

Inúmeros trabalhos estão sendo desenvolvidos na área de monitoramento ambiental, a fim de identificar e quantificar possíveis contaminantes presentes na água e no sedimento. Dentre estes trabalhos pode-se destacar o desenvolvido por Carneiro *et al.* (2003), sobre o sedimento do fundo do reservatório de Irai-PR, onde identificaram concentrações acima do permitido pela CETESB (2007), para o ferro ($30,27 \text{ g kg}^{-1}$), chumbo ($69,45 \text{ g kg}^{-1}$) e bário ($233,55 \text{ g kg}^{-1}$), cujos valores podem estar associados aos aspectos hidrodinâmicos e à composição do solo.

Sartori (2015) avaliou a qualidade da água e de sedimentos de fundo do reservatório de Biritiba-Mirim-SP, onde identificou nas amostras de água concentrações elevadas de ferro ($18,190 \text{ mg L}^{-1}$) e manganês ($0,228 \text{ mg L}^{-1}$), sugerindo que estas podem estar associadas ao carregamento de resíduos agrícolas, devido à destruição da mata ciliar.

Em trabalho realizado por Palácio *et al.* (2016) sobre a avaliação da água do rio Marreco, localizado no município de Toledo-PR, foram identificadas concentrações

médias dos elementos de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Se e Ba acima dos limites estabelecidos pela legislação ambiental brasileira para águas de Classe 2 (BRASIL, 2005). Sugere-se, que tais concentrações podem estar relacionadas à forte influência antropogênica, tornando o ambiente menos favorável à vida aquática.

Na pesquisa realizada no rio Yamuna na Índia, Bhardwaj *et al.* (2017) detectam que a área em análise é criticamente poluída pela presença de metais pesados (Fe>Cu>Zn>Ni>Cr>Pb>Cd), devido à carga poluente de várias atividades antropogênicas.

Duncan *et al.* (2018), avaliaram a qualidade da água da bacia do Pra, localizada em Gana, por meio de análises nos rios Pra, Offin e Oda. De acordo com os resultados baseados no Índice de Poluição de Nemerow (NPI), seis metais (Pb, Cd, Cr, Ni, Fe e Zn) foram os principais poluentes metálicos, ao ponto em que, o índice da qualidade da água evidencia poluição por metais em 26 dos 27 locais analisados, o que representa uma séria ameaça à saúde dos habitantes das aldeias que ainda usam a água para atividades culinárias.

Rabello *et al.* (2018) avaliaram os riscos ecológicos por metais pesados em sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas-RJ e verificaram a contaminação por Zn, Cu e Pb, sendo possivelmente originada por escoamento de áreas urbanizadas circunvizinhas, através do despejo de esgoto doméstico não tratado.

Rocha *et al.* (2019) realizaram uma avaliação dos índices de contaminação por metais pesados na Bacia de São Mateus-PB, que verificou a presença dos elementos de Hg, Cu, Pb e Zn acima do limite permissível pelo CONAMA, resolução 357/2005, sendo este local impactado por atividades agrícolas e de esgoto.

Um estudo realizado por Obregón *et al.* (2019) revelou concentrações de Pb, As, Cu, Cr, Hg, Se e Va bem acima dos valores recomendados pela legislação ambiental vigente, sendo que, a contaminação por causa provável antrópica, pode ser pelo chorume não tratado e proveniente das lagoas do aterro sanitário do município de Cascavel-PR.

Bussan *et al.* (2019) avaliaram a presença de metais (Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn) em áreas fortemente industrializadas na Paróquia de Calcasieu, Louisiana, Estados Unidos, embora as concentrações não tenham excedido os regulamentos do Departamento de Qualidade Ambiental da Louisiana, os locais

amostrados em regiões industrializadas apresentaram maiores concentrações quando comparados aos locais não industrializados.

2.4 Monitoramento ambiental

Uma das principais ferramentas utilizadas para avaliar a poluição da água consiste no monitoramento ambiental, que fornece informações sobre os níveis de diferentes poluentes na água (DEBÉN *et al.*, 2107; SENER *et al.*, 2017). Os dados obtidos nesta abordagem refletem a concentração de poluentes mediante à avaliação de parâmetros químicos, físicos e microbiológicos da água, complementados com análises dos demais componentes do sistema como sedimentos e vida aquática. Por meio da caracterização do ambiente aquático obtida pelo monitoramento, acrescenta-se à análise e interpretação dos dados, a relação com as possíveis fontes de contaminação detectada e a avaliação de ações de controle ambiental que envolvem o planejamento e gerenciamento adequado dos recursos hídricos (EWAID e ABED, 2017; MISAGHI *et al.*, 2017).

Na literatura, são apresentados diversos estudos empregando o monitoramento periódico dos componentes do sistema, como ferramenta de análise ambiental de meios aquáticos (MARSHA *et al.*, 2018; GINEBREDA *et al.*, 2018; SWAIN e SAHOO, 2017).

Em estudo realizado por Palácio *et al.* (2016), investigou-se a qualidade da água do rio Marreco no município de Toledo-PR. Identificaram, por meio do monitoramento, a presença de níveis elevados de K e Ca, sendo sugerido pelos autores que a contaminação pode estar associada a atividades antropogênicas instaladas na bacia hidrográfica, agricultura ou à contribuição natural do solo.

Garcia *et al.* (2017) empregaram o monitoramento para avaliar a qualidade da água do rio Cubatão e afluentes, na cidade de Cubatão-SP. O estudo identificou alterações ecotoxicológicas, indicando contaminação deste ambiente e trazendo informações sobre a necessidade de ações de órgãos públicos para preservação da qualidade da água disponibilizada à população.

Pérez *et al.* (2017) utilizaram simulações do modelo WorldQual, em que os objetivos de planejamento são identificados e um algoritmo de otimização baseado em colônia artificial de múltiplos objetivos é projetado e implementado em uma

estrutura do Sistema de Informações Geográficas. Esta abordagem foi testada no monitoramento da bacia do Great Fish River (África do Sul), onde os autores identificaram redes que melhoram os valores das funções objetivas entre 22,22% e 47,83% em relação aos da rede atual. Além disso, a análise da solução fornece informações valiosas e perspicazes ao tomador de decisão.

Mitrović *et al.* (2019) realizaram um estudo por meio de teste de saída única e rede neural artificial simultânea para a identificação de 18 parâmetros de qualidade da água em locais de monitoramento único e multi-inativo no curso do rio Danúbio (Sérvia). A Simulação de Monte Carlo foi aplicada para a seleção de variáveis e a análise das interações entrada-saída. Os resultados mostraram que os modelos de saída única superaram os modelos simultâneos no caso da maioria dos parâmetros da qualidade da água.

Ramirez *et al.* (2019) aplicaram um sistema de monitoramento contínuo em tempo real no rio Atoyac, sendo este, considerado um dos rios mais poluídos do México. Segundo os autores, os sistemas de monitoramento em tempo real se mostram eficientes, pois possuem a capacidade de medir vários parâmetros de qualidade da água (temperatura, pH, condutividade, turbidez, oxigênio dissolvido, potencial de redução de oxidação e Coeficiente de Absorção Espectral (SAC)) a cada 15 minutos, além de detectar anomalias.

Em estudo realizado por Tiyasha *et al.* (2020), verificaram o efeito de utilizar modelos de inteligência artificial (IA) para o monitoramento de recursos hídricos, com relação aos dados da qualidade da água. Enfatizam que tais modelos, têm demonstrado sucesso e superioridade notáveis para lidar com esses dados devido à sua maior precisão para lidar com dados não lineares, robustez, confiabilidade, custo-benefício, capacidade de resolução de problemas e capacidade de tomada de decisão. Os modelos de IA são as ferramentas perfeitas para o monitoramento, gerenciamento, sustentabilidade e formulação de políticas da qualidade da água de um rio.

2.5 Parâmetros físicos

As propriedades físicas da água são, em sua maioria, características de ordem visual e o elevado valor de algumas delas pode causar uma aparência

indesejável e alterações nas condições de vida aquática. Dentre essas características, pode-se citar turbidez, temperatura e condutividade (FEITOSA e FILHO, 2000).

A turbidez é o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessar uma amostra de água. A principal causa de turbidez na água são os materiais em suspensão, tais como partículas inorgânicas, detritos orgânicos, algas e organismos microscópicos, que podem estar associados à erosão das margens dos rios, lançamento de esgotos sanitários e efluentes industriais. A alta turbidez pode influenciar o crescimento de plantas e algas submersas, o desenvolvimento de seres aquáticos, bem como afetar de forma adversa o seu uso doméstico, industrial e recreacional (RUSSELL, 1994).

Miljojkovic *et al.* (2019), realizaram um estudo cujo objetivo foi efetuar a avaliação de indicadores físicos e químicos na turbidez da água pelo algoritmo de mineração de dados. Como base nos resultados, destacam que uma pequena variação de matérias suspensas produzirá a maior variação de turbidez da água, seguido da vazão e do pH. Em outras palavras, se as matérias suspensas, o fluxo e o pH sofrerem variações ao mesmo tempo, isso poderá produzir a alta variação da turbidez da água. Salari *et al.* (2018) determinaram um polinômio de segundo grau, com ótima precisão para estimar a turbidez com base nos valores dos sólidos suspensos.

A temperatura pode influenciar os diversos processos físico-químicos e biológicos da água. Com o aumento da temperatura, pode ocorrer o aumento das reações químicas, da evaporação e volatilização de substâncias da água (CHAPMAN e KIMSTACH, 1996), além de facilitar a proliferação de bactérias, que podem levar ao aumento da turbidez. Salari *et al.* (2018) determinaram um polinômio de terceiro grau capaz de estimar o oxigênio dissolvido a partir dos valores da temperatura da água, o que corrobora a afirmação de Jones (2011), o qual cita que o oxigênio dissolvido tem uma relação direta com a temperatura da água.

A condutividade elétrica indica a capacidade de condução da energia elétrica pela água a 25 °C, em uS/cm, cuja origem se dá pela presença de sais dissolvidos em forma de íons dissociados eletroliticamente. A origem desses íons pode ser de forma antropogênica (descargas industriais e esgotos domésticos provenientes de residências e do comércio) ou geogênica (decomposição de rochas). À medida que

mais sólidos são dissolvidos, a condutividade elétrica específica da água aumenta (USEPA, 1997).

Ferreira *et al.* (2020) realizaram monitoramento da água do rio Manaus, situado na capital do estado do Amazonas-BR, no coração da floresta amazônica. Os resultados dos parâmetros físico-químicos evidenciaram que as amostras coletadas em áreas com vegetação ripária apresentaram valores médios de condutividade elétrica inferiores às amostras coletadas em ambiente urbano. Tais valores foram associados à presença de efluentes industriais e domésticos como principal fonte de poluição.

2.6 Parâmetros químicos

As características químicas da água são avaliadas de acordo com a presença de substâncias dissolvidas. Dentre os parâmetros químicos da qualidade da água pode-se citar: pH, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), alcalinidade (Alc) e metais (TELLES e COSTA, 2007).

O pH é determinado pela medida da concentração de íons de hidrogênio na água e fornece informações sobre a condição de acidez ($\text{pH} < 7$), neutralidade ($\text{pH} = 7$) ou alcalinidade ($\text{pH} > 7$). Em geral, um pH afastado da neutralidade pode trazer alterações no meio. Ao apresentar alto teor, o pH torna a água ácida, o que interfere na concentração de dióxido de carbono, ácido carbônico, o que tende a afetar as taxas de crescimento de micro-organismos e mudanças na rotina aquática, assim como valores baixos de pH tendem a solubilizar agentes tóxicos, sendo corrosiva a certos metais pesados (DI BERNARDO e PAZ, 2008; MEDEIROS 2006).

Em estudo realizado por Meshesha *et al.* (2020) provaram com os resultados deste estudo que o pH foi um dos principais fatores de controle significativos para o crescimento de bactérias (*E. coli*).

Usualmente, a faixa de variação do pH é de 0 a 14, que segundo Gray (2008), essa variação pode oscilar de acordo com a quantidade de despejos de dejetos domésticos e industriais, absorção de gases da atmosfera, dissolução de rochas, oxidação da matéria orgânica e fotossíntese.

Segundo a portaria nº 2.914 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), é recomendável nos sistemas de abastecimento que o pH da água seja mantido na faixa de 6,0 a 9,5.

A demanda química de oxigênio (DQO) indica a quantidade de matéria orgânica que pode ser oxidada por meios químicos, sendo o valor obtido, portanto, uma indicação indireta do teor de matéria orgânica presente. Os valores de DQO são normalmente maiores que os da DBO, uma vez que a DBO mede apenas a fração biodegradável (KRIEGER, 2000).

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) mede a quantidade de matéria orgânica que pode ser oxidada por meios biológicos. O lançamento de materiais de origem predominantemente orgânica proporciona os maiores aumentos em termos de DBO num corpo d'água, sendo que a presença de um alto teor de matéria orgânica pode induzir à completa extinção do oxigênio da água, provocando o desaparecimento das formas de vida aquática (KRIEGER, 2000).

A alcalinidade da água é a medida de sua capacidade de neutralizar ácidos, dessa forma, quanto maior o valor do pH ou a concentração básica que apresenta, maior será a alcalinidade. A variação da alcalinidade de uma solução aquosa depende do pH, temperatura, presença de carbonatos, bicarbonatos, hidróxidos e cálcio. Segundo Whipker *et al.* (1996), são estas as principais formas químicas responsáveis pela alcalinidade das águas naturais, sendo que, outros componentes como hidróxidos dissolvidos, amônia, boratos, bases orgânicas, fosfatos e silicatos também podem contribuir. Salari *et al.* (2018) desenvolveram um modelo para determinar a alcalinidade a partir da condutividade elétrica e pH e segundo os autores a melhor maneira identificada foi usar o método de ajuste de superfície.

Os elementos químicos que podem estar presentes em concentrações baixas no meio ambiente são definidos pelo termo elemento traço. Normalmente, esses elementos químicos podem estar presentes em águas superficiais e subterrâneas, solos e em sedimentos, como resultado do intemperismo das rochas, lixiviação de elementos no perfil do solo e atividades humanas (CHAPMAN e KIMSTACH, 1996).

Alguns elementos químicos, em baixas concentrações, são essenciais para a saúde dos seres vivos, tais como cromo, ferro, cálcio, sódio, potássio, magnésio, cobre, selênio e zinco, porém podem ser tóxicos quando estão presentes no meio ambiente em altas concentrações. Outros elementos, tais como arsênio, chumbo,

bário e cádmio são prejudiciais por apresentarem características tóxicas de mutagenicidade e carcinogenicidade mesmo em baixas concentrações, pois são cumulativos nos organismos dos homens e dos animais (BHARTI, 2012).

A ocorrência de cálcio em águas superficiais varia de 0,3 a 70 mg L⁻¹, sendo que sua concentração depende do solo, rochas ou fontes de poluição (KADLEC e KNIGHT, 1996). O cálcio é utilizado como nutriente para seres vertebrados e invertebrados, sendo importante no ciclo do carbono. Nas lavouras, o cálcio é utilizado como corretivo agrícola, na forma calcário.

A ingestão de doses excessivas vanádio causa irritação respiratória, tremores nos dedos e braços em humanos é altamente tóxico para animais (OLIVEIRA, 2004).

O cromo é utilizado em aplicações domésticas e industriais, usado na produção de explosivos, papel, pigmentos, tintas entre outros. Para a manutenção do metabolismo normal da glicose, o nosso organismo necessita de cromo, mas a ingestão de doses excessivas pode causar problemas nos rins e no fígado (GOLDHABER, 2003).

O manganês pode ser encontrado concentrado em depósitos residuais ou ser lixiviado por soluções ácidas de sedimentos e solos, sendo que os maiores teores podem ser identificados na parte inferior de sedimento de rios (KABATA-PENDIAS e MUKHERJEE, 2007). Em águas continentais, o Mn pode ter origem da erosão do solo, intemperismo das rochas, ou ainda ter origem antrópica (ESTEVEES *et al.*, 2011). Segundo Goldhaber (2003), a falta de Mn no organismo pode interferir no desempenho reprodutivo, mas o excesso pode causar distúrbios psicológicos e neurológicos semelhantes à doença de Parkinson.

As concentrações de ferro em solos encontram-se principalmente na forma de óxidos e hidróxidos, sendo naturalmente liberados em águas pelo intemperismo de rochas, erosão de solos, bem como de fontes antrópicas (ESTEVEES *et al.*, 2011). De acordo com Salonen *et al.* (1998), o Fe, em concentrações adequadas, é um elemento fundamental para a vida, pois a deficiência causa doenças como anemia e o seu excesso pode causar diabetes.

Em águas superficiais, as concentrações de níquel podem atingir 0,1 mg L⁻¹. As principais fontes de poluição são a queima de combustíveis fósseis, fundição de metais, fusão de ligas, além da indústria alimentícia com a produção de sorvetes aromatizados, refrigerantes e artigos de panificação. A ingestão de doses elevadas

pode afetar o nervo cardíaco e respiratório, assim como causar dermatites (PHILIPPI, *et al.*, 2004).

As concentrações de cobre são normalmente identificadas na forma de minérios, sendo o seu intemperismo de depósitos a fonte natural no ambiente aquático (WEINER, 2000). Existem poucos casos de efeitos agudos pela ingestão de cobre, dentre eles, pode-se destacar, queimação gástrica, náuseas, vômito e diarreia (PHILIPPI *et al.*, 2004).

Concentrações de zinco podem ser encontradas na água em suspensão e na forma dissolvida, sendo originadas por diversas fontes, tais como, escoamento urbano, resíduos industriais e erosão de solo, sendo acumulado nos sedimentos (KABATA-PENDIAS e MUKHERJEE, 2007). O Zn é tóxico e quando consumido em altas concentrações diárias, provoca febre e calafrios por inalação dos vapores metálicos e tem efeito acumulativo (OLIVEIRA, 2004).

A intoxicação por arsênio pode ser dada pelo consumo de águas poluídas e por ingestão de solos contaminados (USEPA, 2000). Os principais efeitos carcinogênicos estão associados à exposição crônica e podem provocar câncer de pele, bexiga, próstata, rim, fígado e diabetes mellitus, além de causam efeitos no sistema respiratório, nervoso, homeopático e cardiovascular (FERNÁNDEZ *et al.*, 2012).

O selênio é utilizado na fabricação de células fotoelétricas, cerâmicas, vidros, borrachas e ligas metálicas. Os principais sintomas de intoxicação por Se são enfraquecimento das unhas, dos dentes e queda de cabelo (QUINÁGLIA, 2001).

O bromo é um elemento pouco identificado na natureza, deste modo, concentrações de bromo podem estar associadas à aplicação de pesticidas organoclorados diretamente nas lavouras. É considerado altamente tóxico, quando alta concentração caso entre em contato por via dérmica ou inalação, além de apresentar grande mobilidade e possibilidade de dispersão (LICHI, 2001).

2.7 Técnicas analíticas

Diversas técnicas instrumentais se mostram efetivas para avaliar a qualidade da água e do sedimento, sendo estas utilizadas para avaliar parâmetros físicos, químicos, microbiológicos, metais e agroquímicos presentes nas amostras. Os

métodos estatísticos multivariados são uma excelente ferramenta para interpretar o conjunto de informações obtidas.

2.7.1 Análises dos parâmetros físico-químicos

As análises dos parâmetros físico-químicos convencionalmente são realizadas utilizando metodologias descritas no “Standard for the Examination of Water and Wasterwater”, que consiste em um manual referenciado de práticas de análises de água (APHA, 2012).

2.7.2 Análise espectrométrica de elemento traço em amostras de água e de sedimento

Inúmeras são as técnicas instrumentais disponíveis para análise elementar em amostras líquidas ou sólidas, como por exemplo a espectrometria de fluorescência atômica (AFS), espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), polarografia, voltametria, espectrometria atômica (por absorção, emissão e/ou fluorescência), fluorescência de raios-X (XRF), fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF), entre outras.

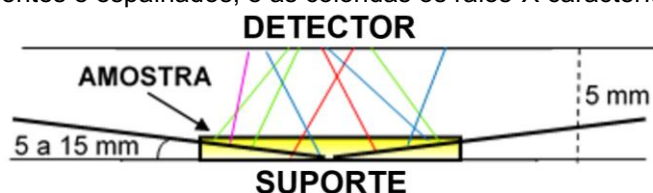
As técnicas baseadas na espectrometria atômica destacam-se pelo modo rápido, preciso e confiável na realização de medida referentes à qualidade ou estado de preservação de um determinado ambiente (JAFARZADEH *et al.*, 2020). Já as principais vantagens no uso de técnicas de ICP estão relacionadas aos baixos limites de detecção (nanogramas), precisão e exatidão (FERREIRA *et al.*, 2020; BUSSAN *et al.*, 2019; VU *et al.*, 2017; BADOCCO, *et al.*, 2015). Entretanto estas técnicas possuem a desvantagem do alto custo operacional. Neste sentido, a técnica de TXRF, fornece resultados com qualidades muito semelhantes, além de redução do custo operacional, com caráter multielementar e aplicado em amostras sólidas sem que haja a necessidade de abertura química da mesma (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2015; MARGUI *et al.*, 2014).

A espectrometria de raios-X é um método analítico, muito utilizado na obtenção de informações qualitativas e quantitativas da composição elementar de

vários tipos de amostras ambientais, pois permite a análise de diversos parâmetros simultaneamente em uma única medida, sem a necessidade de destruição da amostra (PINKERTON, 1990). Desta forma, esta técnica pode ser aplicada para análises de diversas amostras de água, metais, solo, rochas, sedimento e vegetais.

A técnica de TXRF consiste na exposição de amostras líquidas ou sólidas a um feixe de radiação para a excitação e detecção de radiação característica do material da amostra, como visualizado na Figura 1. Nesta técnica, busca-se um ângulo de incidência muito raso (poucos minutos) de modo que todo feixe incidente seja refletido. Sendo assim, devido à espessura fina do material utilizado há pouca interação da radiação com o material, diminuindo-se o espalhamento e consequentemente verifica-se um melhor limite de detecção (BELMONTE, 2005; PRANGE, 1989).

Figura 1 - Esquema de excitação/detecção da TXRF, com linhas pretas representando os raios-X incidentes e espalhados, e as coloridas os raios-X característicos



Fonte: Nascimento Filho (1999).

O limite de detecção se refere ao limite estatístico para diferenciar o sinal discreto (pico) do que é fundo (abaixo da linha espectral de interesse). Esse valor depende da interferência da flutuação estatística do fundo sobre o sinal de interesse, sendo que quanto maior for o fundo e menor a quantidade de analito, mais complexo se torna identificar o pico das flutuações do próprio fundo. Para a técnica de TXRF, em geral, os limites estão na faixa de 5 a 100 pg, levando em consideração o uso de amostras com volume em torno de 50 μL , correspondendo a limites de detecção abaixo de ng mL^{-1} (HOFFMANN *et al.*, 1989).

As aplicações mais comuns com TXRF são em análises de amostras líquidas (*in natura* ou diluídas), com intuito de identificar possíveis contaminações por metais pesados em baixas concentrações presentes em água de rios e poços utilizados para o consumo (PALÁCIO *et al.*, 2016; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2015; OBREGÓN *et al.*, 2014; OLIVEIRA, 2004). Ao mesmo tempo, essa técnica se mostra vantajosa para análise de amostras sólidas, como solo e sedimento, oriundas de monitoramento

ambiental (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2018; PEREIRA, 2018; SILVA, 2015), pois é necessária apenas uma pequena massa de amostra (20-50 mg) sem necessidade de digestão química da mesma.

A TXRF, é uma técnica muito empregada por apresentar características particulares na determinação simultânea de diversos elementos, baixos limites de detecção ($\mu\text{g g}^{-1}$), indicação e/ou quantificação de amostras líquidas e sólidas em pequeno volume (μL), facilidade na preparação das amostras e rapidez na geração de resultados (DE LA CALLE *et al.*, 2013). Como desvantagem, possui restrição na quantificação de alguns elementos pelas interferências espectrais de pico, como a soma de picos, picos de escape e flutuações do fundo espectral gerado pelo sistema detector de raio-X, podem causar problemas na confiabilidade dos resultados gerados (Espinoza-Quiñones *et al.*, 2018).

Espinoza-Quiñones *et al.* (2015) destacam a importância de técnicas analíticas adequadas e viáveis economicamente para a caracterização apropriada da amostra em estudo. Neste caso, são apontados benefícios do emprego de técnicas como a TXRF para a quantificação de elementos traço em amostras de água e sedimentos, pelo menor custo de realização da análise, possibilidade de avaliação de sedimento sem a abertura da amostra e detecção em baixos níveis de forma satisfatória.

2.7.3 Análises estatística multivariadas

O monitoramento ambiental realizado por longos períodos e em várias estações de amostragem, pode fornecer dados de difícil interpretação, pois a quantidade de informações pode ser muito extensa e complexa, bem como os valores apresentados possuem alta variabilidade entre si (SIMEONOV *et al.*, 2002). Assim, há a necessidade de otimização da frequência de amostragem e do número de parâmetros monitorados, para os mais representativos, sem perda de informação útil (NONATO *et al.*, 2007). E, por se tratar de um conjunto formado por inúmeras variáveis, medidas em diferentes unidades e escalas, sua interpretação não é trivial.

Segundo Wunderlin *et al.* (2001), uma das dificuldades enfrentadas ao trabalhar com monitoramento da qualidade de rios é com relação às variações dos parâmetros mensurados, pois alguns são referentes à poluição (espacial, causada

pelo homem) e outros relacionados à variação natural das características hidrológicas (temporal, climáticas).

Neste contexto, as técnicas estatísticas multivariadas são capazes de analisar dados de diversas variáveis e locais simultaneamente, extrair informações e reduzir de forma significativa parâmetros físico-químicos, bem como a compreensão das variações temporais e espaciais (ZHOU *et al.*, 2007).

Dentre as técnicas estatísticas multivariadas, destacamos a análise dos componentes principais, que tem como objetivo principal analisar dentre as variáveis as que explicam a maior variabilidade total e reduzir o número de variáveis. Além disso, o coeficiente de Spearman é um indicador que descreve a interdependência entre duas variáveis. Complementarmente, o agrupamento de Cluster organiza os elementos em grupos de forma que os pertencentes ao mesmo grupo sejam similares entre si e heterogêneos entre os grupos diferentes de acordo com suas características (MINGOTI, 2007).

De maneira geral, as características observadas em pesquisas laboratoriais, coletas de campo ou monitoramento ambiental geram dados que possuem unidades de medidas diferentes entre si, problemas de assimetria, concentrações muito altas e/ou próximas a zero, sendo conveniente padronizar essas variáveis (REGAZZI, 2000). Testes formais devem ser realizados para obter mais conclusões sobre a distribuição dos dados antes de definir qual a padronização mais adequada a ser realizada. Dentre as mais utilizadas, podemos citar a padronização por escala logarítmica, transformação raiz quadrada ou recíproca ($\frac{1}{x}$), padronização Z-scores, entre outras (HAZENFRATZ *et al.*, 2016; WARNER, 2013; PAES, 2009).

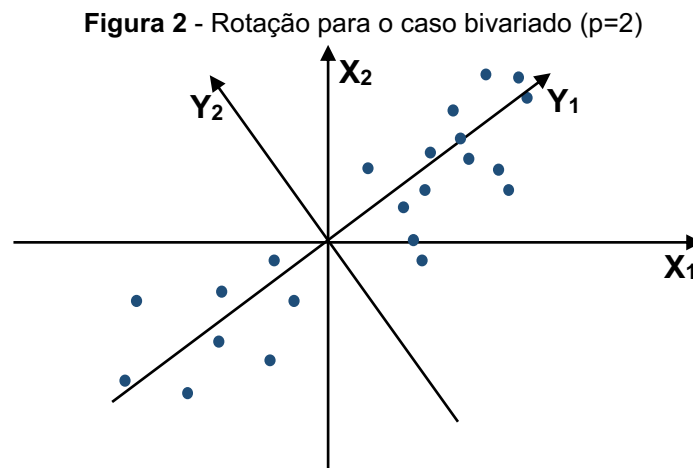
2.7.3.1 Análise dos componentes principais – ACP

A análise de componentes principais permite identificar as variáveis responsáveis pelas maiores variações entre os resultados, ou seja, reorganiza os dados multivariados de modo a eliminar a informação redundante e obter um número reduzido de variáveis que representem toda a estrutura dos dados originais (LATTIN *et al.*, 2011).

O método de ACP permite a redução dimensional do conjunto de dados através da substituição das variáveis de resposta por uma combinação de

componentes interpretáveis, os quais admitem uma explicação sobre a estrutura e padronização do conjunto de dados (PEARSON, 1901; HOTELLING, 1933). Além disso, transforma o conjunto de variáveis originais em um conjunto com os componentes principais (CP), identificando as variáveis de maior influência na formação de cada componente e eliminando algumas variáveis que possuem pouca informação.

Geometricamente (Figura 2), segundo Johnson e Wichern (1998), as combinações lineares das variáveis originais formam um novo sistema de coordenadas obtido pela rotação do sistema original (X_1, X_2, \dots, X_p). Os novos eixos (Y_1, Y_2, \dots, Y_p) indicam a direção com variabilidade máxima, o que possibilita uma interpretação mais simples da estrutura da matriz de covariância.



Fonte: Autoria própria (2020)

Para a construção da matriz dos dados X considera-se que “ p ” características de “ n ” indivíduos de uma população π , sendo as características representadas pelas variáveis X_1, X_2, \dots, X_p . Sendo assim, a matriz dos dados é de ordem “ $n \times p$ ” denominada de matriz S .

$$X = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & x_{13} & \dots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & x_{23} & \dots & x_{2p} \\ x_{31} & x_{32} & x_{33} & \dots & x_{3p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{n1} & x_{n2} & x_{n3} & \dots & x_{np} \end{bmatrix}$$

A partir da matriz X de ordem “ $n \times p$ ” será definida a matriz de variância-covariância, sendo estas, duas medidas utilizadas em estatística. A variância

(Equação 2.1) indica quão dispersos estão os dados de uma dimensão em relação à média, sem considerar a existência de outras dimensões.

$$Var(x_i) = s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)} \quad (2.1)$$

A covariância (Equação 2.2) é aplicada para duas dimensões, permitindo assim identificar como ambas estão relacionadas entre si, além de quanto a dimensão varia em relação à média.

$$Cov(X, Y) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{(n-1)} \quad (2.2)$$

Assim, para identificarmos como todas as dimensões do conjunto de dados se relacionam entre si, é necessário calcular todas as matrizes variância-covariância sendo definida pela matriz S, sendo esta, simétrica e de ordem “p x p”. Ressalta-se ainda que, $Cov(x_1, x_2) = Cov(x_2, x_1)$ e $Cov(x_1, x_1) = Var(x_1) = S^2$

$$S = \begin{bmatrix} Var(x_1) & Cov(x_1x_2) & Cov(x_1x_3) & \dots & Cov(x_1x_p) \\ Cov(x_2x_1) & Var(x_2) & Cov(x_2x_3) & \dots & Cov(x_2x_p) \\ Cov(x_3x_1) & Cov(x_3x_2) & Var(x_3) & \dots & Cov(x_3x_p) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ Cov(x_px_1) & Cov(x_px_2) & Cov(x_px_3) & \dots & Var(x_p) \end{bmatrix}$$

Definida a matriz de correlação, calculam-se os vetores próprios (autovetores) e os autovalores próprios (autovalores) que representam as principais características de uma matriz. Inicialmente determinam-se os autovalores ou raízes características da matriz, dado pela Equação 2.3, para a partir destes definir os autovetores.

$$\det(S - \lambda_i I) = 0 \quad (2.3)$$

em que S a matriz de covariância, I a matriz identidade e o λ_i o(s) autovalor(es) associados. Após, utilizamos os autovalores para obter os respectivos autovetores, por meio da Equação 2.4:

$$(S - \lambda_i I)X_i = 0 \quad (2.4)$$

no qual X_i o autovetor associados ao autovalor λ_i . Estes autovetores da matriz de covariância apresentam informações sobre os padrões existentes nos dados.

Uma vez identificados os autovetores do conjunto de dados, ordena-se de forma decrescente. Desta forma é possível definir quais as dimensões mais importantes (maior variabilidade), sendo estes, os componentes principais.

Assim, temos que $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_p$ são as raízes da equação característica da matriz S , então:

$$\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3, \dots, \lambda_p$$

Para cada autovalor λ_i existe um autovetor \tilde{a}_i :

$$\tilde{a}_i = \begin{bmatrix} \tilde{a}_{i1} \\ \tilde{a}_{i2} \\ \vdots \\ \tilde{a}_{ip} \end{bmatrix}$$

Os autovalores \tilde{a}_i são normalizados (soma dos quadrados dos coeficientes iguais a 1) e ortogonais entre si, obedecendo as seguintes propriedades, de acordo com a Equação 2.5:

$$\sum_{j=1}^p a_{ij}^2 = 1 \quad (\tilde{a}_i \cdot \tilde{a}_i = 1) \quad \text{e} \quad \sum_{j=1}^p a_{ij} \cdot a_{kj} = 0 \quad (\tilde{a}_i \cdot \tilde{a}_k = 0 \text{ para } i \neq k) \quad (2.5)$$

no qual, \tilde{a}_i é o autovetor correspondente ao autovalor λ_i , sendo assim, o i -ésimo componente principal, definido de acordo com a Equação 2.6:

$$Y_i = a_{i1}X_1 + a_{i2}X_2 + \dots + a_{ip}X_p \quad (2.6)$$

A contribuição (C_i) de cada componente principal (Y_i) é expressa de forma percentual, sendo calculada dividindo a variância de Y_i pela variância total de acordo com a Equação 2.7:

$$C_i = \frac{\lambda_i}{\sum_{i=1}^p \lambda_i} \cdot 100 \quad (2.7)$$

A interpretação de cada componente é realizada verificando o grau de influência que cada variável X_j tem sobre cada componente Y_i , sendo que, o grau de influência é dado pela correlação entre X_j e Y_i de acordo com a Equação 2.8:

$$\text{Corr}(X_j, Y_1)_i = a_{ij} \cdot \frac{\sqrt{\hat{\text{Var}}(Y_1)}}{\sqrt{\hat{\text{Var}}(X_i)}} \quad (2.8)$$

A influência de cada variável X_1, X_2, \dots, X_p sobre Y_1 é avaliada de acordo com o *loading* (peso) que cada variável apresenta sobre o componente Y_1 , definido pela Equação 2.9

$$w_1 = \frac{a_{11}}{\sqrt{\hat{\text{Var}}(X_1)}}, w_2 = \frac{a_{12}}{\sqrt{\hat{\text{Var}}(X_2)}}, \dots, w_p = \frac{a_{1p}}{\sqrt{\hat{\text{Var}}(X_p)}} \quad (2.9)$$

em que w_1 é o peso da variável X_1 .

Quando o objetivo é comparar ou agrupar variáveis é necessário calcular os escores ou valores dos componentes principais (CP). Assim, após reduzir a dimensão de p para k , os k componentes principais serão os novos valores e a análise é realizada utilizando os escores desses componentes, representados pela Equação 2.10:

$$\begin{aligned} CP_1 &= Y_{11} = a_{11}X_{11} + a_{12}X_{12} + \dots + a_{1p}X_{1p} \\ CP_2 &= Y_{21} = a_{11}X_{21} + a_{12}X_{22} + \dots + a_{1p}X_{2p} \\ &\vdots \\ CP_p &= Y_{n1} = a_{11}X_{n1} + a_{12}X_{n2} + \dots + a_{1p}X_{np} \end{aligned} \quad (2.10)$$

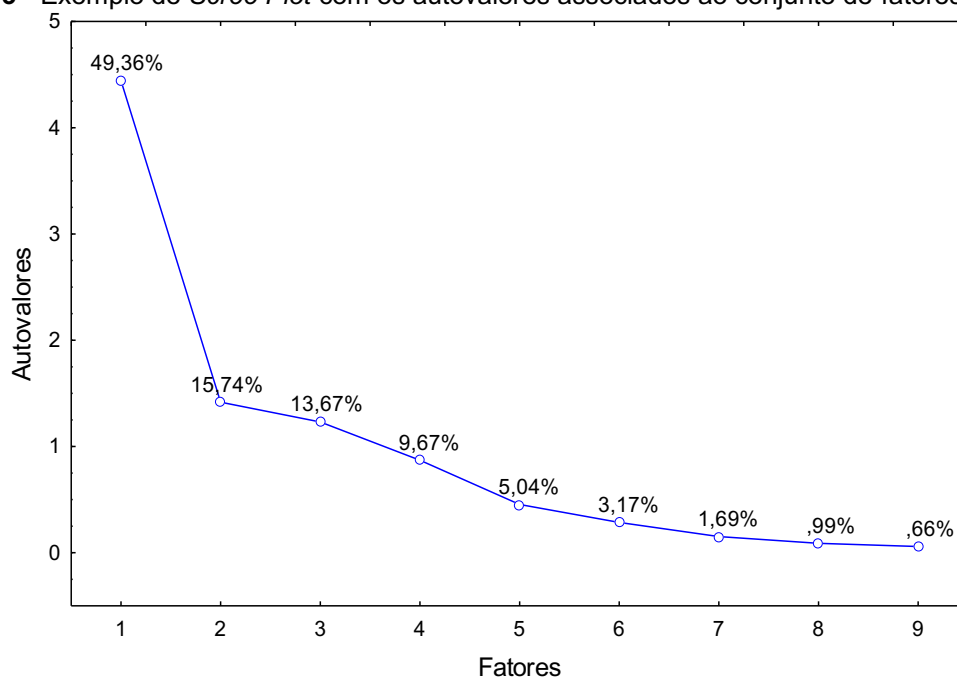
Cada conjunto é agrupado segundo as variações de suas características ou seu comportamento dentro da população. Ou seja, cada componente principal é determinado pela combinação linear de todas as variáveis originais, com base na covariância gerando índices não correlacionados, e cada índice explica uma das dimensões do conjunto de dados. Esses índices (CP) são organizados de modo que fiquem ortogonais entre si, assim cada componente é independente dos demais e perpendicular a cada um deles no espaço multidimensional (KUMAR e RIYAZUDDIN, 2011).

Os CP são ordenados de modo que o componente que representa a maior variabilidade dos dados seja o primeiro, o que apresenta a segunda maior variação seja o segundo e assim sucessivamente. A definição do primeiro componente (CP1) é dada pela combinação linear das variáveis que representam a variância máxima, com o máximo possível de informações. O segundo componente (CP2) é ortogonal (perpendicular) ao CP1 e explica a máxima variância restante, após excluir o CP1. O

próximo CP é ortogonal ao componente anterior e deve conter o máximo da variabilidade restante e assim sucessivamente (NEISSE e HONGYU, 2016; LATTIN *et al.*, 2011).

Quando a finalidade da aplicação da ACP é reduzir a dimensionalidade das variáveis em estudo, ou seja, condensar as informações das variáveis originais em componentes principais, é fundamental estabelecer critérios para a seleção do número de componentes a serem utilizados (MARQUES, 2006). Uma das alternativas para identificar os CP, é utilizar a representação dos autovalores da matriz de correlação (*Scree Plot*), Figura 3. Assim, utilizam-se os CP do gráfico anterior ao ponto de “salto” ou após a formação de um “cotovelo” (BROWN *et al.*, 2012).

Figura 3 - Exemplo de *Scree Plot* com os autovalores associados ao conjunto de fatores gerados



Fonte: Autoria própria (2020)

Outra forma de definir o número de CP é avaliar a representatividade em relação à variância total, ou seja, manter no sistema um número de componentes que represente uma porcentagem da variância total, sendo esse valor pré-definido pelo pesquisador de acordo com a investigação da pesquisa, não havendo um limite definido, podendo ser escolhido de acordo com a natureza do fenômeno investigado (FRANCA *et al.*, 2009). Outros pesquisadores, como Regazzi (2000) sugerem o número de componentes que acumulem 70% ou mais de proporção da variância total.

Outro método utilizado para selecionar o número de CP que explicam a maior parte da variabilidade dos dados, é o critério de Kaiser (KAISER, 1958), que consiste, na obtenção dos CPs que apresentem valores próprios maiores ou iguais a uma unidade ($\lambda_i \geq 1$). Neste sentido, mantém-se os componentes que representam pelo menos a informação da variância de uma variável original (LATTIN *et al.*, 2011; FRANÇA *et al.*, 2009).

Diversas pesquisas na área de monitoramento ambiental fazem uso da ACP para a identificação dos elementos que apresentam maior variabilidade, bem como, são utilizadas para a identificação de possíveis fontes poluidoras. Deste modo, podemos citar a pesquisa realizada por Gopal *et al.* (2018) no estuário de Uppanar, sul da Índia, na qual identificaram por meio da análise estatística multivariada que a qualidade geral da água é controlada por duas fontes principais, uma como intemperismo natural do solo/rocha, com concentrações Fe, Mn, Pb, Zn, Co e Ni, assim como, a outra fonte indicou cargas positivas de salinidade, OD, nitrito, nitrato e silicato referentes a atividades agrícolas e industriais.

Um estudo realizado por Saha *et al.* (2018) em corpos d'água perto da área industrial da Zona de Processamento de Exportações de Dhaka, em Bangladesh, revelou, por meio da ACP, três fontes principais de poluição por metais, incluindo efluentes industriais, resíduos municipais e deposição atmosférica de metais da queima de combustíveis fósseis, sendo que estas três fontes foram responsáveis pela estrutura dos dados, explicando 79,97% da variação total.

Ramirez *et al.* (2019), por meio da ACP, identificaram as possíveis fontes poluidoras em um sistema de monitoramento contínuo em tempo real no rio Atoyac, no México. Os resultados evidenciam que 30% da variação total correspondiam a efluentes têxteis, 23% a descargas produzidas pelas indústrias automobilística e petroquímica e 18% da variação total definiam as atividades agrícolas.

A ACP foi aplicada para análise de dados com o objetivo de avaliar a qualidade do rio Ibrahim, um dos principais rios libaneses. O primeiro componente foi caracterizado por parâmetros orgânicos e microbiológicos e destacou uma tendência temporal, diferenciando baixas e altas descargas fluviais (explicando cerca de 35% da variação total). O segundo componente foi influenciado principalmente por variáveis minerais e mostrou uma clara discriminação anual (explicando cerca de 17% da variação total). Além disso, por meio da ACP, o número total de parâmetros

monitorados foram reduzidos (Q, pH, CE, NO_3^- , coliformes totais, coliformes fecais, DBO_5 , K^+ , AT e Cl^-), identificando assim os principais indicadores influentes na qualidade do rio (NAJJAR *et al.*, 2019).

2.7.3.2 Correlação de Spearman

A correlação de Spearman consiste em uma ferramenta estatística proposta por Charles Spearman, frequentemente denotada pela letra grega ρ (rô) ou r_s . O coeficiente de Spearman, é uma medida não paramétrica da correlação de postos, que exige apenas que ambas as variáveis possam ser ordenadas por *ranks*, sendo capaz de identificar tendências e avaliar a intensidade da relação entre duas variáveis (ZAR, 1999).

Para determinar o coeficiente de posto de Spearman, consideremos um conjunto composto por x_1, x_2, \dots, x_n , onde o menor valor de x recebe posto 1, o segundo menor 2, e assim sucessivamente, sendo assim cada valor x_i (1 até n) corresponde um posto $R(x_i)$. Análogo para o conjunto y_1, y_2, \dots, y_n ou seja, para cada y_i há um $R(y_i)$. Sendo assim, determina-se inicialmente as diferenças entre esses *ranks*, de acordo com a Equação 2.11.

$$d_i = R(x_i) - R(y_i) \quad (2.11)$$

Essas diferenças indicam a disparidade entre os dois conjuntos de *ranks*, ao ponto em que, quanto maior for o valor de D_i menor é a associação entre as duas variáveis (SIEGEL, 1975). Após, calcula-se o coeficiente de posto de Spearman por meio da Equação 2.12 (SPEARMAN, 1904).

$$\rho = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n d_i^2}{n(n^2 - 1)} \quad (2.12)$$

em que n é o número de pares de (x_i, y_i) .

O coeficiente de correlação de Spearman possui variação entre -1 e 1 . Usamos o termo correlação positiva quando o coeficiente for maior que zero ($\rho > 0$),

correlação negativa quando o coeficiente for menor que zero ($\rho < 0$) e correlação nula ou não há correlação se o valor for igual a zero ($\rho = 0$). Sendo que, quanto mais próximo estiver destes extremos (-1 e 1), maior será a associação entre as variáveis. Portanto, o coeficiente positivo indica paralelismo, ou seja, evidencia uma relação proporcional, assim, quanto maior o valor de um parâmetro, maior o valor do parâmetro correspondente. Caso o coeficiente seja negativo indica oposição, de modo que a relação é proporcional de oposição, assim, quanto maior for um parâmetro, menor o valor do parâmetro correspondente (ROSNER, 1986).

O coeficiente de correlação de Spearman pode ser utilizado para avaliar o grau de correlação entre as concentrações dos diversos parâmetros ao realizar um monitoramento ambiental, pois raramente estes seguem uma distribuição normal, sendo assim, possível acrescentar na matriz de correlação os diversos parâmetros que caracterizam o ambiente (HERING *et al.*, 2016).

Além disso, uma análise de rede pode ser utilizada para investigar o padrão de associação entre as variáveis investigadas. A representação é feita por meio de um objeto gráfico, cujas variáveis são representadas por nodos e aproximadas conforme as associações entre elas, bem como, as relações representadas por linhas verdes (positivas) e vermelhas (negativas) (HUTZ *et al.*, 2015).

2.7.3.3 Análise de agrupamento (Cluster)

A análise de agrupamento, também conhecida como conglomerado, classificação ou Cluster, é uma técnica de estatística multivariada e tem como objetivo principal agrupar os elementos de uma amostra. Desta forma, reúne as amostras com base nas suas características, obtendo grupos que apresentam padrões semelhantes, assim é possível analisar a forma como os dados são estruturados (SEMAAN *et al.*, 2013).

Os grupos são formados com base na similaridade ou dissimilaridade das variáveis, ou seja, apresentam alta homogeneidade interna (dentro do grupo) e alta heterogeneidade externa (entre grupos). Desta forma, os grupos são formados de modo a maximizar a homogeneidade interna, ao mesmo tempo em que maximiza a heterogeneidade externa (TREBUNA e HELCINOVÁ, 2013).

Para realizar tais agrupamentos, é necessário, primeiramente, decidir a medida de similaridade ou dissimilaridade que será usada, sendo essas expressas como função distância ou métrica. De acordo com a medida, um determinado tipo de agrupamento é produzido e quanto menor seu valor, mais similaridade existe entre os elementos que estão sendo comparados (MINGOTI, 2007). A proximidade dos elementos agrupados, usualmente é indicada por um tipo de distância, dentre elas tem-se:

- Distância Euclidiana: Os elementos amostrais são comparados em cada variável pertencente ao vetor de observação, dado pela Equação 2.13.

$$d(\vec{x}, \vec{y}) = \sqrt{\sum_{i=1}^p (x_i - y_i)^2} \quad (2.13)$$

- Distância Euclidiana Quadrática: É definida pela soma dos quadrados das diferenças sem a raiz quadrada, representada pela Equação 2.14.

$$d(x, y) = \sum_{i=1}^p (x_i - y_i)^2 \quad (2.14)$$

- Distância de Manhattan (*city-block*): Utiliza a soma das diferenças absolutas das variáveis. Esse procedimento apresenta maior simplicidade de cálculo, mas pode levar a grupos inválidos se as variáveis forem altamente correlacionadas, dada pela Equação 2.15.

$$d(x, y) = \sum_{i=1}^p |x_i - y_i| \quad (2.15)$$

- Distância de Mahalanobis: É baseada nas correlações entre variáveis com as quais distintos padrões podem ser identificados e analisados, definida pela Equação 2.16.

$$d(x, y) = \sqrt{\sum_{i=1}^p \frac{(x_i - y_i)^2}{\sigma_i^2}} \quad (2.16)$$

Após definir a forma de cálculo da distância, é necessário indicar o método de agrupamento hierárquico que melhor descreve os dados. Tais métodos começam com objetos individuais e há inicialmente tantos grupos quantos objetos, sendo os mais similares agrupados inicialmente, e esses grupos fundem-se de acordo com suas similaridades. Seguindo esse critério de similaridade os subgrupos vão se unindo a outros subgrupos até formar um grupo único (MARQUES, 2006).

Esse modo de agrupar dados semelhantes é realizado por meio de ligações, dentre elas pode-se citar: Ligações Simples, Ligações Completas, Método das Médias das Distâncias, Método do Centróide e Método de Ward.

- **Ligação Simples:** Neste tipo de ligação, unem-se os dois grupos com menor distância ou maior similaridade, representada pela Equação 2.17.

$$d_{(AB)C} = \min \{d_{AC}, d_{BC}\} \quad (2.17)$$

As quantidades d_{AC} e d_{BC} são as distâncias entre os vizinhos mais próximos dos grupos A e C e dos grupos B e C.

- **Ligação Completa:** O procedimento adotado é semelhante ao caso de ligações simples, diferente apenas pela distância entre dois grupos que é determinada pela distância máxima de dois elementos, um de cada grupo, calculada pela Equação 2.18.

$$d_{(AB)C} = \max \{d_{AC}, d_{BC}\} \quad (2.18)$$

- **Ligação das Médias das Distâncias:** É definida pela média das distâncias entre todos os pares de elementos que podem ser formados com os elementos dos dois conglomerados que estão sendo comparados. Dessa forma, se o grupo 1 tem n_1 elementos e o grupo 2 tem n_2 elementos, a distância entre eles será definida pela Equação 2.19.

$$d(G_1, G_2) = \sum_{I \in G_1} \sum_{K \in G_2} \left(\frac{1}{n_1 n_2} \right) d(x_I, x_K) \quad (2.19)$$

Assim, se $G_1 = \{x_1, x_3, x_5\}$ e $G_2 = \{x_2, x_4\}$ tem-se a distância dada pela Equação 2.20.

$$d(G_1, G_2) = \frac{1}{6} [d(x_1, x_2) + d(x_1, x_4) + d(x_3, x_2) + d(x_3, x_4) + d(x_5, x_2) + d(x_5, x_4)] \quad (2.20)$$

- **Método Centróide:** A distância entre dois grupos é definida como sendo a distância entre os valores de médias, centroides. Toda vez que os valores são reunidos, um novo centróide é definido e estes migram quando ocorrem fusões de agregados. Dado $G_1 = \{x_1, x_3, x_5\}$ e $G_2 = \{x_2, x_4\}$, os vetores de médias são definidos pela Equação 2.21:

$$\text{vetor das médias de } G_1 = x_1 \frac{1}{3} [x_1 + x_3 + x_5] \text{ e } \text{vetor das médias de } G_2 = x_2 \frac{1}{2} [x_2 + x_4] \quad (2.21)$$

e a distância entre G_1 e G_2 é definida por:

$$d(G_1 G_2) = (x_1 - x_2)' (x_1 - x_2)$$

em que $d(G_1G_2)$ é a distância Euclidiana ao quadrado entre os vetores de médias amostral x_1 e x_2 .

- Método de Ward: O cálculo da distância entre dois agrupamentos é realizado pela soma dos quadrados entre os dois agrupamentos com base em todas as variáveis. Assim, um grupo será agrupado a um outro se essa junção proporcionar o menor aumento da variância interna do grupo, definida pela Equação 2.22.

$$SS_i = \sum_{j=1}^{n_j} (x_{ij} - x_i)' (x_{ij} - x_i) \quad (2.22)$$

onde, n_i é o número de elementos do grupo G_i , x_{ij} é o vetor de observação do j-ésimo elemento amostral que pertence ao i-ésimo grupo, x_i é o centroide do grupo e SS_i é a soma dos quadrados correspondentes ao conglomerado. A soma de quadrados entre os Clusters é dado pela Equação 2.23.

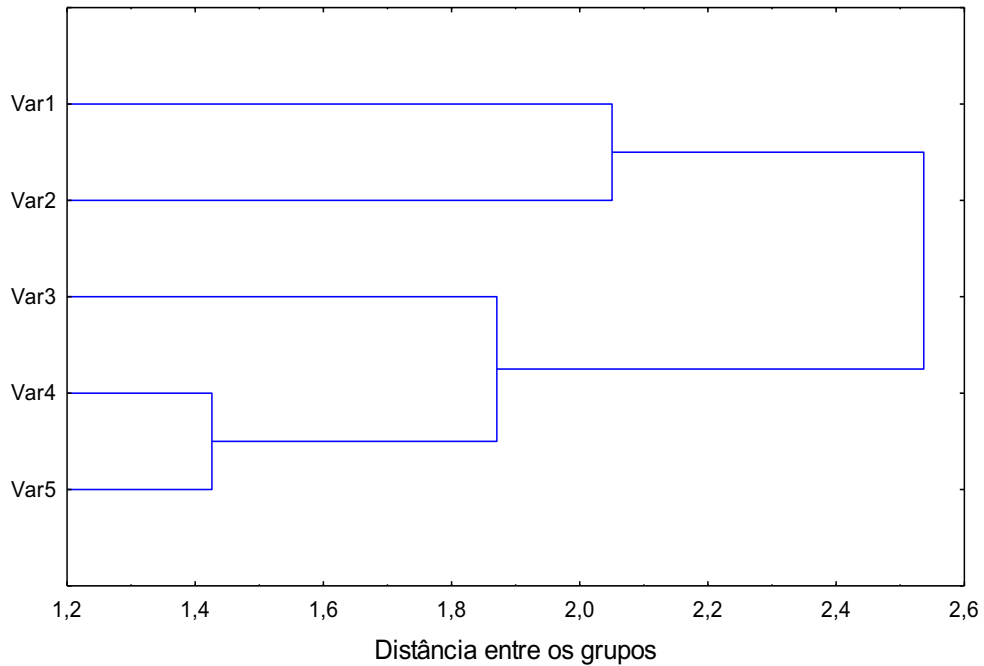
$$d(G_l, G_i) = \left[\frac{n_l n_i}{n_l + n_i} \right] (x_l - x_i)' (x_l - x_i) \quad (2.23)$$

Em cada passo do agrupamento, os dois conglomerados que resultam do resultado do menor valor da soma de quadrados total dentro dos grupos são combinados.

A definição de um método de aglomeração e a escolha de uma medida de distância são fatores que estão inter-relacionados. Por exemplo, ao utilizar distâncias euclidianas, opta-se pelo método de Ward ou dos centroides (MALHOTRA, 2001).

Após sucessivas etapas de agrupamentos, são formados novos conglomerados considerando os que mais se assemelham e isso se repete sucessivamente até que todos os elementos amostrais estejam em um único grupo. Sendo assim, é possível representar graficamente os grupos, uma vez que, estes gráficos são chamados de dendograma (MINGOTI, 2007), representado na Figura 4.

Figura 4 - Exemplo de dendograma de agrupamento



Fonte: Autoria própria (2020)

As representações dos dados através do dendograma indicam a similaridade entre os grupos de classificação e o comprimento das linhas indica a diferença (WUNDERLIN *et al.*, 2001).

Uma forma para validar as informações geradas pela função de ligação é compará-la aos dados originais da distância. De acordo com Malhotra (2001), um método é mais apropriado que outro quando o dendograma apresenta uma representação mais próxima da realidade.

O grau de deformação, provocado pela construção do dendograma, é verificado por meio do coeficiente de correlação cofenético, ou seja, grau de ajuste entre a matriz de similaridade e a matriz cofenética. Quanto maior for o grau de ajuste, mais próximo a 1, menor será a distorção provocada pelo agrupamento dos parâmetros pelo método (ALBUQUERQUE, 2005).

De acordo com Chiguti (2005), o coeficiente de correlação cofenética é dado pela Equação 2.24.

$$r_{cof} = \frac{\sum_{j=1}^{n-1} \sum_{j'=j+1}^n (c_{jj'} - \underline{c})(f_{jj'} - \underline{f})}{\sqrt{\sum_{j=1}^{n-1} \sum_{j'=j+1}^n (c_{jj'} - \underline{c})} \sqrt{\sum_{j=1}^{n-1} \sum_{j'=j+1}^n (f_{jj'} - \underline{f})}} \quad (2.24)$$

em que,

$$\underline{c} = \frac{2}{n(n-1)} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{j'=j+1}^n (c_{jj'}) \text{ e } \underline{f} = \frac{2}{n(n-1)} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{j'=j+1}^n (f_{jj'})$$

sendo $c_{jj'}$ a distância entre os valores de j e j' da matriz resultado das ligações que vão ocorrendo; $f_{jj'}$ a distância entre os valores de j e j' da matriz de distâncias; c a matriz cofenética resultante da simplificação e f a matriz de dissimilaridade.

Após a definição dos grupos, Vicini (2005) sugere traçar uma “linha de corte” paralela ao eixo y , com o intuito de determinar o número de grupos. Normalmente esta linha é definida em relação às maiores distâncias em que os grupos foram formados, posto que, importante sempre considerar os critérios adotados por cada pesquisador.

Saha *et al.* (2018) definiram, por meio da análise hierárquica de agrupamentos usando o método de Ward e correlação de Pearson, três grupos estatisticamente diferentes para os locais de amostragem, levando em consideração os metais pesados presentes na zona industrial de processamento de exportações de Dhaka, em Bangladesh. O primeiro grupo mostra uma estreita associação entre Cr e Cd, o segundo constitui apenas de Mn, enquanto o terceiro foi formado por As, Zn, Cu, Ni e Pb. De acordo com os autores, o procedimento de Cluster identificou os grupos semelhantes de uma maneira relevante e significativa para os dados em estudo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

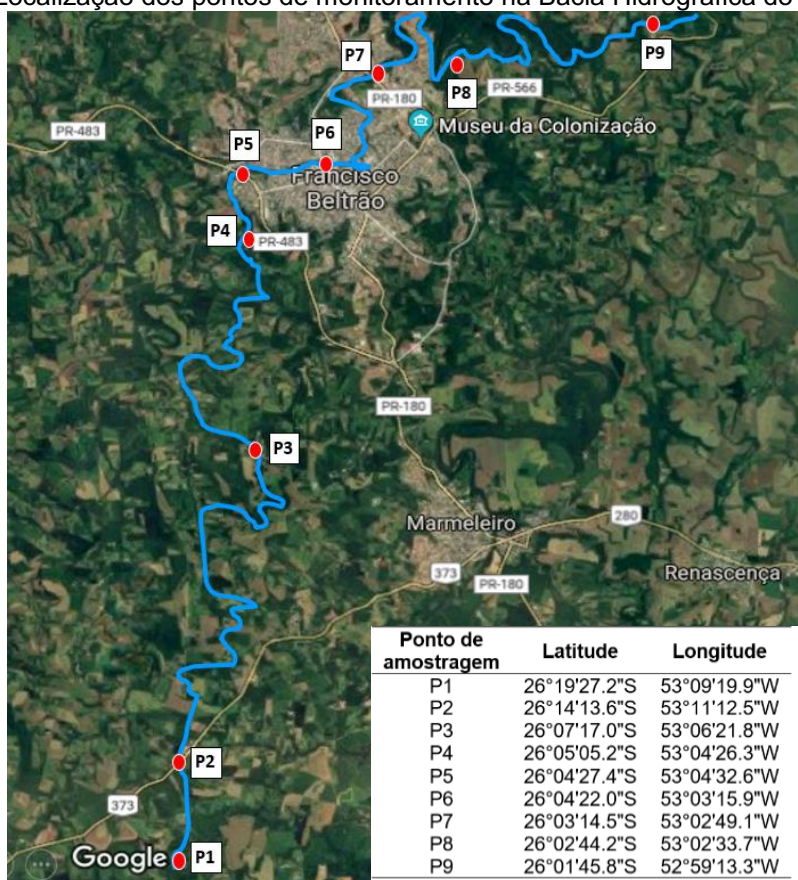
3.1 Descrição do local de estudo

A bacia hidrográfica do rio Marrecas está localizada na região central do sudoeste do estado do Paraná/BR, cobre uma área total de captação de 865,43 km² e com extensão total de 146,6 km em seu leito principal. O uso do solo ao longo da bacia compreende plantações agrícolas, com predominância de culturas como, soja, milho, aveia, trigo e algumas áreas de pastagens (temporária ou permanentes) e reservas legais. Na área urbana do município de Francisco Beltrão, o Rio Marrecas é utilizado como principal fonte de abastecimento humano, com atendimento de aproximadamente 92.216 mil habitantes (IBGE, 2020). Recebe como afluentes os rios Urutago, Lonqueador e Santa Rosa, além do lançamento da estação de tratamento de esgoto (ETE) do próprio município.

3.2 Locais de monitoramento

Para o monitoramento hidrológico com análise da água superficial utilizada para o abastecimento humano e de sedimento do Rio Marrecas, os pontos de amostragem foram definidos em locais estratégicos pelo mapeamento geográfico (Figura 5), considerando 9 pontos críticos, desde a nascente até a foz. A amostragem foi realizada mensalmente no período de doze meses, compreendidos entre março de 2018 e fevereiro de 2019, com coletas de água e sedimento.

Figura 5 - Localização dos pontos de monitoramento na Bacia Hidrográfica do rio Marrecas



Fonte: Autoria própria (2020)

O primeiro ponto de monitoramento, definido como P1, localiza-se próximo à nascente, bem como na fronteira dos estados do Paraná com Santa Catarina, no interior do município de Flor da Serra do Sul. Esse local é caracterizado por possuir pequena área reflorestada, lavoura de plantio e pastagens em suas margens, sendo que em seu leito há passagem de gado leiteiro, visualizado na Figura 6.

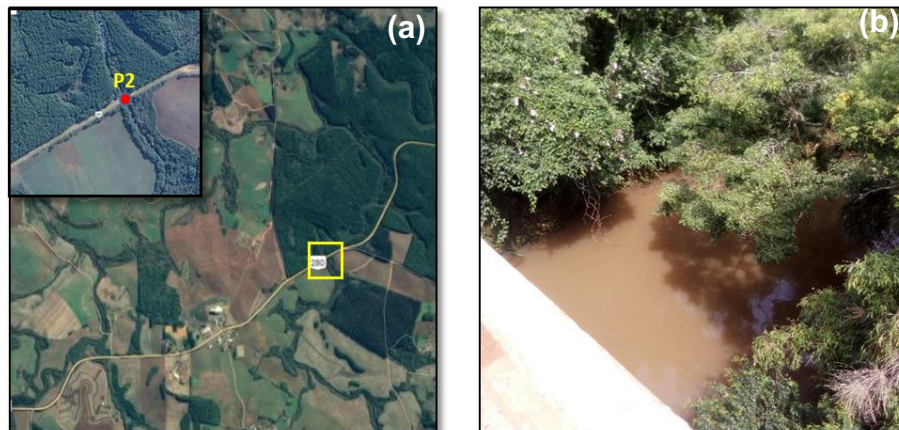
Figura 6 - Mapa (a) e foto (b) do local de amostragem situado próximo à nascente do rio
Coordenada geográfica: 26°19'27.2"S 53°09'19.9"W



Fonte: Autoria própria (2020)

O segundo ponto de amostragem, identificado como P2, situa-se próximo a ponte na rodovia PR-280, município de Flor da Serra do Sul-PR. Esse ponto de amostragem possui, nas suas proximidades, reflorestamentos de pinus, além de lavouras agrícolas, como apresentado na Figura 7.

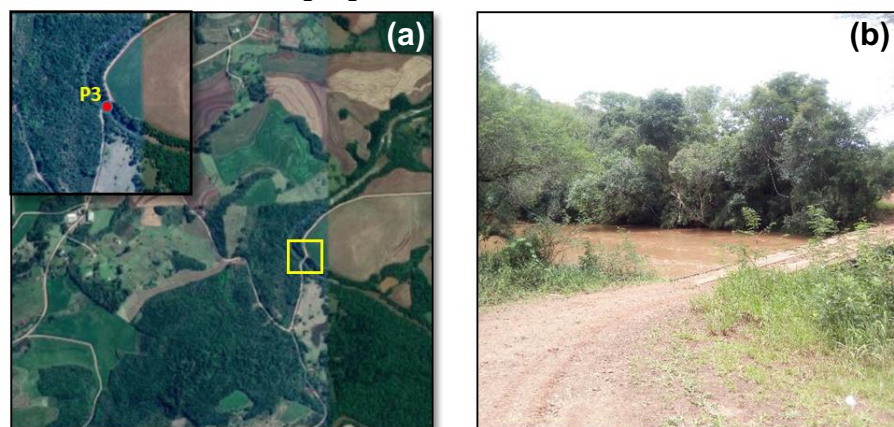
Figura 7 - Mapa (a) e foto (b) do local de monitoramento situado sob a ponte na PR-280.
Coordenadas geográficas: 26°14'13.6"S 53°11'12.5"W



Fonte: Autoria própria (2020)

O terceiro ponto de amostragem, definido como P3, localiza-se no perímetro rural do município de Francisco Beltrão, especificamente na comunidade da Água Vermelha, próximo ao Recanto Renascer. Sua localização é definida após grande área de plantações agrícolas, sendo essas identificadas muito próximas às margens e por grande parte do percurso, como visualizado na Figura 8.

Figura 8 - Mapa (a) e foto (b) do local de monitoramento próximo à comunidade de Água Vermelha.
Coordenadas geográficas: 26°07'17.0"S 53°06'21.8"W



Fonte: Autoria própria (2020)

O quarto local de monitoramento, identificado como P4, situa-se antes do sítio urbano de Francisco Beltrão, nas imediações do bairro Marrecas, junto à estação de captação de água da SANEPAR, dado que, esta é responsável pela principal fonte de abastecimento de água do município. Possui em seu curso, grande área agrícola próxima as suas margens, como visualizado na Figura 9.

Figura 9 - Mapa (a) e foto (b) do local de amostragem situado antes da área urbana de Francisco Beltrão.

Coordenadas geográficas: 26°05'05.2"S 53°04'26.3"W



Fonte: Autoria própria (2020)

O quinto local de amostragem, definido como P5, situa-se próximo ao início da área urbana de Francisco Beltrão, nos limites dos bairros Marrecas e São Miguel, especificamente na Avenida Duque de Caxias, sob a ponte da rodovia PR-483, apresentado na Figura 10. Observa-se moradias às margens do rio, bem como grande quantidade de lixo no entorno do local de monitoramento.

Figura 10 - Mapa (a) e foto (b) do local de monitoramento situado no início da área urbana

Coordenada geográfica: 26°04'27.4"S 53°04'32.6"W



Fonte: Autoria própria (2020)

O sexto local de monitoramento, identificado como P6, localiza-se na região central do município de Francisco Beltrão, nos limites dos bairros Centro e Cango, especificamente sobre a ponte da Avenida General Osório. Possui construções muito próximas às margens ao longo do curso do rio que antecede esse ponto, como visualizado na Figura 11.

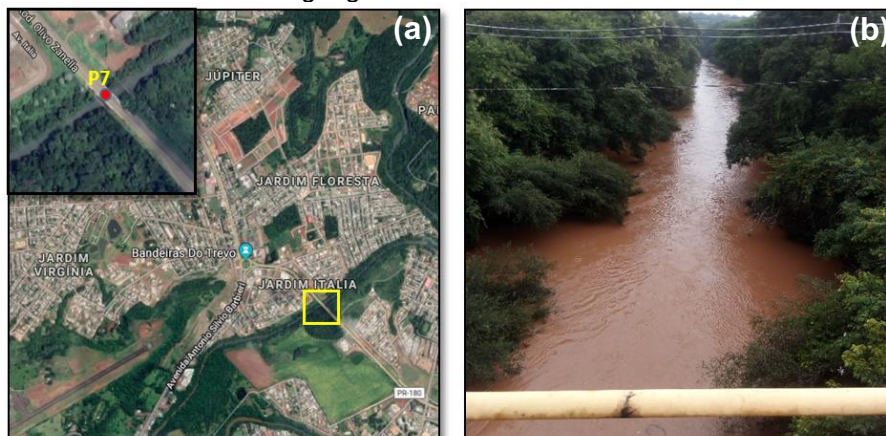
Figura 11 - Local de monitoramento situado na área urbana central
Coordenada geográfica: 26°04'22.0"S 53°03'15.9"W



Fonte: Autoria própria (2020)

O sétimo local de monitoramento, definido como P7, situa-se nos limites dos bairros Padre Útrico e Jardim Itália, sob a ponte da rodovia Olívio Zanella, Contorno Norte, de acordo com a Figura 12. Possui em uma de suas margens área de moradia, bem como área industrial.

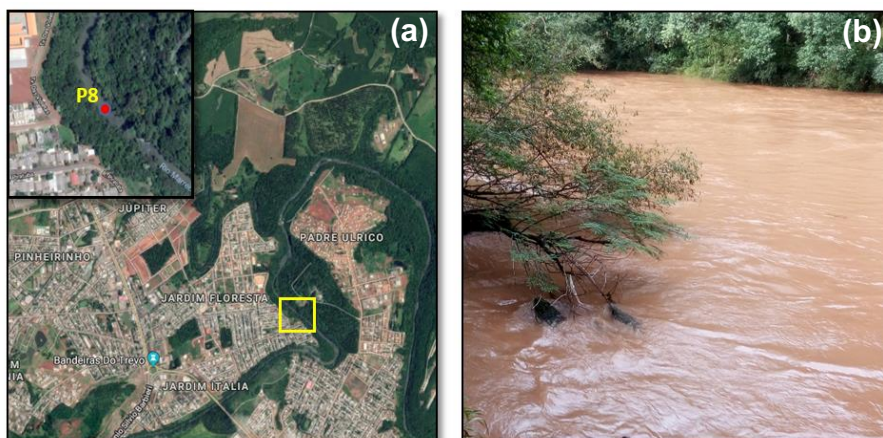
Figura 12 - Local de monitoramento situado após a área central
Coordenada geográfica: 26°03'14.5"S 53°02'49.1"W



Fonte: Autoria própria (2020)

O oitavo local de monitoramento, identificado como P8, localiza-se no fim do perímetro urbano do município de Francisco Beltrão. Em uma de suas margens, possui moradias irregulares muito próximas ao rio e na outra, possui um pequeno reflorestamento pertencente ao Viveiro Municipal, como visto na Figura 13.

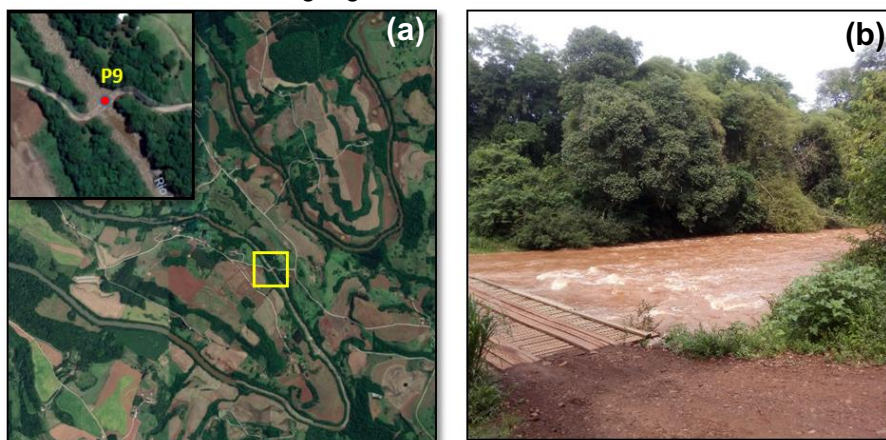
Figura 13 - Local de monitoramento situado próximo ao final do perímetro urbano
Coordenada geográfica: 26°02'44.2"S 53°02'33.7"W



Fonte: A autoria própria (2020)

O nono local de amostragem, identificado como P9, situa-se próximo a foz do rio Marrecas, mais especificamente na comunidade de Volta Grande do Marrecas. Verifica-se ao longo do seu curso, grande área agrícola em ambas as margens, como visualizado na Figura 14.

Figura 14 - Local de monitoramento situado próximo à foz do rio
Coordenada geográfica: 26°01'45.8"S 52°59'13.3"W



Fonte: A autoria própria (2020)

3.3 Amostragem e armazenamento

A amostragem de água foi realizada na seção transversal do rio, utilizando um balde de plástico de aproximadamente 10 L, acondicionadas em frascos de 2 L, identificados e previamente limpos. Após, foram mantidas sob refrigeração até a realização das análises. As amostras de sedimento foram coletadas com draga de *Petersen* nos mesmos pontos de amostragem que as amostras de água, secas em estufa a 40 °C, destorroadas, peneiradas e armazenadas em frascos de polietileno de 100 mL.

3.4 Análise dos parâmetros físico-químicos

As análises físico-químicas foram realizadas para os seguintes parâmetros: temperatura (Temp), pH, cor, turbidez (Turb), demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), fosfato total (Fosf), condutividade elétrica (Cond) e Alcalinidade (Alc). A temperatura foi determinada in situ (no local de amostragem) e as demais análises foram realizadas de acordo com as metodologias descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012) e os métodos empregados podem ser visualizados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros das análises físico-químicas para as amostras de água do rio Marrecas

Parâmetros (unidade)	Método/Equipamento	Referência Metodológica
Temperatura (°C)	Termômetro de dilatação de mercúrio (sensibilidade 0 a 100 °C, precisão de 0,1 °C)	2550B APHA (2012)
pH	Eletrométrico pHmetro MS Tecnocon – mPA 210	4500 APHA (2012)
Cor (mg Pt L ⁻¹)	Espectrofotométrico Espectrofotômetro UV-Visível – Shimadzu, Modelo UV 1800	2120B APHA (2012)
Turbidez (UNT)	Nefelométrico Turbidímetro MS Tecnocon – TB 1000P	2130B APHA (2012)
DQO (mg L ⁻¹ O ₂)	Refluxo fechado	5220D APHA (2012)
DBO ₅ total (mg L ⁻¹)	Diluição e incubação a 20 °C	5210B APHA (2012)
Fosfato total (mg L ⁻¹)	Calorimétrico com Ácido ascórbico	4500P APHA (2012)
Condutividade Elétrica (µS cm ⁻¹)	Eletrométrico Condutivímetro Digmed – DM 32	2510B APHA (2012)
Alcalinidade (mg L ⁻¹)	Eletrométrico	2320A APHA (2012)

Os procedimentos realizados para a quantificação de cada parâmetro físico-químico estão descritos nos tópicos a seguir.

3.4.1 Cor

Determinou-se a cor por meio do método platina-cobalto, sendo este, um método padrão que utiliza a comparação da amostra com uma solução colorida de concentração conhecida.

Inicialmente preparou-se a curva de calibração e a fim de verificar o melhor ajuste. Após, realizou-se a leitura da absorbância das amostras em um espectrofotômetro (Shimadzu, Modelo UV 1800) no comprimento de onda 455 nm. Desta forma, calculou-se a cor por meio da Equação 3.1:

$$Cor(PtCo) = A_{cc} \cdot Abs \quad (3.1)$$

Em que:

A_{cc} é a constante da curva de calibração;

Abs é a absorbância identificada em cada amostra.

3.4.2 Turbidez

Realizou-se as análises de turbidez em um Turbidímetro da marca AKSON, que utiliza o método de medição por detecção de luz dispersa na faixa de 0 a 1000 UNT (unidade nefolométrica de turbidez).

3.4.3 Demanda química de oxigênio (DQO)

Inicialmente realizou-se o preparo das soluções como descrito a seguir:

- Solução digestora: Dissolveu-se 10,216 g de dicromato de potássio P.A., previamente seco em estufa a 150 °C por um período de duas horas, em 500 mL de água destilada. Após diluiu-se a solução a um volume de 1000 mL.
- Ácido sulfúrico com sulfato de prata: Adicionou-se 5,06 g de sulfato de prata em 500 mL de ácido sulfúrico concentrado. A solução ficou em repouso por 2 dias para a completa dissolução do sal. À essa mistura denomina-se de solução catalítica por ter a função de acelerar a reação.

- Padrão de biftalato de potássio - DQO teórica de 500 mg O₂/L: Dissolveu-se 0,425 g de biftalato de potássio, previamente seco à 110 °C por 1 hora, em 1000 mL de água destilada (DQO teórica de 500 mg O₂/L).

Essas cinco soluções de concentrações conhecidas foram submetidas ao mesmo processo de digestão com os reagentes apresentados para as amostras a seguir. Após construiu-se a curva de calibração, a partir de cinco soluções padrão de biftalato de potássio com concentrações conhecidas, em seguida realizou-se a leitura da absorvância das soluções e traçou-se a curva de calibração.

Para a análise das amostras adicionou-se em um tubo de ensaio com tampa 2,5 mL da amostra, 1,5 mL da solução digestora e 3,5 mL da solução catalítica e após a mistura foi homogeneizada. Em seguida, colocou-se os tubos para digerir em bloco de aquecimento a 150 °C por um período de 2 horas. Após esse processo deixou-se as esfriar à temperatura ambiente.

Realizou-se a leitura no espectrofotômetro, zerando o equipamento com o branco (solução digestora, catalítica e água destilada) e leu-se a absorvância das amostras no comprimento de onda de 600 nm.

Os resultados foram expressos por meio da Equação 3.2:

$$C_{DQO}, mg L^{-1} = A_{cc} \cdot Abs \quad (3.2)$$

Sendo que:

A_{cc} é a constante da curva de calibração;

Abs é a absorvância identificada em cada amostra.

3.4.4 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅)

Para as análises de DBO₅, preparam-se as soluções como descritas a seguir:

- Solução indicador de Amido: dissolveu-se 10 g de amido solúvel em 0,2 g de ácido salicílico, como preservativo, em 100 mL de água destilada quente.
- Solução de tiosulfato de sódio: Dissolveu-se 62,05 g de tiosulfato de sódio pentahidratado em 800 mL de água destilada. Adicionou-se 0,4 g de NaOH P.A.. e completou-se o volume até 1000 mL com água destilada, após dilui-se para obter concentração de 0,025 N.
- Solução de azida sódica: Dissolveu-se 500 g de NaOH e 135 g de NaI em água destilada e diluída a 1000 mL. A esta solução, adicionou-se 10 g de azida de sódio

em 40 mL de água destilada. Transferiu-se a solução para um balão volumétrico e completou-se o volume com água destilada.

Para a análise de DBO_5 mediu-se a quantidade de oxigênio dissolvida, na mistura de 300 mL da amostra com 1 mL de solução de sulfato manganoso e 1 mL de solução de azida sódica. Agitou-se a solução até o precipitado marrom tornar-se homogêneo e em seguida adicionou-se 1 mL de ácido sulfúrico P.A.. Retirou-se 100 mL dessa amostra e titulou-se com solução 0,025 N de tiosulfato de sódio, iniciando com uma coloração alaranjada, sendo que, quando a amostra começou a ficar transparente, 1 mL de solução de amido (indicador) foi adicionado à solução a qual se tornou azul escuro, continuando a titulação até a amostra ficar totalmente transparente.

Uma parcela da amostra foi mantida em uma incubadora durante 5 dias a uma temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Ao final deste período, o mesmo procedimento citado anteriormente foi realizado com a amostra incubada.

Para o cálculo da concentração de oxigênio dissolvido utilizou-se a Equação 3.3:

$$OD(\text{mg L}^{-1}\text{O}_2) = \frac{8000 \cdot V_1 \cdot N}{V_2} \quad (3.3)$$

Em que:

V_1 é o volume da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação (mL);

V_2 é o volume da amostra titulada (100 mL);

N é a normalidade da solução de tiosulfato de sódio (0,025 N).

Desta forma, calcula-se a DBO_5 pela Equação 3.4:

$$DBO_5 (\text{mg L}^{-1}\text{O}_2) = (OD_1 - OD_5) \cdot 2 \cdot 100 \quad (3.4)$$

onde:

OD_1 é a medida do oxigênio dissolvido no primeiro dia;

OD_5 é a medida do oxigênio dissolvido no quinto dia;

3.4.5 Fosfato total

Para a determinação das concentrações de fosfato, preparam-se inicialmente as soluções descritas a seguir:

- Ácido forte: Em um balão volumétrico de 1000 mL, acrescentou-se 600 mL de água destilada e 300 mL de ácido sulfúrico concentrado. Esfriou-se a solução em banho de gelo, após adicionou-se 4 mL de ácido nítrico P.A. e completou-se o volume do balão com água destilada e deionizada.
- Mistura combinada: Em um béquer de 1000 mL, dissolveu-se 0,26 g de tartarato duplo de antimônio e potássio em 700 mL de água destilada e deionizada. Adicionou-se 11,2 g de molibdato de amônio tetra hidratado. Após, adicionou-se 140 mL de ácido sulfúrico P.A..
- Reagente combinado: Em um erlenmeyer de 250 mL adicionou-se 0,5 g de ácido ascórbico e 100 mL da mistura combinada e agitou-se até dissolução do ácido ascórbico.
- Solução digestora: Dissolveu-se 134 g de sulfato de potássio P.A. em 600 mL de água destilada. Adicionou-se, aos poucos, 200 mL de ácido sulfúrico P.A. e 2 g de óxido de mercúrio (dissolvido em ácido sulfúrico 6 N). Transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 1000 mL e completou-se o volume com água destilada.

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

Para quantificação de fosfatos, utilizou-se 50 mL da solução digestora e adicionou-se 1 a 2 gotas de fenolftaleína, após, neutralizou-se a solução de $\text{NaOH} + \text{NaCl}$ até a virada do indicador para coloração vermelha. Adicionou-se ácido forte até a solução tornar-se incolor. Transferiu-se a solução para uma proveta graduada de 100 mL e o volume foi completado para 60 mL com água destilada. A solução foi transferida novamente para o mesmo erlenmeyer de 125 mL e pipetou-se 10 mL de reagente combinado. Agitou-se lentamente a solução e aguardou-se de 8 a 10 minutos para que a reação ocorresse. Realizou-se a leitura no espectrofotômetro UV-Vis em comprimento de onda de 880 nm.

3.4.6 Condutividade elétrica

Mediu-se a condutividade elétrica por meio de um condutivímetro que utiliza o eletrodo de liga de titânio. Após calibrado o equipamento, introduziu-se o eletrodo dentro da amostra, anotou-se o valor da condutividade elétrica.

3.4.7 Alcalinidade

Para medir a alcalinidade, utilizou-se ácido sulfúrico 0,01 mol L⁻¹ padronizado. Em um erlenmeyer, colocou-se 100 mL da amostra, em seguida acrescentou-se 3 gotas de metilorange. Se a amostra ficou amarelada, titulou-se com ácido sulfúrico 0,01 ml L⁻¹ até a coloração ficar levemente avermelhada anotando-se o volume total gasto, incluído aquele para a fenolftaleína. Desta forma, calculou-se a alcalinidade por meio da Equação 3.6:

$$mgCaCO_3L^{-1} = \frac{0,01 \cdot 100000 V_T f_C}{V_a} \quad (3.6)$$

Em que:

V_T é o volume total de solução de ácido gastos na titulação (mL);

f_C é o fator de correção volumétrica da solução de ácido sulfúrico;

V_a é o volume da amostra (mL).

3.5 Análise de elementos traço nas amostras de água e de sedimento

A determinação das concentrações elementares, presentes nas amostras líquidas (água) e sólidas (sedimento), foi realizada pela técnica de Fluorescência de raio-X por reflexão total (TXRF). As análises foram realizadas em um espectrômetro TXRF de bancada (S2 PICOFOX, Bruker AXS Microanálise GmbH), operando com um tubo de raios-X de Molibdênio de 50 W, usando um Detector de Silício (SSD). A incidência de raios-X sob a condição de reflexão total foi feita sobre refletores de quartzo portadores da amostra (30 mm de diâmetro e 3 mm de espessura).

Para quantificação elementar por TXRF das amostras, é necessária a adição de um padrão interno de um elemento que não esteja presente na amostra, por isso geralmente utilizam-se elementos raros, como o Gálio, Escândio ou Germânio. Segundo Moreira *et al.* (2006), esse padrão interno é utilizado para corrigir

instabilidades do sistema, tais como a oscilação no gerador de raio-X, a emissão de raios-X pelo ânodo e a detecção de raios-X, e problemas operacionais como o posicionamento não homogêneo das amostras.

As amostras líquidas foram preparadas em microtubos de centrifugação, onde foram adicionados 990 μL de amostra e 10 μL de solução padrão de Gálio (1000 mg L^{-1}). Para as amostras sólidas, fez-se a homogeneização de 30 mg da amostra previamente seca à 100 °C e moída na granulometria de 50 μm , em 2,5 mL de solução de TritonTM X-100 (Sigma Aldrich) à 1% e 150 μL de solução padrão de Gálio (1000 mg L^{-1}). (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2018; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2015). Para as medições de concentração elementar nas amostras de sedimento e água, uma alíquota de 5 μL da mistura foi depositada no centro do suporte de quartzo, previamente limpo, depositada em capela laminar para secagem, formando assim uma película fina contendo a amostra.

O procedimento de lavagem dos refletores de quartzo envolveu uma sequência de lavagens, inicialmente com solução de RBS 50TM 5%, seguido de ácido nítrico 10%, e por fim água destilada, com aquecimento (80°C) em todas as etapas. Ao final dessas lavagens sequenciais, os refletores foram secos em capela de fluxo laminar e pipetado no centro destes 5 μL de silicone em isopropanol para posterior fixação da alíquota da amostra no centro do refletor (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2015).

Após o preparo das amostras nos refletores de quartzo, definiu-se no *software* do equipamento as condições de análise, tempo de irradiação, concentração do padrão interno, entre outras informações necessárias. Antes de realizar a leitura, faz-se necessário ligar o equipamento e aguardar adequado condicionamento durante 1 hora. Posteriormente, os refletores de quartzo foram dispostos no amostrador do equipamento, e feita a irradiação por um feixe de raios-X gerados em uma fonte de Molibdênio com energia de 20 keV durante 600 segundos (Marca: Bruker, Moledo: S2 PICOFOX) (MÓDENES *et al.*, 2017).

Os raios-X característicos, emitidos pela amostra, foram coletados em um detector semiconductor. O número de contagens de raios-X foi então convertido em concentração elementar pelo programa *Spectra*, relacionando-se a sensibilidade e a intensidade relativa de cada elemento, e ainda a concentração do padrão interno presente na amostra.

3.6 Índice de qualidade da água

Avaliou-se a influência dos metais pesados Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e As na qualidade da água, por meio do HPI (MOHAN *et al.*, 1996) e o HEI (EDET e OFFIONG 2002). Para o HPI, pesos (W_i) entre 0 e 1 são atribuídos para cada metal de acordo com sua importância individual, definida como inversamente proporcional ao padrão recomendado (S_i) para cada parâmetro. O HPI é calculado com a seguinte Equação 3.7:

$$HPI = \frac{\sum_{i=1}^n W_i Q_i}{\sum_{i=1}^n W_i} \quad (3.7)$$

onde Q_i é o sub-índice do i -ésimo parâmetro, W_i é a unidade de ponderação do i -ésimo parâmetro e n é o número de parâmetros considerados. O sub-índice (Q_i) do parâmetro é calculado de acordo com a Equação 3.8:

$$Q_i = \sum_{i=1}^n \frac{|M_i - I_i|}{S_i - I_i} \times 100 \quad (3.8)$$

onde M_i é o valor monitorado do i -ésimo parâmetro, I_i é o valor ideal do i -ésimo parâmetro e S_i é o valor padrão do i -ésimo parâmetro. O HPI é classificado como excelente ($0 < HPI < 25$), bom ($26 < HPI < 50$), ruim ($51 < HPI < 75$), muito ruim ($76 < HPI < 100$) e imprópria para o consumo ($HPI > 100$) (SHWETA *et al.*, 2013).

O método HEI, assim como o HPI, fornece a qualidade geral da água com relação as concentrações de metais pesados. O HEI é calculado pela Equação 3.9:

$$HEI = \sum_{i=1}^n \frac{H_C}{H_{MAC}} \quad (3.9)$$

onde H_c é o valor monitorado do i -ésimo parâmetro, que diferentemente do HPI, utiliza como padrão a concentração máxima admissível do i -ésimo parâmetro (H_{MAC}), sendo classificado como baixo nível de contaminação ($HEI < 10$), nível moderado de contaminação ($10 < HEI < 20$) e nível alto de contaminação ($HEI > 20$) (PRASANNA *et al.*, 2012).

Os limites das concentrações (MAC, W_i , l_i , S_i e Q_i) utilizados para os metais pesados de Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e As, foram embasados em dados apresentados por Zakhem e Hafez (2015), Sheykhi e Moore (2012) e WHO (2011).

3.7 Avaliação estatística

A partir dos valores obtidos para as concentrações dos parâmetros, realizou-se uma análise estatística descritiva dos dados e uma análise de correlação utilizando o *software Statistica by StatSoft® Inc.*

Para a identificação dos pontos atípicos, *outliers*, foi utilizado o método exploratório de amplitude interquartilica (NAGHETTINI e PINTO, 2007). Foram analisadas individualmente todas as ocorrências para avaliar a necessidade ou não de sua exclusão, a fim de evitar distorções nos resultados. Assim, em caso de inconsistência comprovada, esses dados foram reavaliados dependendo de cada caso, uma vez que podem ocorrer naturalmente em dados ambientais.

Os parâmetros analisados na estatística multivariada, que apresentavam valores abaixo do limite de detecção (LD) em todos os pontos de amostragem foram retirados da análise e os que apresentavam algum parâmetro menor que 30% dos dados abaixo do limite de detecção, utilizou-se o valor do limite de detecção dividido por dois (FARNHAM *et al.*, 2002)

Realizou-se o teste de Shapiro-Wilk, a um nível de significância de 5%, para verificar a normalidade da distribuição. Caso a normalidade não for observada, faz-se necessário a utilização de testes não-paramétricos.

Para análise de agrupamentos, optou-se por padronizar os dados em escala logarítmica de base decimal, a fim de minimizar a influência da escala de medida e devido aos parâmetros possuírem muita variabilidade, mas com uma grande concentração nos valores menores, próximos a zero (PAES, 2009). Segundo Hazenfratz *et al.* (2016), essa transformação é utilizada para prevenir as atribuições de pesos excessivos a elementos químicos que apresentam concentrações altas em relação aos elementos presentes a nível traço.

O dendograma foi construído utilizando a distância Euclidiana como medida de dissimilaridade e o método de Ward como método de ligação, sendo a correlação cofenética utilizada para verificar se o dendograma obtido representa uma boa

simplificação do agrupamento dos dados. Além disso, para os parâmetros mais representativos, optou-se pela análise dos componentes principais, sendo que, a seleção dos parâmetros mais significativos foi definida pelo método de Kaiser (KAISER, 1958). A correlação de Spearman foi utilizada para verificar a intensidade da relação entre as variáveis e complementarmente construiu-se as redes de correlações.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, identificou-se a presença de outliers em cinco amostras de água e três amostras do sedimento. Reavaliou-se cada uma desses valores e verificou-se inconsistência, sendo estas amostras excluídas das análises. Além disso, realizou-se o teste de Shapiro-Wilk e verificou-se que os dados não seguem uma distribuição normal, sendo necessário à aplicação de métodos de correlações não paramétrico.

4.1 Parâmetros físico-químicos

Para as análises físico-químicas considerou-se a média anual, de março de 2018 a fevereiro de 2019, dos 9 parâmetros avaliados (temperatura, pH, cor, turbidez, DQO, DBO₅, fosfato total, condutividade elétrica e alcalinidade). Além disso, determinou-se as concentrações mínimas e máximas e relacionou-se com as concentrações máximas permitidas pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) por meio da resolução 357/2005, referentes a Classe 2 de água doce (BRASIL, 2005) apresentados na Tabela 2.

Tais resultados, indicam variações na temperatura da água entre 18,0 e 26,2 °C. Variações similares foram observadas em rios brasileiros, sendo relatados por Bianchi *et al.* (2019) onde identificaram uma variação de 18,0 a 22,0 °C na caracterização físico-química realizada no rio dos Sinos. Souza-Bastos *et al.* (2017) obtiveram uma variação na temperatura de 12,0 a 27,1 °C no rio Iguaçu e Obregón *et al.* (2019) identificaram uma variação de 15,7 a 22,2 °C no Córrego São José. As variações na temperatura da água foram associadas às influências das variações sazonais ao longo do ano, com baixas temperaturas no inverno e altas temperaturas no verão, sendo que, a variação da temperatura do ar implica diretamente nas variações da temperatura da água, com menor intensidade (PALMA-SILVA, 1999).

Verifica-se que as variações na cor (0,026 a 0,094 mg Pt /L) e na turbidez (0,001 a 77,37 UNT) estão de acordo com os valores máximos permissíveis (≤ 75 mg Pt/L e ≤ 100 UNT, respectivamente) estabelecidos pelo CONAMA (BRASIL, 2005). A cor apresenta um aumento expressivo nos pontos P1 ao P5. Desta forma, o mesmo comportamento é observado para as concentrações de Fe, desta forma, o aumento na cor pode estar relacionado à presença de ferro na água, oriundo do escoamento

superficial nessa região (SPERLING, 2005), localizada em uma área com grande interferência agrícola.

A turbidez, de maneira geral, apresenta um aumento ao longo do percurso do rio (P1 ao P9). De acordo com Sperling (2005), esse aumento na turbidez possui relação direta com a presença de sólidos suspensos na água e é agravada pela erosão do solo e aporte de sedimentos provenientes de despejos agrícolas, domésticos e industriais.

Os valores médios de pH indicados nos pontos de amostragem P1 e P2 (5,90 e 5,84), estão abaixo do mínimo ($\text{pH} \leq 6,0$) aceitável para rio Classe 2 (BRASIL, 2005). Resultados similares, com pH iguais a 5,93 e 6,6, foram relatados por Souza-Bastos *et al.* (2017) e Ferreira *et al.* (2020), respectivamente. O pH ligeiramente ácido do Rio Marrecas, pode estar associado à presença de mata ciliar próximas aos locais de amostragem (FERREIRA *et al.*, 2020). A mata ciliar pode contribuir para diminuição do pH por meio da degradação microbiológica do material drenado de águas provenientes de áreas agrícolas (PETERJOHN e CORRELL, 1984).

Resultados similares ($\text{pH} \leq 6,0$) foram identificados por Epele *et al.*, 2018, onde identificaram correlações negativas entre a variável de cobertura florestal e pH da água, ou seja, à medida que aumenta a cobertura florestal temos uma diminuição no pH da água.

Variações na condutividade elétrica ($51,7$ a $67,9 \text{ uS cm}^{-1}$) foram observadas ao longo dos pontos de amostragem, com aumento entre P1-P2, P6-P7 e P8-P9. Palma-Silva (1999) destaca a importância em determinar a condutividade elétrica, pois é um indicativo das variações na composição da água, principalmente no que se refere a sua concentração mineral, que pode ser influenciada pelo regime de chuvas, assim como a geologia da bacia.

A alcalinidade apresentou variações média de $18,90 \pm 2,21 \text{ mg L}^{-1}$. De maneira geral houve uma diminuição nos valores da alcalinidade a jusante dos locais que antecedem a área urbana, ou seja, esse parâmetro tende a diminuir de acordo com o aumento da vazão. Brandelero (2008) enfatiza que isso acontece em decorrência da diluição, uma vez que ocorre a diminuição da matéria orgânica a medida que o rio se afastava da nascente.

Tabela 2 - Valores médios anuais, máximo e mínimos dos parâmetros físico-químicos das amostras de água nos nove locais de amostragem do rio Marrecas e o máximo permitido pela legislação ambiental brasileira

Parâmetro	Estatística	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	BR ¹
Temperatura (C°)	Min - Max	18,0 – 24,3	18,5 – 24,5	20,0 – 24,5	21,5 – 25,1	20,0 – 25,4	21,0 – 25,8	22,0 – 25,9	21,0 – 26,1	21,5 – 26,2	----
	Média	22,3	22,5	22,8	23,4	23,3	24,4	24,7	23,9	23,9	----
pH	Min - Max	5,26 – 6,58	5,20 – 6,69	5,77 – 6,79	5,85 – 6,76	5,23 – 6,82	5,49 – 6,80	5,68 – 6,87	6,04 – 6,92	5,96 – 6,95	6,0 – 9,0
	Média	5,90	5,84	6,10	6,22	6,81	6,13	6,11	6,48	6,40	----
Cor (mg Pt/L)	Min - Max	0,03 – 0,04	0,04 – 0,06	0,06 – 0,07	0,07 – 0,08	0,09 – 0,094	0,06 – 0,07	0,05 – 0,07	0,08 – 0,09	0,06 – 0,06	≤75
	Média	0,03	0,05	0,07	0,08	0,09	0,06	0,06	0,08	0,06	----
Turbidez (UNT)	Min - Max	5,06 – 48,37	8,11 – 62,26	8,9 – 45,01	13,30 – 46,70	13,29 – 52,28	1,70 – 55,47	3,18 – 60,33	2,62 – 77,37	10,08 – 63,57	≤100
	Média	17,44	27,27	30,02	29,33	31,69	28,72	30,12	34,15	32,57	----
DQO (mg L ⁻¹)	Min - Max	7,75 – 52,18	48,29 – 94,41	27,94 – 87,20	63,74 – 111,19	58,91 – 106,77	42,50 – 89,26	68,56 – 117,07	86,31 – 151,06	90,68 – 140,76	----
	Média	38,32	73,25	66,95	85,24	87,38	72,22	94,10	108,04	105,42	----
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	Min - Max	2,25 – 15,13	14,00 – 27,37	8,10 – 25,28	18,48 – 32,45	17,08 – 30,95	12,32 – 25,88	19,88 – 33,94	25,02 – 43,80	26,29 – 40,81	≤5
	Média	11,11	21,24	19,41	24,71	25,33	20,94	27,28	31,32	30,56	----
Fosfato total (mg L ⁻¹)	Min - Max	0,03 – 0,37	< LD – 0,58	0,08 – 1,10	0,06 – 1,04	0,06 – 1,38	< LD – 0,34	< LD – 0,46	< LD – 0,09	0,05 – 0,77	----
	Média	0,16	0,19	0,54	0,53	0,68	0,14	0,20	0,03	0,30	----
Condutividade (uS cm ⁻¹)	Min - Max	51,7 – 62,7	58,3 – 65,2	60,7 – 64,7	57,9 – 61,2	57,2 – 59,3	55,8 – 59,6	64,0 – 67,5	57,3 – 63,4	63,8 – 65,9	----
	Média	55,5	62,8	62,5	59,6	58,7	58,2	65,7	60,8	64,9	----
Alcalinidade (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	Min - Max	17,13 – 21,00	19,67 – 22,57	17,83 – 20,69	18,33 – 19,64	15,95 – 17,65	13,33 – 19,27	16,99 – 20,33	17,60 – 20,37	20,59 – 23,59	----
	Média	18,975	21,008	19,271	19,028	16,462	15,520	18,992	19,237	21,610	----

Fonte: ¹CONAMA resolução 357/2005 (BRASIL, 2005).

LD – limite de detecção

Para BOD₅, observa-se na análise espaço-temporal que todos os pontos, exceto em março de 2018 no P1, excederam o limite máximo permissível ($\leq 5 \text{ mg L}^{-1}$) estipulado pela legislação brasileira. Com o objetivo de avaliar as diferenças significativas entre as médias, aplicou-se a análise de variância (ANOVA), ao nível de 5% de significância, cujos resultados evidenciam médias estatisticamente diferentes de forma espacial e temporal, como visualizado na Tabela 3.

Tabela 3 - ANOVA com relação a DBO₅

Efeito	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F-crítico	p-valor
Intercepto	19956,332	1	19956,332	1967,385	0,000
Pontos de amostragem	1248,561	8	156,070	15,386	<0,05
Meses	907,002	3	302,334	29,805	<0,05
Erro Puro	243,446	24	10,144		

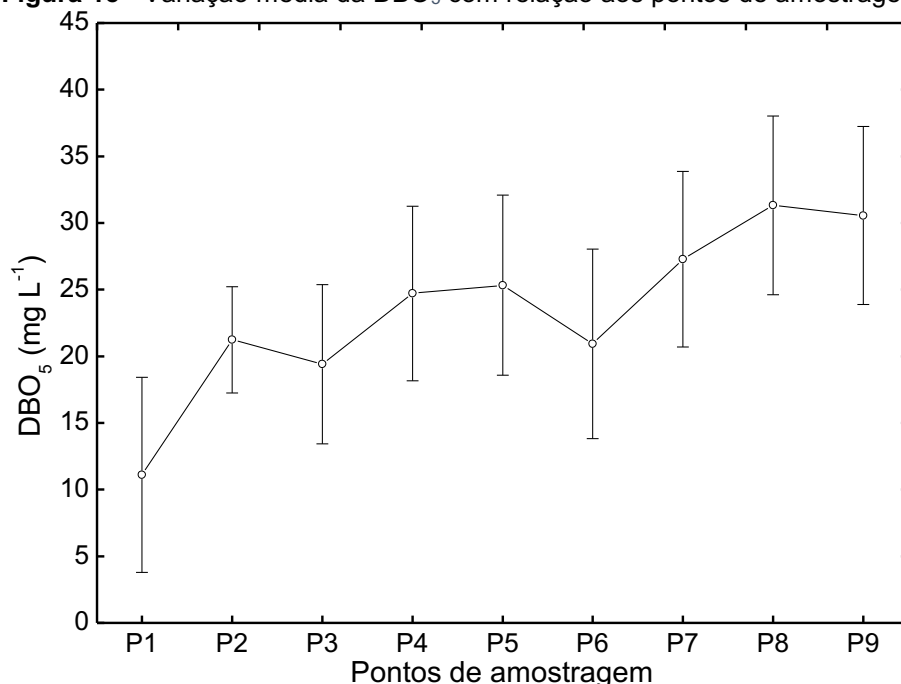
Após, aplicou-se o teste de Tukey para identificar quais médias se diferem das demais, os resultados estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Teste de Tukey para as amostras de DBO₅ com relação aos pontos de amostragem

Pontos	Médias (mg L ⁻¹)	Resultado do teste de Tukey
P1	11,11	a
P2	21,24	ab
P3	19,41	ab
P4	24,71	ab
P5	25,33	ab
P6	20,94	ab
P7	27,28	b
P8	31,32	b
P9	30,56	b

Verificam-se médias estatisticamente diferentes entre o P1 (11,11 mg L⁻¹) com P7 (27,28 mg L⁻¹), P8 (31,32 mg L⁻¹) e P9 (30,56 mg L⁻¹). Essa diferença pode ter relação com o fato de o P1 estar localizado próximo a nascente do rio Marrecas, sem influências urbanas e os demais pontos estarem localizados após a região onde está inserida a ETE do Município de Francisco Beltrão e o deságue das águas dos Rios Urutago e Lonqueador, que recebem grande descarga de efluentes industriais e domésticos contendo elevada carga de matéria orgânica. Verifica-se ainda um aumento médio anual ao longo dos pontos, com variações entre 11,11 a 31,32 mg L⁻¹. Esse aumento pode estar associado a poluição orgânica, principalmente por esgotos domésticos (BIANCHI *et al.*, 2019), como visualizado na Figura 15.

Figura 15 - Variação média da DBO₅ com relação aos pontos de amostragem



Complementarmente, realizou-se a análise de correlação de Spearman para os parâmetros físico-químicos, a um nível de significância de 1% e 5%. De forma geral, de acordo com Bryman e Cramer (2003), os valores $\leq 0,2$ apresentam correlação fraca e sem significância, as variações entre $0,2 < r \leq 0,39$ correlação fraca, entre $0,4 < r \leq 0,69$ correlação moderada, $0,7 < r \leq 0,89$ correlação forte e entre $0,9 < r \leq 1$ correlação muito elevada, mas se tratando da avaliação da qualidade da água, Helena *et al.* (2000) enfatizaram que coeficientes de correlação superiores a 0,5 expressam uma forte relação entre tais variáveis. Desta forma, considerou-se como correlações expressivas as iguais ou superiores a 0,5, que estão destacadas (sombreadas) na Tabela 5.

Verifica-se que os parâmetros físico-químicos, apresentam fortes correlações (0,99) entre DQO e DBO₅, assim como, correlações menos significativas foram identificadas entre pH-turbidez (0,51) e correlações negativas entre temperatura e fosfato total (-0,50).

Os parâmetros relacionados à cor e turbidez apresentam-se dentro dos valores aceitáveis pela legislação vigente, sendo que, os demais parâmetros avaliados (temperatura, DQO, fosfato, condutividade e alcalinidade) não possuem valores legislados pelo CONAMA para rios de água doce Classe 2 (BRASIL, 2005). Porém, ressalta-se a importância do seu monitoramento, pois esses podem ser um indicativo de poluição, bem como estar relacionados a outros parâmetros legislados.

4.2 Resultados das análises elementares nas amostras de água do rio

Para as amostras de água, considerou-se as médias anuais dos 15 elementos identificados (potássio, cálcio, titânio, vanádio, cromo, manganês, ferro, níquel, cobre, zinco, arsênio, selênio, bromo, rubídio e estrôncio), no período de março de 2018 a fevereiro de 2019. Inicialmente, realizou-se uma análise descritiva dos dados para cada ponto de amostragem, bem como análise temporal e espacial dos parâmetros.

4.2.1 Estatística descritiva

A partir dos valores para as concentrações elementares de cada ponto de amostragem, foram determinados os valores de mínimo, máximo e média. Na Tabela 6 apresentam-se esses resultados, bem como as concentrações máximas permitidas pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) por intermédio da resolução 357/2005, referentes a Classe 2 de água doce (BRASIL, 2005).

Verifica-se que, de acordo com a classificação e legislação vigente, as concentrações destacadas na Tabela 6, para os elementos de V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As e Se estão acima dos limites máximos permissíveis. Esses resultados, podem ser atribuídos a fontes de poluição naturais e antropogênicas lançadas no ambiente (GURGEL *et al.*, 2016).

Em todos os locais de amostragem, verificou-se a presença Mn (1,051 mg L⁻¹), Fe (9,383 mg L⁻¹), Cu (0,135 mg L⁻¹) e As (0,047 mg L⁻¹) acima do permissível, cujas concentrações máximas aceitáveis são 0,1, 0,1, 0,3, 0,025, 0,009 e 0,01 mg L⁻¹, respectivamente, de acordo com a legislação (BRASIL, 2005). Tais concentrações podem estar associadas à erosão laminar (lavagem do solo) na bacia do Marrecas visto que, de acordo com Razan (2017), 43,9% da bacia apresenta valores elevados

de perda de solo acima de 50 toneladas por hectare por ano, 12,94% possui perda moderada de solo de 10 a 50 t ha⁻¹ ano⁻¹ e 43,17% da área mostrou-se com baixa perda de solo, com valores entre 0 a 10 t ha⁻¹ ano⁻¹.

O autor enfatiza que processos erosivos ocorrem naturalmente, mas algumas ações como atividades agrícolas e agropecuárias, desmatamento e manejo inadequado do solo podem intensificá-los (RAZAN, 2017). Neste sentido, a presença desses elementos na água pode estar ligada à erosão do próprio solo, uma vez que, em praticamente todo seu percurso o rio Marrecas percola por uma região quase que exclusivamente agrícola.

A concentração de potássio apresentou variação de 0,77 e 5,10 mg L⁻¹, o que está de acordo com a literatura, pois, segundo estudo realizado por CETESB (2013), as concentrações de potássio em água geralmente não ultrapassam o valor de 10 mg L⁻¹. Espinoza-Quiñones *et al.* (2010), em estudo realizado no rio Toledo (Toledo-PR), associaram a variação média (1,3 a 27,4 mg L⁻¹) na concentração de K a atividades antrópicas, principalmente ao aporte de poluentes orgânicos oriundos da cidade de Toledo.

As variações identificadas para o cálcio estão entre 3,69 e 12,29 mg L⁻¹, que corroboram com os resultados obtidos por Obregón *et al.* (2019) no córrego São José (Cascavel-PR), cujas concentrações variam de 0,02 a 14,8 mg L⁻¹. Segundo Karavoltos *et al.* (2008), concentrações de Ca podem ocorrer de forma natural pela passagem da água por depósitos minerais e camadas de rochas.

O titânio não é um parâmetro legislado pelo CONAMA (BRASIL, 2005), porém, Renner *et al.* (2011) identificaram concentrações de Ti na formação da Serra Geral, na qual a Bacia do Marrecas está inserida, podendo ser este um dos motivos da presença desse elemento nas águas.

Concentrações de vanádio foram identificadas levemente acima do permitido pela legislação (0,1 mg L⁻¹) para os pontos P6 e P7, sendo estes localizados na região central do município de Francisco Beltrão. Obregón *et al.* (2019), em estudo sobre as elevadas concentrações de metais em águas do córrego São José em Cascavel-PR, também encontraram valores elevados de vanádio de 0,9 a 3,2 mg L⁻¹.

Tabela 6 - Valores médios anuais, máximo e mínimos dos parâmetros elementares das amostras de água nos nove locais de amostragem do rio Marrecas e o máximo permitido pela legislação ambiental brasileira (em mg L⁻¹)

Elemento	Estatística	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	BR ¹
K	Min - Max	0,765 - 1,827	1,219 - 2,466	1,065 - 2,168	1,285 - 2,668	1,223 - 2,652	1,218 - 2,324	1,423 - 2,807	0,746 - 5,097	0,981 - 3,637	ND
	Média	1,245	1,578	1,705	1,723	1,788	1,637	1,858	2,011	1,984	
Ca	Min - Max	3,685 - 7,069	5,161 - 7,987	4,232 - 8,430	4,568 - 6,910	4,099 - 6,961	4,069 - 6,827	4,814 - 12,287	4,627 - 7,239	4,353 - 7,483	ND
	Média	5,081	6,855	6,097	5,899	5,661	5,692	6,737	5,873	5,780	
Ti	Min - Max	0,048 - 0,659	0,051 - 1,413	0,066 - 0,752	0,061 - 2,475	0,073 - 2,650	0,069 - 3,221	0,043 - 1,665	0,049 - 2,278	0,041 - 1,260	ND
	Média	0,151	0,245	0,222	0,575	0,529	0,544	0,445	0,408	0,316	
V	Min - Max	0,002 - 0,040	0,0004 - 0,008	0,003 - 0,028	0,003 - 0,083	0,003 - 0,095	0,003 - 0,112	0,003 - 0,112	0,003 - 0,035	0,003 - 0,048	0,1
	Média	0,008	0,004	0,009	0,018	0,016	0,020	0,023	0,009	0,015	
Cr	Min - Max	0,002 - 0,019	0,002 - 0,011	0,002 - 0,057	0,002 - 0,020	0,002 - 0,047	0,002 - 0,037	0,002 - 0,069	0,002 - 0,018	0,002 - 0,014	0,05
	Média	0,005	0,005	0,009	0,006	0,012	0,012	0,017	0,006	0,005	
Mn	Min - Max	0,014 - 0,249	0,015 - 0,304	0,016 - 0,180	0,022 - 1,051	0,019 - 0,436	0,019 - 0,591	0,024 - 0,712	0,012 - 0,700	0,009 - 0,281	0,1
	Média	0,081	0,078	0,062	0,216	0,142	0,109	0,154	0,101	0,084	
Fe	Min - Max	0,421 - 2,993	0,388 - 3,767	0,586 - 4,981	0,567 - 9,383	0,611 - 8,010	0,527 - 7,014	0,529 - 7,899	0,359 - 8,803	0,446 - 9,069	0,3
	Média	0,972	1,133	1,651	2,420	2,718	2,232	2,712	1,820	2,440	
Ni	Min - Max	0,001 - 0,021	0,002 - 0,031	0,001 - 0,017	0,003 - 0,046	0,001 - 0,044	0,002 - 0,027	0,002 - 0,063	0,002 - 0,038	0,002 - 0,060	0,025
	Média	0,009	0,011	0,009	0,015	0,016	0,010	0,021	0,015	0,016	
Cu	Min - Max	0,003 - 0,052	0,005 - 0,058	0,008 - 0,076	0,007 - 0,064	0,006 - 0,055	0,010 - 0,090	0,005 - 0,096	0,007 - 0,062	0,003 - 0,049	0,009
	Média	0,027	0,026	0,029	0,029	0,028	0,026	0,040	0,025	0,023	
Zn	Min - Max	0,007 - 0,091	0,011 - 0,105	0,010 - 0,194	0,018 - 0,143	0,011 - 0,193	0,017 - 0,067	0,019 - 0,110	0,011 - 0,099	0,009 - 0,083	0,18
	Média	0,052	0,066	0,061	0,060	0,051	0,042	0,059	0,054	0,044	
As	Min - Max	0,001 - 0,044	0,001 - 0,035	0,001 - 0,035	0,001 - 0,039	0,001 - 0,036	0,001 - 0,034	0,001 - 0,038	0,001 - 0,034	0,001 - 0,047	0,01
	Média	0,015	0,013	0,015	0,016	0,014	0,014	0,015	0,013	0,015	
Se	Min - Max	0,001 - 0,008	0,001 - 0,084	0,001 - 0,005	0,001 - 0,025	0,001 - 0,011	0,001 - 0,026	0,001 - 0,013	0,001 - 0,058	0,001 - 0,044	0,01
	Média	0,003	0,009	0,001	0,003	0,002	0,003	0,003	0,006	0,004	
Br	Min - Max	0,003 - 0,013	0,002 - 0,013	0,005 - 0,018	0,004 - 0,013	0,005 - 0,013	0,003 - 0,013	0,003 - 0,015	0,005 - 0,013	0,004 - 0,013	ND
	Média	0,009	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	
Rb	Min - Max	0,001 - 0,002	0,001 - 0,004	0,001 - 0,002	0,001 - 0,029	0,001 - 0,005	0,001 - 0,004	0,001 - 0,003	0,001 - 0,004	0,001 - 0,005	ND
	Média	0,002	0,001	0,002	0,004	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	
Sr	Min - Max	0,013 - 0,028	0,022 - 0,033	0,018 - 0,039	0,018 - 0,032	0,020 - 0,044	0,017 - 0,031	0,011 - 0,050	0,012 - 0,034	0,016 - 0,036	ND
	Média	0,019	0,028	0,026	0,027	0,028	0,025	0,026	0,025	0,026	

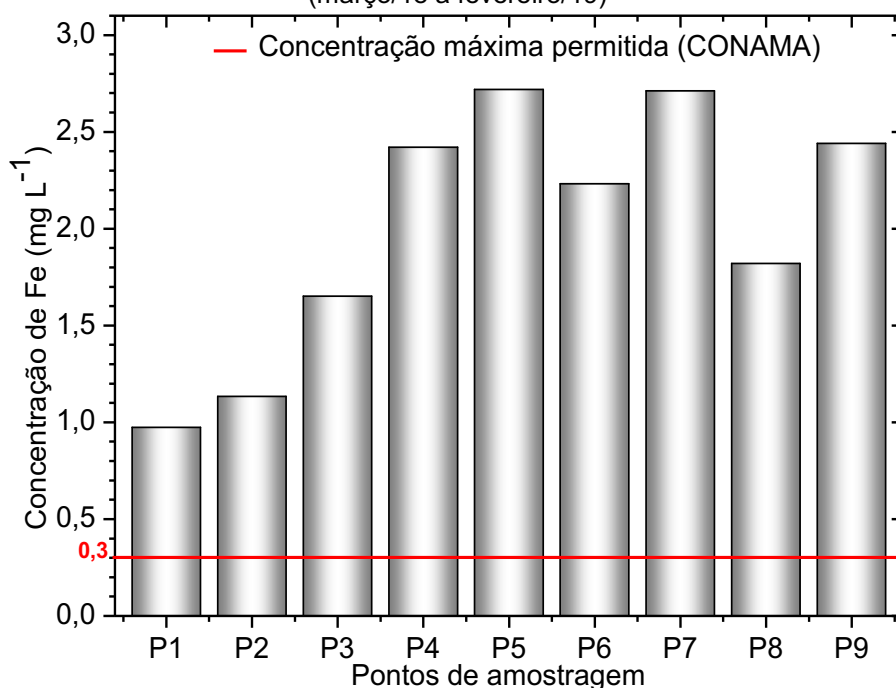
Fonte: ¹CONAMA resolução 357/2005 (BRASIL, 2005)

ND – Valor não definido

O cromo foi identificado em concentrações acima do aceitável pela legislação vigente, para os pontos P3 e P7. Segundo Malavolta (2006), os adubos minerais, orgânicos e corretivos de acidez apresentam cromo como constituinte, assim como podem estar presentes na composição de diversos tipos de fertilizantes. Esse pode ser o motivo da presença desse elemento no ponto P3, uma vez que está localizado na área rural de Francisco Beltrão, com plantações agrícolas muito próximas às margens onde realizou-se as coletas. Além disso, identificou-se no sedimento concentrações médias acima do permissível, ou seja, maiores que 90 mg kg^{-1} , (BRASIL, 2012) para esses dois locais de amostragem (P1 ($111,42 \text{ mg kg}^{-1}$) e P7 ($101,92 \text{ mg kg}^{-1}$)).

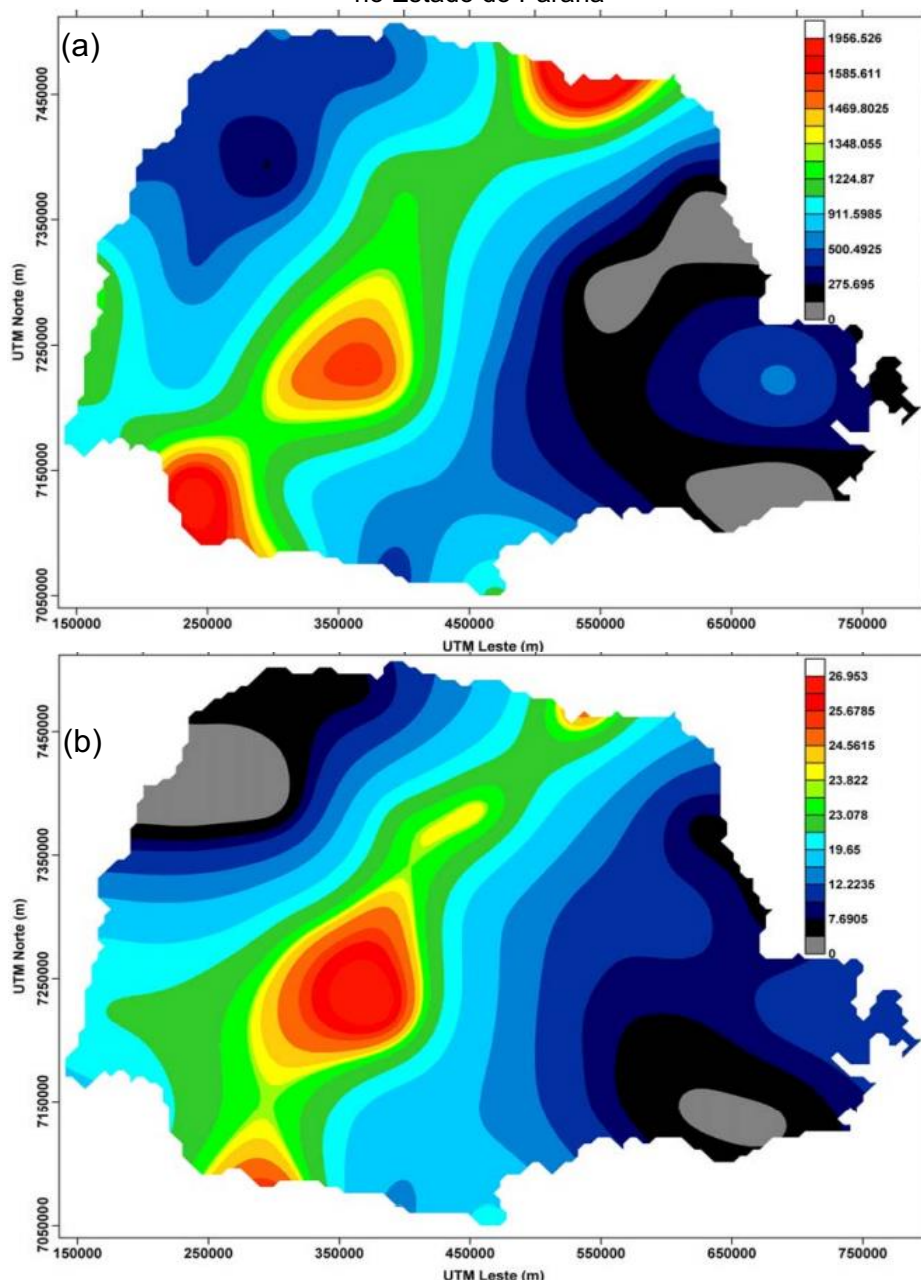
O manganês foi identificado em todos os pontos de amostragem, com concentrações excedendo o valor máximo ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$) recomendado pela legislação brasileira (BRASIL, 2005). Concentrações de ferro também foram identificadas acima do limite permitido para todos os pontos e em todos os meses, sendo a média anual por ponto de amostragem visualizado na Figura 17. Verifica-se, para o Fe, valores identificados nas amostras de água apresentaram-se muito superiores ao valor máximo aceitável pela legislação que é de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ (BRASIL, 2005).

Figura 17 - Média das concentrações mensais de ferro na água para os 9 pontos de amostragem (março/18 a fevereiro/19)



Altas concentrações de Mn e Fe presentes na água podem estar associadas ao solo da bacia do rio Marrecas ser classificado como latossolo roxo, sendo a principal característica desse tipo de solo possuir altos teores de manganês e ferro (FERRETTI, 1998). Estas concentrações elevadas estão de acordo com os mapas produzidos pela MINEROPAR (2005), visualizados na Figura 18, em que a bacia hidrográfica do Marrecas está localizada em uma região com as maiores concentrações desses metais no Paraná, próximo a 1580 e 256785 mg kg⁻¹, para Mn e Fe, respectivamente.

Figura 18 - Mapa de distribuição de (a) manganês (mg kg⁻¹) e (b) ferro (%) em 43 amostras de solo no Estado do Paraná



Fonte: MINEROPAR (2005)

De acordo com Shrivastava e Tripathi (1996), o Fe pode exercer um papel importante na acumulação de outros elementos, tais como Ti, V, Se e Pb, que acumulam-se de cinco a dez vezes mais na presença do Fe. Neste sentido, concentrações significativas desses elementos podem estar relacionadas às altas concentrações de Fe identificadas nos pontos de amostragem.

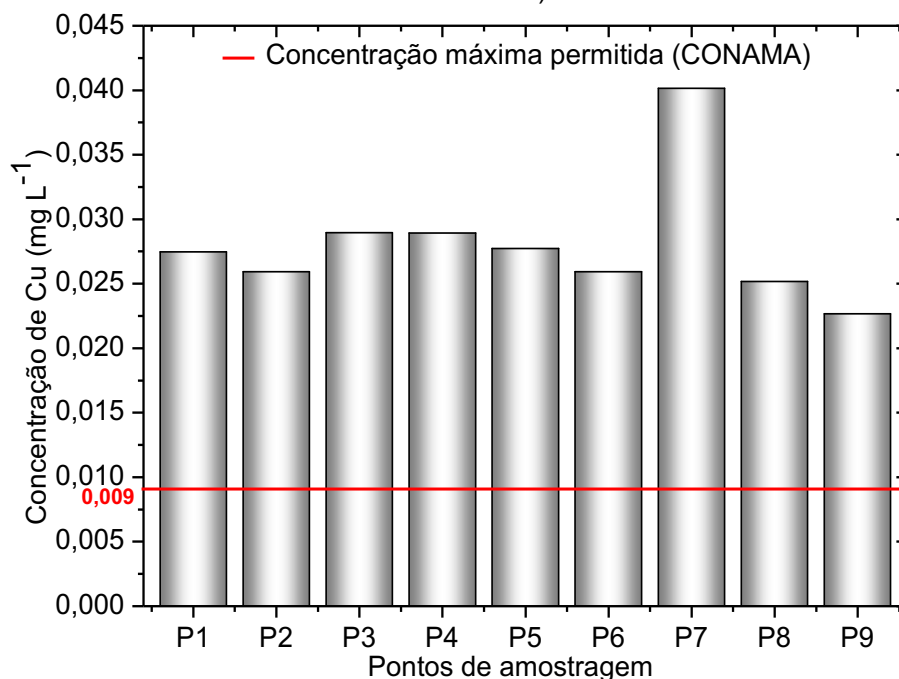
Identificou-se concentrações de níquel acima do limite aceitável pelo CONAMA (BRASIL 2005), em todos os pontos de amostragem. Segundo estudo realizado pela MINEROPAR (2005), a região onde está localizada a bacia do Marrecas possui concentrações de níquel próximas a 70 mg kg^{-1} , o que pode ser a possível causa da presença do elemento na água.

Verifica-se na Tabela 6, que as concentrações de Cu, apresentam valores médios mensais próximos a $0,027 \text{ mg L}^{-1}$ em todos os pontos de amostragem, exceto para o ponto de amostragem P7, em que a concentração média chega a $0,040 \text{ mg L}^{-1}$ (Figura 19). De acordo com Alloway e Ayres (1994) as principais fontes de contaminação de Cu, em águas superficiais, estão associadas às atividades agrícolas e processos industriais.

Nas proximidades dos pontos de amostragem, localizado no rio Marrecas (Figura 5), existem áreas de agricultura sem práticas adequadas de conservação do solo e exclusão da vegetação ciliar, o que possibilita o arraste de substâncias presentes no solo para o rio, por meio do escoamento superficial, processos erosivos e ressuspensão de sedimentos contaminados (RAMPLEY *et al.*, 2020). As altas concentrações de Cu, podem ainda estar relacionadas à composição química das rochas, pois, o solo apresenta altas concentrações de Fe e Mn. O estudo realizado por Filizola *et al.* (2002), corrobora com os dados obtidos, visto que os autores evidenciaram que o Cu permanece por longo período de tempo no solo, sendo fortemente fixado pelos óxidos de Fe e Mn, apresentando-se como um dos menos móveis entre os metais pesados.

Observa-se ainda, o desague dos rios Urutago e Lonqueador, que recebem contribuições urbanas, com despejo de esgoto e efluentes ao longo de suas extensões, especialmente a jusante do ponto P7, onde verifica-se o aumento de Cu.

Figura 19 - Média das concentrações mensais de cobre para os 9 pontos de amostragem (março/18 a fevereiro/19)

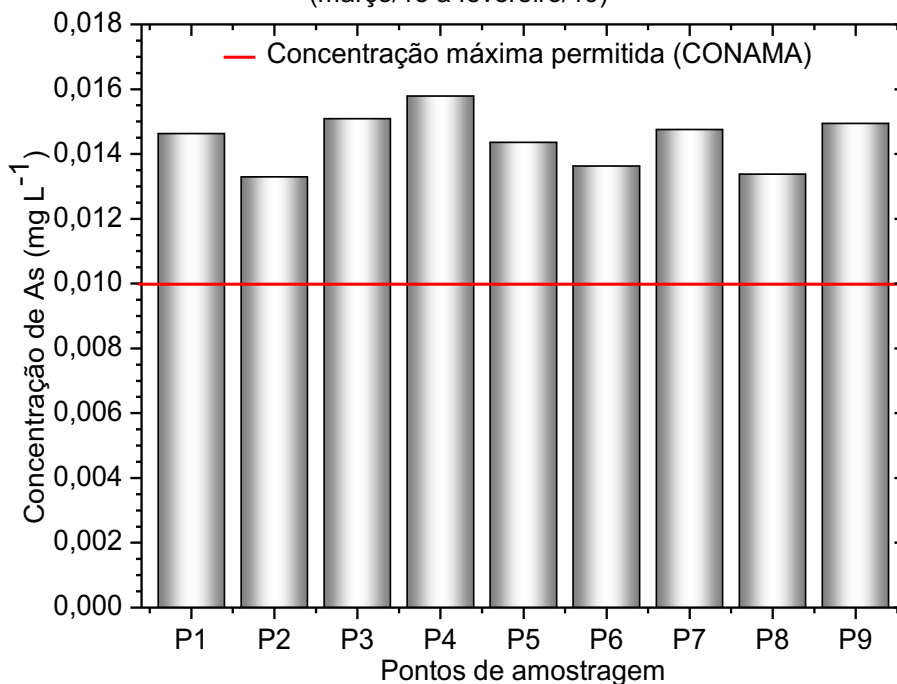


Concentrações de zinco, acima do permitido pela legislação vigente, foram identificados nos pontos P3 e P5. Tais concentrações podem estar associadas à composição química das rochas da Formação Serra Geral, onde foram identificadas concentrações de Zn próximas a 100 mg L⁻¹ (RENNER *et al.*, 2011). De acordo com CETESB (2018), uma das fontes antropogênicas de contaminação por Zn pode estar associada ao uso de fertilizantes e agrotóxicos contendo zinco, sendo este umas das possíveis causas das concentrações mais elevadas para este elemento no ponto P3, devido a sua localização na área rural próximo a lavouras agrícolas.

Concentrações de As (0,001 mg L⁻¹ a 0,047 mg L⁻¹) foram identificadas acima do permissível (0,01 mg L⁻¹) em todos os locais de amostragem (Figura 20). Embora sendo incolor, insípido e inodoro, segundo a WHO (2011), é um elemento altamente tóxico até mesmo em baixas concentrações (>0,01 mg L⁻¹). A contribuição de As para o Rio Marrecas, pode estar associada a presença desse elemento em fertilizantes agrícolas (USEPA, 2000), uma vez que o uso da terra ao longo da bacia hidrográfica é essencialmente agrícola. Resultados similares foram relatados por Qu *et al.* (2019) onde identificaram concentrações três vezes maiores do que a diretriz permitida (BRASIL, 2011) para água potável (0,01 mg L⁻¹) e atribuíram tais concentrações às contribuições de solos ricos em arsênio.

O exposto anteriormente corrobora com a ideia apresentada por Gonçalves *et al.* (2010), em que enfatiza que as concentrações de As em água doce dependem da fonte e do ambiente geoquímico, o que está de acordo com as concentrações de As identificadas (8 mg kg^{-1}) no solo da região (MINEROPAR, 2005).

Figura 20 - Média das concentrações mensais de arsênio e para os 9 pontos de amostragem (março/18 a fevereiro/19)



Concentrações de selênio, maiores que o permitido pela legislação vigente ($>0,01 \text{ mg L}^{-1}$), foram identificadas na maioria dos pontos de amostragem, exceto nos pontos P1 e P3. Segundo Seixas e Kehrig (2007), o avanço das atividades antropogênicas tem aumentado o emprego e a liberação do Se do meio natural (solo e rochas) para o meio ambiente aquático, comprometendo todos os seres que fazem uso dessa água.

Não há valores de referência para os elementos bromo, rubídio e estrôncio, embora dados disponibilizados pela MINEROPAR (2005) identificaram concentrações de 8 , 18 e 25 mg kg^{-1} , respectivamente, no solo da região da bacia do Marrecas, sendo essa uma possível causa da presença desses elementos identificados na água.

Considerando o monitoramento hidrológico no Brasil, resultados similares foram reportados na literatura por Espinoza-Quiñones *et al.* (2010), que identificaram no rio Toledo (Toledo/PR) concentrações de Fe, aproximadamente 30 vezes acima

do limite aceitável e atribuíram este resultado a forte influência antropogênica, que pode tornar o ambiente menos favorável para vida aquática.

Palácio *et al.* (2016) detectaram no rio Marreco (Toledo/PR) concentrações de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Se e Ba, maiores que o estabelecido pela legislação brasileira (BRASIL, 2005), com concentração de Cu, aproximadamente 95 vezes superior ao máximo permitido. O alto valor de Cu foi atribuído a presença de fonte antropogênica.

No córrego São José (Cascavel/PR), Obregón *et al.* (2019) verificaram concentrações de As, Pb, Cr, Cu, Hg, Se e V em desconformidade aos limites máximos permitidos pela legislação ambiental. Tais resultados indicam que locais de amostragens próximos a aterros sanitários apresentam níveis mais elevados de compostos orgânicos e metais pesados.

Assim, quando as concentrações elementares na água excedem as normas estabelecidas, especialmente de metais pesados, a preocupação pode aumentar com relação a sua potabilidade e adequação para o consumo. Desta forma, a utilização de índices de poluição são ferramentas eficazes na caracterização e classificação da poluição e sua influência na qualidade da água (REZA *et al.*, 2011).

4.2.2 Índice da qualidade da água

Realizou-se o cálculo do índice de poluição por metais pesados (HPI) e o índice de avaliação de metais pesados (HEI) para as médias das concentrações, como critério para identificar as áreas críticas em relação à poluição por metais pesados (SHEYKHI e MOORE, 2012), levando em consideração os 9 pontos de amostragem monitorados por 12 meses, para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e As. Na Tabela 7, estão resumidas as ponderações unitárias (W_i) e os valores padrões permitidos para a água do rio Marrecas.

Os resultados médios do HPI evidenciam um valor de 88,00, sendo que de maneira geral a água do rio Marrecas é classificada como muito ruim ($76 < \text{HPI} < 100$), complementarmente o HEI, resultou em um valor médio de 18,70, destacando como média a qualidade ($10 < \text{HEI} < 20$).

Tabela 7 - Cálculo do HPI para a concentração média de água do rio Marrecas (em ug L⁻¹)

Elementos	MAC	Wi	li	Si	Qi	Qi*Wi
Cr	50	0,0200	10	50	3,70	0,07
Mn	50	0,0100	500	100	96,50	0,96
Fe	200	0,0033	200	300	1810,76	6,04
Ni	20	0,0143	20	70	12,76	0,18
Cu	1000	0,0010	2000	1000	197,19	0,20
Zn	5000	0,0002	3000	5000	147,29	0,03
As	50	0,0200	10	50	11,06	0,22

Nota: (MAC) concentração máxima admissível; (Wi) unidade de ponderação; (li) valor ideal; (Si) valor padrão; (Qi) sub-índice

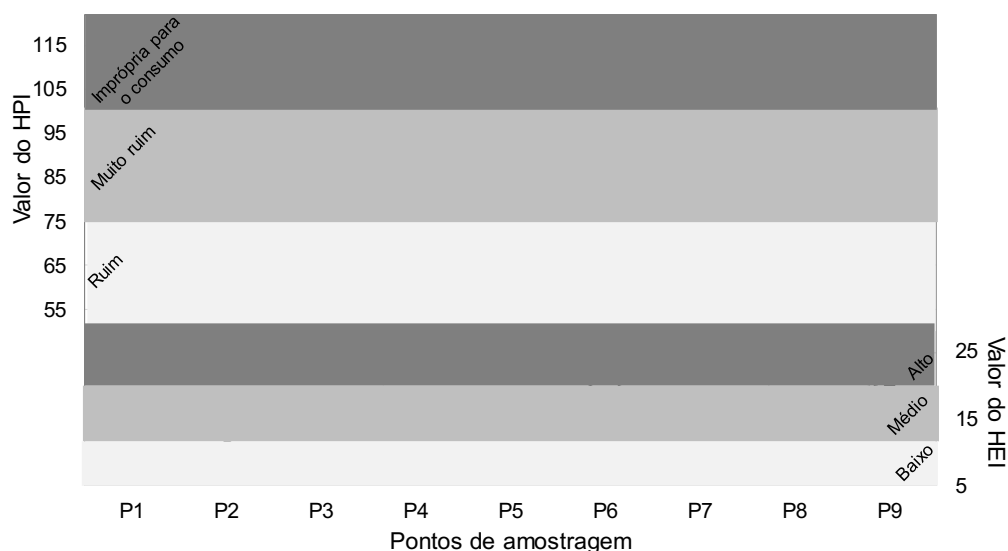
Além disso, o HPI e HEI foram calculados separadamente para cada local de amostragem para comparar a carga de poluição e avaliar a qualidade da água dos locais selecionados. De maneira geral para o HPI, índice que mede o nível de poluição por metal pesado em água destinada ao consumo, verifica-se que dos 9 pontos de amostragem avaliados, 22,2% são classificados como ruins, 33,3% classificados como muito ruins e 44,5% impróprios para o consumo. Complementarmente, o HEI, que mede o nível de poluição por metal pesado, indica que 56,6% dos locais analisados possuem poluição média e 44,4% poluição alta. Tal fato pode estar associados à urbanização, à indústria e às atividades agrícolas nas proximidades do rio, que resultam em altos teores de metais pesados (SHEYKHI e MOORE, 2012).

Verifica-se um aumento nos valores de HPI (53,07 a 112,08) (Figura 21), do P1 ao P5, com destaque para o local P4 (102,46), localizado próximo a ETA, cujo índice foi de 102,08, indicando contaminação crítica com metais pesados, além da água neste local ser classificada como imprópria para o consumo (>100), sem ser submetida por um tratamento específico de metais. Destaca-se ainda, que a água coletada nesse local é submetida a tratamentos físico-químicos para se tornar potável e os métodos empregados pela empresa de saneamento não apresentam eficiência efetiva na remoção de metais pesados, principalmente em baixas concentrações como é o caso dos elementos em análise.

Complementarmente, o maior HPI (113,81) e HEI (24,50) foram identificados no local de amostragem P7, sendo este localizado a jusante da ETE e o deságue das águas dos Rios Urutago e Lonqueador. Destaca-se ainda, que alterações citotóxicas e mutagênicas foram identificadas por Santos *et al.* (2021) no P7, sendo tais alterações atribuídas aos diversos poluentes lançados nas imediações desse local. Resultado similar para o mais elevado HPI (108,94) foi identificado por Sheykhi e

Moore (2012), próximo ao local onde há descarga de efluentes urbanos indicando contaminação crítica por metais pesados (HPI>100).

Figura 21 - Valores do HPI e HEI com relação aos pontos de amostragem

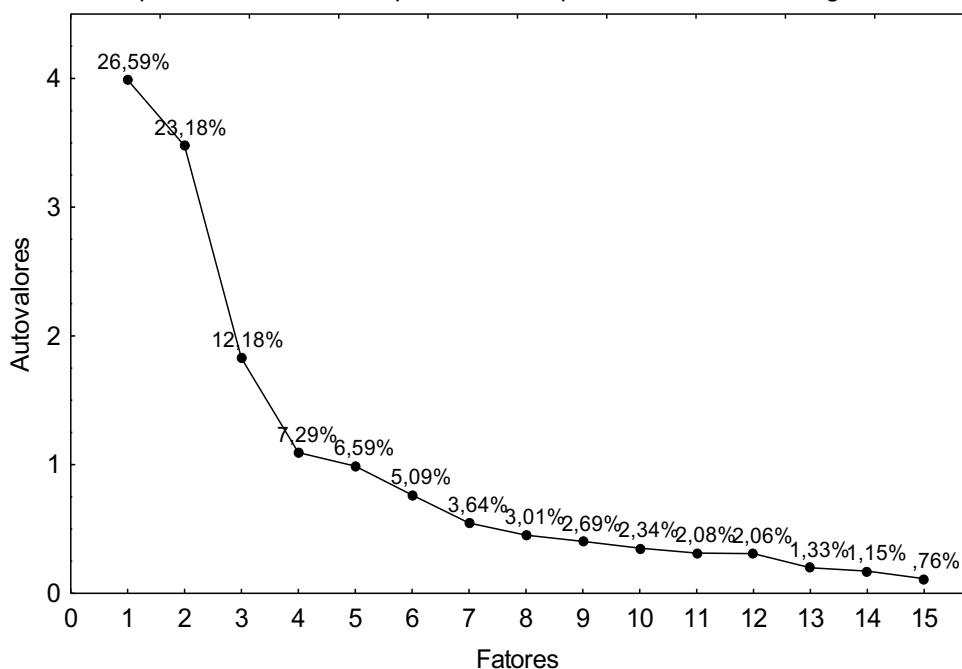


Identificou-se uma correlação positiva entre o HPI e HEI ($r=0,96$), referentes aos pontos de amostragem, além dos pontos P4, P5, P7 e P9 estarem localizado dentro da faixa crítica da qualidade de água para ambos os índices. Desta forma, embora utilizem valores diferentes como padrões para sua determinação, os índices (HPI e HEI) apontam problemas de poluição coincidentes nos mesmo pontos de amostragem (P1 ao P9).

4.2.3 Análise dos componentes principais (ACP)

A ACP busca identificar os componentes que possuem maior capacidade de explicar a máxima variabilidade dos dados originais, assim como, identificar a origem destes elementos, além de transformar o conjunto original das variáveis observadas em um novo conjunto de variáveis. Neste sentido, a porcentagem explicada por cada um desses fatores pode ser visualizadas na Figura 22.

Figura 22 - Comportamento dos autovalores associados ao conjunto de fatores gerados e suas respectivas variâncias representativas para as amostras de água



O eixo das ordenadas representa os autovalores em função da ordem dos componentes principais. Utilizou-se o método de Kaiser (KAISER, 1958) para selecionar os componentes principais (CPs) que explicam a maior variação dos dados, ou seja, os componentes com valores próprios maiores que a unidade ($\lambda_i \geq 1$). Desta forma, para as amostras de água, utilizou-se os quatro primeiros fatores, Fator 1, 2, 3 e 4, que explicam 26,59%, 23,18%, 12,18% e 7,29% da variação total, respectivamente.

Complementarmente, na Tabela 8 estão indicados os autovalores e a variação atribuída a cada componente desta análise, bem como, os elementos químicos mais expressivos. Verifica-se, que os quatro primeiros componentes (1, 2, 3 e 4) explicam 69,24% da variância total, oposto a isso, os demais Fatores (5 a 15) não apresentam autovalores expressivos, por esse motivo não são indicados na Tabela 8.

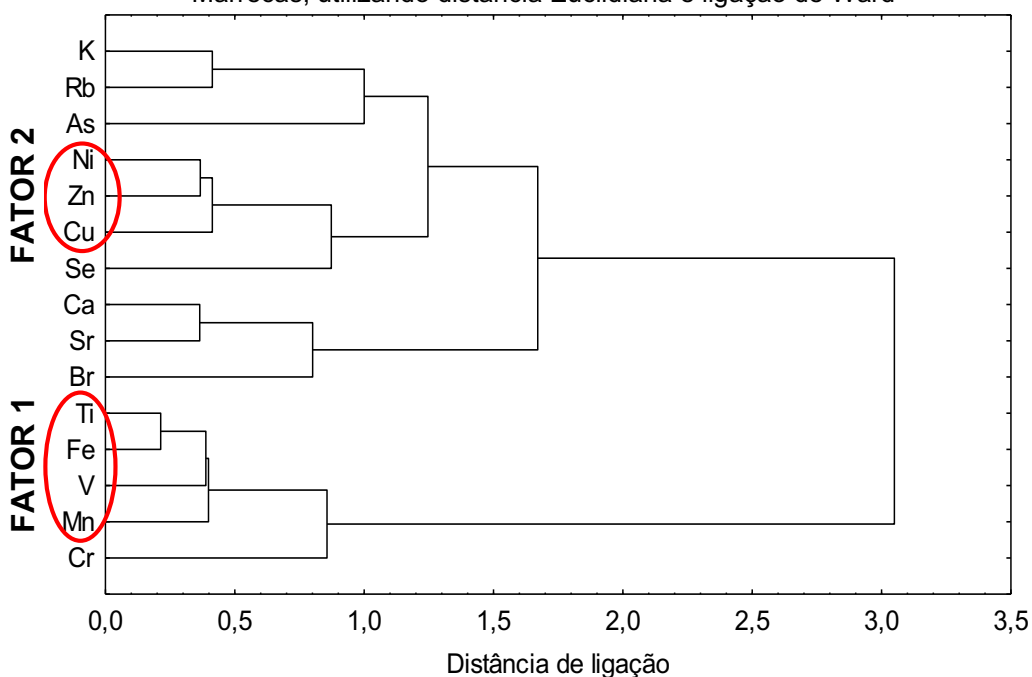
No primeiro fator os elementos Ti, V, Mn e Fe apresentam as correlações mais representativas (0,90, 0,83, 0,84 e 0,74, respectivamente), sendo responsáveis por 26,59% da variabilidade total. As correlações mais representativas para o segundo Fator (-0,79, -0,79, -0,73 e -0,84) são referentes aos elementos Ca, Ni, Cu e Zn, respectivamente, e representam 23,18%. O terceiro Fator representado pelo elemento de Br (0,79), explica 12,18% da variação total e o quarto Fator definido pelo As (-0,76), explica 7,29%.

Tabela 8 - Composição dos fatores principais para as amostras de água

Análise dos Componentes Principais					Matriz de correlação				
Fator	Autovalores	Autovalores acumulados	Varição total (%)	Varição total acumulada (%)	Elementos	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
1	3,99	3,99	26,59	26,59	K	0,55	-0,55	0,29	-0,03
2	3,48	7,46	23,18	49,77	Ca	-0,28	-0,79	0,27	-0,09
3	1,83	9,29	12,18	61,95	Ti	0,90	0,18	0,08	0,06
4	1,09	10,39	7,29	69,24	V	0,83	0,11	-0,10	-0,08
5	0,99	11,37	6,59	75,83	Cr	0,45	0,07	-0,09	-0,37
6	0,76	12,14	5,09	80,92	Mn	0,84	0,06	-0,04	0,25
7	0,55	12,69	3,64	84,57	Fe	0,74	0,31	0,33	0,10
8	0,45	13,14	3,01	87,58	Ni	0,02	-0,79	-0,21	0,09
9	0,40	13,54	2,69	90,28	Cu	0,35	-0,73	-0,17	0,19
10	0,35	13,89	2,34	92,62	Zn	0,08	-0,84	-0,16	0,01
11	0,31	14,21	2,08	94,70	As	0,06	-0,25	-0,31	-0,76
12	0,31	14,51	2,06	96,76	Se	-0,04	-0,35	-0,40	0,45
13	0,20	14,71	1,33	98,09	Br	-0,35	0,09	0,79	0,03
14	0,17	14,89	1,15	99,24	Rb	0,62	-0,26	0,28	-0,17
15	0,11	15,00	0,76	100,00	Sr	-0,09	-0,53	0,69	-0,03

Os elementos do Fator 1 e do Fator 2 (exceto Ca), que apresentam maior significância dentro de cada Fator, apresentam similaridade na representação pelo agrupamento de Cluster, como visualizado no dendograma da Figura 23.

Figura 23 - Dendograma de agrupamento dos elementos químicos identificados na água do rio Marrecas, utilizando distância Euclidiana e ligação de Ward



Neste sentido, avaliou-se a influência espacial e temporal dos elementos identificados em cada Fator, por meio da análise de variância (ANOVA), seguida do teste de Tukey, ambos avaliados a um nível de confiança de 95%.

Os resultados obtidos a partir da avaliação dos elementos do Fator 1 (Ti, V, Mn e Fe) pela ANOVA, evidenciam apenas variações significativas de forma temporal, como visualizados na Tabela 9.

Tabela 9 - ANOVA da análise elementar da água para o Fator 1 (Ti, V, Mn e Fe) como componente da matriz de correlação

Efeito	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F-crítico	p-valor
Intercepto	172,714	1	172,714	105,716	0,000
Pontos de amostragem	15,945	8	1,993	1,220	0,286
Meses	113,135	11	10,285	6,300	<0,05
Erro Puro	673,109	412	1,634		

De acordo com os resultados obtidos pela ANOVA, verificou-se que há médias estatisticamente diferentes, sendo assim, aplicou-se o teste de Tukey a fim de identificar quais são essas médias que possuem diferenças significativas, cujos resultados estão na Tabela 10.

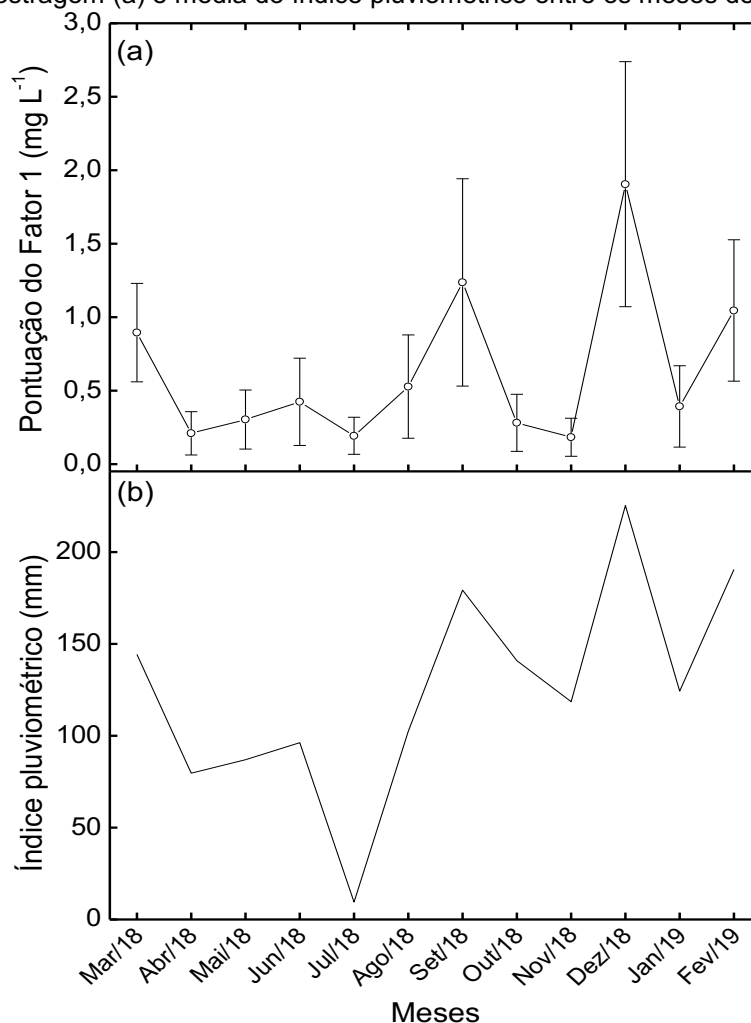
Tabela 10 - Teste de Tukey da análise elementar da água para o Fator 1 (Ti, V, Mn e Fe) com relação aos meses de amostragem

Meses	Médias (mg L ⁻¹)	Resultado do teste de Tukey
mar/18	0,895	abc
abr/18	0,209	a
mai/18	0,303	ab
jun/18	0,423	ab
jul/18	0,192	a
ago/18	0,526	abc
set/18	1,236	cd
out/18	0,208	a
nov/18	0,183	a
dez/18	1,905	d
jan/19	0,392	ab
fev/19	1,045	bc

De acordo com os resultados do teste de Tukey, observa-se que os meses de abril, julho, outubro e novembro de 2018 apresentam médias significativamente diferentes da média de dezembro de 2018. Verifica-se que os primeiros meses citados apresentam as menores concentrações, enquanto dezembro de 2018 apresenta as

maiores concentrações dos elementos do Fator 1, cujas variações estão representadas na Figura 24 (a). As diferenças estatisticamente significativas entre as médias mensais podem estar associadas ao índice pluviométrico no período. Neste sentido, construiu-se o gráfico de acordo com os dados fornecidos pelo Sistema Meteorológico do Paraná (SIMEPAR, 2019) entre as datas de amostragem, que podem ser visualizados na Figura 24 (b).

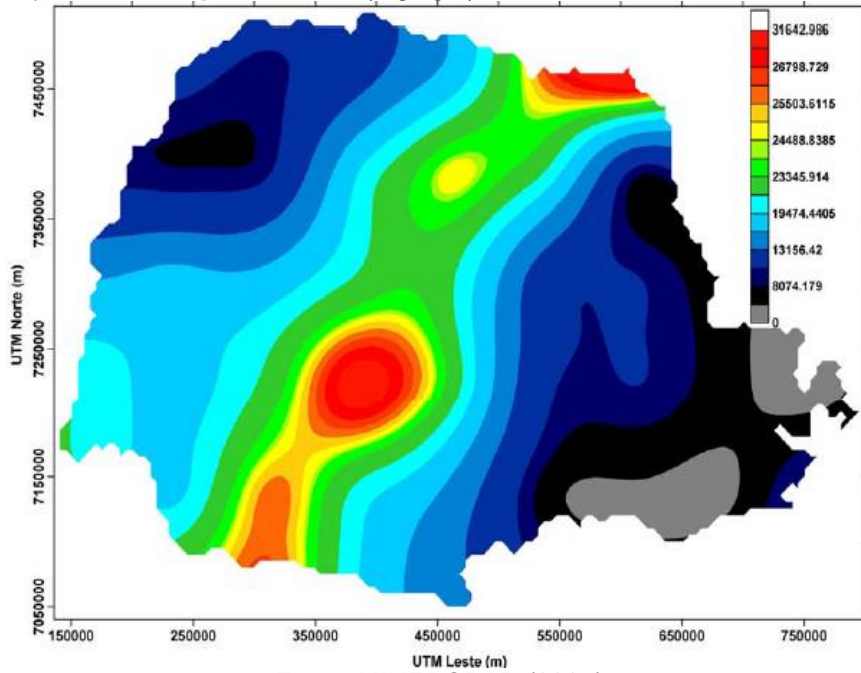
Figura 24 - Pontuação da análise elemental na água do Fator 1 (Ti, V, Mn e Fe) com relação aos meses de amostragem (a) e média do índice pluviométrico entre os meses de amostragem (b)



As médias mensais das concentrações dos elementos significativos do Fator 1 (Ti, V, Mn e Fe) possuem correlações positivas ($r=0.83$) com a precipitação pluviométrica identificada entre as datas de amostragem (março de 2018 a fevereiro de 2019). Neste sentido, sugere-se que as concentrações identificadas para tais elementos se originam do próprio solo e não de atividades industriais e/ou antropogênicas, uma vez que, segundo MINEROPAR (2005) (Figura 25, 26, 27, 28), esses elementos possuem concentrações próximas a 3164, 851, 1580 e 26 mg kg⁻¹,

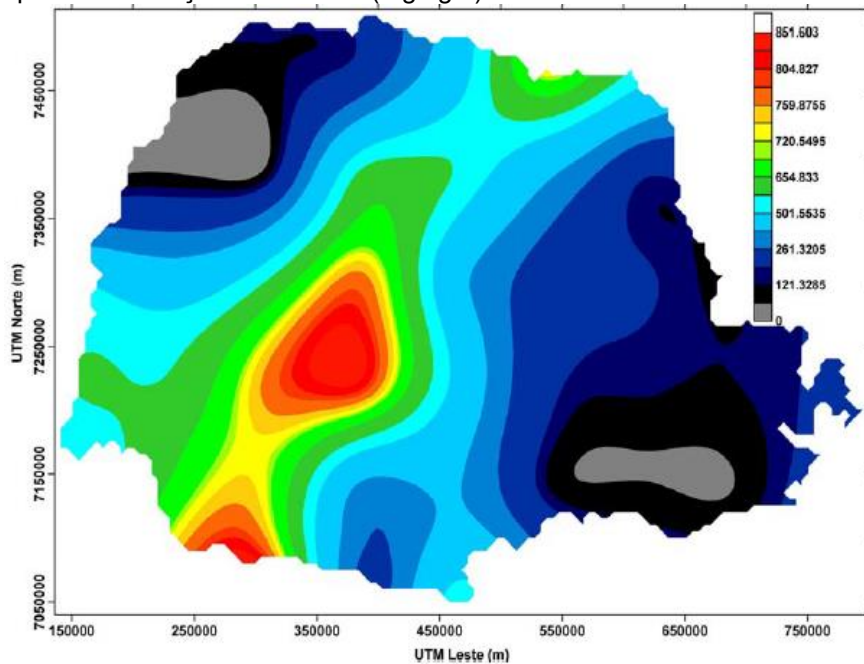
respectivamente, sendo uma das maiores identificadas no Paraná para cada elemento. Complementarmente, os processos de lixiviação e solubilização podem explicar os níveis de concentração dos elementos identificados (GURGEL *et al.*, 2016), uma vez que, em praticamente todo seu percurso, o rio Marrecas percola por uma região quase que exclusivamente agrícola.

Figura 25 - Mapa de distribuição de titânio (mg kg^{-1}) em 43 amostras de solo no Estado do Paraná



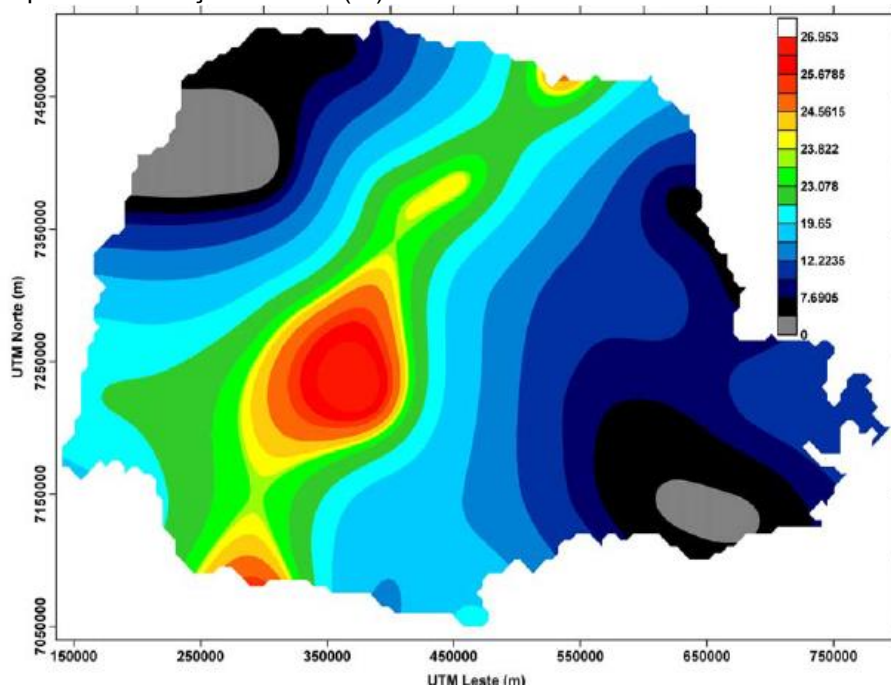
Fonte: MINEROPAR (2005)

Figura 26 - Mapa de distribuição de vanádio (mg kg^{-1}) em 43 amostras de solo no Estado do Paraná



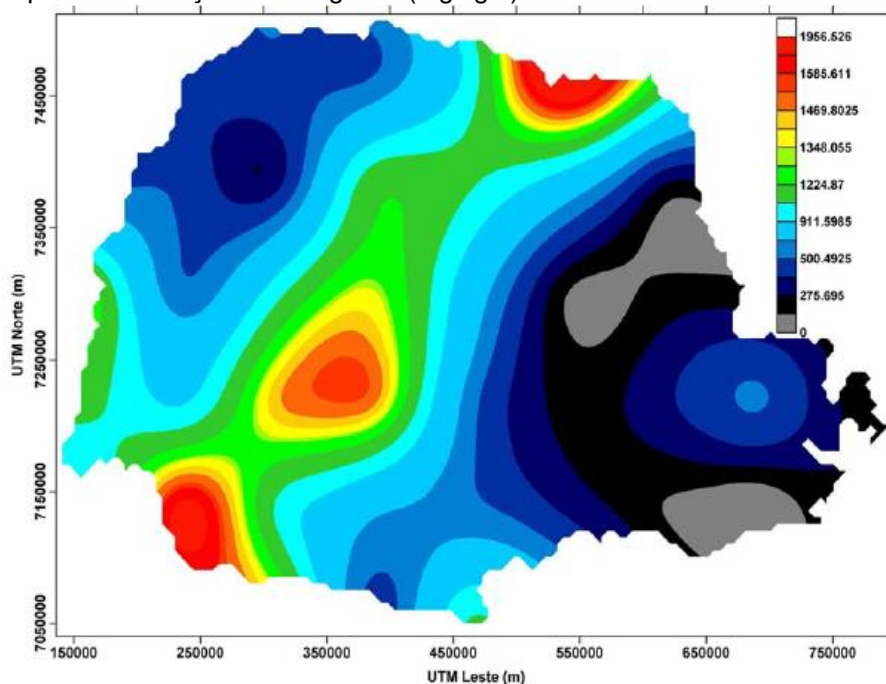
Fonte: MINEROPAR (2005)

Figura 27 - Mapa de distribuição de ferro (%) em 43 amostras de solo no Estado do Paraná



Fonte: MINEROPAR (2005)

Figura 28 - Mapa de distribuição de manganês (mg kg⁻¹) em 43 amostras de solo no Estado do Paraná



Fonte: MINEROPAR (2005)

Por outro lado, os elementos Ca, Ni, Cu e Zn apresentam correlações significativas como componentes do Fator 2. Da mesma forma, realizou-se a ANOVA com um nível de confiança de 95%, sendo identificadas variações médias significativas de forma espacial e temporal, como visualizados na Tabela 11.

Tabela 11 - ANOVA da análise elementar da água para o Fator 2 (Ca, Ni, Cu e Zn) como componente da matriz de correlação

Efeito	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F-crítico	p-valor
Intercepto	0,331	1	0,331	1165,078	0,000
Pontos de amostragem	0,005	8	0,001	2,190	<0,05
Meses	0,059	11	0,005	18,862	<0,05
Erro Puro	0,086	302	0,000284		

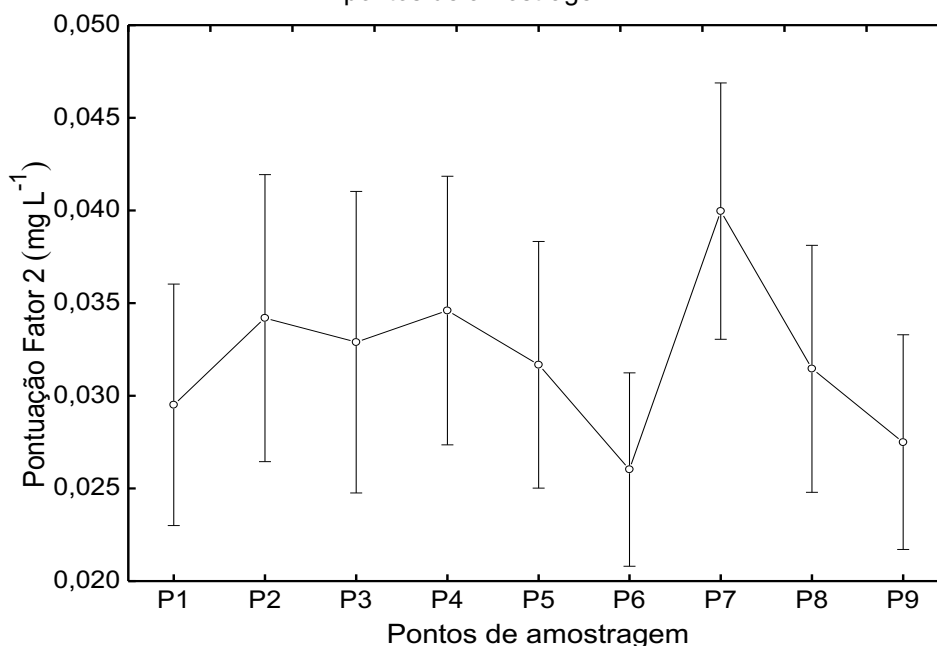
Complementarmente, aplicou-se o teste de Tukey Tabela 12, cujos resultados indicam médias significativamente diferentes entre os pontos de amostragem P6 e P7.

Tabela 12 - Teste de Tukey da análise elementar da água para o Fator 2 (Ca, Ni, Cu e Zn) com relação aos pontos de amostragem

Meses	Médias (mg L ⁻¹)	Resultado do teste de Tukey
P1	0,030	ab
P2	0,034	ab
P3	0,033	ab
P4	0,035	ab
P5	0,032	ab
P6	0,026	a
P7	0,040	b
P8	0,031	ab
P9	0,027	ab

Verifica-se o pico de maior concentração identificado no P7, ao longo dos 9 pontos de amostragem, como visualizados na Figura 29.

Figura 29 - Pontuação da análise elementar na água do Fator 2 (Ca, Ni, Cu e Zn) com relação aos pontos de amostragem



Pelo fato de a bacia do Marrecas estar localizada em uma região quase que exclusivamente agrícola e sendo a produção pecuária um ramo destaque na região, há grande quantidade de resíduos gerados pelos animais, sendo que estes possuem alto potencial de contaminantes, tendo em vista suas elevadas concentrações de Cu e Zn (SMANHOTTO, 2010; TIECHER, 2017). Estes resíduos são utilizados como fertilizantes e aplicados no solo, podendo causar acúmulo Cu e Zn, tornando os dejetos uma fonte poluidora com alto potencial de contaminação ambiental (GIROTTI, 2007).

Neste âmbito, a presença desses metais na água do rio Marrecas, principalmente no que se refere ao Cu e Zn, pode estar associada a aplicação sucessiva de dejetos que possuem alta carga de Zn e Cu, como é o caso de dejetos suínos (16 e 46 mg kg⁻¹, respectivamente), cama de aves (2 e 3 mg kg⁻¹, respectivamente) e esterco bovinos (2 e 3 mg kg⁻¹, respectivamente). Esses dejetos que são aplicados na superfície do solo e transferidos via escoamento superficial e percolação para a água do rio (PANDOLFO, 2005).

Além disso, as maiores concentrações dos elementos do Fator 2 (Ca, Ni, Cu e Zn) indicadas no P7, podem ser consequências da elevada descarga de efluentes industriais e domésticos (GURGEL *et al.*, 2016), devido a ETE do Município de Francisco Beltrão e o deságue das águas do Rio Urutago e do Rio Lonqueador, localizadas a jusante. Segundo Yang *et al.* (2019) os efluentes lançados pelas ETEs podem alterar os regimes geoquímicos e hidrológicos das redes fluviais receptoras.

Os resultados corroboram ainda, com os obtidos por Saha *et al.* (2018) no monitoramento de corpos d'água superficiais localizados em Bangladesh, onde identificaram agrupamentos de Cluster com os elementos Zn, Cu, Ni, Pb e As que mostraram concordância completa com a análise de ACP. Os autores atribuíram a descarga de efluente não tratados em corpos d'água próximos, como a principal causa da poluição. Pandey *et al.* (2019) identificaram contaminações por Ni, Cu, Pb, Zn e Cr, em rios coreanos, atribuindo essas concentrações ao escoamento e deságue de cursos urbano e efluentes industriais.

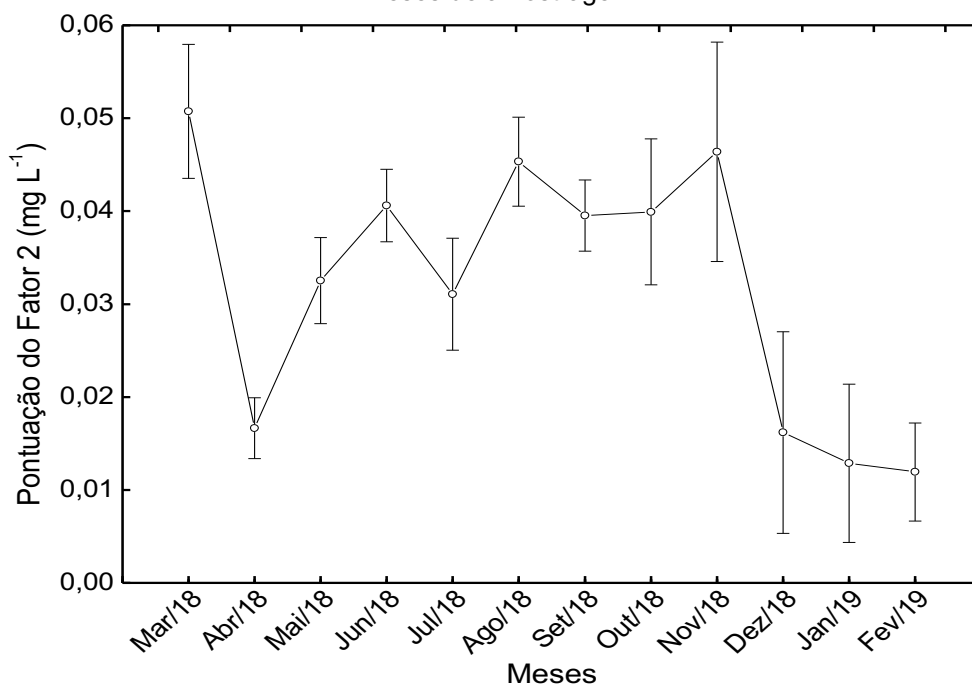
Da mesma forma, verificou-se que há médias estatisticamente diferentes, com relação aos meses de amostragem, assim, aplicou-se o teste de Tukey, cujos resultados estão na Tabela 13.

Tabela 13 - Teste de Tukey da análise elementar da água para o Fator 2 (Ca, Ni, Cu e Zn) com relação aos meses de amostragem

Meses	Médias (mg L ⁻¹)	Resultado do teste de Tukey
mar/18	0,051	a
abr/18	0,017	de
mai/18	0,033	bc
jun/18	0,041	abc
jul/18	0,031	be
ago/18	0,045	abc
set/18	0,040	abc
out/18	0,040	abc
nov/18	0,046	ac
dez/18	0,016	de
jan/19	0,013	d
fev/19	0,012	d

De acordo com os resultados, verifica-se diferenças significativas nas concentrações do Fator 2 (Ca, Ni, Cu e Zn) para os meses de março e agosto com maio e julho, e ambos com abril, dezembro, janeiro e fevereiro. Tais concentrações podem ser visualizadas na Figura 30.

Figura 30 - Pontuação da análise elementar na água do Fator 2 (Ca, Ni, Cu e Zn) com relação aos meses de amostragem



Observa-se que as maiores concentrações foram identificadas nos meses de março, agosto e novembro, assim como, as menores concentrações em abril, dezembro, janeiro e fevereiro.

A concentração de Br, por outro lado, apresenta correlação significativa como Fator 3. Igualmente, como aplicado para os demais fatores, realizou-se a ANOVA a nível de confiança de 95% e verificou-se médias estatisticamente diferentes de forma temporal, como visualizado na Tabela 14.

Tabela 14 - ANOVA da análise elementar da água para o Fator 3 (Br) como componente da matriz de correlação

Efeito	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F-crítico	p-valor
Intercepto	0,0105	1	0,010	3553,692	0,00
Pontos de amostragem	0,0000	8	0,000	1,459	0,18
Meses	0,0005	11	0,000	14,031	<0,05
Erro Puro	0,0003	88	0,000		

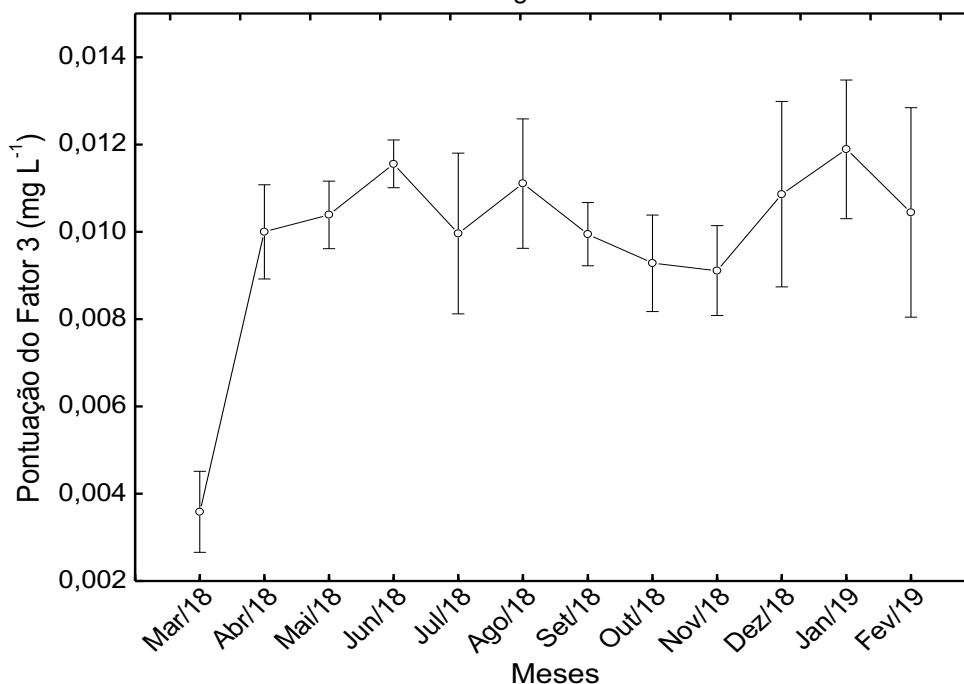
Para identificar quais médias se diferem das demais aplicou-se o teste de Tukey, referente aos meses pontos de amostragem, de acordo com a Tabela 15.

Tabela 15 - Teste de Tukey da análise elementar da água para o Fator 3 (Br) com relação aos meses de amostragem

Meses	Médias (mg L ⁻¹)	Resultado do teste de Tukey
mar/18	0,0036	a
abr/18	0,0100	bc
mai/18	0,0104	bc
jun/18	0,0116	bc
jul/18	0,0100	bc
ago/18	0,0111	bc
set/18	0,0099	bc
out/18	0,0093	bc
nov/18	0,0091	b
dez/18	0,0109	bc
jan/19	0,0119	c
fev/19	0,0104	bc

Verifica-se que a concentração de Br possui médias estatisticamente diferentes entre os meses de março, novembro e janeiro. A variação das concentrações de Br podem ser visualizadas na Figura 31.

Figura 31 - Pontuação da análise elementar na água do Fator 3 (Br) com relação aos pontos de amostragem



Complementarmente, a concentração de As, apresenta correlação significativa como Fator 4. Da mesma forma, como aplicado para os demais fatores, realizou-se a ANOVA a nível de confiança de 95% e identificou-se médias estatisticamente diferentes de forma temporal, como visualizado na Tabela 16.

Tabela 16 - ANOVA da análise elementar da água para o Fator 4 (As) como componente da matriz de correlação

Efeito	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F-crítico	p-valor
Intercepto	0,0225	1	0,0225	687,2997	0,0000
Pontos de amostragem	0,0001	8	0,0000	0,2634	0,9760
Meses	0,0112	11	0,0010	31,1641	<0,05
Erro Puro	0,0029	88	0,0000		

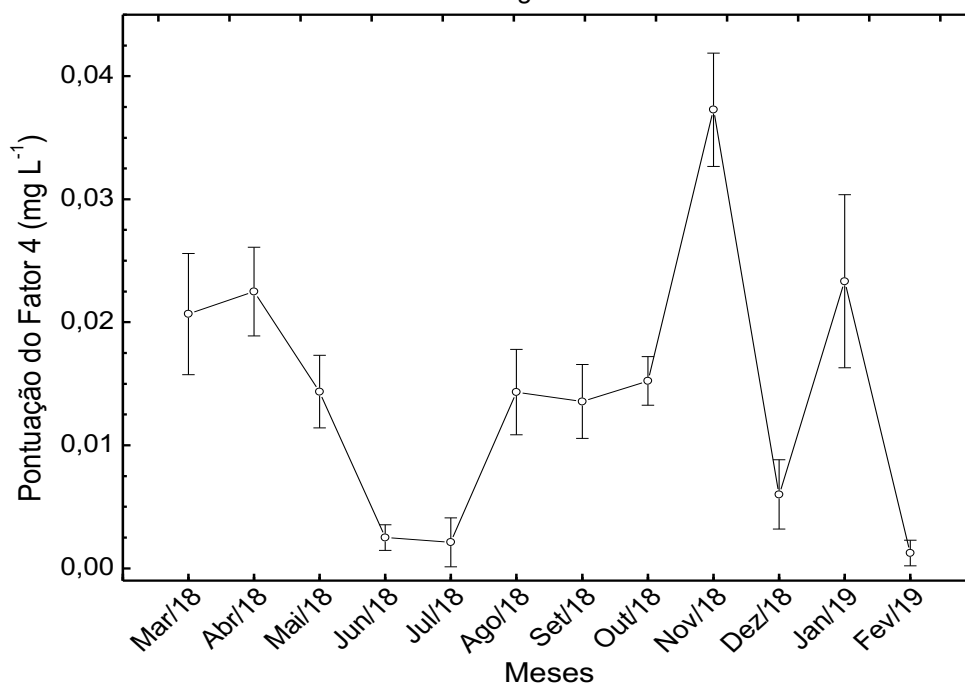
Com o objetivo de identificar quais concentrações médias referentes aos meses de amostragem se diferem, aplicou-se o teste de Tukey. Tais resultados, podem ser visualizados na Tabela 17.

Tabela 17 - Teste de Tukey da análise elementar da água para o Fator 4 (As) com relação aos meses de amostragem

Meses	Médias (mg L ⁻¹)	Resultado do teste de Tukey
mar/18	0,0207	ab
abr/18	0,0225	ab
mai/18	0,0144	abd
jun/18	0,0025	c
jul/18	0,0021	c
ago/18	0,0143	abd
set/18	0,0136	ad
out/18	0,0152	ab
nov/18	0,0373	e
dez/18	0,0060	cd
jan/19	0,0233	b
fev/19	0,0013	c

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se médias estatisticamente diferentes entre os meses de junho, julho e fevereiro com novembro e janeiro. A variação das concentrações médias do As pode ser visualizada na Figura 32.

Figura 32 - Pontuação da análise elementar na água do Fator 4 (As) com relação aos pontos de amostragem



Destaca-se ainda, que os elementos identificados nos Fatores 1, 2, 3 e 4 (Ti, V, Mn, Fe, Ca, Ni, Cu, Zn, Br e As) são os elementos que possuem concentrações acima dos valores estabelecidos pela resolução 357/2005 do CONAMA (BRASIL,

2005), exceto o Ca, Ti e Br que não apresentam concentrações máximas definidas pela legislação brasileira.

4.2.4 Correlação de Spearman

A matriz de correlação de Spearman, composta pelos elementos identificados e quantificados nas amostras de água, foram correlacionados a um nível de significância de 1% e 5% e podem ser visualizados na Tabela 18. De acordo com a mesma justificativa utilizada para a correlação de Spearman entre os parâmetros físico-químicos, admitiu-se como expressivas as correlações com valores iguais ou superiores a 0,5 Helena *et al.* (2000), destacadas (sombreadas) na Tabela 18.

Observou-se correlações positivas entre Ti-V-Mn-Fe, que foram os elementos definidos como o Fator 1 na ACP, entre Ni-Cu-Zn definidos como Fator 2 (além do Ca), e para os elementos do Fator 3 (Br) e Fator 4 (As) não apresentou correlações expressivas com os demais elementos identificados. Complementarmente identificou-se correlações K-Rb e Ca-Sr. Em estudo realizados por Nganje *et al.* (2011), identificaram as maiores relações entre os elementos de Cu, Pb e Zn, e de acordo com os autores, estas relações podem estar associadas às propriedades químicas e semelhança das reações dos elementos na água, assim como sua origem.

Além disso, identificou-se correlações significativas entre os elementos químicos com os parâmetros físico-químicos, são elas: pH-Mn, pH-As, Turb-Ti, Turb-V, Turb-Cr, Turb-Mn, Turb-As, Temp-Ni e Temp-Cu. Tais correlações podem estar associadas a disposição de íons na água, assim como, a composição química das rochas presentes na bacia onde o rio está inserido (MRAZOVAC *et al.*, 2013).

Tabela 18 - Coeficientes de correlação de Spearman dos parâmetros elementares da água

	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Br	Rb	Sr
K	1,00														
Ca	0,30^a	1,00													
Ti	0,44^a	-0,33^b	1,00												
V	0,36^a	-0,23^b	0,62^a	1,00											
Cr	0,12	-0,13	0,40^a	0,45^a	1,00										
Mn	0,47^a	-0,34^a	0,69^a	0,57^a	0,19	1,00									
Fe	0,38^a	-0,37^a	0,86^a	0,61^a	0,33^a	0,66^a	1,00								
Ni	0,27^a	0,45^a	-0,15	-0,03	-0,01	-0,05	-0,19^b	1,00							
Cu	0,48^a	0,42^a	0,06	0,16	-0,05	0,28^a	0,00	0,55^a	1,00						
Zn	0,32^a	0,48^a	-0,04	-0,03	-0,08	0,06	-0,12	0,58^a	0,62^a	1,00					
As	0,02	0,12	-0,23^b	0,03	0,08	-0,15	-0,21^b	0,18	0,13	0,22^b	1,00				
Se	0,01	0,21^b	-0,17	0,01	0,02	-0,00	-0,19^b	0,34^a	0,26^a	0,30^a	0,19	1,00			
Br	0,19^b	0,14	0,11	-0,07	-0,08	0,04	0,17	-0,23^b	-0,19^b	-0,29^a	-0,30^a	-0,23^b	1,00		
Rb	0,69^a	0,05	0,40^a	0,38^a	0,13	0,46^a	0,37^a	0,13	0,32^a	0,20^b	0,20^b	0,00	0,17	1,00	
Sr	0,37^a	0,68^a	-0,01	-0,15	-0,13	-0,07	-0,02	0,23^b	0,24^b	0,30^a	-0,03	-0,10	0,40^a	0,24^b	1,00
pH	0,47^a	-0,25	0,33^b	0,32	0,24	0,57^a	-0,13	0,03	0,29	0,13	0,55^a	0,02	-0,35	0,24	-0,25
Cor	0,35^b	0,06	0,39^b	0,19	0,35^b	0,12	0,40^b	0,24	0,23	-0,01	-0,05	-0,15	0,18	0,24	0,22
Turbidez	0,47^a	-0,30	0,62^a	0,52^a	0,57^a	0,81^a	0,40^b	-0,14	0,20	-0,01	0,59^a	-0,21	-0,43^a	0,46^a	-0,28
DQO	0,06	0,31	-0,11	-0,28	0,04	-0,31	0,16	0,34^b	0,02	-0,13	-0,26	0,11	0,41^b	-0,02	0,47^a
DBO ₅	0,05	0,32	-0,11	-0,28	0,04	-0,32	0,16	0,35^b	0,02	-0,14	-0,26	0,11	0,42^b	-0,02	0,46^a
Fosfato total	-0,11	-0,10	-0,20	-0,09	-0,15	-0,19	-0,14	0,23	-0,08	-0,08	-0,27	0,00	0,15	-0,14	-0,04
Condutividade	0,25	0,18	-0,01	-0,11	0,03	0,01	0,06	-0,01	-0,05	-0,16	0,06	0,03	0,00	-0,02	0,14
Alcalinidade	-0,16	0,04	-0,15	-0,11	-0,04	-0,04	-0,05	-0,04	-0,12	0,02	-0,03	0,06	0,03	-0,13	0,07
Temperatura	-0,01	-0,48^a	0,43^a	0,28	0,08	0,23	0,71^a	-0,69^a	-0,51^a	-0,40^b	0,12	-0,43^a	0,15	0,22	-0,06

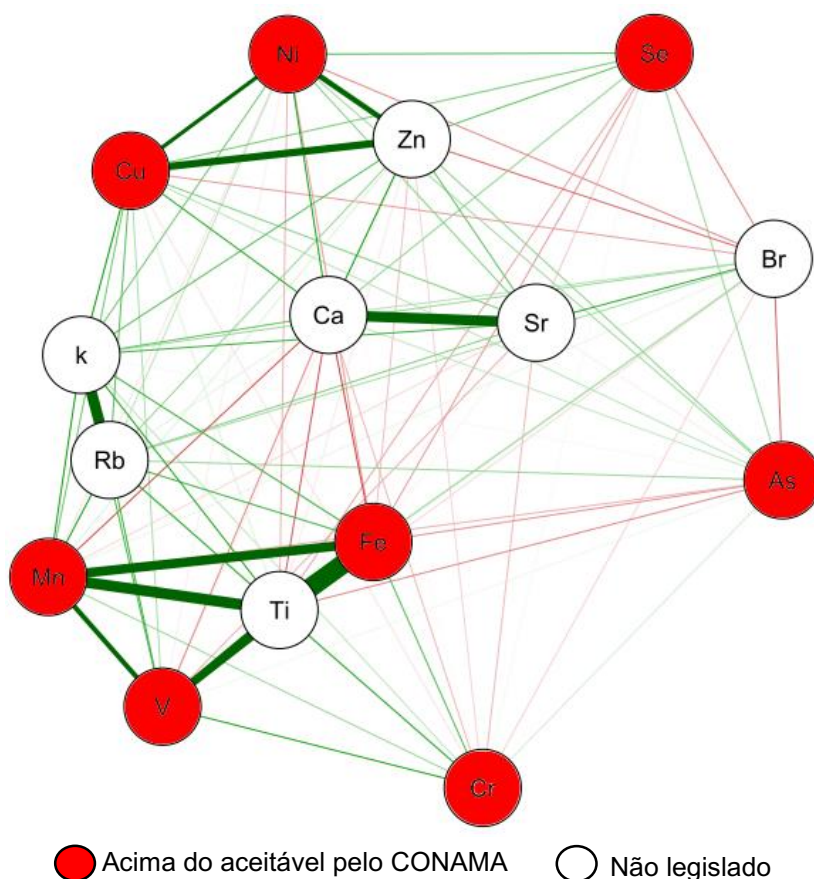
Os valores em negrito representam correlação com significância.

^a Significância no nível de probabilidade de 0,01.

^b Significância no nível de probabilidade de 0,05.

O resultado obtido por meio da Rede de Correlações (Figura 33) para as análises elementares, corrobora o identificado na ACP e correlação de Spearman, uma vez que as linhas verdes mais espessas indicam fortes correlações positivas entre os elementos Ti, V, Mn e Fe, Ni, Cu e Zn, assim como, K-Rb e Ca-Sr.

Figura 33 - Rede de Correlação entre os elementos identificados nas amostras de água



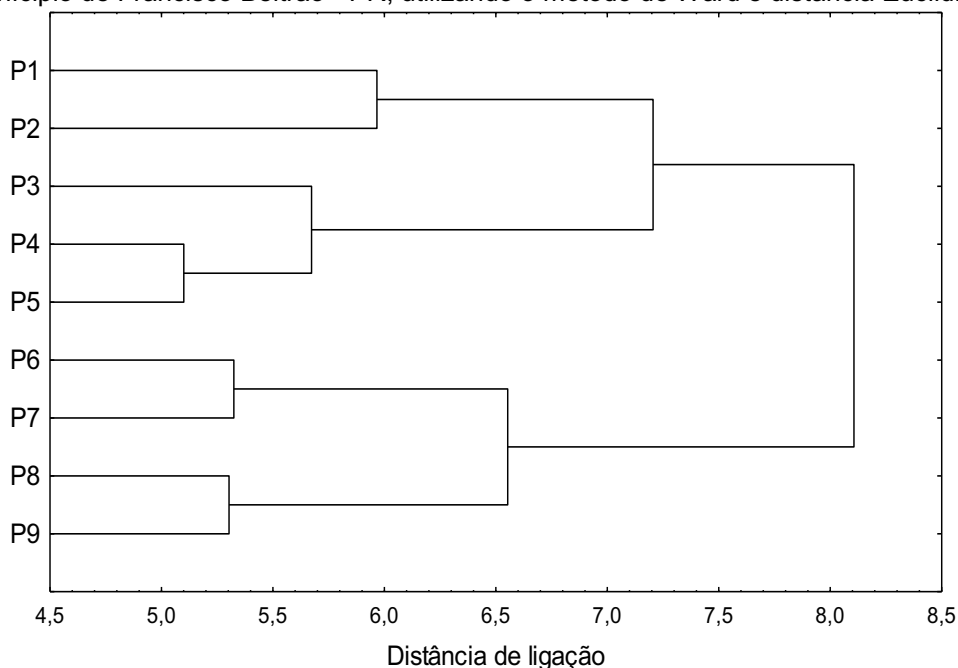
4.2.5 Análise de agrupamento Cluster

No dendograma, Figura 34, observa-se as agregações entre os 9 pontos de amostragem, com base nas 15 elementos químicos identificados nas amostras de água.

A partir do dendograma, verifica-se que há maior similaridade entre os pontos P1 e P2, P4 e P5, P6 e P7, bem como P8 e P9. Os pontos P1 e P2 são os pontos mais próximos à nascente do rio. Já os pontos P4 e P5 possuem características geográficas muito semelhantes, localizados no início da área urbana do município de Francisco Beltrão e similaridade também com o ponto P3, ambos estão presentes

após grande área agrícola com trecho de cultivo próximo as suas margens. Os pontos P6 e P7 estão localizados na área urbana central, com descarga de efluentes industriais e domésticos, além de construções muito próximas ao leito do rio. Os pontos de amostragem P8 e P9 também apresentam similaridade, sendo localizados próximos ao fim do sítio urbano e próximo à foz do rio, respectivamente.

Figura 34 - Dendograma de agrupamento dos 9 pontos de amostragem de água avaliados no município de Francisco Beltrão - PR, utilizando o método de Ward e distância Euclidiana



Para verificar a qualidade da representação de similaridade entre os pontos apresentada pelo dendograma (Cluster), definiu-se a matriz de distâncias (Tabela 19) e a matriz cofenética (Tabela 20) que é dada pela distância entre os objetos a partir do dendograma. Após, verificou-se a correlação da matriz cofenética com a matriz das distâncias Euclidianas.

Tabela 19 - Matriz de distâncias dos dados, utilizando a distância Euclidiana

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
P1									
P2	5,97								
P3	5,94	5,69							
P4	6,55	6,12	5,21						
P5	6,55	6,90	5,85	5,10					
P6	6,88	6,75	5,59	5,68	5,76				
P7	6,87	6,78	5,94	6,21	6,12	5,33			
P8	6,92	7,11	6,28	6,21	6,24	6,02	6,09		
P9	6,65	6,65	6,29	6,04	6,36	5,75	5,88	5,30	

Tabela 20 - Matriz cofenética baseada no dendograma da Figura 34

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
P1									
P2	5,97								
P3	7,21	7,21							
P4	7,21	7,21	5,67						
P5	7,21	7,21	5,67	5,10					
P6	7,11	7,11	7,11	7,11	7,11				
P7	7,11	7,11	7,11	7,11	7,11	5,33			
P8	7,11	7,11	7,11	7,11	7,11	6,55	6,55		
P9	7,11	7,11	7,11	7,11	7,11	6,55	6,55	5,30	

Após a construção da matriz cofenética, verificou-se a correlação com a matriz das distâncias Euclidianas. A correlação verificada ente os valores identificados nas duas matrizes foi de 0,82, indicando que o dendograma fornece uma boa representação da similaridade entre os dados, pois, de acordo com Rohlf (1970), um dendograma com coeficiente de correlação cofenética maior ou igual a 0,70 indica a adequação do método de agrupamento para resumir a informação do conjunto de dados.

4.3 Resultado das análises elementares das amostras de sedimento do rio

Para as análises das amostras de sedimento, considerou-se as médias mensais dos 15 parâmetros identificados, no período de março/18 a fevereiro/19, que, igualmente nas amostras de água, apresentaram concentrações de potássio, cálcio, titânio, vanádio, cromo, manganês, ferro, níquel, cobre, zinco, arsênio, selênio, bromo, rubídio e estrôncio. Com base nos valores obtidos, realizou-se uma análise descritiva para cada ponto de amostragem, bem como uma análise temporal e espacial dos parâmetros.

4.3.1 Estatística descritiva

Com base nas concentrações elementares de cada ponto de amostragem identificados nas amostras de sedimento, determinou-se os valores mínimos, máximos e média, bem como, os valores máximos permitidos pelo CONAMA (BRASIL, 2012), como podem ser visualizados na Tabela 21.

Pela inexistência de regulamentação específica que aborde parâmetros referentes ao sedimento de um rio, utilizou-se como base de comparação a resolução 454/2012, que estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras e dá outras providências (BRASIL, 2012). Neste sentido, destaca-se a necessidade da criação e implementação de legislação específica que defina valores de referência para o gerenciamento de elementos presentes no sedimento de um rio.

De modo geral, identificou-se níveis de Cr, Ni, Cu e Zn acima do permitido pela legislação vigente, sendo que, os demais parâmetros detectados (K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, As, Se, Br, Rb, Sr) não apresentam valores legislados. Todos os locais de amostragem, apresentaram concentrações de Cr, Ni e Cu maiores que as aceitáveis 90 mg kg^{-1} , $35,9 \text{ mg kg}^{-1}$ e 197 mg kg^{-1} , respectivamente. Os maiores níveis para Cr (177,71), Ni (84,83) e Cu (440,34) presentes no sedimento do rio Marrecas, ultrapassaram em aproximadamente 2, 2,4 e 4,1 vezes, respectivamente, o máximo permitido pela legislação (BRASIL, 2012).

O cromo identificado nas amostras de sedimento, possui variação entre 33 e $177,7 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo 90 mg kg^{-1} o máximo permitido pelo CONAMA (BRASIL, 2012), sendo que tais variações podem estar associadas a processos de lixiviação do solo e/ou rochas, assim como, a presença desse elementos em compostos químicos e fertilizantes utilizados em lavouras agrícolas.

Tabela 21 - Valores médios anuais, máximo e mínimos dos parâmetros elementares das amostras de sedimento nos nove locais de amostragem do rio Marrecas e o máximo permitido pela legislação ambiental brasileira (em mg kg⁻¹)

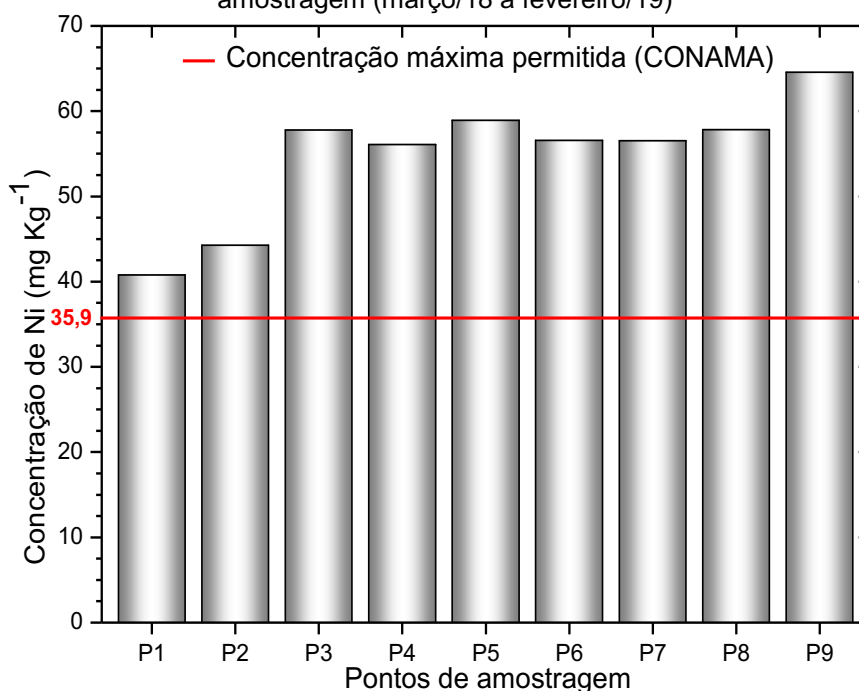
Elemento	Estatística	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	BR ¹
	Média										
K	Min - Max	1592 - 2698	1548 - 2240	1968 - 2844	2278 - 2616	1461 - 3437	2153 - 3451	1779 - 2747	1544 - 4010	2177 - 4457	ND
	Média	1976,48	2003,95	2303,45	2467,90	2217,83	2534,66	2201,30	2253,28	3342,16	
Ca	Min - Max	2719 - 5914	3532 - 5245	5085 - 8893	3962 - 5612	3601 - 7048	5397 - 11709	5660 - 13882	6158 - 14457	8524 - 17536	ND
	Média	4180,55	4503,14	6153,92	4647,54	5059,36	8907,64	7160,06	8846,05	12529,71	
Ti	Min - Max	28411 - 55637	22572 - 43962	20258 - 46151	26258 - 38634	22986 - 59829	16542 - 46053	15470 - 43276	23249 - 47690	11817 - 47559	ND
	Média	39650,22	32121,69	29940,37	30138,15	34214,44	29571,71	30456,86	37252,83	30832,62	
V	Min - Max	580 - 1918	739 - 1711	772 - 1459	803 - 1282	743 - 2110	584 - 1853	615 - 1528	694 - 1687	476 - 1594	ND
	Média	1210,98	1080,84	1027,52	1023,99	1158,16	1068,59	1053,93	1259,61	1138,67	
Cr	Min - Max	33 - 117	41 - 115	75 - 145	44 - 132	39 - 125	51 - 124	65 - 168	68 - 178	52 - 166	90,0
	Média	80,04	81,12	111,42	89,84	86,09	88,95	101,92	116,51	113,94	
Mn	Min - Max	3315 - 5800	2759 - 4529	2784 - 3976	2540 - 4028	3031 - 5557	1414 - 43780	1748 - 4121	1810 - 3633	1972 - 2937	ND
	Média	4058,28	3537,60	3263,30	3289,65	3840,69	2440,88	2511,03	2600,81	2414,10	
Fe	Min - Max	125237 - 192775	114631 - 175164	115643 - 170825	132063 - 153477	122127 - 190902	94197 - 172666	97411 - 166064	117218 - 169356	84890 - 169879	ND
	Média	159472,71	152012,52	144556,34	144938,49	147760,01	134506,34	140467,83	145641,45	140661,81	
Ni	Min - Max	27 - 57	36 - 60	51 - 69	48 - 77	47 - 85	39 - 80	42 - 67	44 - 74	43 - 85	35,9
	Média	40,78	44,24	57,77	56,06	58,92	56,55	56,54	57,83	64,56	
Cu	Min - Max	245 - 427	249 - 376	235 - 368	279 - 340	254 - 428	198 - 437	202 - 403	246 - 440	192 - 362	197,0
	Média	333,85	324,91	297,34	305,55	317,44	302,02	314,28	333,37	315,77	
Zn	Min - Max	122 - 331	153 - 228	143 - 217	163 - 223	185 - 282	153 - 373	161 - 248	182 - 272	112 - 270	315,0
	Média	190,66	183,71	174,15	184,48	210,45	239,30	210,43	220,14	200,10	
As	Min - Max	11 - 45	12 - 41	12 - 69	14 - 79	15 - 75	17 - 79	14 - 82	12 - 69	12 - 69	ND
	Média	27,46	25,61	26,67	28,87	31,87	35,42	32,83	26,67	26,67	
Se	Min - Max	13 - 61	9 - 46	7 - 46	11 - 30	10 - 67	2 - 39	2 - 41	8 - 37	3 - 30	ND
	Média	26,36	20,79	19,58	17,98	22,76	18,71	19,04	24,08	19,10	
Br	Min - Max	2 - 6	1 - 6	2 - 6	2 - 6	2 - 5	2 - 4	1 - 7	1 - 12	1 - 12	ND
	Média	4,14	3,78	4,24	4,29	3,61	2,66	3,98	3,82	3,04	
Rb	Min - Max	60 - 138	42 - 119	45 - 119	67 - 104	44 - 134	30 - 99	27 - 102	34 - 112	34 - 110	ND
	Média	86,18	84,56	83,27	86,40	83,17	71,26	75,77	80,01	78,57	
Sr	Min - Max	29 - 69	30 - 61	40 - 88	47 - 64	46 - 101	47 - 98	33 - 86	49 - 67	61 - 96	ND
	Média	43,49	42,87	55,89	54,25	62,99	69,05	65,44	61,83	77,46	

Fonte: ¹CONAMA resolução 454/2012 (BRASIL, 2012)

ND – Valor não definido

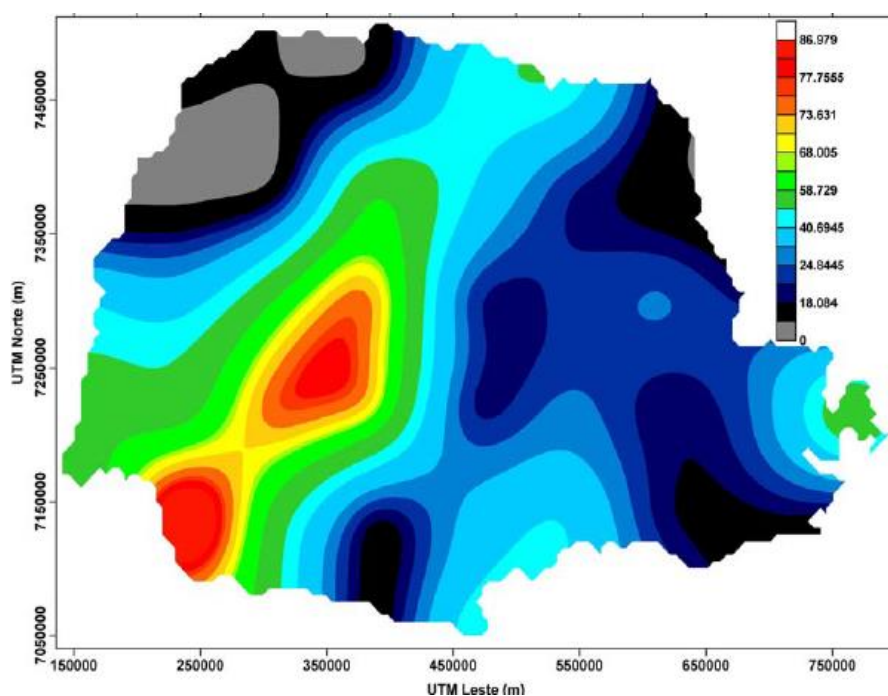
A faixa de variação da concentração de Ni, (27 mg kg^{-1} a 85 mg kg^{-1}), excedeu em todos os meses e pontos de amostragem o limite máximo permissível ($35,9 \text{ mg kg}^{-1}$), exceto para o ponto P1 nos meses de setembro e novembro de 2018. As concentrações médias por ponto de amostragem podem ser visualizadas na Figura 35.

Figura 35 - Média das concentrações mensais de níquel no sedimento para os 9 pontos de amostragem (março/18 a fevereiro/19)



As altas concentrações de Ni identificadas no sedimento podem estar associadas a presença desse metal no solo da bacia hidrográfica do Marrecas, que de acordo com a MINEROPAR (2005), é em torno de 70 mg kg^{-1} (Figura 36), o que está de acordo com o identificado no sedimento analisado. Complementarmente, realizou-se a análise do solo próximo a cada ponto de amostragem (P1 a P9) e verificou-se uma concentração média de Ni de $70,4 \text{ mg kg}^{-1}$, além de uma correlação positiva de 0,79 entre as concentrações média identificadas nas amostras do sedimento e do solo. Neste sentido, durante o processo de lixiviação, pode existir o transporte desse elemento do solo para o curso d'água. Além disso, foram identificadas nas amostras de água a presença de Ni, em baixas concentrações, possivelmente pelo mecanismo de transporte e acúmulo deste elemento proveniente do solo por escoamento superficial, no sedimento.

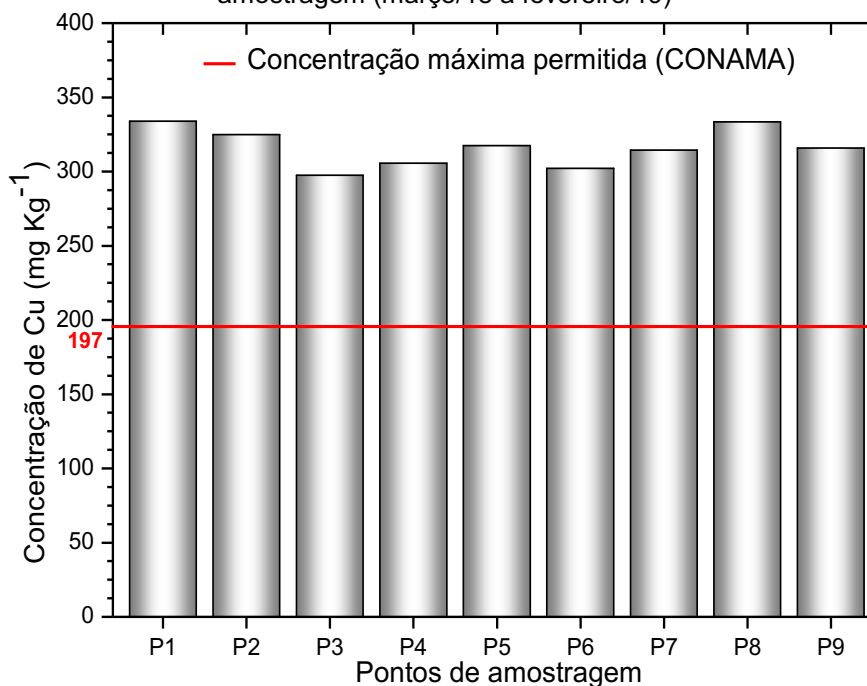
Figura 36 - Mapa de distribuição de níquel em 43 amostras de solo no Estado do Paraná



Fonte: MINEROPAR (2005)

Os dados obtidos demonstram valores médios de cobre, Figura 37, na faixa de 198 a 440 mg kg⁻¹, estando presentes acima do permitido pela legislação vigente (197 mg kg⁻¹) em todos os meses e pontos de amostragem.

Figura 37 - Média das concentrações mensais de cobre no sedimento para os 9 pontos de amostragem (março/18 a fevereiro/19)

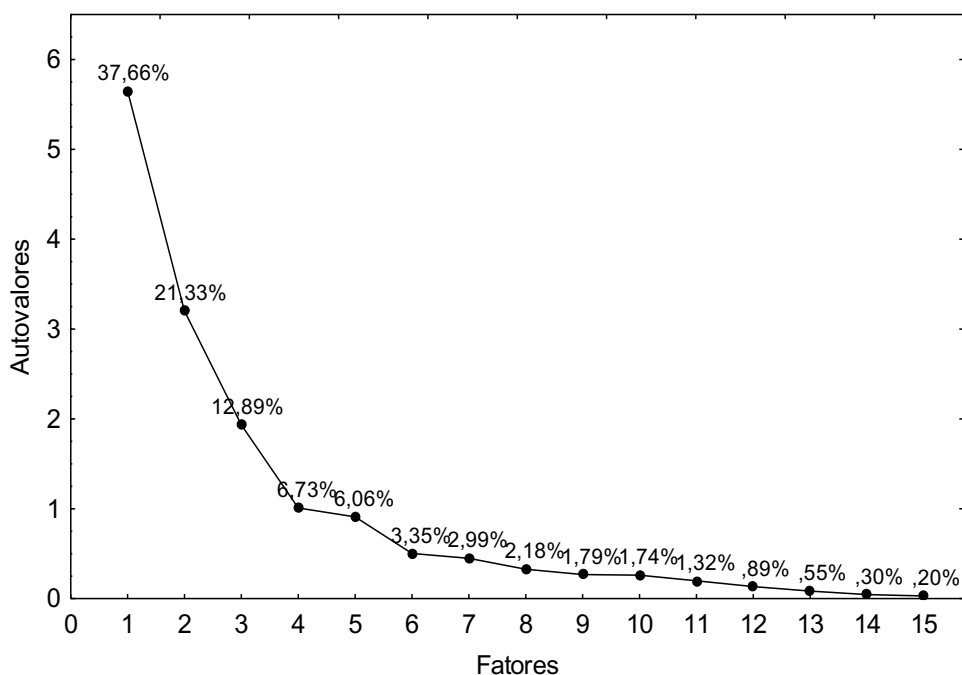


Verifica-se pouca variabilidade média nas concentrações de Cu no sedimento ao longo dos 9 pontos, as quais, podem estar relacionadas à composição do solo da bacia (KAYEMBE *et al.*, 2018), uma vez que, de acordo com dados da MINEROPAR (2005) o solo da bacia do Marrecas possui concentrações média de Cu 314,5 mg kg⁻¹.

4.3.2 Análise dos componentes principais (ACP)

O conjunto dos componentes principais visa obter um novo conjunto de elementos a partir do conjunto original, desta forma, na Figura 38 estão identificados os fatores, bem como a porcentagem explicada por cada um deles.

Figura 38 - Comportamento dos autovalores associados ao conjunto de fatores gerados e suas respectivas variâncias representativas para as amostras de sedimento



Igualmente aplicado para as amostras de água, considerou-se como Fatores expressivos os que possuem autovalores maiores ou iguais a 1 (KAISER, 1958), desta forma, para as amostras de sedimento utilizou-se os quatro primeiros Fatores (Fator 1 2, 3 e 4). Verifica-se que os elementos do primeiro Fator (Ti, V, Fe, Cu e Se) são responsáveis por 37,66% da variabilidade. Os elementos do segundo Fator (K, Ca e Sr), representam 21,33%, o terceiro Fator (Cr e As) explicam 12,89%, assim como o

quarto fator (Br) é responsável por 6,73% da variação total. Desta forma, os Fatores 1, 2, 3 e 4, são responsáveis por 78,61% da variabilidade total dos dados.

Na Tabela 22 destacam-se os autovalores e a variação atribuída a cada um desses componentes, sendo que os demais Fatores (5 a 15), não apresentam autovalores expressivos (≥ 1), por esse motivo não são apresentados na Tabela 22.

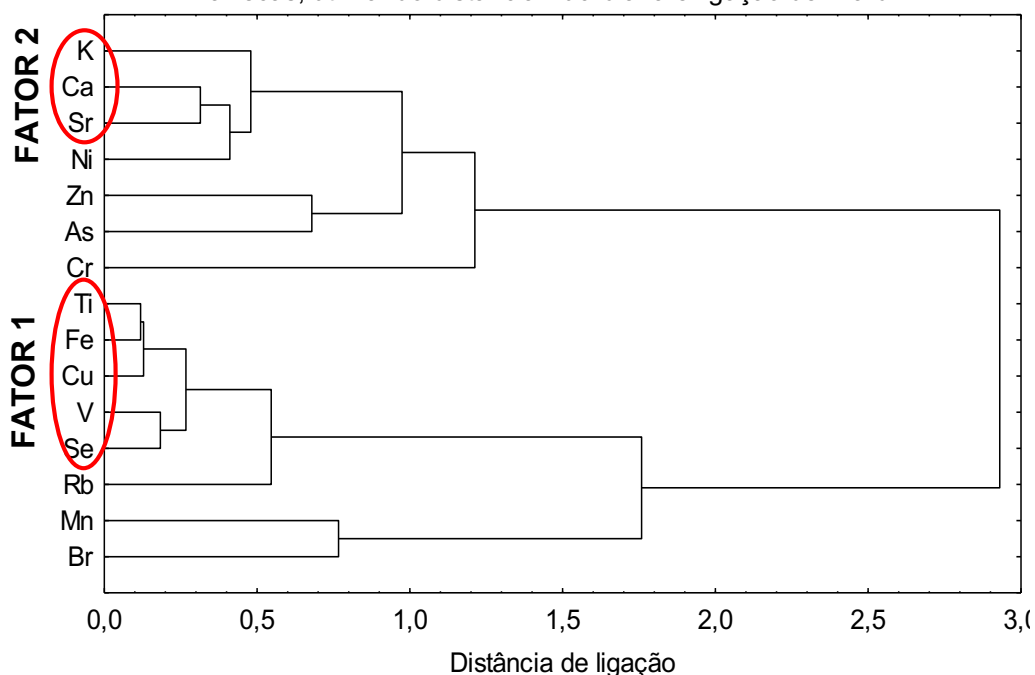
Tabela 22 - Composição dos fatores principais para as amostras de sedimento

Análise dos Componentes Principais					Matriz de correlação				
Fator	Autovalores	Autovalores acumulados	Variação total (%)	Variação total acumulada (%)	Elementos	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
1	5,65	5,65	37,66	37,66	K	-0.23	-0.70	-0.14	0.03
2	3,20	8,85	21,33	59,00	Ca	-0.23	-0.86	-0.09	0.07
3	1,93	10,78	12,89	71,89	Ti	-0.88	0.29	-0.01	0.06
4	1,01	11,79	6,73	78,61	V	-0.90	0.04	0.27	-0.10
5	0,91	12,70	6,06	84,68	Cr	-0.13	-0.21	-0.80	0.34
6	0,50	13,20	3,35	88,03	Mn	-0.34	0.59	0.36	0.13
7	0,45	13,65	2,99	91,02	Fe	-0.89	0.34	-0.07	0.09
8	0,33	13,98	2,18	93,21	Ni	-0.56	-0.60	0.26	0.17
9	0,27	14,25	1,79	95,00	Cu	-0.89	0.16	-0.13	0.04
10	0,26	14,51	1,74	96,73	Zn	-0.67	-0.33	0.21	-0.07
11	0,20	14,71	1,32	98,05	As	-0.13	-0.28	0.84	0.10
12	0,13	14,84	0,89	98,94	Se	-0.89	0.26	-0.08	-0.09
13	0,08	14,92	0,55	99,50	Br	0.22	0.34	0.16	0.87
14	0,05	14,97	0,30	99,80	Rb	-0.67	0.31	-0.42	-0.07
15	0,03	15,00	0,20	100,00	Sr	-0.43	-0.73	-0.05	0.16

Além disso, através do agrupamento de Cluster, Figura 39, identificam-se as maiores similaridades entre os mesmos elementos responsáveis pela maior significância, principalmente no que se refere aos elementos do Fator 1 e do Fator 2.

Em meio aos elementos mais significativos dos Fatores 1, 2, 3 e 4 destaca-se o cobre, por apresentar concentrações acima do permissível pela legislação (BRASIL, 2012), em todos os meses e pontos de amostragem.

Figura 39 - Dendrograma de agrupamento dos elementos químicos identificados no sedimento do rio Marrecas, utilizando distância Euclidiana e ligação de Ward



Após a definição dos elementos pertencentes a cada Fator para as amostras de sedimento, avaliou-se a influência espacial e temporal destes elementos por meio da análise de variância (ANOVA), com nível de significância de 5%. Na Tabela 23 estão dispostos os resultados obtidos para os elementos do Fator 1 (Ti, V, Fe, Cu e Se).

Tabela 23 - ANOVA da análise elementar do sedimento para o Fator 1 (Ti, V, Fe, Cu e Se) como componente da matriz de correlação

Efeito	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F-crítico	p-valor
Intercepto	6974,674	1	6974,674	8579,102	0,000
Pontos de amostragem	20,174	8	2,522	3,102	<0,05
Meses	30,900	11	2,809	3,455	<0,05
Erro Puro	419,500	516	0,813		

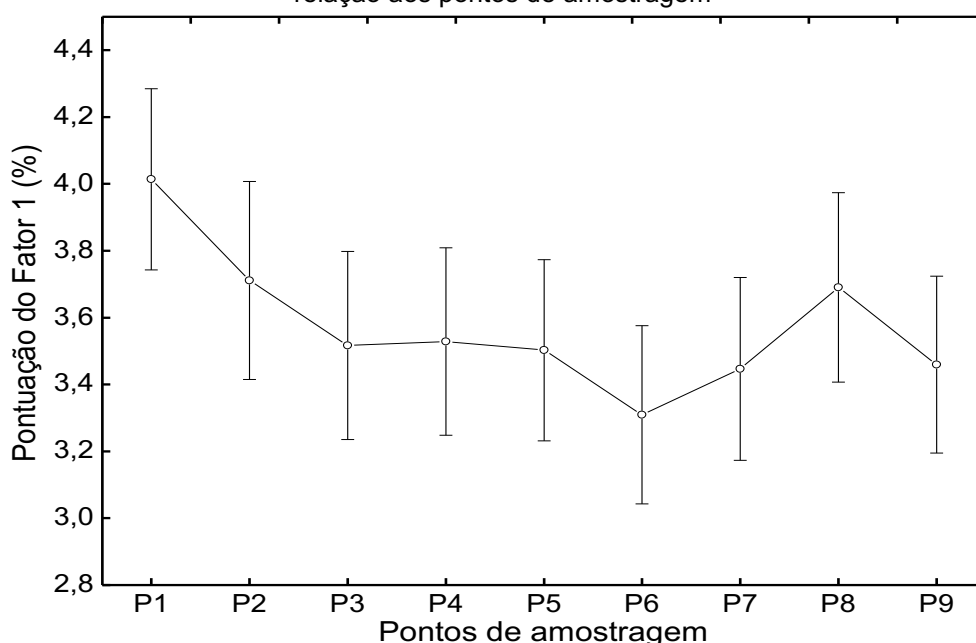
Observam-se médias estatisticamente diferentes de forma temporal e espacial, assim, aplicou-se o teste de Tukey para identificar tais médias. Na Tabela 24, estão dispostas as análises referentes aos elementos do Fator 1 (Ti, V, Fe, Cu e Se) de forma espacial.

Tabela 24 - Pontuação da análise elementar do sedimento para o Fator 1 (Ti, V, Fe, Cu e Se) com relação aos pontos de amostragem

Pontos de amostragem	Médias (%)	Resultado do teste de Tukey
P1	4,01	a
P2	3,71	ab
P3	3,52	ab
P4	3,53	ab
P5	3,67	ab
P6	3,31	b
P7	3,45	b
P8	3,69	ab
P9	3,46	b

A partir dos resultados obtidos pelo teste de Tukey, identificam-se diferenças significativas entre as médias do ponto P1 com os pontos P6, P7 e P9. Verifica-se que o P1 apresenta as maiores concentrações, assim como, o P6, P7 e P9 apresentam as menores concentrações. Na Figura 40 visualiza-se o comportamento das concentrações dos elementos do Fator 1 ao longo dos pontos de amostragem.

Figura 40 - Pontuação da análise elementar do sedimento para o Fator 1 (Ti, V, Fe, Cu e Se) com relação aos pontos de amostragem



Nota-se uma diminuição nas concentrações (Ti, V, Fe, Cu, Se), à medida que, os pontos de amostragem se aproximam da área urbana, especificamente até o P6, após, entre o P6 e P7, há um leve aumento, que pode estar associado à localização da Estação de Tratamento de Esgoto do Município de Francisco Beltrão (ETE) e o deságue das águas do Rio Urutago e do Rio Lonqueador.

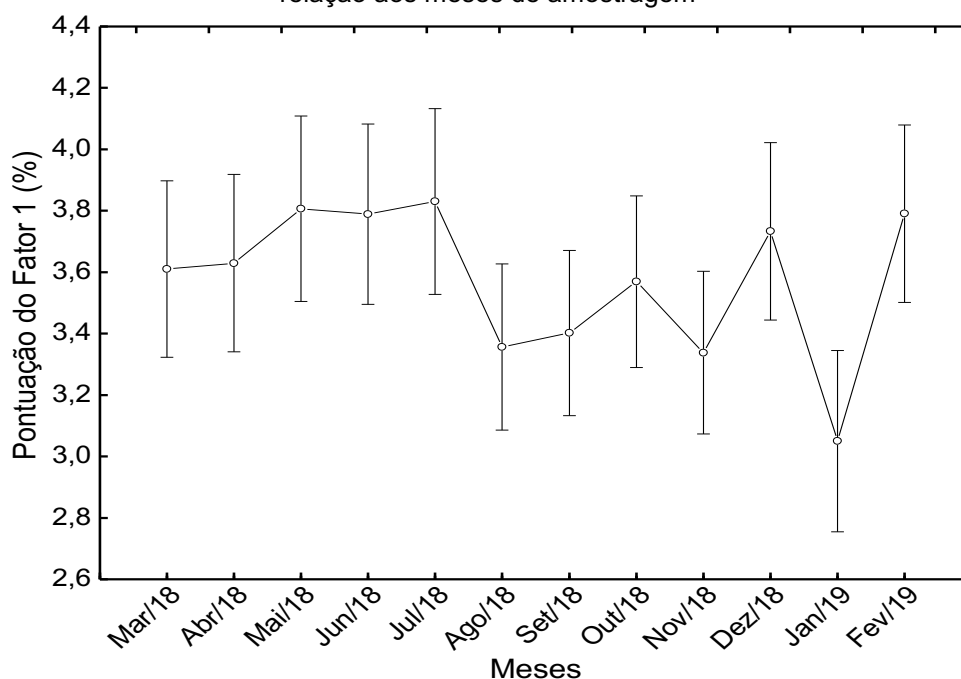
Complementarmente, aplicou-se novamente o teste de Tukey (Tabela 25), o qual auxiliou na identificação das médias significativamente diferentes de forma temporal.

Tabela 25 - Teste de Tukey da análise elementar do sedimento para o Fator 1 (Ti, V, Fe, Cu e Se) com relação aos meses de amostragem

Meses	Médias (%)	Resultado do teste de Tukey
mar/18	3,61	ab
abr/18	3,63	ab
mai/18	3,81	a
jun/18	3,79	a
jul/18	3,83	a
ago/18	3,36	ab
set/18	3,40	ab
out/18	3,57	ab
nov/18	3,43	ab
dez/18	3,73	a
jan/19	3,05	b
fev/19	3,92	a

Verifica-se que as concentrações dos elementos do Fator 1 (Ti, V, Fe, Cu e Se) possuem médias estatisticamente diferentes para os meses de maio, junho, julho, dezembro e fevereiro com relação ao mês de janeiro. Tais variações podem ser visualizadas na Figura 41.

Figura 41 - Pontuação da análise elementar do sedimento para o Fator 1 (Ti, V, Fe, Cu e Se) com relação aos meses de amostragem



Da mesma forma, avaliou-se o comportamento dos elementos do Fator 2, por meio da ANOVA e obteve-se médias significativamente diferentes de forma espacial, ou seja, com relação aos pontos de amostragem, como visualizado na Tabela 26.

Tabela 26 - ANOVA da análise elementar do sedimento para o Fator 2 (K, Ca e Sr) como componente da matriz de correlação

Efeito	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F-crítico	p-valor
Intercepto	31,595	1	31,595	280,65	0,000
Pontos de amostragem	3,113	8	0,389	3,46	<0,05
Meses	0,395	11	0,036	0,32	0,982
Erro Puro	34,224	304	0,113		

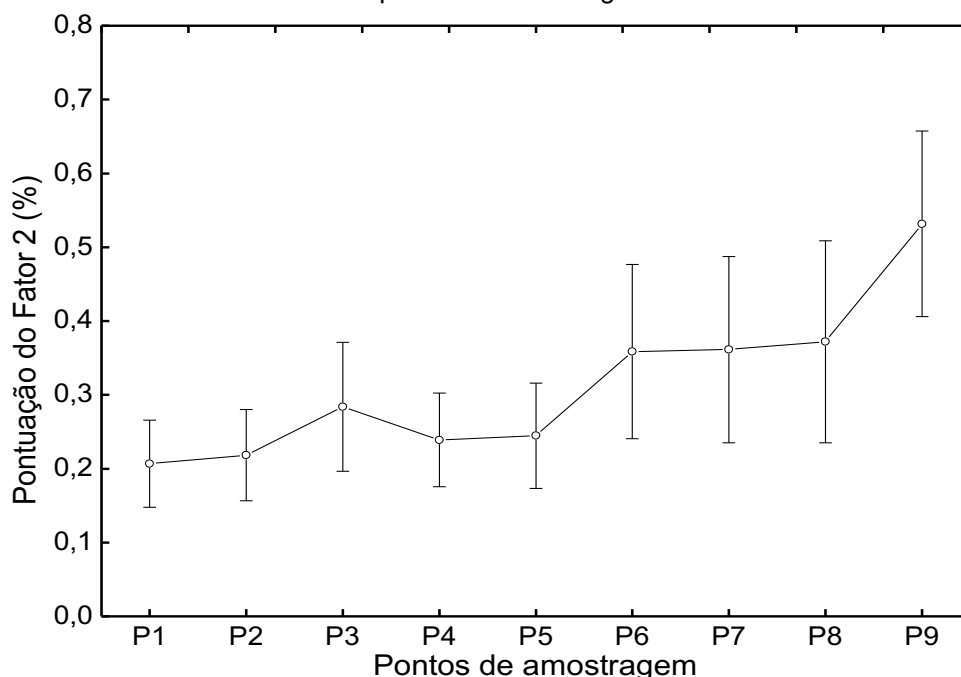
Desta forma, aplicou-se o teste de Tukey a fim de identificar quais são essas médias que possuem diferenças significativas, cujos resultados estão na Tabela 27.

Tabela 27 - Pontuação da análise elementar do sedimento para o Fator 2 (K, Ca e Sr) com relação aos pontos de amostragem

Pontos de amostragem	Médias (%)	Resultado do teste de Tukey
P1	0,207	a
P2	0,218	a
P3	0,284	a
P4	0,239	a
P5	0,245	a
P6	0,359	ab
P7	0,356	ab
P8	0,372	ab
P9	0,532	b

De acordo com os resultados do teste Tukey, verifica-se diferença estatisticamente significativa entre as médias dos pontos P1, P2, P3, P4 e P5, (menores concentrações), com o ponto P9 (maior concentração). Além disso, de maneira geral, observa-se (Figura 42) um aumento nas concentrações médias dos elementos do Fator 2 (K, Ca e Sr) ao longo do percurso do rio Marrecas, principalmente após o início da área urbana (P5) (Figura 42).

Figura 42 - Pontuação da análise elemental do sedimento para o Fator 2 (K, Ca e Sr) com relação aos pontos de amostragem



Neste sentido, avaliou-se as concentrações do K, Ca e Sr no efluente bruto da ETE, sendo identificadas concentrações de 17,9, 8,97 e 0,043 mg L⁻¹, assim como, concentrações mais elevadas para Ca e Sr foram verificadas nas amostras dos rios Urutago (9,25 e 0,056 mg L⁻¹, respectivamente) e Lonqueador (12,81 e 0,076 mg L⁻¹, respectivamente), que desaguam no rio Marrecas na área urbana. Além disso, verifica-se um aumento nas concentrações médias desses elementos (K, Ca e Sr) nas amostras de água após o lançamento do efluente pela ETE e o desague desses rios. Esse aumento nas concentrações após a área urbana pode estar ligado a interferências de atividades industriais e lançamentos de esgotos irregulares.

A avaliação, referente ao Fator 3, revelou por meio da ANOVA variações significativas de forma temporal, de acordo com a Tabela 28.

Tabela 28 - ANOVA da análise elemental do sedimento para o Fator 3 (Cr e As) como componente da matriz de correlação

Efeito	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F-crítico	p-valor
Intercepto	0,0085	1	0,00854	1641,42	0,000
Pontos de amostragem	0,0001	8	0,00001	2,26	0,051
Meses	0,0001	11	0,00001	2,38	<0,05
Erro Puro	0,0010	195	0,00001		

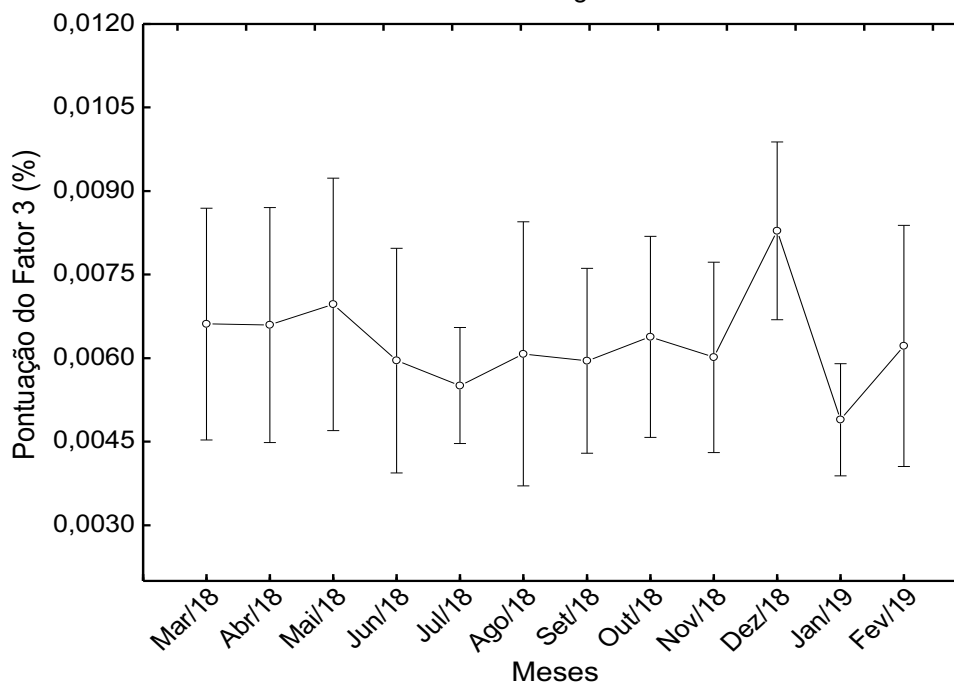
De acordo com as variações temporais, verificou-se por meio do teste de Tukey (Tabela 29) que as médias são significativamente diferentes entre os meses de julho e janeiro com o mês de dezembro.

Tabela 29 - Teste de Tukey da análise elementar do sedimento para o Fator 3 (Cr e As) com relação aos meses de amostragem

Meses	Médias (%)	Resultado do teste de Tukey
mar/18	0,0066	ab
abr/18	0,0066	ab
mai/18	0,0070	ab
jun/18	0,0060	ab
jul/18	0,0055	a
ago/18	0,0061	ab
set/18	0,0060	ab
out/18	0,0064	ab
nov/18	0,0060	ab
dez/18	0,0083	b
jan/19	0,0049	a
fev/19	0,0062	ab

Os meses de julho e janeiro, destacam-se por apresentarem as menores concentrações médias de Cr e As, a medida em que, o mês de dezembro possui a maior concentração, como visualizados na Figura 43.

Figura 43 - Pontuação da análise elementar do sedimento para o Fator 3 (Cr e As) com relação aos meses de amostragem



A variação do Cr e As no sedimento pode estar associada à oscilação do índice pluviométrico (Figura 24 (b)), uma vez que, o mês com maior concentração desses elementos coincide com o mês de maior índice de chuva, enquanto os meses com diminuição das concentrações coincidem com os meses com diminuição dos índices de chuvas.

Complementarmente, realizou-se análise do solo e identificou-se concentrações médias de 80,09 mg kg⁻¹ para o Cr e 31,72 mg kg⁻¹ de As, valores semelhantes aos identificados nas amostras do sedimento, além de possuírem uma correlação (solo/sedimento) de 0,66 no que se refere as concentrações identificadas nos meses de amostragem. Neste sentido, os efeitos temporais podem estar associados a variações sazonais da percolação da água da chuva, que causam o carregamento desses elementos presentes no próprio solo da bacia e depositam-se no sedimento, pois, a região onde o rio Marrecas está inserido é, em grande parte, agrícola. Cotta *et al.* (2006) enfatiza que o sedimento possui grande capacidade de acumular compostos que não permanecem solúveis em águas superficiais.

Da mesma forma, como avaliado para os demais Fatores, realizou-se uma ANOVA com nível de confiança de 95%, sendo identificadas variações médias significativas de forma temporal para o Fator 4, como visualizado na Tabela 30.

Tabela 30 - ANOVA da análise elementar do sedimento para o Fator 4 (Br) como componente da matriz de correlação

Efeito	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F-crítico	p-valor
Intercepto	0,0000147	1	0,00002	457,29	0,000
Pontos de amostragem	0,0000003	8	0,00001	1,27	0,27
Meses	0,0000007	11	0,00001	2,08	0,03
Erro Puro	0,0000028	88	0,00001		

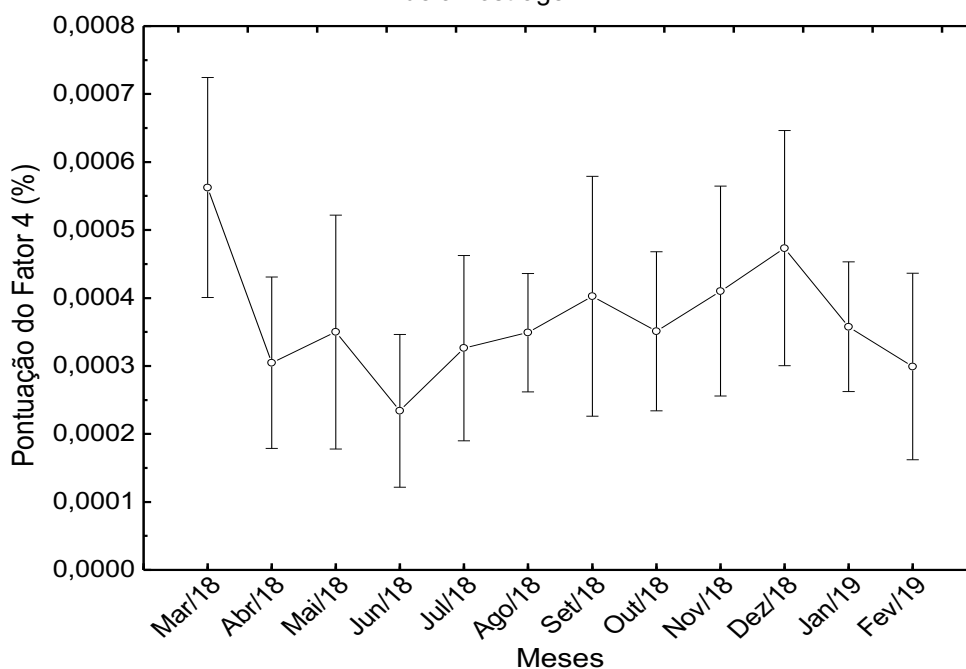
Complementarmente, realizou-se o teste de Tukey (Tabela 31) cujos resultados indicam médias significativamente diferentes entre os meses de março e junho.

Tabela 31 - Teste de Tukey da análise elementar do sedimento para o Fator 4 (Br) com relação aos meses de amostragem

Meses	Médias (%)	Resultado do teste de Tukey
mar/18	0,000562	a
abr/18	0,000305	ab
mai/18	0,000350	ab
jun/18	0,000234	b
jul/18	0,000326	ab
ago/18	0,000349	ab
set/18	0,000402	ab
out/18	0,000351	ab
nov/18	0,000410	ab
dez/18	0,000473	ab
jan/19	0,000358	ab
fev/19	0,000299	ab

Verifica-se a maior concentração de Br no mês de março e a menor concentração no mês de junho. As variações nas concentrações mensais de Br podem ser visualizadas na Figura 44.

Figura 44 - Pontuação da análise elementar do sedimento para o Fator 4 (Br) com relação aos meses de amostragem



As concentrações mensais do Br no sedimento variam de 1,0 mg kg⁻¹ a 11,9 mg kg⁻¹. Concentrações semelhantes foram identificadas em amostras do solo na bacia do Marrecas, nos mesmos pontos em que se realizaram as análises para o sedimento, com variações de 2,47 mg kg⁻¹ a 9,43 mg kg⁻¹. Esses, esses resultados

corroboram com dados disponibilizados pela MINEROPAR (2005) cujas concentrações médias identificadas foram de 8 mg kg⁻¹. Desta forma, as concentrações de Br identificadas no sedimento, podem estar relacionadas a presença desse elemento no próprio solo da bacia onde o rio está inserido.

4.3.3 Correlação de Spearman

Os valores elementares identificados nas amostras de sedimento, para os pontos de amostragem, foram correlacionados utilizando o método de correlação de Spearman, pois, ao realizar o teste de Shapiro-Wilk, verificou-se, a um nível de significância de 5%, que os dados não seguem distribuição normal. A matriz de correlação de Spearman, composta pelos elementos identificados nas amostras de sedimento, foram correlacionados a um nível de significância de 1% e 5%, visualizados na Tabela 32.

Seguindo a mesma justificativa, já definida para as correlações de Spearman realizadas para os elementos identificados nas amostras de água, considerou-se como satisfatórias as correlações iguais ou superiores a 0,5, destacadas (sombreadas) na Tabela 32.

Foram observadas correlações positivas significativas entre os elementos Ti, V, Fe, Cu e Se (Fator 1), K, Ca e Sr (Fator 2) e correlações negativas entre Cr e As (Fator 3). Além disso, o Br (Fator 4) não apresentou correlações satisfatórias ($\geq 0,5$) com os elementos verificados nas amostras do sedimento. Tais correlações confirmam os resultados obtidos pelo ACP, onde os grupos correlacionados formam os elementos do Fator 1, 2, 3 e 4.

Tabela 32 - Coeficientes de correlação de Spearman dos parâmetros elementares do sedimento

	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Br	Rb	Sr
K	1,00														
Ca	0,52^a	1,00													
Ti	-0,09	0,04	1,00												
V	0,04	0,18	0,84^a	1,00											
Cr	0,15	0,25^a	0,14	-0,08	1,00										
Mn	-0,14	-0,50^a	0,23^b	0,20^b	-0,36^a	1,00									
Fe	0,02	-0,05	0,82^a	0,74^a	0,12	0,42^a	1,00								
Ni	0,53^a	0,57^a	0,24^b	0,52^a	0,06	-0,04	0,23^b	1,00							
Cu	0,03	0,11	0,84^a	0,74^a	0,24^b	0,12	0,83^a	0,33^a	1,00						
Zn	0,25^a	0,41^a	0,51^a	0,61^a	0,06	-0,02	0,46^a	0,54^a	0,52^a	1,00					
As	0,11	0,16	0,10	0,32^a	-0,50^a	0,17	0,04	0,33^a	0,02	0,34^a	1,00				
Se	-0,06	0,06	0,82^a	0,83^a	0,08	0,19	0,71^a	0,30^a	0,70^a	0,42^a	0,07	1,00			
Br	-0,17	-0,25^b	-0,12	-0,29^a	0,03	0,29 ^a	-0,08	-0,11	-0,18	-0,26^a	0,04	-0,28^a	1,00		
Rb	0,08	-0,11	0,40^a	0,38^a	0,26^a	0,29^a	0,59^a	0,10	0,40^a	0,21^b	-0,30^a	0,63^a	-0,20^b	1,00	
Sr	0,59^a	0,73^a	0,13	0,29^a	0,17	-0,30^a	0,05	0,62^a	0,19	0,49^a	0,16	0,19^b	-0,23^b	0,12	1,00

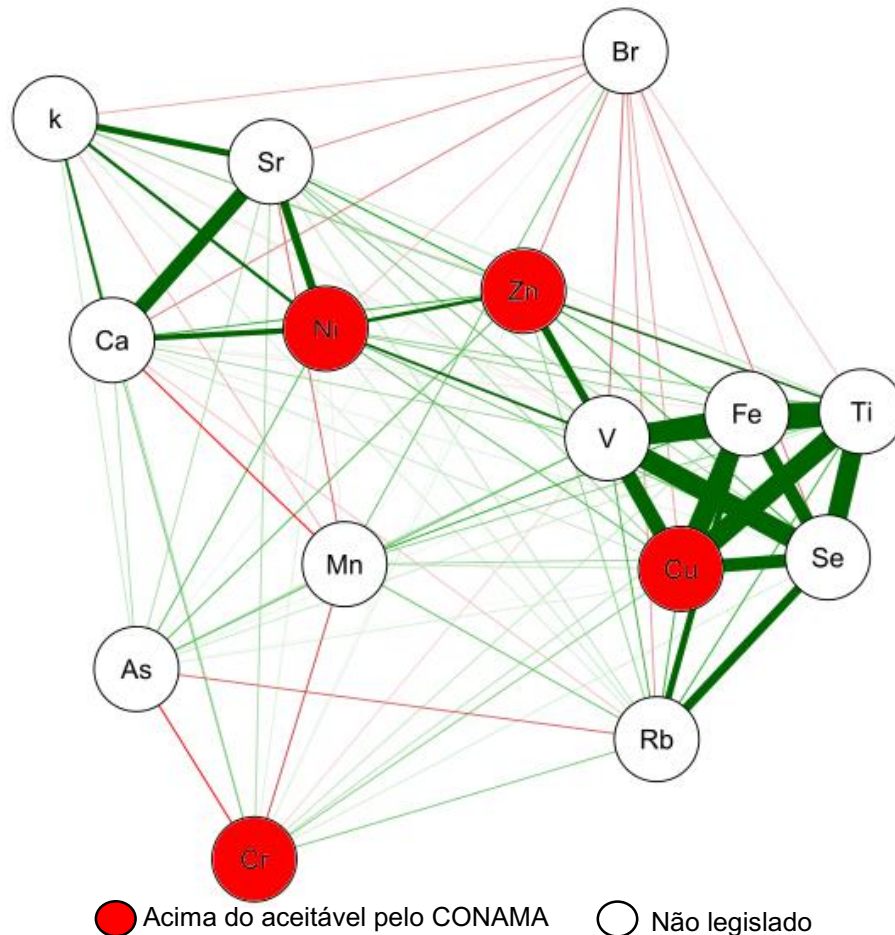
Os valores em negrito representam correlação com significância.

^a Significância no nível de probabilidade de 0,01.

^b Significância no nível de probabilidade de 0,05.

O resultado obtido por meio da Rede de Correlações (Figura 45) estão de acordo com o identificado na correlação de Spearman. Além das correlações já citadas, observou-se correlações aceitáveis ($\geq 0,5$) entre Ni-K, Ni-Ca, Ni-V, Ni-Zn, Zn-Ti, Zn-V, Zn-Cu, Rb-Fe e Rb-Se.

Figura 45 - Rede de Correlação entre os elementos identificados nas amostras de sedimento

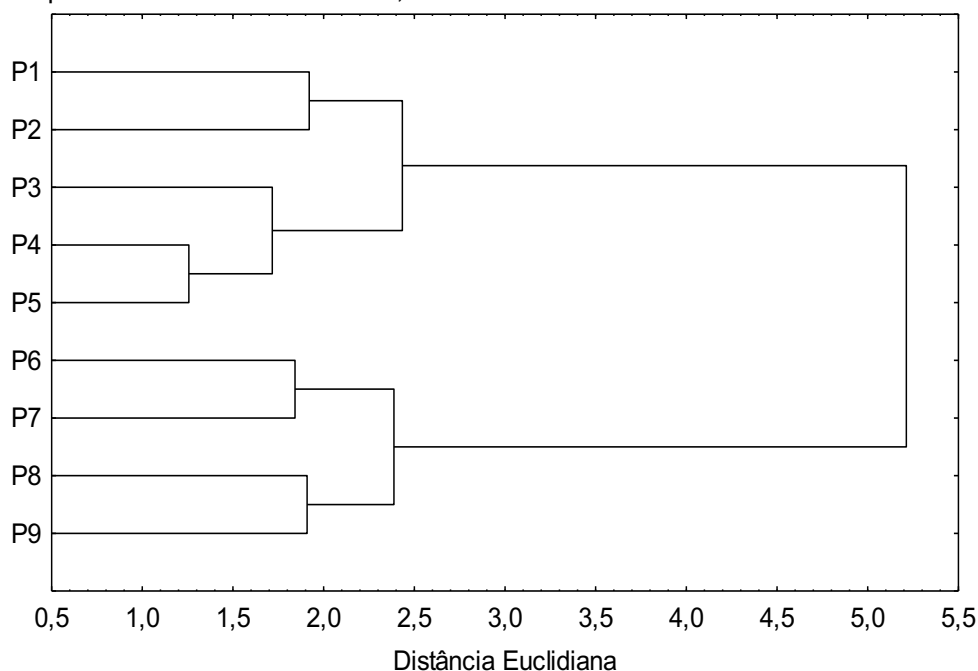


Complementarmente, verifica-se que os elementos Ni e Zn, embora não estão entre os elementos responsáveis pela maior variabilidade total na ACP para o sedimento, possuem correlação moderada com vários elementos (K, Ca, V, Ti e Cu) que são responsáveis pela maior variabilidade.

4.3.4 Análise de Cluster

O dendograma da Figura 46, representa o agrupamento entre os 9 pontos de amostragem, com base nos 15 elementos identificados nas amostras de sedimento, utilizando o método de Ward e distância euclidiana.

Figura 46 - Dendograma de agrupamento dos 9 pontos de amostragem de sedimento avaliados no município de Francisco Beltrão - PR, utilizando o método de Ward e distância Euclidiana



O dendrograma apresenta a maior similaridade entre os pontos P1 e P2, P4 e P5, P6 e P7, além dos pontos P8 e P9. Os pontos P1 e P2 estão localizados mais próximos a nascente do rio; os pontos P4 e P5, possuem características geográficas muito semelhantes, pois estão situados no início da área urbana e sua localização geográfica é próxima, além da similaridade com o P3; os pontos P6 e P7, estão localizados na área central do município de Francisco Beltrão, com fortes interferências urbanas; e os pontos P8 e P9, próximo ao fim do sítio urbano e próximo a foz do rio, respectivamente.

Verifica-se de maneira geral a formação de dois grupos, ambos, de acordo com a localização geográfica, sendo que, o primeiro é composto pelos pontos P1, P2, P3, P4 e P5 os quais possuem mais interferências agrícolas com poucas influências urbanas. Já o segundo grupo, formado pelos pontos P6, P7, P8 e P9, estão localizados na área urbana ou após ela, com maiores interferências de fatores urbanos.

De forma análoga às análises de água, construiu-se a matriz das distâncias e a matriz cofenética, representadas na Tabela 33 e Tabela 34, respectivamente.

Tabela 33 - Matriz de distâncias dos dados, utilizando a distância Euclidiana

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
P1									
P2	1,92								
P3	2,21	1,80							
P4	1,83	1,91	1,41						
P5	2,02	2,17	1,80	1,26					
P6	2,76	2,81	2,47	2,24	2,33				
P7	2,84	2,69	2,19	2,20	2,35	1,84			
P8	2,76	2,77	2,26	2,25	2,58	2,12	2,00		
P9	3,51	3,58	3,02	2,84	3,03	2,19	2,22	1,91	

Tabela 34 - Matriz cofenética baseada no dendograma da Figura 46

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
P1									
P2	1,92								
P3	2,43	2,43							
P4	2,43	2,43	1,72						
P5	2,43	2,43	1,72	1,26					
P6	5,21	5,21	5,21	5,21	5,21				
P7	5,21	5,21	5,21	5,21	5,21	1,84			
P8	5,21	5,21	5,21	5,21	5,21	2,39	2,39		
P9	5,21	5,21	5,21	5,21	5,21	2,39	2,39	1,91	

A correlação definida entre a matriz cofenética e a matriz de distâncias foi de 0,77, indicando que o dendograma representa uma boa adequação do método de agrupamento para representar as informações referentes aos elementos identificados nas amostras de sedimento.

Desta forma, destaca-se a importância de monitorar os sedimentos, uma vez que, são considerados reservatórios de muitos contaminantes tóxicos, incluindo metais pesados, e podem exercer o papel de regulação da qualidade da água retendo ou liberando para o meio aquático contaminantes (FURLAN *et al.*, 2013).

4.4 Comparação entre as análises das concentrações elementares nas amostras água e no sedimento

De acordo com as análises realizadas para as amostras de água e sedimento do rio Marrecas, verificou-se resultados que apresentam características semelhantes. Inicialmente, ao comparar os parâmetros (Cr, Ni, Cu e Zn) presentes nas amostras de água, que apresentam concentrações acima do máximo permissível pela legislação

ambiental vigente (BRASIL, 2005), verificou-se também, que todos os elementos presentes nos sedimentos possuem concentrações maiores que o permitido pela legislação ambiental (BRASIL, 2012).

Além disso, ao avaliar as concentrações dos elementos Ti, V, Mn e Fe, verifica-se que possuem comportamento inverso nas amostras de água e sedimento. Nos pontos com maiores influências agrícolas, suas concentrações aumentam na água na medida em que diminuem no sedimento (P1 até P4). Para os pontos de amostragem situados na região urbana ocorre uma diminuição das concentrações, tanto na água quanto no sedimento, exceto para o P7 na água e P7 e P8 no sedimento.

De acordo com os resultados obtidos na ACP identificou-se, tanto para as amostras de água como de sedimentos, os elementos de Ti, V, Fe, Ca, Cu, Br e As como os principais componentes, sendo que, a presença dos três primeiros pode ser atribuída a uma fonte natural, enquanto os demais podem ser causados por fontes antropogênicas externas.

A investigação de associações entre os pontos de amostragem foi realizada usando a análise de agrupamento, por meio do método de Ward e distância euclidiana. Tais agrupamentos foram realizados a partir de todos os elementos detectados nas amostras, como visualizados na Figura 35 e na Figura 47. A similaridade entre os locais de amostragem foi identificada, sendo igualmente agrupados para as amostras de água e sedimento. Resultados similares foram identificados por Li *et al.* (2010) cujos agrupamentos foram definidos de acordo com a caracterização espacial, sendo atribuídas às regiões (Cluster) a atividades predominantemente antrópicas, origem mista de fontes antrópicas e geogênicas e contribuições naturais.

As diferenças identificadas entre o comportamento de alguns elementos presentes na água e no sedimento podem estar associadas a diferença na mobilidade de tais elementos, associadas a diversas condições, uma vez que, 90% dos elementos detectados na água estão presentes no sedimento. A relação entre as concentrações dos elementos presentes na água e no sedimento pode ser alterada devido as atividades antrópicas que causam alterações na mobilidade e nas interações superficiais (MANAHAN, 1999). Além disso, a maior parte dos poluentes tendem a depositar na superfície dos sedimentos e esses por sua vez, armazenam

concentrações superiores das que estão dissolvidas na água (MERTEN e POLETO, 2006).

Wijesiri *et al.*, (2019) enfatizam que cada metal possui um caminho de transferência dominante (sedimentos para água / água para sedimentos), e esse caminho dominante determina a fase que transporta a maior quantidade de metais para o ambiente. Além disso, diferentes metais exibem comportamentos distintos durante a transferência entre as fases aquosa e sedimentar. As características físico-químicas da água e dos sedimentos influenciam os processos de adsorção/dessorção que sustentam a transferência metálica entre as duas fases.

Assim, destaca-se a importância do monitoramento hidrológico, sendo utilizado como um indicador das condições do ambiente. Complementarmente, a aplicação de estatística multivariada se torna essencial para identificar os parâmetros mais representativos da qualidade de um curso hídrico, possibilitando assim, obter resultados mais conclusivos.

5. CONCLUSÕES

De acordo com o exposto, verificou-se para os parâmetros físico-químicos valores em desconformidade com a legislação (BRASIL, 2005) para rio de água doce Classe 2, como pH e DBO₅. As análises elementares apontaram 15 elementos químicos detectados nas amostras de água, 9 são regulamentados e todos (V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As e Se) apresentam concentrações acima do permissível, assim como, dos 15 elementos químicos nas amostras de sedimento, nos quais apenas 4 (Cr, Ni, Cu e Zn) são legislados, todos estão em desconformidade.

Para verificação de possíveis fontes contaminação ao longo do curso do rio, métodos estatísticos multivariados, como ACP, correlação de Spearman e agrupamento de Cluster foram aplicados. Dessa forma, sugere-se indicando duas fontes de contaminação da água na bacia do Marrecas: uma de forma natural composta pelos elementos Ti, V, Mn e Fe, associados a contribuição natural do próprio solo; e outra composta pelos elementos de Ca, Ni, Cu e Zn de origem antropogênica. Neste último caso, com tendência espacial, com um aumento significativo nas concentrações médias desses elementos no P7, cuja origem pode estar associada ao lançamento de efluentes pela ETE e/ou pelo desague dos rios Urutago e Lonqueador, que percorrem o perímetro urbano.

Ao realizar a análise de agrupamento, observou-se que o agrupamento de Cluster, para água e sedimento, depende da localização geográfica dos locais de amostragem, correspondendo a regiões (jusante/montante), com maiores interferências agrícolas (Cluster 1 e 2), interferências urbanas (Cluster 3) e a montante da área urbana (cluster 4). Complementarmente, os pontos de amostragem mais próximos geograficamente possuem características similares, sendo assim, as concentrações dos elementos químicos, identificados e mensurados, podem estar associadas a processos naturais e/ou atividades antropogênicas, uma vez que, o uso da terra ao longo da bacia hidrográfica do Marrecas é essencialmente agrícola e área urbana da cidade de Francisco Beltrão localiza-se do longo de suas margens.

Portanto, reconhece-se a necessidade de criação de políticas públicas, relacionadas a conscientização da população sobre os cuidados com a água, do manejo para recuperação de áreas degradadas, além da fiscalização referente ao despejo de esgotos clandestinos e contaminações no solo as margens do rio, como a

insuficiência no tratamento da água e esgoto, o que poderá agravar ainda mais a qualidade da água, impactando em possíveis danos à saúde humana mediante exposição da população ao consumo de água contaminada, uma vez que o rio Marrecas é a principal fonte de abastecimento de água do município de Francisco Beltrão.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ALLOWAY, B. J.; AYRES D. C. Chemical Principles of Environmental Pollution. Blackie Academic and Professional, Glasgow, v.4, n.3, p.29, 1994.

APHA. Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater, 22 ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington, DC, 2012.

AZHAR, S. C.; ARIS A. Z.; YUSOFF M. K.; RAMLI M. F.; JUAHIR H. Classification of river water quality using multivariate analysis. Procedia Environmental Sciences, v.30, p.79-84, 2015.

BADOCCO, D.; LAVAGNINI, I.; MONDIN, A.; TAPPARO, A.; PASTORE, P. Limit of detection in the presence of instrumental and non-instrumental errors: study of the possible sources of error and application to the analysis of 41 elements at trace levels by inductively coupled plasma-mass spectrometry technique. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, v.107, p.178-184, 2015.

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

BHARDWAJ, R.; GUPTA A.; GARG J. K. Evaluation of heavy metal contamination using environmetrics and indexing approach for River Yamuna, Delhi stretch, India. Water Science, v.31, p.52-66, 2017.

BHARTI, P. K. Heavy Metals in Environment. Saarbrücken: Lambert Academi Publishing, p.43, 2012.

BIANCHI, E.; DALZUCHIO, T.; SIMÕES, L. A. R.; RODRIGUES, G. Z. P.; SILVA, C. E. M. DA; GEHLEN, G.; NASCIMENTO, C. A. do; SPILKI, F. R.; ZIULKOSKI, A. L.; SILVA, L. B. Water quality monitoring of the Sinos River Basin, Southern Brazil, using physicochemical and microbiological analysis and biomarkers in laboratory-exposed fish. *Ecohydrology & Hydrobiology*, v.19, n.3, p.328-338, 2019.

BORGWARDT, F.; ROBINSON, L.; TRAUNER, D.; TEIXEIRA, H.; NOGUEIRA, A. J. A.; LILLEBO A. I.; PIET, G.; KUEMMERLEN, M.; O'HIGGINS, T.; MCDONALD, H.; AREVALO-TORRES, J.; BARBOSA, A. L.; IGLESIAS-CAMPOS, A.; HEIN, T.; CULHANE, F. Exploring variability in environmental impact risk from human activities across aquatic ecosystems. *Science of the Total Environment*, v.652, p.1396-1408, 2019.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. *Introdução à engenharia ambiental*. São Paulo: Pearson Prentice Hall, p.313, 2005.

BRANCHET, P.; CASTRO, N. A.; FENET, H.; GOMEZ, E.; COURANT, F.; SEBAG, D.; GARDON, J.; JOURDAN, C.; NGATCHA, B. N.; KENGNE, I.; CADOT, E.; GONZALEZ, C. Anthropogenic impacts on Sub-Saharan urban water resources through their pharmaceutical contamination (Yaoundé, Center Region, Cameroon). *Science of the Total Environment*, v.660, p.886–898, 2019.

BRANDELERO, S. M. Quantificação de parâmetros cinéticos de nitrogênio e oxigênio em águas superficiais para aplicação em modelos matemáticos de qualidade da água. Estudo de caso: Rio Meia Ponte, Goiás. *Dissertação (Mestrado)*, Universidade Federal de Goiás, 2008.

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

BRASIL. Conselho nacional do meio Ambiente – CONAMA. RESOLUÇÃO Nº 430 DE 13 DE MAIO DE 2012. Dispõe sobre classificação de corpos d'água e estabelece as condições e padrões para lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, n. 1, p. 43-46, 2011.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. RESOLUÇÃO CONAMA Nº 454, DE 1º DE NOVEMBRO DE 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 2012.

BRASIL, Ministério da Saúde. Portaria n.º 2.914, de 12 de Dezembro de 2011. Dispõe sobre normas de potabilidade de água para o consumo humano. Brasília: SVS, 2011.

BROWN, B.; HENDRIX, S.; HEDGES, D.; SMITH, T. Multivariate Analysis for the Biobehavioral and Social Sciences - A Graphical Approach. Wiley, New Jersey, 2012.

BRYMAN, A.; CRAMER, D. Análise de dados em ciências sociais: Introdução às técnicas utilizando o SPSS 0 para o Windows. Celta, 2003.

BUSSAN, D.; HARRIS, A.; DOUVRIS, C. Monitoring of selected trace elements in sediments of heavily industrialized areas in Calcasieu Parish, Louisiana, United States by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES). Microchemical Journal, v.144, p.51–55, 2019.

BUZELLI, G. M.; CUNHA-SANTINO, M. B. da. Análise e diagnóstico da qualidade da água e estado trófico do reservatório de Barra Bonita, SP. Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science, v.8, n.1, 2013.

CARNEIRO, C.; PEGORINI, E. S.; ANDREOLI, C. V.; NETTO, O. S. M. Caracterização de sedimentos límnicos no reservatório de abastecimento público do Iraí, Curitiba - PR. In: IX Congresso Brasileiro de Limnologia, 2003, Juiz de Fora. Anais... Juiz de fora: Ablimno, 2003.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Relatório de qualidade de águas subterrâneas no Estado de São Paulo 2004-2006. São Paulo, 2007.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Qualidade das águas superficiais. São Paulo, 2013.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Fundamentos do controle de poluição das águas. São Paulo, 2018.

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

CHIGUTI, M. Aplicação da análise multivariada na caracterização dos municípios paranaenses segundo suas produções agrícolas. Curitiba-PR. Dissertação (Mestrado em Métodos Numéricos em Engenharia) – Setores de Tecnologia e de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, 2005.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimento do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - Petar, São Paulo, Brasil. Química Nova, v.29, n.1, 2006.

DEBÉN, S.; ABOAL, J.R.; CARBALLEIRA A.; CESA, M.; FERNÁNDEZ, J.A. Monitoring river water quality with transplanted bryophytes: A methodological review. *Ecological Indicators*, v.81, p.461-470, 2017.

DE LA CALLE, I.; CABALEIRO, N.; ROMERO, V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Sample pretreatment strategies for total reflection X-ray fluorescence analysis: A tutorial review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.90, p.23-54, 2013.

DERISIO, J. C. Introdução ao controle de poluição ambiental. 5ª ed, São Paulo: Oficinas de textos, p.294, 2017.

DI BERNARDO, L.; PAZ, L. P. S. Seleção de tecnologias de tratamento de Água. São Carlos-SP: Ed. LDiBe, v.1, p.817-1016, 2008.

DUNCAN, A. E.; VRIESA, N. DE; NYARKO, K. B. Assessment of heavy metal pollution in the main Pra River and its tributaries in the Pra Basin of Ghana. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, v.10, p.264–271, 2018.

EDET, A. E.; OFFIONG, O. E. Evaluation of water quality pollution índices for heavy metal contamination monitoring. A study case from Akpabuyo–Odukpani area, Lower Cross River Basin (Southeastern Nigeria). *GeoJournal*, v.57, p.295-304, 2002.

EPELE, L. B.; MANZO, L. M.; GRECH, M. G.; MACCHI, P.; CLAVERIE, A. Ñ.; LAGOMARSINO, L.; MISERENDINO, M. L. Disentangling natural and anthropogenic influences on Patagonian pond water quality. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, v. 10, p. 264-271, 2018.

ESPINOZA-QUINONES, F. R.; PALÁCIO, S. M.; MÓDENES, A. N.; SZYMANSKI, N.; ZACARKIM, C. E.; ZENATTI, D. C.; FORNARI, M. M. T.; RIZZUTTO, M. A.; TABACNIKS, M. H.; ADDED, N.; KROUMOV, A. D. Water quality assessment of Toledo River and determination of metal concentrations by using SR-TXRF technique. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v.470, p.283-465, 2010.

ESPINOZA-QUIÑONES F. R.; MÓDENES A. N.; PAULI A. R. DE; PALÁCIO S. M. Analysis of Trace Elements in Groundwater Using ICP-OES and TXRF Techniques and Its Compliance with Brazilian Protection Standards. *Water Air Soil Pollut*, v.226, n.32, 2015.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES A. N.; SANTOS, J. dos; OBREGÓN, P. L.; PAULI A. R. de. Insights on limits of detection, precision and accuracy in TXRF analysis of trace and major elements in environmental solid suspensions. *Applied Radiation and Isotopes*. v.137, p.80-90, 2018.

ESTEVEVES, F. de A.; BARROS, M.P.F.; PETRUCIO, M.M. Principais cátions e ânions. In: *Fundamentos de limnologia*. 3ª ed. Interciência, Rio de Janeiro, p.299-321, 2011.

EWAID, S.H.; ABED, S. H. Water quality index for Al-Gharraf River, southern Iraq. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, v.43, p.117-122, 2017.

FANG, X.; PENG, B.; WANG, X.; SONG, Z.; ZHOU, D.; WANG, Q.; QIN, A.; TAN, C. Distribution, contamination and source identification of heavy metals in bed sediments from the lower reaches of the Xiangjiang River in Hunan province, China. *Science of the Total Environment*, v.689, p.557-570, 2019.

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

FAVARO, D. I. T.; MOREIRA, S. R. D.; CAMPOR, V. A.; MAZZILLI, B.; CAMPAGNOLI, F. Determinação Multielementar por ativação Neutrônica de sedimentos do reservatório Billing, Braço Rio Grande, São Paulo – In. *Encontro Nacional de Aplicações Nucleares*, 5, 2000, Rio de Janeiro, Anais... Rio de Janeiro: ABEN, 2001.

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

FELIPPE, M. F.; JUNIOR, A. P. M. Consequências Da Ocupação Urbana Na Dinâmica Das Nascentes Em Belo Horizonte - MG. Belo Horizonte - MG, 2010.

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

FERREIRA, M. DA S.; FONTES, M. P. F.; PACHECO, A. A.; LIMA, H. N.; SANTOS, J. Z. L. Risk assessment of trace elements pollution of Manaus urban rivers. *Science of the Total Environment*, v.709, p.134-471, 2020.

FERREIRA, R. P. S.; CORDEIRO, J.; CORDEIRO, T. S.; VIEIRA, E. D.; CORDEIRO, J. L.; CHAVES, S. L.; PEREIRA, S. Characterization of the quality of the water of the affluents of Macuco Stream, district of Ipoema, Itabira (MG). *Research, Society and Development*, v.7, n.6, p.567183, 2018.

FERRETTI, E. R. Diagnóstico físico-conservacionista - DFC da bacia do rio Marrecas - Sudoeste do PR. Dissertação (mestrado em Geologia) – Setor de Ciências da Terra, UFPR, Curitiba, 1998.

FILIZOLA, H. F.; PESSOA, M. C. P. Y.; GOMES, M. A. F.; SOUZA, M. D. de. Contaminação dos Solos em áreas agrícolas. In: MANZATTO, C. V.; FREITAS JUNIOR, E. de; PERES, J. R. R. (Ed.). *Uso agrícola dos solos brasileiros*. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, v.174, n.7, p.79-86, 2002.

FRANÇA, Marianne Schaefer; SCAPULATEMPO, Cristovão Vicente; KAVISKI, Eloy; KNAPIK, Heloise Garcia; PORTO, Mônica Ferreira do Amaral. Análise multivariada de dados de monitoramento de qualidade de água: estudo de caso da Bacia do Alto Iguaçu. In: XVIII SIMPÓSIO DE RECURSOS HÍDRICOS, 2009, Campo Grande, MS. *Anais...* Campo Grande: ABRH, 2009.

FURLAN, N.; CALIJURI, M. C.; CUNHA, C. A. G. Qualidade da água e do sedimento avaliada a partir da concentração de nutrientes totais. *Minerva*, São Paulo, v.6, n.1, p.91-98, 2013.

GARCIA, V. S. G.; MATSUSHITA, E. T. D.; MESQUITA, L. C. A.; FÁVARO, D. I. T., BORRELY, S. I. Water Quality and Ecotoxicity Assessment in Surface Waters from Cubatão River and Surroundings, São Paulo, Brazil. *Journal of Water Resource and Protection*, v.9, p.1510-1525, 2017.

GINEBREDA, A.; SABATER-LIESA; L.; RICO, A.; FOCKS A.; BARCELÓ, D. Reconciling monitoring and modeling: An appraisal of river monitoring networks based on a spatial autocorrelation approach - emerging pollutants in the Danube River as a case study. *Science of The Total Environment*, v.618, p.323-335, 2018.

GIROTTI, E. Cobre e zinco no solo sob uso intensivo de dejetos líquidos de suínos. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007.

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

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

GOPAL, V.; SHANMUGASUNDARAM, A.; NITHYA, B.; MAGESH, N. S.; JAYAPRAKASH, M. Water quality of the Uppanar estuary, Southern India: Implications on the level of dissolved nutrients and trace elements. *Marine Pollution Bulletin* v.130, p.279–286, 2018.

GRAY, N. F. Drinking water quality: problems and solutions. Cambridge University Press, 2008.

GUO, B.; LIU, Y.; ZHANG, F.; HOU, J.; ZHANG, H.; LI, C. Heavy metals in the surface sediments of lakes on the Tibetan Plateau, China. *Environ Sci Pollut Res.* v.25, p.3695-3707, 2018.

GURGEL, P. de M.; NAVONI, J. A.; FERREIRA, D. de M.; AMARAL, V. S. Ecotoxicological water assessment of an estuarine river from the Brazilian Northeast, potentially affected by industrial wastewater discharge. v.572, p.324-332, 2016.

HAZENFRATZ, R.; MUNITA, C. SEPULVEDA; G., MICHAEL D; NEVES, E. G. Study of exchange networks between two Amazon archaeological sites by INAA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (JRNC)*, Budapest, Akadémiai Kiadó, v.309, p.195-205, 2016.

HELENA, B.; PARDO, R.; VEGA, M.; BARRADO, E.; FERNÁNDEZ, J. M.; FERNÁNDEZ, L. Temporal evolution of groundwater composition in an alluvial aquifer (Pisuerga River, Spain) by principal component analysis. *Water Research*, v.34, p.807-816, 2000.

HERING, D.; FELD, C.K.; MOOG, O.; OFENNBÖK, T. Cook book for the development of a multimetric index for biological condition of aquatic ecosystems: Experiences from the European AQEM and STAR projects and related initiatives. *Hidrobiologia.* V.566, p.311-342, 2016.

HESS, S. C. Ensaio sobre a poluição e doenças no Brasil. São Paulo, Ed. Outras Expressões, p.344, 2018.

HOFFMANN, P.; LIESER, K. H.; HEIN, M.; FLAKOWSKI, M. Analysis of thin layers by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta*, 44, n.5, p.471-476, 1989.

HOTELLING, H. Analysis of a complex of Statistical variables into principal components. *The Journal of Educational Psychology*, v.24, p.417-441, 1933.

HUTZ, C. S.; BANDEIRA, D. R.; TRENTINI, C. M. *Psicometria*. Porto Alegre: ArtMed. p.125-146, 2015.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/pr/francisco-beltrao.html>. Acesso: 25/05/2020, 2020.

IRELAND, D. S. An approach for looking at sediment quality on a national perspective. *Aquatic Ecosystem Health & Management*, v.10, n.1, p.3-7, 2007.

JAFARZADEH, S.; FARD, R. F.; GHORBANI, E.; SAGHAFIPOUR, A.; Moradi-Asl, E.; Ghafuri, Y. Potential risk assessment of heavy metals in the aharchai river in northwestern iran. *Physics and Chemistry of the Earth*, v.115, p.102812, 2020.

JOHNSON, R. A.; WICHERN, D. W. *Applied Multivariate Statistical Analysis*. 4. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1998.

JONES, B. Oxygen –The Most Important Water Quality Parameter?. *Spring*, v.23, n.1, 2011.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. *Trace elements from soil to human*. Springer, p.550, 2007.

KADLEC, R. H.; KNIGHT, R.T. *Treatment Wtlands*. Boca Raton, Lewis Publishers, p.893, 1996.

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

KAISER, H. F. The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. *Psychometrika*, v. 23, n. 3.p. 187- 200, 1958.

KAYEMBE, J. M.; SIVALINGAM, P.; SALGADO, C. D.; MALIANI, J.; NGELINKOTO, P.; OTAMONGA, J. P.; MULAJI, C. L.; MUBEDI, J. I.; POTÉ, J. Assessment of water quality and time accumulation of heavy metals in the sediments of tropical urban rivers: Case of Bumbu River and Kokolo Canal, Kinshasa City, Democratic Republic of the Congo. *Journal of African Earth Sciences*, v.147, p.536-543, 2018.

KERR, J. G.; ZETTEL, J. P.; MCCLAIN, C. N.; KRUK, M. K. Monitoring heavy metal concentrations in turbid rivers: Can fixed frequency sampling regimes accurately determine criteria exceedance frequencies, distribution statistics and temporal trends? *Ecological Indicators*, v.93, p.447-457, 2018.

KHAN, K.; LU, Y.; SAEED, M. A.; BILAL, H.; SHER, H.; KHAN, H.; ALI, J.; WANG, P.; UWIZEYIMANA, H.; BANINLA, Y.; LI, Q.; LIU, Z.; NAWAB, J.; ZHOU, Y.; SU, C. Ruoyu Liang Prevalent fecal contamination in drinking water resources and potential health risks in Swat, Pakistan. *Journal Environmental Science*, v.72, p.1-12, 2018.

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

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

LATTIN, J.; CARROLL, J.; GREEN, P. E. *Análise de dados multivariados*. São Paulo: Cengage Learning, p.455, 2011.

LEMOS, W. E. D. Monitoramento e gestão da qualidade da água em reservatórios incorporando processos hidrodinâmicos e climáticos de regiões tropicais semiáridas. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

LI, L.; JIANG, M.; LIU, Y.; SHEN, X. Heavy metals inter-annual variability and distribution in the Yangtze River estuary sediment, China. *Marine Pollution Bulletin*, v.141, p.514-520, 2019.

LI, M.; ZHANG, Q.; SUN, X.; KARKI, K.; ZENG, C.; PANDEY, A.; RAWAT, B.; ZHANG, F. Heavy metals in surface sediments in the trans-Himalayan Koshi River catchment: Distribution, source identification and pollution assessment Mingyue. *Chemosphere*, v.244, p.125410, 2020.

LI, S.; ZHANG, Q. Spatial characterization of dissolved trace elements and heavy metals in the upper Han River (China) using multivariate statistical techniques. *Journal of Hazardous Materials*, v.176, p.579-588, 2010.

LICHI, O. A. B. A geoquímica multielementar na gestão ambiental: identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no Estado do Paraná, Brasil. Tese (Doutorado em Geologia Ambiental) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

LIU, J.; YIN, P.; CHEN, B.; GAO, F.; SONG, H.; LI, M. Distribution and contamination assessment of heavy metals in surface sediments of the Luanhe River Estuary, northwest of the Bohai Sea. *Marine Pollution Bulletin*, V.109, p.633-639, 2016.

MALAVOLTA, E. Manual de nutrição mineral de plantas. São Paulo: Ceres, p.638, 2006.

MALHOTRA, N. K. Pesquisa de Marketing: uma orientação aplicada. Porto Alegre: Bookman, 2001.

MANAHAN, S.E. Environmental Chemistry. Lewis Publishers, Boca Raton, ed. 7, p. 898, 1999.

MANGADZE, T.; DALU, T.; FRONEMAN, P. W. Biological monitoring in southern Africa: A review of the current status, challenges and future prospects. *Science of the Total Environment*, v.648, p.1492-1499, 2019.

MARGUI, E.; MARQUES, A. d. F.; LURDES PRISAL, M. d. L.; HIDALGO, M.; QUERALT, I.; CARVALHO, M. L. Total reflection X-ray spectrometry (TXRF) for trace elements assessment in edible clams. *Applied Spectroscopy*, v.68, n.11, p.1241-46, 2014.

MARQUES, M.A.M. Aplicação da Análise multivariada no estudo da infra-estrutura dos serviços de saúde dos municípios paranaenses. Dissertação (Mestrado em Métodos Numéricos em Engenharia), Setores de Tecnologia e de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

MARSHA, A.; STEEL, E. A.; FULLERTON, A. H.; SOWDER, C. Monitoring riverine thermal regimes on stream networks: Insights into spatial sampling designs from the Snoqualmie River, WA. *Ecological Indicators*, v.84, p.11-26, 2018.

MEDEIROS, M. A. C. Apostila de química sanitária e laboratório de saneamento II. Curso de Tecnologia em saneamento ambiental. UNICAMP, Limeira, p.48, 2006.

MELLANBY, K. *Biologia da poluição*. Ed. da Universidade de São Paulo, 1982.

MELO, M. G. DE; SILVA, B. A. DE; COSTA, G. DE S.; NETO, J. C. A. DA S.; SOARES, P. K.; VAL, A. L.; CHAAR, J. DA S.; KOOLEN, H. H. F.; BATAGLION, G. A.; Sewage contamination of Amazon streams crossing Manaus (Brazil) by sterol biomarkers, *Environmental Pollution*, v.244, p.818-826, 2019.

MERTEN, G. H.; POLETO, C. *Qualidade dos sedimentos*. Porto Alegre: Associação Brasileira de Recursos Hídricos (ABRH). p. 397, 2006.

MESHESHA, T. W.; WANG, J.; MELAKU, N. D. A modified hydrological model for assessing effect of pH on fate and transport of Escherichia coli in the Athabasca River basin. *Journal Hydrology*, v.582, p.124513, 2020.

MILJOJKOVIC, D.; TREPSIC, I.; MILOVANCEVIC, M. Assessment of physical and chemical indicators on water turbidity. *Physica A*, v.527, p.121-171, 2019.

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

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

MISAGHI, F.; DELGOSHA, F.; RAZZAGHMANESH, M.; MYERS, B. Introducing a water quality index for assessing water for irrigation purposes: A case study of the Ghezel Ozan River. *Science of the Total Environment*, v.589, p.107-116, 2017.

MITROVIĆ, T.; ANTANASIJEVIĆ, D.; LAZOVIĆ, S.; PERIĆ-GRUJIĆ, A.; RISTIĆ, M. Virtualwater qualitymonitoring at inactivemonitoring sites usingMonte Carlo optimized artificial neural networks: A case study of Danube River (Serbia). *Science of the Total Environment*, v.654, p.1000–1009, 2019.

MÓDENES, A. N.; OLIVEIRA, A. P. DE; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; TRIGUEROS, D. E. G.; KROUMOV, A. D.; BORBA, C. E.; HINTERHOLZ, C. L.; BERGAMASCO, R. Potential of *Salvinia auriculata* biomass as biosorbent of the Cr(III): directed chemical treatment, modeling and sorption mechanism study. *Environmental Technology*, v.38, n.12, p.1474-1488, 2017.

MOHAN, S. V.; NITHILA, P.; REDDY, S. J. Estimation of heavy metal in drinking water and development of heavy metal pollution index. *Journal of Environmental Science and Health A*, v.31, n.2, p.283-289, 1996.

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

MRAZOVAC, S.; VOJINOVIC-MIMLORADOV, M.; MATIC, I.; MARIC, N. Multivariate statistical analyzing of chemical parameters of groundwater in Vojvodina. *Chemie der Erde*, v.73, p.217-225, 2013.

NAGHETTINI, M.; PINTO, E. J. A. *Hidrologia Estatística*. Belo Horizonte: CPRM, p.552, 2007.

NAJJAR, A. P. E.; KASSOUFB, A.; PROBSTC, A.; PROBSTC, J. L.; OUAINIA, N.; DAOUB, C.; AZZIA, D. E. High-frequency monitoring of surface water quality at the outlet of the Ibrahim River (Lebanon): A multivariate assessment. *Ecological Indicators*, v.104, p.13-23, 2019.

NASCIMENTO FILHO, V. F. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF). Piracicaba. Apostila. ESALQ-CENA/USP. p.33, 1999.

NEISSE, A. C.; HONGYU, K. Aplicação de Componentes Principais e Análise Fatorial a Dados Criminais de 26 Estados dos Eua. *E&S - Engineering and Science*, v.2, 2016.

NGANJE, T.N.; ADAMU, C.I.; UGBAJA, A.N.; EBIEME, E.; SIKAKWE, G.U. Environmental contamination of trace elements in the vicinity of Okpara coal mine, Enugu, Southeastern Nigeria. *Arabian Journal of Geosciences*, v.4, n.1, p.199-205, 2011.

NONATO, E. A.; VIOLA, Z. G. G.; ALMEIDA, K. C. B.; SCHOR, H. H. R. Tratamento estatístico dos parâmetros da qualidade das águas da bacia do alto curso do rio das Velhas. *Química Nova*, v.30, n.4, p.797-804, 2007.

OBREGÓN, P. L.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N. Water quality monitoring of the Bezerra River (Cascavel, Brazil) using SR-TXRF technique. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, v.8, p.587-595, 2014.

OBREGÓN, P. L.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; SILVA, E. B.; CASAGRANDE JUNIOR, C. Elevadas concentrações de metais em águas do córrego São José, Cascavel (PR), e possíveis riscos à saúde. *Saúde e Pesquisa*, Maringá-PR, 2019.

OLIVEIRA, R. W. M. Avaliação da qualidade das águas do ribeirão Jacuba empregando a fluorescência de raios x por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF). Dissertação (mestrado) – Faculdade de Engenharia Civil Arquitetura e Urbanismo - UNICAMP, São Paulo, 2004.

PAES, A.T. Por dentro da estatística. *Einstein: Educ. Contin. Saúde*, v.6, p.107-108, 2009.

PALÁCIO, S. M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; PAULI, A. R.; PIANA, P. A.; QUEIROZ, C. B.; FABRIS, S. C.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; VEIT, M. T. Assessment of Anthropogenic Impacts on the Water Quality of Marreco River, Brazil, Based on Principal Component Analysis and Toxicological Assays. *Water Air Soil Pollut*, p.227-307, 2016.

PALMA-SILVA, G.M. Diagnóstico ambiental, qualidade da água e índice de depuração do Rio Corumbataí - SP. Dissertação (Mestrado em Manejo Integrado de Recursos) - Centro de Estudos Ambientais, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 1999.

PANDEY, L. K.; PARK, J.; SON, D. H.; KIME, W.; ISLAM, S.; CHOI, S.; LEE, H.; HAN, T. Assessment of metal contamination in water and sediments from major rivers in South Korea from 2008 to 2015. *Science of the Total Environment*, v.651, p.323-333, 2019.

PANDOLFO, C.M., 2005. Aspectos técnicos, econômico e ambiental do uso de fontes orgânicas de nutrientes, associadas a sistemas de preparo do solo. (Tese de doutorado), Santa Maria, Universidade Federal de Santa Maria, 161.

PAYE, H. DE S.; MELLO, J. W. V. DE; MELO, S. B. DE. Métodos de Análise Multivariada no Estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade para Elementos-Traço em Solos. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.36, n.3, p.1031-1041, 2012.

PEARSON, K. On lines and planes of closed fit to system of point in space. Philosophical Magazine, v.6, p.559-572, 1901.

PEREIRA, V. G. Avaliação de metais em efluente e lodo de esgoto doméstico de um sistema de lagoas aeradas de São João da Boa Vista utilizando a técnica SR-TXRF. Dissertação (mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo – UNICAMP, São Paulo, 2018.

PÉREZ, C. J.; RODRÍGUEZ, M. A. Z.; REDER, K.; FLORKE, M. A Multi-Objective Artificial Bee Colony-based optimization approach to design water quality monitoring networks in river basins. Journal of Cleaner Production, v.166, p.579-589, 2017.

PETERJOHN, W. T.; CORRELL, D. L. Nutrient dynamics in an agricultural watershed: observations on the role of a riparian forest. Ecology, v. 65, p.1466-1475, 1984.

PHILIPPI, A. JR; ROMERO M. A.; BRUNA, G. C. Curso de gestão ambiental. Barueri: Manole, 2004.

PINKERTON, A.; NORRISH, K.; RANDALL, P. J. Determination of forms of sulphur in plant material by X-ray fluorescence spectrometry. X-ray. p.63-69, 1990.

PRASANNA, M. V.; PRAVEENA, S.M.; CHIDAMBARAM, S.; NAGARAJAN, R.; ELAYARAJA, A. Evaluation of water quality pollution indices for heavy metal

contamination monitoring: a case study from Curtin Lake, Miri City, East Malaysia. *Environmental Earth Sciences*, v.67, n.7, p.1987-2001, 2012.

PRANGE, A. Total reflection X-ray spectrometry: method and applications. *Spectrochimica Acta*, v.44, n.5, p.437-452, 1989.

QADIR, M. M. F.; BHATTI, A.; JOHN, P. The Adverse Impact of Modern Biotechnology on the Environment. In: ABUBAKAR, M.; SAEED, A.; KUL, O. *The Role of Biotechnology in Improvement of Livestock: Animal health and biotechnology*. 1 ed. Springer, p. 91-110, 2015.

QU, B.; ZHANG, Y.; KANG, S.; SILLANPÄ, M. Water quality in the Tibetan Plateau: Major ions and trace elements in rivers of the “Water Tower of Asia” *Science of the Total Environment*, v.649, p.571-581, 2019.

QUINÁGLIA, G. A. Estabelecimento de um Protocolo Analítico de Preparação de Solos para Determinação de Metais e sua Aplicação em um Estudo de Caso. *Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Saúde Pública – USP, São Paulo, 2001.*

RABELLO, M. V. T.; CESAR, R. G.; CASTILHOS, Z.; RODRIGUES, A. P.; DE CAMPOS, T. M. P WASSERMAN, J. C.; POLIVANOV, H. Risco Ecológico Potencial por Metais Pesados em Sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro- RJ, *Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ*. v.41, n.3, p.363-374, 2018.

RAMIREZ, A. G. H.; TAVERA, E. M.; ESPINOSA, P. F. R.; PÉREZ, J. A. M.; HERNANDEZ, J. T.; URÍAS, D. C. E.; JONATHAN, M. P.; SUJITHA, S. B.; Detection, provenance and associated environmental risks of water quality pollutants during anomaly events in River Atoyac, Central Mexico: A real-time monitoring approach. *Science of the Total Environment*, v.669, p.1019-1032, 2019.

RAMPLEY, C. P. N.; WHITEHEAD, P. G.; SOFTLEY, L.; HOSSAIN, M. A.; JIN, L.; DAVID, J.; SHAWAL, S.; DAS, P.; THOMPSON, I. P.; HUANG, W. E.; PETERS, R.; HOLDSHIP, P.; HOPE, R.; ALABASTER, G. River toxicity assessment using molecular

biosensors: Heavy metal contamination in the Turag-Balu-Buriganga river systems, Dhaka, Bangladesh. *Science of the Total Environment*, v.703, 134760, 2020.

RAZAN, A. P. Quantificação da erosão laminar na bacia hidrográfica do rio Marrecas no Sudoeste do Paraná. In: XXII Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da UTFPR, Londrina-PR, 2017.

REGAZZI, A.J. Análise multivariada, notas de aula INF 766, Departamento de Informática da Universidade Federal de Viçosa, v.2, 2000.

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

REZA, R.; SINGH, G.; MANISH, K. J. Application of heavy metal pollution index for ground water quality assessment in Angul district of Orissa, India. *International Journal of Chemistry Research*, v.1, n.2, p.118-122, 2011.

ROBAINA, L. E.; FORMOSO, M. L. L.; PIRES, C. A. da F. Metais pesados nos sedimentos de corrente, como indicadores de risco ambiental – Vale do rio dos Sinos, RS. *Revista do Instituto Geológico, São Paulo*, v.23, n.2, p.35-47, 2002.

ROCHA, C. H. B.; COSTA, H. F.; AZEVEDO, L. P. Heavy metals in the São Mateus Stream Basin, Peixe River Basin, Paraíba do Sul River Basin, Brazil. *Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 2019.

ROHLF, F. J. Adaptive hierarchical clustering schemes. *Systematic Zoology*, v.18, n.1, p.58-82, 1970.

ROSNER, B. *Fundamentals of biostatistics*. Boston: Duxbury press, 1986.

RUSSELL, J. B. Química Geral vol.1, São Paulo: Pearson Education do Brasil, Makron Books, 1994.

SAHA, N.; RAHMANB, M. S. Multivariate statistical analysis of metal contamination in surface water around Dhaka export processing industrial zone, Bangladesh. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, v. 10, p. 206-211, 2018.

SANTOS, F. I. dos; MIZOBATA, A. A.; SUYAMA, G. A.; CENCI, G. B.; FOLLADOR, F. A. C.; ARRUDA, G.; HELLMANN, L.; GOMES. E. M. V.; OLIVEIRA A. P. de.; POKRYWIECKI, J. C.; LINGNAU R.; MANOSSO, F. C.; POKRYWIECKI, T. S.; DÜSMAN, E. Eytotoxicity and mutagenicity of the waters of the Marrecas River (Paraná, Brazil) to bullfrogs (*Lithobates catesbeianus*). Environmental Science and Pollution Research, 2021.

SALARI, M.; SHAHIDA, E. S.; AFZALIB, S. H.; EHTESHAMIC, M.; CONTID, G. O.; DERAKHSHANE, Z.; SHEIBANI, S. N. Quality assessment and artificial neural networks modeling for characterization of chemical and physical parameters of potable water. Food and Chemical Toxicology, v.118, p.212-219, 2018.

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

SARTORI, A. C. Qualidade física e química da água e sedimentos de fundo da porção SW do reservatório de Biritiba-Mirim (SP) e sua implicação ambiental. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

SEIXAS, T.; KEHRIG, H. O selênio no meio ambiente Oecologia Brasiliensis, v.11, n. 2, p.264-276, 2007.

SEMAAN, G. S.; TORRES, C. C.; BRITO, J. A. M.; OCHI, L. S. Um método baseado em combinações de soluções com coassociação para o problema de agrupamento automático. *Revista Brasileira de Estatística*, v.74, n.239, p.43-68, 2013.

SENER, S.; SENER, E.; DAVRAZ, A. Evaluation of water quality using water quality index (WQI) method and GIS in Aksu River (SW-Turkey). *Science of the Total Environment*, v.585, p.131-144, 2017.

SHEYKHI, V.; MOORE, F. Geochemical Characterization of Kor River Water Quality, Fars Province, Southwest Iran. *Water Quality, Exposure and Health*, v.4, p.25-38, 2012.

SHRIVASTAVA, K.L.; TRIPATHI, R.P. Fe Mössbauer spectroscopy: a possible tool to characterize source of polluting air borne particulates of urban environments. *International geological congress. Beijing*, v.30, 1996.

SHWETA, T.; BHAVTOSH, S.; PRASHANT, S.; RAJENDRA, D. Water quality assessment in terms of water quality index. *American Journal of Water Resources*, v.1, n.3, p.34-38, 2013.

SIEGEL, S. *Estatística não-paramétrica (Para as Ciências do Comportamento)*. McGraw-Hill, São Paulo, 1975.

SILVA, A. M. M. da; SACOMANI, L. B. Using chemical and physical parameters to define the quality of pardo river water (botucatu-sp-brazil). *Water Research*, v. 35, n.6, p.1609–1616, 2001.

SILVA, P. R. B. *Avaliação da qualidade das águas e sedimentos da sub-bacia do rio Barigüi, região Metropolitana de Curitiba-PR. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015.*

SIMEONOV, V.; EINAX, J.; STANIMIROVA, I.; KRAF, J. Environmental modeling and interpretation of river water monitoring data. *Anal. Bioanal. Chem.* v.374, p.898-905, 2002.

SMANHOTTO, A.; SOUSA, A. de P.; SAMPAIO, S. C.; NÓBREGA, L. H. P.; PRIOR, M. Cobre e zinco no material percolado e no solo com a aplicação de água residuária de suinocultura em solo cultivado com soja. *Engenharia Agrícola, Jaboticabal*, v.30, n.2, p.346-357, 2010.

SOLGI, E.; SHEIKHZADEH, H.; SOLGI, M. Role of irrigation water, inorganic and organic fertilizers in soil and crop contamination by potentially hazardous elements in intensive farming systems: Case study from Moghan agro-industry, Iran, *Journal of Geochemical Exploration*, v.185, p.74-80, 2018.

SOUZA-BASTOS, L. R.; BASTOS, L. P.; CARNEIRO, P. C. F.; GUILOSKI, I. C.; ASSIS, H. C. S. DE; PADIAL, A. A.; FREIRE, C. A. Evaluation of the water quality of the upper reaches of the main Southern Brazil river (Iguaçu river) through in situ exposure of the native siluriform *Rhamdia quelen* in cages. *Environmental Pollution*, v.231, p.1245-1255, 2017.

SOUZA, G. E.; GOSMANN, H. A.; BELLI FILHO, P.; DE ALMEIDA MOHEDANO, R.; CASARIN, M. A.; BENEDET, L. Gestão de recursos naturais: sustentabilidade em propriedade produtora de suínos. *Mix Sustentável*, v.2, n.2, p.10-19, 2016.

SPERLING, M. V. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Belo Horizonte: DESA/UFMG, p. 452, 2005.

SPEARMAN, C. The Proof and Measurement of Association between Two Things. *The American Journal of Psychology*, v.15, n.1, p.72-101, 1904.

SUTIL, T.; MAFFESSIONI, D.; BENVENUTI, T.; LADWIG, N. I.; BACK, Á. J. Análise da qualidade hídrica do rio Tega, Caxias do Sul-RS, Brasil. *Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental*, v.7, p.124-142, 2018.

SWAIN, R.; SAHOO, B. Improving river water quality monitoring using satellite data products and a genetic algorithm processing approach. *Sustainability of Water Quality and Ecology*, 2017.

TELLES, D. D.; COSTA, R.H. P. G. Reuso da água: Conceitos, Teorias e práticas. São Paulo: Blucher, p.311, 2007.

TIAN, Y.; JIANG, Y.; LIU, Q.; DONG, M.; XU, D.; LIU, Y.; XU, X. Using a water quality index to assess the water quality of the upper and middle streams of the Luanhe River, northern China, *Science of the Total Environment*, v.667, p.142-151, 2019.

TIECHER, T. Manejo e conservação do solo e da água em pequenas propriedades rurais no sul do Brasil: impacto das atividades agropecuárias na contaminação do solo e da água. *Frederico Westphalen-RS-URI*, p.181, 2017.

TIYASHA, T.; TUNG, T. M.; YASEEN, Z. M. A survey on river water quality modelling using artificial intelligence models: 2000–2020. *Journal of Hydrology*, v.585, p.124-670, 2020.

TREBUNA, P.; HALCIONAVÁ, J. Mathematical tools os cluster analysis. *Applied Mathematics*, v.4, p.814-816, 2013.

TRINDADE, A. L. C.; ALMEIDA, K. C. DE B.; BARBOSA, P. E.; OLIVEIRA, S. M. A. C. Tendências temporais e espaciais da qualidade das águas superficiais da sub-bacia do Rio das Velhas, estado de Minas Gerais. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 22, n. 1, p.13-24, 2016.

TUCCI, C. E. Urbanização e recursos hídricos. In: BICUDO, C. E. M.; TUNDISI, J. G.; SCHEUENSTHUL, M. C. B. *Águas do Brasil: análises estratégicas*. São Paulo: Instituto de Botânica, p.113-132, 2010.

USEPA. Volunteer Stream Monitoring: A Methods Manual. Office of Water – EPA 841-B-97-003. United States, 1997.

USEPA. National Primary Drinking Water Regulations. Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring; Proposed Rule. Federal Register, v.65, n.121, p.38888-38983, 2000.

VEIGA, B. V. Fatores intervenientes na dinâmica do fósforo em ambientes lênticos – investigação sobre o reservatório de alagados no estado do Paraná. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

VICINI, L. Análise multivariada da teoria à prática. Monografia (Especialização) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

VRYZAS, Z. Pesticide fate in soil-sediment-water environment in relation to contamination preventing actions, *Environmental Science & Health*, v.4, p.5–9, 2018.

VU, C. T.; LIN, C.; SHERN, C. C.; YEH, G.; LE, V. G.; TRAN, H. T. Contamination, ecological risk and source apportionment of heavy metals in sediments and water of a contaminated river in Taiwan. *Ecological Indicators*, v.82, p.32-42, 2017.

WARNER, R. M. Applied statistic: from bivariete through multivariate techniques. 2ed. Los Angeles, CA: SAGE, 2013.

WEINER, E.R. Applications of environmental chemistry: a practical guide for environmental professional. Copyright © CRC Press, LLC, 2000.

WHIPKER, B.E.; BAILEY, D.; NELSON, P.V.; FONTENO, W.C. & HAMMER, P.A. A novel approach to calculate acid additions for alkalinity control in greenhouse irrigation water. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, v.27, p.959-976, 1996.

WHO, Guidelines for drinking water quality, 4th ed. World Health Organization, Geneva, 2011.

WIJESIRI, B.; LIU, A.; HE, B.; YANG, B.; ZHAO, X.; AYOKO, G.; GOONETILLEKE, A. Behaviour of metals in an urban river and the pollution of estuarine environment. *Water Research*, v.164, p.114911, 2019.

WINDSOR, F. M.; PEREIRA, M. G.; TYLER, C. R.; ORMEROD, S. J. Persistent contaminants as potential constraints on the recovery of urban river food webs from gross pollution. *Water Research*, v.163, p.114-858, 2019.

WUNDERLIN, D. A.; PILAR, M. D.; AMÉ, M.; PESCE, F.; HUED, A.; BISTONI, Á. Pattern Recognition Techniques for the Evaluation of Spatial and Temporal Variations in Water Quality. A Case Study: Suquía River Basin (Córdoba – Argentina). *Water Research*, v.35, p.2881-2894, 2001.

XU, Y.; SUN, Q.; YI, L.; YIN, X.; WANG, A.; LI, Y.; CHEN, J. The source of natural and anthropogenic heavy metals in the sediments of the Minjiang River Estuary (SE China): Implications for historical pollution. *Science of the Total Environment*, v.493, p.729-736, 2014.

YANG, S.; BÜTTNER, O.; KUMAR, R.; JÄGER, C.; JAWITZ, J. W.; RAO, P. S. C.; BORCHARDT, D. Spatial patterns of water quality impairments from point source nutrient loads in Germany's largest national River Basin (Weser River). *Science of the Total Environment*, v.697, p.134-145, 2019.

ZAKHEM, B. A.; HAFEZ, R. Heavy metal pollution index for groundwater quality assessment in Damascus Oasis, Syria. *Environmental Earth Sciences*, v.73, p.6591-6600, 2015.

ZAR J. *Biostatistical Analysis*. Upper Saddle River – Nj: Prentice-Hall, ed. 5, 1999.

ZHAI, T.; WANG, J.; FANG, Y.; QIN, Y.; HUANG, L.; CHEN, Y. Assessing ecological risks caused by human activities in rapid urbanization coastal areas: Towards an integrated approach to determining key areas of terrestrial-ceanic ecosystems preservation and restoration. *Science of the Total Environment*, v.708, p.135-153, 2020.

ZHAO, D.; WAN, S.; YU, Z.; HUANG, J. Distribution, enrichment and sources of heavy metals in surface sediments of Hainan Island rivers, China. *Environmental Earth Sciences*, v.74, p.5097-5110, 2015.

ZHOU, F.; LIU, Y.; GUO, H. Application of Multivariate Statistical Methods to Water Quality Assessment of the Watercourses in Northwestern New Territories, Hong Kong. *Environ Monit Assess*, n.132, p.1-13, 2007.

ZIJP, M.C.; WAAIJERS, S.L.; HEIJUNGS, R.; BROEREN, M. L. M.; PEETERS, R.; NIEUWENHUIJZEN, A. V.; SHEN, L.; HEUGENS, E. H. W.; POSTHUMA, L. Method selection for sustainability assessments: The case of recovery of resources from waste water *Journal of Environmental Management*, v.197, p.221-230, 2017.