



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

JOÃO BOSCO RODRIGUES PERES JÚNIOR

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS
DOS RIOS SÃO BARTOLOMEU, COUROS E TOCANTINZINHO -
CHAPADA DOS VEADEIROS, GO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Orientadora: Prof. Dra. Valéria Regina Bellotto

Brasília, julho de 2013

JOÃO BOSCO RODRIGUES PERES JÚNIOR

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS
DOS RIOS SÃO BARTOLOMEU, COUROS E TOCANTINZINHO -
CHAPADA DOS VEADEIROS, GO**

Dissertação apresentada à Universidade de Brasília, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadora: Prof. Dra. Valéria Regina Bellotto

Brasília, julho de 2013

DEDICATÓRIA

Ao meu pai João e ao meu tio Antônio que sempre acreditaram em mim.

Espero nunca decepcioná-los.

AGRADECIMENTO

À minha mãe Maria Peres, que investiu em um sonho e me deu motivação e confiança durante todos esses anos.

Aos meus irmãos Nathália Peres e Victor Peres pela força e companheirismo.

Ao meu avô João Peres e a minha avó Marta Peres por tudo que me ensinaram.

Ao Gilvan Ferreira que me ajudou e me cedeu um sofá em sua casa para que eu pudesse viver essa experiência inigualável.

Aos meus tios e primos que sempre me apoiaram.

À professora Dr^a. Valéria Regina Bellotto, pela orientação, ensinamentos e tudo que fez por mim para que eu pudesse finalizar este trabalho.

Aos Amigos Jonathas Pinto, Otávio Melo, Elisa Pires e Thalita Negrão, que mostraram que a distância não destrói uma amizade.

À família que se criou (Everaldo, Joyce, Douglas, Gabi e Rapha Seiti) que fizeram valer cada experiência vivida.

Aos Amigos do Grupo AQQUA, Rafael, Rosy, Lorena, Arthur, Nancy, Natasha, Tati, Carla e Janaina, que foram excelentes companhias no laboratório e também a Joelma, Angela e Fabíula.

Ao garoto Victor Hugo e a menina Anna Paula pelas experiências vividas na Chapada, no auxílio das análises, pelos sanduiches antes das coletas e pela calculadora de curvas analíticas que o garoto Victor criou em solidariedade a mim.

À Ingridy Pereira que me aturou durante varias madrugadas e vai continuar me aturando!

Aos amigos da “*OneUp*” em especial ao Leo, Andrea, Telma, George, Kelly, Tibério, Allan, Lucas, Matheus e a todos os outros obrigado pela companhia e pelo tempo perdido.

À equipe do laboratório de Geocronologia IG/UNB em particular a pessoa do Dr. Roberto Ventura que foram de extrema importância para a realização deste trabalho.

À Professora Dr. Poliana Dutra Maia pela ajuda nas análises de aníons.

Aos técnicos e funcionários da UNB em especial a Rosa pela ajuda, conversas e empréstimo de reagentes.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

À UnB Centro Cerrado pelo auxílio financeiro e pelo espaço físico para a realização deste trabalho.

E a UnB e ao Instituto de Química, onde vivi essa aventura.

Muito obrigado!

Quando a sorte lhe sorrir, por que não sorrir de volta?"

Chico Amaral e Samuel Rosa

Adaptado

RESUMO

O presente estudo foi realizado na região da Chapada dos Veadeiros – GO e aborda a geoquímica das águas de três micro-bacias, sendo elas: a do Rio São Bartolomeu, do rio dos Couros e do rio Tocantinzinho. Foram realizadas 3 coletas, incluindo a estação seca, início das chuvas e final das chuvas. Nas mesmas, foram coletadas amostras de vários pontos dos rios e determinaram-se *in situ* os parâmetros físico-químicos, como: Temperatura, pH, oxigênio dissolvido, saturação de oxigênio dissolvido, sólidos totais dissolvidos e condutividade. Além disso, foram coletadas amostras superficiais de água para determinação de ânions (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^-) e elementos maiores (Fe, Ca, Mg, Al, Na, K, Si) além de elementos traço (Al, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Cd, Ba, Pb). A HCA revelou que as variáveis selecionadas permitem a distinção dos rios. Pode-se também observar uma variação sazonal no Rio São Bartolomeu. A PCA mostrou que 3 Componentes são necessárias para explicar 66,78% da variância dos resultados, a CP1 é composta das variáveis STD, condutividade, HCO_3^- , Na, Ca e Mg essa componente explica 39,93% e esta associada geologia da região, a PC2 explica 15,36% composta de O.D e Fe e a PC3 explica 11,44% e é composta apenas de Ni. O rio São Bartolomeu apresentou variações sazonais significativas para condutividade, gálio, bário, sódio e silício. Pelo diagrama de Piper determinou-se que as águas do Rio São Bartolomeu, têm predomínio dos cátions: Cálcio e Magnésio e o ânion predominante é o Bicarbonato, o mesmo ocorre para o Rio Tocantinzinho, já no rio dos Couros não existe predominância de um cátion e ânions. O Diagrama USSL resultou que as águas dos três rios estudados apresentaram a classe C_0S_1 , ou seja, risco de salinidade nulo e baixa sodicidade. Observa-se que os valores obtidos para os parâmetros determinados nesse estudo foram inferiores aos valores máximos permitidos para águas doces Classe 1 segundo a Resolução CONAMA 357/2005, a partir dessa comparação pode-se inferir que os rios estudados encontram-se preservados quimicamente, pois a principal contribuição dos elementos químicos é de origem natural, proveniente do intemperismo químico e lixiviação do solo.

Palavras-chave: hidrogeoquímica, Chapada dos Veadeiros, águas fluviais.

ABSTRACT

The present study was carried out in the region of Chapada dos Veadeiros - GO and addresses the geochemistry of three watersheds, namely: São Bartolomeu, Couros e Tocantinzinho. Samples were collected during 3 campaigns: including the dry season, the beginning of the rainy season and at the end of the rains. Samples were collected from various parts of the rivers and physical-chemical parameters such as temperature, pH, dissolved oxygen, saturation of dissolved oxygen, total dissolved solids and conductivity were determined in situ. Anions (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^-), higher elements (Fe, Ca, Mg, Al, Na, and K) and trace elements (Al, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Cd, Ba, Pb) were determined on sub-samples. HCA revealed that the selected variables can distinguish rivers. One can also observe a seasonal variation in the São Bartolomeu river. The PCA showed three components are required to account for 66.78% of the variance of the results, PC1 is composed of the variables TDS, conductivity, HCO_3^- , Na, Ca and Mg and explains 39.93% and is linked to the geology in the region. PC2 explains 15.36% is composed of RE and Fe and PC3 explained 11, 44% and consists of only Ni. The São Bartolomeu showed significant seasonal variation for conductivity, gallium, barium, sodium and silicon. A Piper diagram determined that the waters of the São Bartolomeu river, have a predominance of the cations calcium and magnesium and bicarbonate anion, the same occurs for the Tocantinzinho river. The Couros river has mixed waters with no predominance of a particular cation. A USSL diagram showed that the waters of the three rivers studied were class C0S1, or low salinity and low sodium content. It is observed that the values obtained for the parameters determined in this study were below the maximum allowable values for freshwaters Class 1 according to CONAMA Resolution 357/2005, from this comparison it can be inferred that the rivers studied are chemically preserved, since the main contribution of the chemical elements is of natural origin, coming from the chemical weathering and soil leaching.

Keywords: hydrochemistry, Chapada dos Veadeiros, river waters

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1. GEOQUÍMICA E QUALIDADE DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS.....	19
2.2. MODELOS GRÁFICOS E A ESTATÍSTICA MULTIVARIADA COMO FERRAMENTA PARA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE E CLASSIFICAÇÃO DE ÁGUAS SUPERFICIAIS.....	20
2.3. AREA DE ESTUDO	25
2.3.1. <i>Localização</i>	25
2.3.2. <i>Geologia Local</i>	26
2.3.3. <i>Solos</i>	27
2.3.4. <i>Clima</i>	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1. AMOSTRAGEM E PREPARO DE AMOSTRAS.....	32
3.2. ANÁLISE DA ÁGUA.....	36
3.2.1. <i>Determinação dos parâmetros físico-químicos</i>	36
3.2.2. <i>Determinação dos Ânions</i>	36
3.2.3. <i>Determinação dos elementos majoritários</i>	37
3.2.4. <i>Determinação do Silício</i>	37
3.2.5. <i>Determinação dos elementos traço</i>	37
3.3. DIAGRAMAS DE CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS	38
3.3.1. <i>Diagrama de Piper</i>	38
3.3.2. <i>Classificação das águas para irrigação</i>	38
3.4. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS.....	41
3.4.1. <i>Tratamento dos dados para a estatística Multivariada</i>	41
3.4.2. <i>Estatística univariada quantitativa</i>	42
3.4.3. <i>Análise hierárquica de agrupamento</i>	42
3.4.4. <i>Análise de Componentes principais</i>	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1. MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS E FIGURA DE MÉRITO	43
4.2. GEOQUÍMICA DAS ÁGUAS DOS RIOS SÃO BARTOLOMEU, COUROS E TOCANTINZINHO	45
4.3. VARIAÇÃO SAZONAL NO RIO SÃO BARTOLOMEU.....	50

4.4. ESTATISTICA MULTIVARIADA COMO FERRAMENTA PARA CLASSIFICAÇÃO E AGRUPAMENTO.....	55
4.5. DIAGRAMA DE PIPER.....	60
4.6. DIAGRAMA USSL	60
5. CONCLUSÃO	69
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

PCA	Análise de componentes principais
ANOVA	Análise de variância
CCT	Célula de colisão
Cond.	Condutividade elétrica
CP	Componente principal
D.P	Desvio Padrão
EAA	Espectrofotometria de Absorção Atômica
FLT	Faixa linear de trabalho
HCA	Análise hierárquica de agrupamentos
ICP-MS	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
O.D	Oxigênio dissolvido
SAR	Razão de sódio na água que pode se absorvido pelo solo
Sat. O.D	Saturação de oxigênio dissolvido
T	Temperatura

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Pontos de coleta de água.	33
Tabela 2. Quantidade de Amostras coletadas.	35
Tabela 3. Parâmetros instrumentais utilizados na determinação de Na, K, Fe, Mg e Ca	37
Tabela 4. Parâmetros instrumentais utilizados na determinação dos elementos-traço.	38
Tabela 5. Classificação das águas de irrigação quanto ao risco de salinidade (Modificado de Richards, 1954).	39
Tabela 6. Classificação das águas de irrigação quanto ao risco de sodicidade (Modificado de Richards, 1954).	40
Tabela 7. Figuras de méritos para a determinação de Na, K, Fe e Mg utilizando a espectroscopia de absorção atômica com atomização por chama (EAA).	44
Tabela 8. Figuras de méritos para a determinação de F ⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ e SO ₄ ²⁻ utilizando a cromatografia de íons.	44
Tabela 9. Figuras de méritos para a determinação de Al, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Cd, Ba, Pb utilizando a espectroscopia de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).	45
Tabela 10. Valores máximos, mínimos, médio e D.P. (desvio padrão) encontrados para as variáveis T (temperatura), pH, O.D (oxigênio dissolvido), Sat. O.D, (saturação de oxigênio dissolvido), STD (sólidos totais dissolvidos), Cond. (condutividade), nos três rios estudados, considerando todo o período de estudo.	48
Tabela 11. Valores máximos, mínimos, médio e D.P. (desvio padrão) encontrados para as variáveis HCO ₃ ⁻ (bicarbonato), F ⁻ (fluoreto), Cl ⁻ (cloreto), NO ₃ ⁻ (nitrato), PO ₄ ³⁻ (fosfato) e SO ₄ ²⁻ (sulfato), Na (sódio), Fe (ferro), Ca (cálcio), K (potássio), Mg (magnésio) e Si (silício) nos três rios estudados, considerando todo o período de estudo.	48
Tabela 12. Valores máximos, mínimos, médio e D.P. (desvio padrão) encontrados para as variáveis Al (alumínio), Cr (cromo), Mn (manganês), Ni (níquel), Cu (cobre), Zn (zinco), Ga (gálio), Sr (estrôncio), Cd (cádmio), Ba (bário) e Pb (chumbo).nos três rios estudados, considerando todo o período de estudo.	49

Tabela 13. Valores máximos, mínimos, médio e D.P. (desvio padrão) encontrados para as variáveis T (temperatura), pH, O.D (oxigênio dissolvido), Sat. O.D, (saturação de oxigênio dissolvido), STD (sólidos totais dissolvidos), Cond. (condutividade) nos três rios estudados, separado por época de coleta.	52
Tabela 14. Valores máximos, mínimos, médio e D.P. (desvio padrão) encontrados para as variáveis HCO_3^- (bicarbonato), F^- (fluoreto), Cl^- (cloreto), NO_3^- (nitrato), PO_4^{3-} (fosfato) e SO_4^{2-} (sulfato), Na (sódio), Fe (ferro), Ca (cálcio), K (potássio), Mg (magnésio) e Si (silício) nos três rios estudados, separado por época de coleta.	53
Tabela 15. Valores máximos, mínimos, médio e D.P. (desvio padrão) encontrados para as variáveis Al (alumínio), Cr (cromo), Mn (manganês), Ni (níquel), Cu (cobre), Zn (zinco), Ga (gálio), Sr (estrôncio), Cd (cádmio), Ba (bário) e Pb (chumbo) nos três rios estudados, separado por época de coleta.	54
Tabela 16. Autovalores, porcentagem da variância e porcentagem cumulativa da variância para as três primeiras componentes principais.	57
Tabela 18. Comparação dos rios estudados com outros rios regionais e mundiais .	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Piper adaptado, usado para a classificação dos tipos de água.....	22
Figura 2. Mapa político do estado de Goiás com destaque para o município de Alto Paraíso de Goiás (Fonte: Google Earth. Modificado pelo autor, 2013).	26
Figura 3. Mapa geológico da área de estudo (Adaptado de Souza, 1998).....	30
Figura 4. Mapa pedológico da área de estudo (Adaptado de Souza, 1998).	31
Figura 5. Índice pluviométrico diário do período de Julho de 2011 a Março de 2012 da cidade de Alto Paraíso de Goiás (IMET).....	32
Figura 6. Localização da área de estudo e dos pontos de coleta.....	33
Figura 7. Alguns pontos de coletas em períodos diferentes de amostragem. a) SB3 no período seco, b) SB3 no início do período chuvoso, c) T1 no período seco, d) T1 no início do período chuvoso, e) C4 no período seco e f): C4 no início do período chuvoso.	34
Figura 8. Coleta de amostras de água utilizando a garrafa de <i>Van Dorn</i>	36
Figura 9. Diagrama de classificação de água (RICHARDS, 1954).....	40
Figura 10. “Box Whisker” das variáveis (a) Cálcio e (b) Magnésio, SB – Rio São Bartolomeu, C – Rio dos Couros e T – Rio Tocantinzinho.....	46
Figura 11. “Box Whisker” das variáveis: a) Condutividade, b) Sólidos totais dissolvidos e c) Bicarbonato, SB – Rio São Bartolomeu, C – Rio dos Couros e T – Rio Tocantinzinho.	47
Figura 12. “Box Whisker” das variáveis: a) Oxigênio dissolvido, b) saturação de oxigênio dissolvido, 1 – Período seco, 2 – Início das chuvas e 3 - Final das chuvas.	50
Figura 13. “Box Whisker” das variáveis: a) condutividade elétrica, b) gálio, c) Bário, d) Sódio e e) Silício, 1 – Período seco, 2 – Início das chuvas e 3 - Final das chuvas.	51
Figura 14. Dendrograma de todos os pontos de coleta.....	55
Figura 15. Dendrograma das variáveis.....	56
Figura 16. Diagrama de Piper das amostras dos rios São Bartolomeu, rio dos Couros e rio Tocantinzinho.	61
Figura 17. Diagrama de USSL, classificação de águas para irrigação.....	61

Figura 18. Variação dos valores de pH para os rios São Bartolomeu, Couros e Tocantinzinho durante os 3 períodos coletados. V.M.P. - Valor máximo permitido e V.Mi.P. - Valor mínimo permitido.	62
Figura 19. Variação dos valores de Oxigênio dissolvido para os rios São Bartolomeu, Couros e Tocantinzinho durante os 3 períodos coletados. V.M.P. - Valor máximo permitido.	63
Figura 20. Variação dos valores de Sólidos totais dissolvidos para os rios São Bartolomeu, Couros e Tocantinzinho durante os 3 períodos coletados. V.M.P. - Valor máximo permitido.	63
Figura 21. Variação dos valores de Alumínio para os rios São Bartolomeu, Couros e Tocantinzinho durante os 3 períodos coletados. V.M.P. - Valor máximo permitido.	64
Figura 22. Variação dos valores de Bário para os rios São Bartolomeu, Couros e Tocantinzinho durante os 3 períodos coletados. V.M.P. - Valor máximo permitido.	64
Figura 23. Variação dos valores de Cobre para os rios São Bartolomeu, Couros e Tocantinzinho durante os 3 períodos coletados. V.M.P. - Valor máximo permitido.	65
Figura 24. Variação dos valores de Cádmiu para os rios São Bartolomeu, Couros e Tocantinzinho durante os 3 períodos coletados. V.M.P. - Valor máximo permitido.	65
Figura 25. Variação dos valores de Manganês para os rios São Bartolomeu, Couros e Tocantinzinho durante os 3 períodos coletados. V.M.P. - Valor máximo permitido.	66
Figura 26. Variação dos valores de Níquel para os rios São Bartolomeu, Couros e Tocantinzinho durante os 3 períodos coletados. V.M.P. - Valor máximo permitido.	66
Figura 27. Variação dos valores de Zinco para os rios São Bartolomeu, Couros e Tocantinzinho durante os 3 períodos coletados. V.M.P. - Valor máximo permitido.	67

A água é um recurso fundamental para a existência da vida e para o equilíbrio dos ecossistemas. Os ambientes aquáticos abrigam uma diversidade de espécies animais e vegetais, além de ser uma das “matérias-primas” mais utilizadas pelo conjunto das atividades, entre elas estão o consumo humano e animal, agricultura e o consumo industrial.

Por muito tempo, a humanidade considerava a água um recurso infinito, porém devido ao crescente aumento da população, o rápido desenvolvimento industrial e ao crescimento da produtividade agrícola emergiu a preocupação com a disponibilidade e a qualidade da água (MARQUES *et al.*, 2007).

A composição química das águas superficiais é controlada por vários fatores como a litologia, pedologia, geologia. Assim cada região terá uma resposta química nos sistemas hídricos (GÜLER *et al.*, 2002), pois a água interage com todas as superfícies com as quais entra em contato, essas interações são responsáveis pela sua composição química (ANDRADE, 2009). Compreender essas diferentes interações é de fundamental importância no cenário ambiental, pois representa uma ferramenta importante na gestão de recursos hídricos, possibilitando diferenciar se os efeitos causados a qualidade da água provem de processos naturais ou de fontes antrópicas.

Muitos estudos sobre geoquímica de águas superficiais já foram realizados em escala mundial (GIBS, 1970; MEYBECK, 1987; GAILLARDET *et al.*, 1999). No Brasil a bacia do rio Amazonas vem ganhando bastante destaque, porém existem algumas regiões com bastante importância do ponto de vista hídrico que não vem tendo o destaque que merecem como é o caso da região da Chapada dos Veadeiros, no estado de Goiás, região conhecida como “Berço das Águas do Brasil Central”.

Com vistas a contribuir para a redução da escassez de dados, este trabalho teve como objetivo geral determinar as características geoquímicas e a classificação das águas dos rios São Bartolomeu, dos Couros e Tocantinzinho localizados na

Chapada dos Veadeiros no estado de Goiás para diferentes condições hidrológicas e climáticas. Os objetivos específicos foram:

- i. Avaliar a composição química das águas superficiais em termos dos principais cátions e ânions;
- ii. Avaliar a composição química das águas superficiais em termos dos elementos metálicos;
- iii. Investigar a influência da sazonalidade nos parâmetros físicos e químicos dos rios em questão.

2.1. GEOQUÍMICA E QUALIDADE DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS

A composição química da água dos rios é um reflexo da geologia da região, tipo de solo, clima, geomorfologia, cobertura vegetal e da ação antrópica. Os processos geológicos determinam a composição das rochas e a exposição destas rochas à superfície desencadeiam os processos de intemperismo, tais como a degradação química de minerais de silicato por processos como a dissociação, hidrólise, oxidação e redução. As reações mais importantes ocorrem entre os silicatos, carbonatos e águas pluviais (ácido carbônico fraco), dando origem a vários íons e minerais de argila (WALLING, 1988).

A dissolução consiste basicamente na solubilização completa de alguns minerais pela ação da água, ocorrendo principalmente com os carbonatos, sulfatos e cloretos, que são os sais solúveis e ocorrem em quantidade relativamente grande nas rochas, portanto os íons mais importantes encontrados nas águas são: Ca^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} e HCO_3^- (SZIKSZAY, 1993).

A hidrólise é a desintegração do mineral sob a influência dos íons H^+ e OH^- da água, e o equilíbrio de oxi-redução é influenciado na água pela possibilidade de entrada de O_2 do ar ou cargas provenientes de Fe^{3+} , Mn^{3+} , SO_4^{2-} e consumo de O_2 pelas substâncias redutoras, como matéria orgânica, Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ e H_2 (SZIKSZAY, 1993).

Na ausência de impacto antropogênico as concentrações, proporções relativas e taxas de transporte de substâncias dissolvidas nos rios são altamente variáveis de um lugar para outro (MEYBECK *et al.*, 1992)

GUPTA E BANERJEE (2012), realizaram um estudo da avaliação geoquímica da qualidade da água do rio Damodar na Índia e os resultados indicaram que o cálcio e o bicarbonato são os íons predominantes em todas as amostras analisadas e que o intemperismo das rochas é o principal controlador da geoquímica do rio.

Segundo NÉGREL (2006), a concentração dos elementos químicos nas águas é determinada pela litologia e pelo grau de intemperismo que origina rochas com diferentes características químicas que são refletidas na constituição geoquímica da água.

Além dos processos geológicos as atividades antrópicas também regulam a entrada de compostos naturais para o sistema fluvial. No entanto, a quantidade de poluentes urbanos que entram nos rios vem crescendo cada vez mais em decorrência principalmente de fontes como efluentes de esgoto tratado ou não tratado, indústria, mineração e agricultura. (GUPTA e BANERJEE, 2012).

KUMARI, *et al* (2013), estudaram o rio Ganges na Cidade de Varansi na Índia, local onde muitas indústrias descarregam seus efluentes misturando-os com o esgoto municipal. Os autores utilizaram ferramentas estatística, tais como análise de hierárquica de agrupamento (HCA) e “box-whisker” para interpretar os dados obtidos.. O HCA revelou a existência de 3 grupos. O primeiro grupo foi formado por condutividade elétrica, Cr, Ni, Fe, N, carbono orgânico dissolvido, temperatura, demanda bioquímica de oxigênio e acidez total; o segundo grupo foi formado por Zn, Pb, Cd, alcalinidade, Cu e fosfato (PO_4^{3-}) e OD (oxigênio dissolvido) e pH formaram um grupo separado. Em geral, os resultados obtidos ilustram variações na qualidade da água concluindo que a presença de metais tóxicos na água do rio são resultados de efluentes domésticos.

A agricultura, pecuária e a mineração contribuem para a degradação do ambiente aquático, através do lançamento, mesmo que indireto, de poluentes como agrotóxico, sedimentos, fertilizantes, adubo animal além de diversos metais que são levadas aos corpos hídricos por percolação ou deflúvio superficial. (MERTEN & MINELLA, 2002).

2.2. MODELOS GRÁFICOS E A ESTATÍSTICA MULTIVARIADA COMO FERRAMENTA PARA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE E CLASSIFICAÇÃO DE ÁGUAS SUPERFICIAIS

O conhecimento dos processos que controlam a composição química da água é necessária para a gestão, compreensão e entendimento dos processos

geoquímicos. A análise química das águas gera dados que podem ser agrupados e avaliados estatisticamente. Entretanto, a avaliação destes dados envolve a interpretação de um número muito grande de variáveis, a qual pode ser realizada com o uso de uma série de *software* que facilitam a interpretação dessa gama de informação (GÜLER, 2002; MOITA, 2004)

Os métodos gráficos para a interpretação de análises químicas são baseados na relação entre íons ou grupos de íons que darão certa informação a respeito das características da água, tais como concentração dos íons, comparação das proporções dos íons, classificação dos tipos de água, a identificação das águas misturadas de composição diferente. (ZAPOROZEC, 1972).

Um dos principais métodos gráficos para a classificação de águas é o diagrama de Piper que é uma ferramenta hidroquímica utilizada para comparação de distintos grupos de água quanto aos cátions e ânions dominantes. (PIPER, 1944).

O Diagrama é obtido plotando os valores percentuais das concentrações dos principais cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , $Na^+ + K^+$) e dos principais ânions (HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-}) em dois triângulos, um do lado direito referente aos ânions e um do lado esquerdo referente aos cátions e no centro um losango que combina as informações dos dois triângulos. Os valores das proporções são traçadas nos gráficos, assim classificando as amostra de acordo com suas fácies hidroquímica (PINTO, 2006; CAJAZEIRAS, 2007).

Para se calcular os valores percentuais de cada cátion ou ânion são usadas às equações (1) e (2), respectivamente, onde as concentrações das variáveis devem ser expressas em unidade de meq/L.

$$X (\%) = \frac{C}{([Na^+] + [K^+]) + [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]} \times 100 \quad (1)$$

$$Y (\%) = \frac{A}{[HCO_3^-] + [Cl^-] + [SO_4^{2-}]} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

C = concentração de $Na^+ + K^+$, Ca^{2+} ou Mg^{2+} ;

A = concentração de HCO_3^- , Cl^- ou SO_4^{2-} ;

X = Distribuição percentual da espécie iônica C;

Y = distribuição percentual da espécie iônica A.

Se algum cátion ou ânion perfizer mais que 50% do conteúdo iônico total, a água é classificada por esta espécie dominante. Caso isto não ocorra à água é classificada pelos dois íons mais abundantes (PIPER, 1944). Por exemplo, uma amostra de água A que possui as seguintes concentrações relativas (calculadas a partir das concentrações em meq/L):

Para cátions: 60% de Mg^{2+} , 20% de Ca^{2+} e 20% de $\text{Na}^+ + \text{K}^+$.

Para ânions: 15% de Cl^- , 15% de SO_4^{2-} e 70% de HCO_3^- .

Quando essas concentrações relativas são plotadas no Diagrama de Piper (Figura 1), têm-se a classificação da amostra a partir da porcentagem de cada íon, neste exemplo a amostra de água seria classificada como magnesiânica em relação ao cátion dominante e bicarbonatada em relação ao ânion dominante e sua classificação geral seria bicarbonatada cálcica ou magnesiânica.

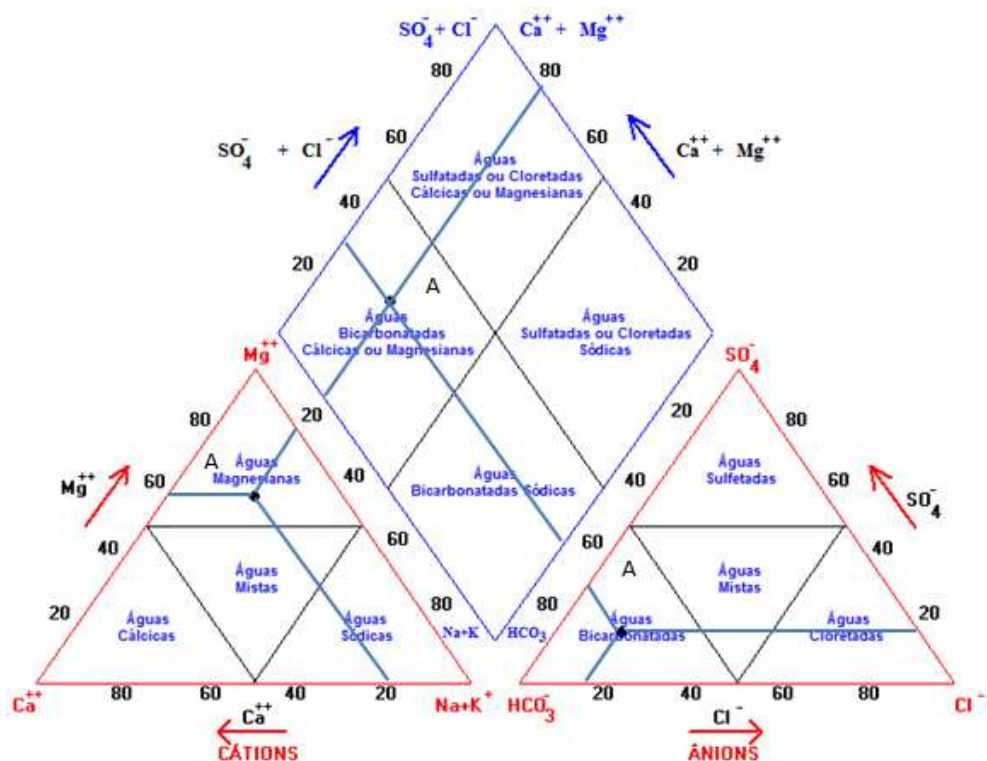


Figura 1. Diagrama de Piper adaptado, usado para a classificação dos tipos de água.

ZHU *et al* (2011), estudaram 3 bacias hidrográficas na região árida no norte de Xinjiang na China. Devido ao rápido crescimento da população, aliado a diminuição da demanda de água, essas bacias viraram o foco da atenção. Os autores investigaram a química iônica das águas dessas bacias, pela coleta e classificação de 48 amostras que foram adquiridas no ano de 2008, a classificação das águas foi proposta pelo diagrama de Piper. Foram encontrados 4 classes de águas $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ (bicarbonatadas cálcicas), $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-\text{-SO}_4^{2-}$ (bicarbonatadas ou sulfatadas, cálcicas ou magnesianas), Ca-Mg-SO_4 (Sulfatadas, cálcicas ou magnesianas) e $\text{Na}^+\text{-SO}_4^{2-}$ (sulfatadas sódicas), as quais permitiram concluir que a dissolução de carbonato é o processo dominante que controla os íons majoritários das águas das bacias.

QUEIROZ *et al* (2009), discutiram as características físico químicas das águas dos rios Solimões, Purus e seus afluentes, coletadas em 2004 no Estado do Amazonas. Foram analisadas 8 amostras de água do rio Solimões e Purus e 19 de seus afluentes. Os parâmetros analisados e a composição química mostraram que as águas são quimicamente distintas entre si. As águas brancas dos Solimões são cálcicas-bicarbonatadas e as do Purus bicarbonatadas, os respectivos afluentes são sódico-potássico- bicarbonatados e sódico-potássico-sulfatados.

XIAO *et al.* (2012), determinam a concentração de elementos majoritários de rios, lagos e neve para melhor entender a qualidade das águas da bacia do rio Tarin em uma região extremamente árida no planalto do Tibete. Foram coletadas 81 amostras no ano de 2009. Os autores concluíram que a maioria das amostras foram $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ e que a concentração de cátions e ânions nas amostras segue a ordem $\text{Ca}^{2+}>\text{Mg}^{2+}>\text{Na}^+>\text{K}^+$ e $\text{HCO}_3^->\text{Cl}^->\text{SO}_4^{2-}$.

Além dos métodos gráficos, outra estratégia para a análise de dados que vem ganhando destaque é a análise multivariada. A análise multivariada é um conjunto técnicas que analisam ao mesmo tempo todas as variáveis para a interpretação teórica do conjunto de dados (MOITA, 2004). Entre essas técnicas destacam-se a: Análise hierárquica de agrupamentos (HCA) e a análise de componentes principais (PCA). Muitos trabalhos foram e vem sendo publicados utilizando essas técnicas para agrupar variáveis semelhantes ou diminuir números de variáveis para tentar

explicar uma grande quantidade de dados sem a perder informações (ZAPOROZEC, 1972; GÜLER, 2002; MELO, 2008; KUMARI, 2013)

A técnica de análise hierárquica de agrupamento compreende uma grande variedade de técnicas para análise exploratória dos dados quando se deseja explorar as similaridades entre casos (modo Q) ou entre variáveis (modo R) definindo-os em grupos (GÜLER, 2002; MOITA, 2004).

A similaridade entre duas amostras é geralmente dada pela distância euclidiana. O processo de formação e junção dos agrupamentos é repetido até um simples cluster conter todas as amostras. Produzindo um gráfico chamado dendrograma, onde as amostras semelhantes são agrupadas entre si segundo as variáveis escolhidas, ou seja, quanto menor a distância entre os pontos, maior será a semelhança entre as amostras (GÜLER, 2002; MOITA, 2004).

A análise de componentes principais (PCA) é uma abordagem estatística que pode ser usada para analisar inter-relações entre um grande número de variáveis, minimizando a dimensão de problemas multivariados e na detecção de parâmetros mais significativos que descrevam o conjunto de dados com uma perda mínima de informação. (HAIR, 2009).

A PCA inicia-se com o cálculo dos autovalores (*eigenvalues*) e correspondentes autovetores de uma matriz de variâncias-covariâncias. O primeiro autovalor a ser determinado corresponderá à maior porcentagem da variabilidade total presente. Em geral os primeiros autovetores encontrados explicarão a maior parte da variabilidade, estes correspondem às componentes principais e são os resultados do carregamento das variáveis originais em cada um deles (CRUZ e REGAZZI, 2001).

LI. SIYUE e L. ZHANG, Q (2010), estudaram a caracterização espacial dos elementos traço dissolvidos e metais pesados no alto rio Han na China. Foram coletados 42 amostras em seis campanhas durante 2 anos. Ao final os autores obtiveram uma matriz de dados com 4032 observações. Os dados foram submetidos a varias técnicas estatísticas multivariadas incluindo HCA e PCA. Os resultados encontrados foram que as águas do rio Han estão primariamente poluídas por Al, As, Cd, Pb, SB e Se e os potenciais poluentes incluem Ba, Cr, Hg, Mn e Ni. A

análise de PCA e correlação demonstraram que Al, Cd, Mn, Ni, Fe, Si e Sr são controlados por fontes naturais. Ba, Sb, Se, e V são provenientes da mistura de fontes antropogênicas e pedogenica.

Apesar dos modelos gráficos e estatísticos se apresentarem atraentes na compreensão dos dados obtidos em uma análise geoquímica, os métodos não são suficientes para promover a interpretação dos dados. O conhecimento da geologia local, uso e ocupação do solo são informações primordiais na busca de fontes causadoras de impacto na qualidade de água (MOURA, 2010).

2.3. AREA DE ESTUDO

2.3.1. Localização

Chapada dos Veadeiros é uma região de Cerrado localizada no nordeste do estado de Goiás, abrangendo cinco municípios: Alto Paraíso, Cavalcante, Colinas do Sul, São João D'aliança e Teresina de Goiás. Dentre os vários rios que cortam esses municípios, destacam-se: o Rio São Bartolomeu, o Rio dos Couros e o Rio Tocantinzinho (Figura 2).

O rio São Bartolomeu tem sua nascente próxima ao perímetro urbano do município de Alto Paraíso de Goiás e percorre 74 km da região, longitudinalmente em direção leste até o Rio Macacão. O Rio dos Couros nasce próximo ao Morro do Capão Grosso (1.638 m de altitude), no Parque Nacional da Chapada dos Veadeiros, em Goiás, e corre 71,5 Km pela divisa leste desta unidade de conservação, até desaguar no Rio Tocantinzinho. Este por sua vez, possui nascente próximo à cidade de Alto Paraíso e percorre 184 km até desaguar no lago da hidrelétrica de Serra da Mesa (GO).



Figura 2. Mapa político do estado de Goiás com destaque para o município de Alto Paraíso de Goiás (Fonte: Google Earth. Modificado pelo autor, 2013).

2.3.2. Geologia Local

A Província Tocantins, localizada entre os crátons São Francisco a leste e Amazônico a oeste, é um sistema orogênico do Ciclo Brasileiro. É composta pelas Faixas Paraguaia e Araguaia que bordejam o cráton Amazônico e a Faixa Brasília que bordeja o cráton São Francisco (ALMEIDA *et al*, 1981). A faixa Brasília estende-se por, aproximadamente, 1100 km na direção norte-sul, desde o sudeste de Tocantins até o oeste de Minas Gerais, abrangendo parte do Goiás e o Distrito Federal (FONSECA *et al*, 1995).

A região da Chapada dos Veadeiros está inserida na porção norte da zona externa da Faixa Brasília. A Figura 3 mostra as unidades de rocha que afloram na área de estudos, estas unidades pertencem aos grupos Araí, Formação Arraias, Paranoá, Bambuí: Formação Paraopeba e Três Marias.

A seguir, as principais características das unidades estratigráficas que afloram dentro dos limites da área de estudo serão descritas.

O Grupo Araí é constituído por sedimentos metamorfizados em grau baixo a incipiente, depositados sobre uma superfície erosiva em discordância com embasamento paleoproterozóico. Dentre as formações que compõe o Grupo Araí pode-se destacar a Formação Arraias, essencialmente composta de conglomerados, quartzitos conglometáticos, quartzitos feldspáticos, metassiltitos (FILHO, 2011; CPRM, 2004).

O Grupo Paranoá ocupa grande parte da área do município de Alto Paraíso. Formada predominantemente por metassiltitos, metassiltito argiloso, metarenitos, quartzitos puro ou micáceo, grafita, xisto e sericita xisto (CPRM, 2004)

O grupo Bambuí formação Paraopeba encontra-se a oeste da área de estudo e é formado basicamente por calcarenitos, dolomitos, ritmitos, marga, argilitos, calcarenito odoroso e siltito. Na parte nordeste, logo abaixo do subgrupo Paraopeba, encontra-se rochas da formação três Marias que são constituídas por psamitos arcossianos: arcósios finos e siltitos calcíferos. (CPRM, 2004).

2.3.3. Solos

A Figura 4 mostra a grande variedade de unidades pedológicas que se apresentam na área de estudo, as mais abundantes são o Podzólico Vermelho – Escuro, Cambissolo, Litólicos, Gleissolo, Latossolo Vermelho-escuro e Latossolo Vermelho – amarelo que por sua vez representa uma grande parte da área de estudo.

O solo Podzólico Vermelho–Escuros mostram perfis bem definidos, moderadamente ou bem intemperizados, possuem níveis intermediários de Fe_2O_3 em relação aos solos Podzólicos vermelho-amarelos e as terras rochas estruturadas. Foram constatados apenas solos eutróficos, ou seja, possuem saturação por base maior ou igual a 50% devido aos altos teores de cálcio e magnésio provenientes da decomposição do grupo Bambuí (PRADO, 1995).

O Cambissolo é comumente encontrado em relevo ondulado, geralmente não profundo, além de poder ser encontrado em terraços de rios ou riachos. São solos que apresentam uma textura média de argila, podendo ser pedregosos, cascalhentos e concrecionários, podem ser álicos (saturação por alumínio),

encontrados em rochas pelíticas (argilosas) tanto do grupo Bambuí (porção leste do município) quanto do grupo Paranoá (porção centro e oeste do município), distróficos e eutróficos (alta saturação de base proveniente da decomposição de cálcio e magnésio do grupo Bambuí) (PRADO, 1995).

Os solos Litólicos são rasos, chegando a 50 cm de profundidade. Normalmente ocorrem em áreas acidentadas. Apresentam pedaços de rochas parcialmente intemperizados, são quimicamente eutrófico e com baixa capacidade de disponibilizar água (Spera, 2002). Na área de estudo, os solos litólicos são álicos, distróficos e eutróficos. Os álicos e distróficos estão relacionados principalmente aos quartzitos, filitos e siltitos das diversas formações geológicas existentes na área. Os eutróficos relacionam-se aos calcários do Grupo Bambuí.

Os solos classificados como Gleissolos são caracterizados por serem hidromórficos, ou seja, em condições naturais encontra-se saturado por água, pouco profundos e pouco desenvolvidos. Em decorrência do ambiente redutor, caracterizam pela forte gleização, Estas áreas não são recomendadas para a agricultura e sim para preservação (EMBRAPA, 2006).

Os Latossolos vermelho-escuros são solos em avançado estágio de intemperização, muito evoluídos praticamente destituídos de minerais primários ou secundários menos resistentes ao intemperismo, muito profundo, não hidromórficos, poroso com alto grau de floclação apresentando estrutura fraca, pequena e muito granular. São solos álicos e distróficos, apresentando teores de ferro variam desde 8 a 18%(EMBRAPA, 2006).

Os Latossolos vermelhos-amarelos apresentam características morfológicas, físicas e químicas muito semelhantes aos Latossolos vermelhos-escuros, aos quais ocorrem geralmente associados Diferem, entretanto quanto à cor, devido aos teores de ferro mais baixos, entre 7 e 11% (EMBRAPA, 2006)..

2.3.4. Clima

O clima na área de estudos é característico de savana do centro-oeste, com duas estações bem definidas. O regime de chuva é tropical, com estações de seca ocorrendo entre abril e setembro, e a chuva concentrando-se no verão, entre

novembro e março, com precipitação anual entre 1.500 mm e 1.750 mm. No período chuvoso há domínio absoluto da corrente equatorial continental, que forma as linhas de instabilidade. A presença quase constante dos ventos de NE e E é responsável pelo regime de seca e estabilidade, com céu claro e dias ensolarados. A temperatura média anual varia em torno de 24 °C a 26 °C (FELFILI, REZENDE e SILVA JÚNIOR, M. C, 2007).

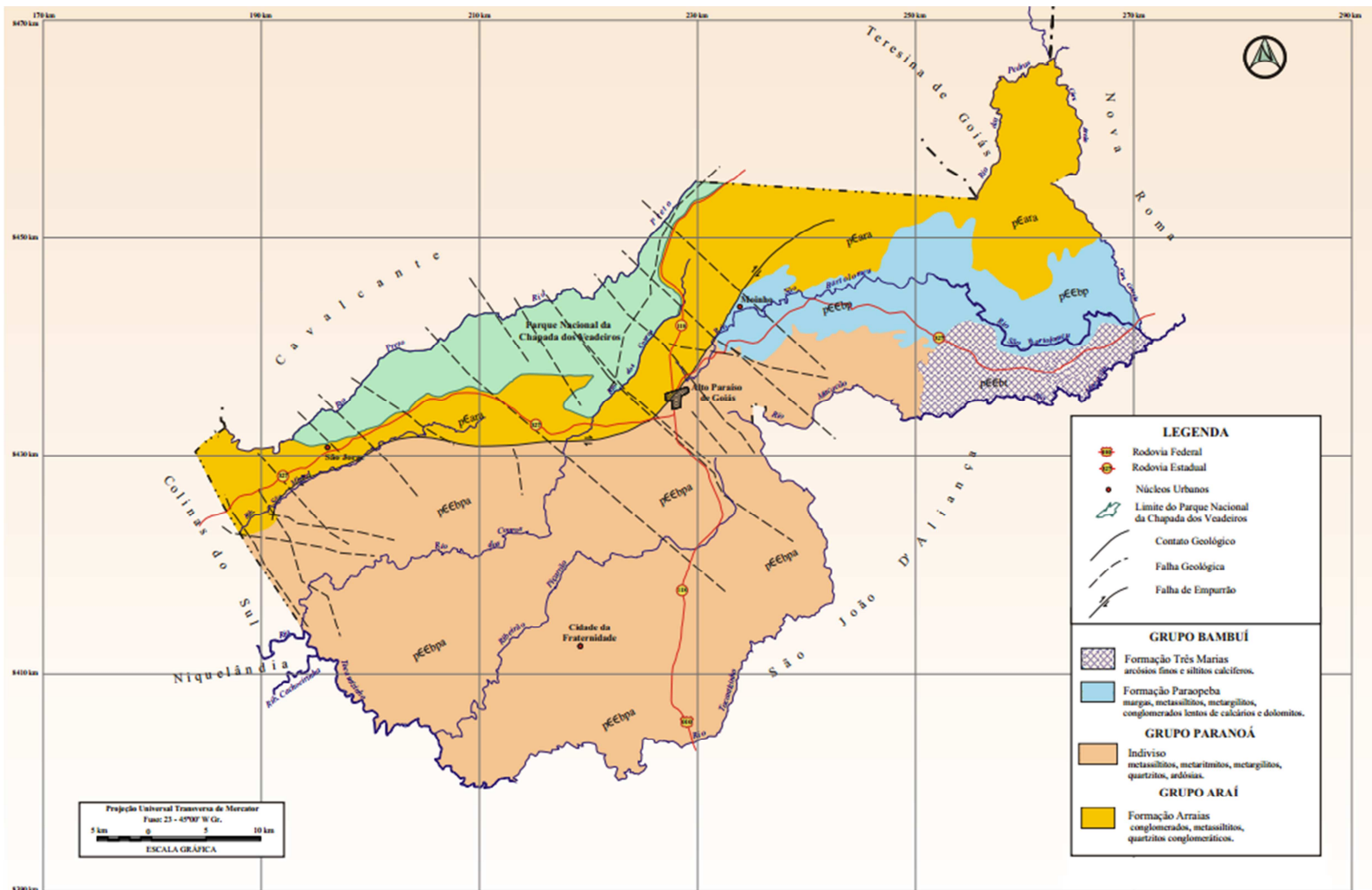


Figura 3. Mapa geológico da área de estudo (Adaptado de Souza, 1998).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. AMOSTRAGEM E PREPARO DE AMOSTRAS

As coletas foram realizadas em Agosto/2011 (período seco), outubro/2011 (início do período de chuvoso) e Fevereiro/2012 (Final do período de chuvoso) (Figura 5). Os pontos de amostragem (Figura 6) foram selecionados com base na ocupação do solo, no encontro de afluentes e principalmente pela facilidade de acesso. A descrição dos locais de amostragem, localidade e coordenadas geográficas, estão apresentados na Tabela 1 e a quantidade de amostras coletadas estão descritas na Tabela 2.

A Figura 7 mostra as diferenças de aspecto de alguns pontos de coleta, pode se observar que o leito do rio São Bartolomeu é formado por seixos rolado, o rio dos Couros possui leito de laje e o rio Tocantinzinho possui uma característica intermediária entre essas duas formações de leitos.

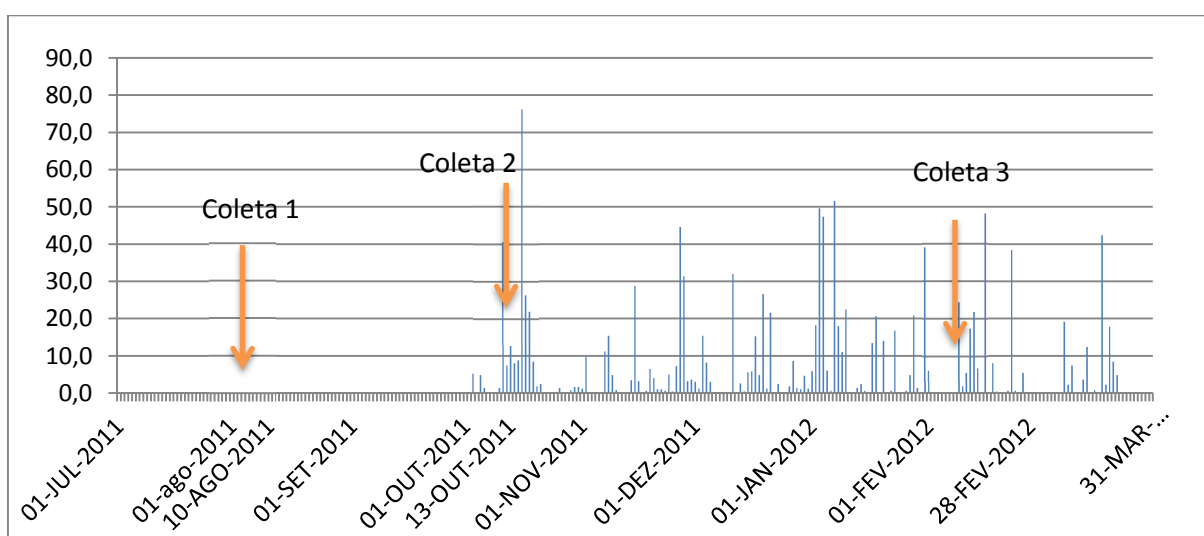


Figura 5. Índice pluviométrico diário do período de Julho de 2011 a Março de 2012 da cidade de Alto Paraíso de Goiás (IMET).

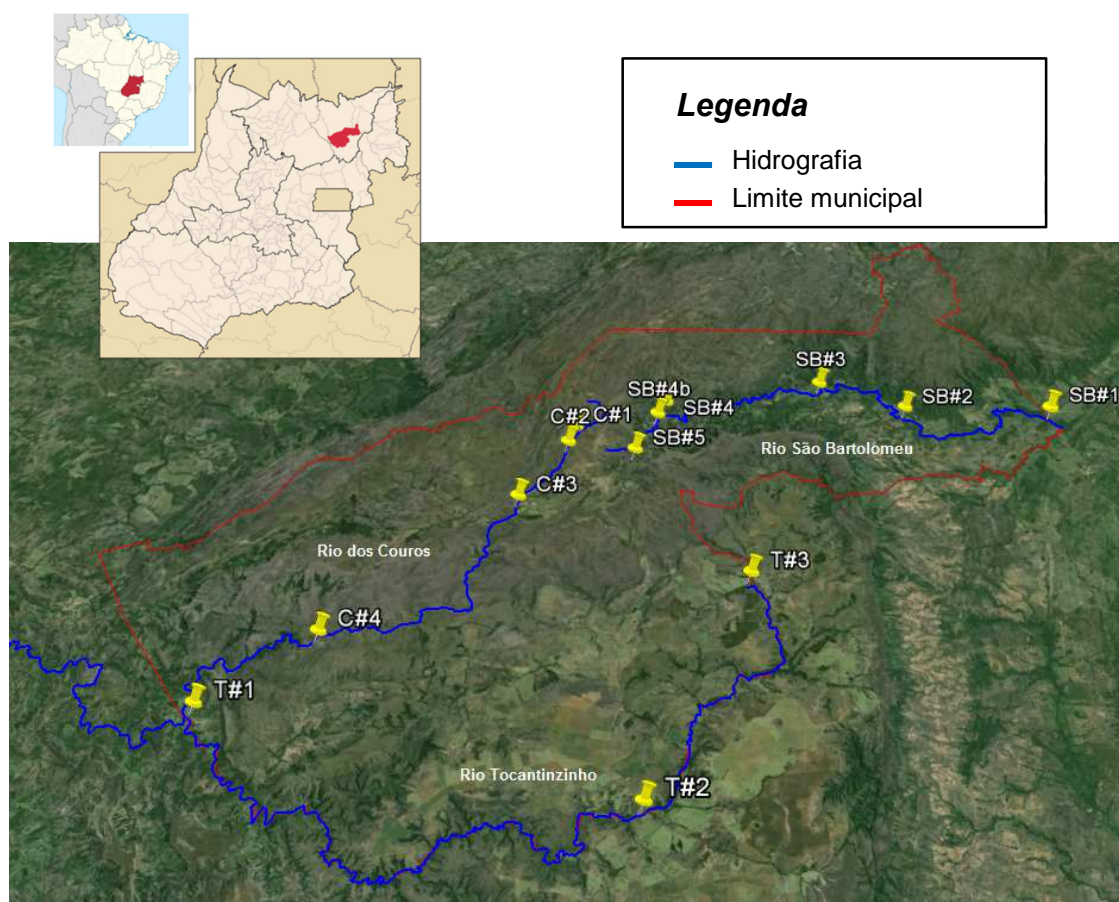


Figura 6. Localização da área de estudo e dos pontos de coleta.

Tabela 1. Pontos de coleta de água.

Sigla	Coordenadas		Local
	Latitude	Longitude	
SB1	14°05'14,7"	47°07'33,2"	Rio São Bartolomeu
SB2	14°04'46,3"	47°15'15,2"	Rio São Bartolomeu
SB3	14°02'44,7"	47°20'10,3"	Rio São Bartolomeu
SB4	14°04'00"	47°27'54"	Rio São Bartolomeu
SB4b	14°04'48"	47°28'24"	Rio São Bartolomeu
SB5	14°06'53,4"	47°29'55,2"	Rio São Bartolomeu
C1	14°05'21,4"	47°32'39,2"	Rio dos Couros
C2	14°33'04"	47°33'03"	Rio dos Couros
C3	14°09'36,9"	47°33'37,8"	Rio dos Couros
C4	14°16'33,1"	47°44'55,1"	Rio dos Couros
T1	14°19'51,6"	47°50'10,1"	Rio Tocantinzinho
T2	14°25'41,5"	47°30'24"	Rio Tocantinzinho
T3	14°14'39,4"	47°24'35"	Rio Tocantinzinho



Figura 7. Alguns pontos de coletas em períodos diferentes de amostragem. a) SB3 no período seco, b) SB3 no início do período chuvoso, c) T1 no período seco, d) T1 no início do período chuvoso, e) C4 no período seco e f): C4 no início do período chuvoso.

Tabela 2. Quantidade de Amostras coletadas.

Período	Local	Quantidade de amostras
Agosto/11	Rio São Bartolomeu	5
	Rio dos Couros	1
	Rio Tocantinzinho	1
Outubro/11	Rio São Bartolomeu	6
	Rio dos Couros	4
	Rio Tocantinzinho	3
Fevereiro/12	Rio São Bartolomeu	6
	Rio dos Couros	4
	Rio Tocantinzinho	3

Para a coleta das amostras de água foi utilizada uma garrafa de *Van Dorn* (Figura 8), quando a profundidade do local de amostragem era inferior a 30 cm a coleta era realizada com frasco de polietileno de 1L. Para o armazenamento das amostras de água foram utilizados frascos de polietileno de 1L. Para as amostras de água destinadas a determinação de ânions, os frascos foram lavados apenas com água deionizada e para os metais foram lavadas utilizando ácido nítrico 10% para minimizar qualquer tipo de contaminação. No campo, eles foram ambientados com água do próprio ponto de coleta. Após a coleta, as amostras foram identificadas e armazenadas em temperatura controlada e ao abrigo da luz.

Ao fim da coleta de todos os pontos de um mesmo rio, as amostras de cada ponto foram filtradas em uma membrana HA em ésteres de celulose de 0,45 µm de porosidade em pressão reduzida.

As amostras filtradas foram armazenadas em recipientes de polietileno de 250 mL e para as destinadas a determinação de cátions foram acidificada com ácido nítrico suprapur® Merck (BATLEY E GARDNER, 1977; DJINGOVA E KULEFF, 2000). Após o procedimento de filtração e acidificação, as amostras eram resfriadas e assim permaneciam até a realização das análises em laboratório.



Figura 8. Coleta de amostras de água utilizando a garrafa de *Van Dorn*.

3.2. ANÁLISE DA ÁGUA

3.2.1. Determinação dos parâmetros físico-químicos

Os Parâmetros físico-químicos temperatura, pH, oxigênio dissolvido, saturação de oxigênio dissolvido, turbidez, condutividade e sólidos totais dissolvidos foram determinados *in situ* com uma Sonda Multiparâmetro (Marca Oakton e Modelo PCD650).

3.2.2. Determinação dos Ânions

Os ânions dissolvidos fluoreto, cloreto, sulfato, nitrato e fosfato foram determinados por Cromatografia Iônica no Laboratório de Geocronologia IG/UnB, empregando-se um Cromatógrafo de íons (881 *Compact IC pro – Metrohm*), através de um detector de condutividade, em uma coluna do tipo: Metrosep A Supp 5 - 250/4.0, tendo Na_2CO_3 (3,2 mM)/ NaHCO_3 (1 mM) como eluente, fluxo de 0,700 mL/min, pressão de 13,89 Mpa, volume de injeção igual a 20 μL e temperatura de 22,5 °C. Utilizou-se calibração externa.

O íon bicarbonato foi calculado por meio de um modelo iônico, empregando-se nos cálculo: a alcalinidade total, a temperatura da água e o pH. A alcalinidade total das amostras foi determinada por titulação com HCl (0,001M), empregando-se o método de Gran (GRAN, 1952).

3.2.3. Determinação dos elementos majoritários

Os cátions sódio, potássio, ferro, magnésio e cálcio foram determinados por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA), utilizando-se um instrumento da marca Varian AA240FS, com atomização por chama. Para determinação de sódio, potássio, magnésio, ferro empregou-se chama de ar/acetileno; enquanto para determinação de cálcio foi utilizada a mistura óxido nitroso-acetileno.

A Tabela 3 mostra os parâmetros instrumentais da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica utilizados na determinação dos elementos Na, K, Fe, Mg e Ca.

Tabela 3. Parâmetros instrumentais utilizados na determinação de Na, K, Fe, Mg e Ca

Parâmetros	Na	K	Fe	Mg	Ca
Comprimento de onda (nm)	589	766,5	248,3	285,2	422,7
Slit (nm)	0,5	1	0,3	0,5	0,5
Medida de sinal	Integração	Integração	Integração	Integração	Integração
Corrente da lampada (mA)	5	5	10	10	10
Fluxo de ar (L/min)	13,5	13,5	13,5	13,5	-
Fluxo de acetileno (L/min)	2	2	2	2	6,35
Fluxo de óxido nitroso	-	-	-	-	11

3.2.4. Determinação do Silício

Primeiramente foi determinado o ácido ortossilícico (H_4SiO_4) empregando-se o método espectrofotométrico (colorimétrico) clássico, descrito por GRASHOFF (1976) e modificado por CARMOUZE (1994). A calibração foi externa empregando-se uma curva de calibração e o aparelho utilizado foi espectrofotômetro da Varian modelo Cary 5000 (UV-VIS-NIR). Com o valor da concentração de H_4SiO_4 , determinou-se a concentração de Silício (Si).

3.2.5. Determinação dos elementos traço

Os elementos traço foram determinados no Laboratório de Geocronologia IG/UnB por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS). O ICP-MS utilizado foi o X Series 2 da *Thermo Scientific* em conjunto com o auto amostrador ASX-520 da CETAC.

Utilizou-se calibração externa, empregando-se como padrão interno o ^{191}Ir e ^{193}Ir . A determinação dos metais-traço por ICP-MS foi realizada por meio de dois métodos distintos, por célula de colisão (CCT) e pelo método padrão (STD). Os metais que foram determinados por STD foram ^{27}Al , ^{65}Cu , ^{69}Ga , ^{114}Cd , ^{137}Ba , e ^{208}Pb , enquanto que por CCT foram determinados ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{60}Ni , ^{66}Zn e ^{88}Sr . Os parâmetros instrumentais utilizados na determinação dos elementos por meio do ICP-MS estão descrito na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros instrumentais utilizados na determinação dos elementos-traço.

Parâmetros	
Potência incidente	1400
Argônio para Nebulização (L/min)	0,92
Argônio para resfriamento (L/min)	13
Argônio Auxiliar (L/min)	0,70
Modo de análise	Peak Jumping
Sweeps (Ciclo de leitura)	100
Dwell time (tempo de leitura de cada pico) (ms)	10000
Fluxo do gás na CCT (mL/min)	7,4
Isótopos	$^{27}\text{Al}^*$, ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{60}Ni , $^{65}\text{Cu}^*$, ^{66}Zn , $^{69}\text{Ga}^*$, ^{88}Sr , $^{114}\text{Cd}^*$, $^{137}\text{Ba}^*$, $^{208}\text{Pb}^*$
Padrão interno	^{191}Ir , ^{193}Ir

*Isótopos determinados sem CCT

3.3. DIAGRAMAS DE CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS

3.3.1. Diagrama de Piper

Neste trabalho, empregou-se o software QUALIGRAF 2009 (FUCEME, 2012) para a classificação das amostras a partir do diagrama de Piper.

3.3.2. Classificação das águas para irrigação

As águas para irrigação são classificadas pela concentração de alguns íons, como sódio, potássio, cloreto, sulfato e borato e alguns parâmetros como sólidos totais dissolvidos, condutividade elétrica. Esses parâmetros influenciam no crescimento das espécies vegetais (BARROSO *et al*, 2011).

O método mais utilizado na literatura para classificação das águas para irrigação é a classificação proposta pelo Laboratório de Salinidade dos Estados Unidos (USSL), que leva em consideração a condutividade elétrica (cond) para calcular o risco de salinidade e a Razão que indica a percentagem de sódio na água que pode se absorvido pelo solo (SAR) e a condutividade elétrica para os riscos de sodificação da água (RICHARDS, 1954).

O SAR é calculado através da equação (3) apresentada abaixo:

$$SAR = \frac{Na}{\sqrt{\frac{(Ca+Mg)}{2}}} \quad (3)$$

Onde: Na = Concentração de sódio na água;

Ca= Concentração de cálcio na água;

Mg =Concentração de Magnésio na água.

Quanto ao risco de salinidade, as águas se dividem em quatro classes, recebendo denominações sucessivas de C₁, C₂, C₃ e C₄, com os limites apresentados por Richards (1954) (Tabela 5).

Tabela 5. Classificação das águas de irrigação quanto ao risco de salinidade (Modificado de Richards, 1954).

Classe de salinidade	Condutividade elétrica (µmhos/cm)	Risco de Salinidade
C ₀	<100	Nulo – Pode ser usada sem qualquer tipo de restrição na agricultura.
C ₁	100-0,25	Baixo - Pode ser usada para irrigação da maioria das culturas, em quase todos os tipos de solos.
C ₂	250-750	Médio - Pode ser usada sempre e quando houver uma lixiviação moderada de sais.
C ₃	750-2250	Alto - Não pode ser usada em solos com drenagem deficiente.
C ₄	2250-5000	Muito alto - Não é apropriada para irrigação sob condições normais.
C ₅	>5000	Extremo – Somente utilizada em solos excessivamente permeáveis.

Quanto ao risco de sodicidade, Richards (1954), também dividiu as águas em quatro classes recebendo denominações sucessivas de S₁, S₂, S₃ e S₄, os limites estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Classificação das águas de irrigação quanto ao risco de sodicidade (Modificado de Richards, 1954).

Classe de sodicidade	Valores limites da SAR em função da cond.	Risco de Sodicidade
S ₁	SAR < 18,87 - 4,44 log cond.	Água de baixa sodicidade ou com baixa concentração de sódio.
S ₂	18,87 - 4,44 log cond. < SAR < 31,31 - 6,66 log CE	Água de sodicidade média ou com média concentração de sódio.
S ₃	31,31 - 6,66 log cond. < SAR < 43,75 - 8,87 log cond	Água de alta sodicidade ou com alta concentração de sódio.
S ₄	SAR > 43,75 - 8,87 log cond	Água de muito alta sodicidade ou de muito alta concentração de sódio.

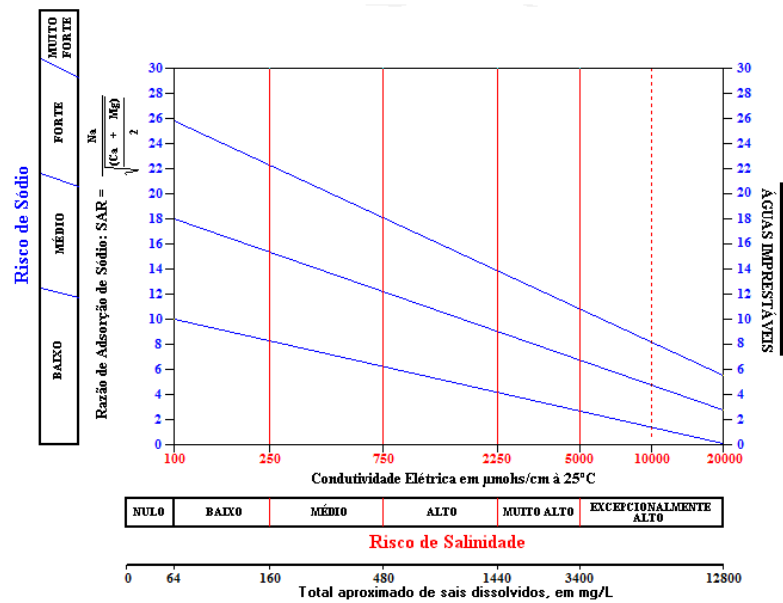


Figura 9. Diagrama de classificação de água (RICHARDS, 1954)

No presente trabalho, empregou-se o software QUALIGRAF 2009 (FUCEME, 2012) para obter o diagrama de Richards (Figura 9) para a classificação da água para irrigação.

3.4. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

O conjunto de dados deste trabalho envolveu 33 amostras coletadas, sendo 17 no rio São Bartolomeu, 7 nos rios dos Couros e 7 no rio Tocantinzinho. A Estatística Descritiva foi utilizada para descrever as características dos dados por meio de médias, máximos, mínimos e desvios padrões, facilitando a interpretação. Porém, para um conjunto grande de dados a Estatística Descritiva proporciona uma difícil interpretação dos dados, desta forma neste estudo foram aplicadas técnicas estatísticas multivariada de caráter exploratório. Além disso, foi realizada a estatística univariada quantitativa na forma de teste de hipótese para testar se houve diferença significativa entre os 3 rios estudados e também para o mesmo rio para verificar se houve diferença significativa na média das concentrações ente os períodos de coleta. Toda a análise estatística foi realizada usando o programa STATISTICA 7.0 (STATSOFT, 2003).

3.4.1. Tratamento dos dados para a estatística Multivariada

Os dados neste trabalho apresentam escalas bastante diferentes, ou seja, o valor numérico entre as variáveis se diferem de modo que a comparação direta entre variáveis levaria a uma ponderação maior das variáveis com maior valor numérico. Para resolver este problema os dados foram padronizados de forma que as variáveis passem a ter média zero e desvio padrão um utilizando a conversão de cada variável em *scores* padrão (Z) (Equação 4) (GÜLER, 2002).

$$Z = \frac{X - X_m}{S_x} \quad (4)$$

Onde:

Z = variável normal padronizada;

X = valor da variável;

X_m= valor da média da variável;

S_x= desvio padrão da variável.

3.4.2. Estatística univariada quantitativa

Para a utilização do ANOVA e do Teste de *Tukey*, os dados necessariamente devem apresentar uma distribuição normal (MELO, 2008), para verificar a normalidade dos dados, realizou-se o teste de normalidade *Kolmogorov-Smirnov* para todas as variáveis. Caso alguma variável não apresente uma distribuição normal, um pré-processamento dos dados originais deve ser realizado. Sendo a Transformação logarítmica um dos métodos mais utilizados (equação 5) (GÜLER, 2002).

$$X = \log(C) \quad (5)$$

Onde:

X= valor da variável log-transformada;

C = valor da variável.

Foram excluídas desta análise as variáveis que apresentaram, para a maioria das amostras, valores abaixo do limite de detecção.

3.4.3. Análise hierárquica de agrupamento

A HCA foi aplicada utilizando-se o método da distância euclidiana, com o objetivo de agrupar os pontos de amostragem que apresentavam características comuns, o método de pré-processamento foi o *Ward's*, que se difere dos outros métodos, devido usar uma análise de variância (ANOVA) para avaliar as distâncias entre os agrupamentos (GÜLER, 2002).

3.4.4. Análise de Componentes principais

A PCA inicia-se com o cálculo dos autovalores e correspondentes autovetores de uma matriz de variâncias-covariâncias. O primeiro autovalor a ser determinado corresponderá à maior porcentagem da variabilidade total presente. Em geral os primeiros autovetores encontrados explicarão a maior parte da variabilidade, estes correspondem às componentes principais (CRUZ e REGAZZI, 2001). Neste trabalho, empregou-se o software STATISTICA 7.0 (STATSOFT, 2003) para realizar a análise de Componentes principais.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS E FIGURA DE MÉRITO

Todas as análises realizadas foram otimizadas e avaliadas quanto as seguintes figuras de mérito: limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ), faixa linear de trabalho (FLT), coeficiente de determinação (R^2), curva analítica, sendo os resultados obtidos mostrados nas Tabelas 7, 8 e 9. O LD para as determinações utilizando a Espectrometria de absorção atômica com atomização por chama e a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado foi calculado como 3 vezes o desvio padrão do branco dividido pelo coeficiente angular da curva de calibração e o LQ como 10 vezes o desvio padrão do branco dividido pelo coeficiente angular da curva de calibração. Para as análises utilizando a técnica de cromatografia iônica o LD foi calculado pelo programa estatístico do equipamento *MagIC NetTM* utilizando as equações 6, 7, 8 e 9. A faixa linear de trabalho foi o valor mínimo e máximo da curva analítica.

$$X_0 = \frac{-k_0}{k_1} \quad (6)$$

$$S_{Q=0} = S_y X \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(X_0 - \bar{X})^2}{(n-1) X S_x^2}} \quad (7)$$

$$S_{C=0} = S_{Q=0} X \frac{1}{V'} = S_{Q=0} X \frac{D}{V X A} \quad (8)$$

$$NG(95\%) = S_{C=0} X t_{quantil}(0,90, p = n - 2) \quad (9)$$

Onde:

X_0 = Resposta esperada da regressão com concentração de amostra 0

K_0 = intercessão axial das linhas de calibração

K_1 = declividade das linhas de calibração

$S_{Q=0}$ = desvio padrão de quantidade de substância 0

S_y = desvio padrão dos valores de y da curva de calibração

N = número de padrões utilizados

M = número de injeções

X = média dos valores de X da curva de calibração

S_x = desvio padrão dos valores de X da curva de calibração

$S_{C=0}$ = desvio padrão nas concentrações de amostra 0

NG(95%) = limite de detecção da função de calibração linear com 95% de confiança

V' = volume padronizado

D = diluição de acordo com a tabela de amostras

V = volume de injeção a partir dos dados da amostra

A = quantidade de amostra a partir dos dados da amostra

Tabela 7. Figuras de méritos para a determinação de Na, K, Fe e Mg utilizando a espectroscopia de absorção atômica com atomização por chama (EAA).

	LD (mg/L)	LQ (mg/L)	FLT (mg/L)	R^2	Curva analítica
Na	0,0013	0,0042	0,3- 1,5	0,9953	$y = 0,4682x + 0,0456$
K	0,0040	0,0132	0,4-2	0,9987	$y = 0,3830x + 0,0142$
Fe	0,0051	0,0170	0,25- 1,25	0,9998	$y = 0,0833x + 0,0011$
Mg	0,0003	0,0011	0,15- 0,75	0,9921	$y = 1,1693x + 0,0323$
Ca	0,0126	0,0420	0,2- 3,2	0,9995	$y = 0,1825x + 0,0061$

Tabela 8. Figuras de méritos para a determinação de F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} utilizando a cromatografia de íons.

	LD (mg/L)	FLT (mg/L)	R^2
F^-	0,088	0,5-6	0,999934
Cl^-	0,368	0,5-6	0,999555
NO_3^-	0,2	0,5-6	0,999663
PO_4^{3-}	0,275	0,5-6	0,999757
SO_4^{2-}	1,422	4-10	0,994007

Tabela 9. Figuras de méritos para a determinação de Al, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Cd, Ba, Pb utilizando a espectroscopia de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

	LD ($\mu\text{g/L}$)	LQ ($\mu\text{g/L}$)	FLT ($\mu\text{g/L}$)	R²	Curva analítica
Al	0,040	0,134	1-40	0,987442	$y = 1,054828x - 1,622355$
Cr	0,011	0,038	1-40	0,999866	$y = 1,004875x - 0,132379$
Mn	0,009	0,031	1-40	0,999822	$y = 1,003412x - 0,092837$
Ni	0,026	0,086	1-40	0,999713	$y = 0,999999x - 0,000131$
Cu	0,015	0,049	1-40	0,998780	$y = 0,992431x + 0,205452$
Zn	0,049	0,163	1-40	0,999707	$y = 1,015849x - 0,443258$
Ga	0,004	0,012	1-40	0,999846	$y = 1,006290x - 0,171111$
Sr	0,008	0,025	1-40	0,999851	$y = 1,005702x - 0,154799$
Cd	0,021	0,069	1-40	0,998147	$y = 0,993119x + 0,186740$
Ba	0,007	0,024	1-40	0,999764	$y = 1,004860x - 0,132362$
Pb	0,020	0,066	1-40	0,999266	$y = 1,003451x - 0,096379$

4.2. GEOQUÍMICA DAS ÁGUAS DOS RIOS SÃO BARTOLOMEU, COUROS E TOCANTINZINHO

Os resultados brutos relativos a todo o período de estudo são apresentados a seguir nas tabelas 10, 11 e 12, que mostram os valores médios, desvios padrão, valores máximos e mínimos encontrados para cada um dos parâmetros investigados nos três rios estudados. Em alguns casos não, puderam ser calculadas as médias e os desvios padrão de alguns parâmetros, por apresentarem valores abaixo do limite de detecção para todos os pontos e datas de coleta.

Para facilitar a interpretação e visualização destes dados, são apresentados e discutidos na forma de gráfico do tipo *box-whisker* os parâmetros que

apresentaram variações de diferenças significativas nos valores médios entre os rios estudados.

Para verificar a existência de diferenças significativas nos valores médios das variáveis entre os três rios aplicou-se o teste de variância (*one-way ANOVA*). Nos casos em que esta identificou diferenças significativas, empregou-se o teste *a posteriori* de Turkey *unequal N* para identificar quais eram essas diferenças.

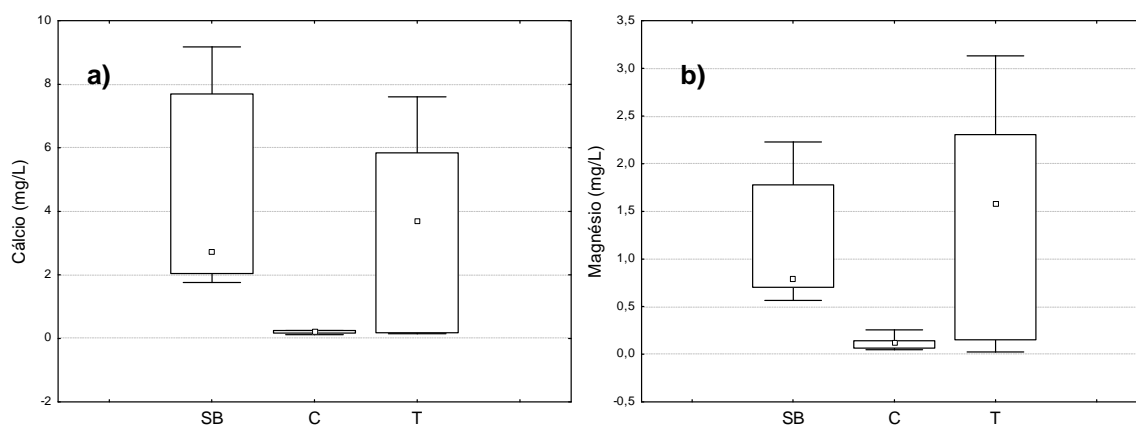


Figura 10. “Box Whisker” das variáveis (a) Cálcio e (b) Magnésio, SB – Rio São Bartolomeu, C – Rio dos Couros e T – Rio Tocantinzinho

De acordo com a Tabela 11 as concentrações médias de Cálcio ($p=0.000133$) e Magnésio ($p=0.000178$) para o rio São Bartolomeu são iguais a $4,7763 (\pm 2,9064)$ mg/L e $1,2492 (\pm 0,6238)$ mg/L respectivamente essas concentrações são significativamente maiores do que no rio dos Couros $0,1136 (\pm 0,2260)$ mg/L e $0,1257 (\pm 0,0745)$ mg/L, essa variação de concentração pode ser observada na Figura 10.

A concentração de média de magnésio ($p=0,01746$) para o rio Tocantinzinho é igual a $1,5971 (\pm 1,1126)$ mg/L essa concentração é significativamente maior do que no rio dos Couros $0,1257 (\pm 0,0745)$ mg/L.

Esses valores significativamente maiores para o rio São Bartolomeu e Tocantinzinho se dão em função da geologia com predominância de rochas calcárias e dolomíticas.

Os valores médios de condutividade elétrica $39,55 (\pm 20,09)$ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ($p=0,000139$), sólidos totais dissolvidos $19,01 (\pm 10,25)$ mg/L ($p=0,000137$) e bicarbonato $18,91 (\pm 11,27)$ mg/L ($p=0,000136$) foram significativamente maiores no

Rio São Bartolomeu do que no rio dos Couros $6,38 (\pm 1,84) \mu\text{S}/\text{cm}$, $2,81 (\pm 0,77) \text{mg}/\text{L}$ e $1,29 (\pm 1,29) \text{mg}/\text{L}$, respectivamente, essa variação de concentração pode ser observada na Figura 11.

Esses aumentos significativos refletem a litologia e a geoquímica da região. A Bacia do rio São Bartolomeu esta sobre forte influência de solos eutróficos, ou seja, com alta capacidade de troca de bases, essas bases geralmente são provenientes de rochas carbonáticas presentes no grupo Bambuí.

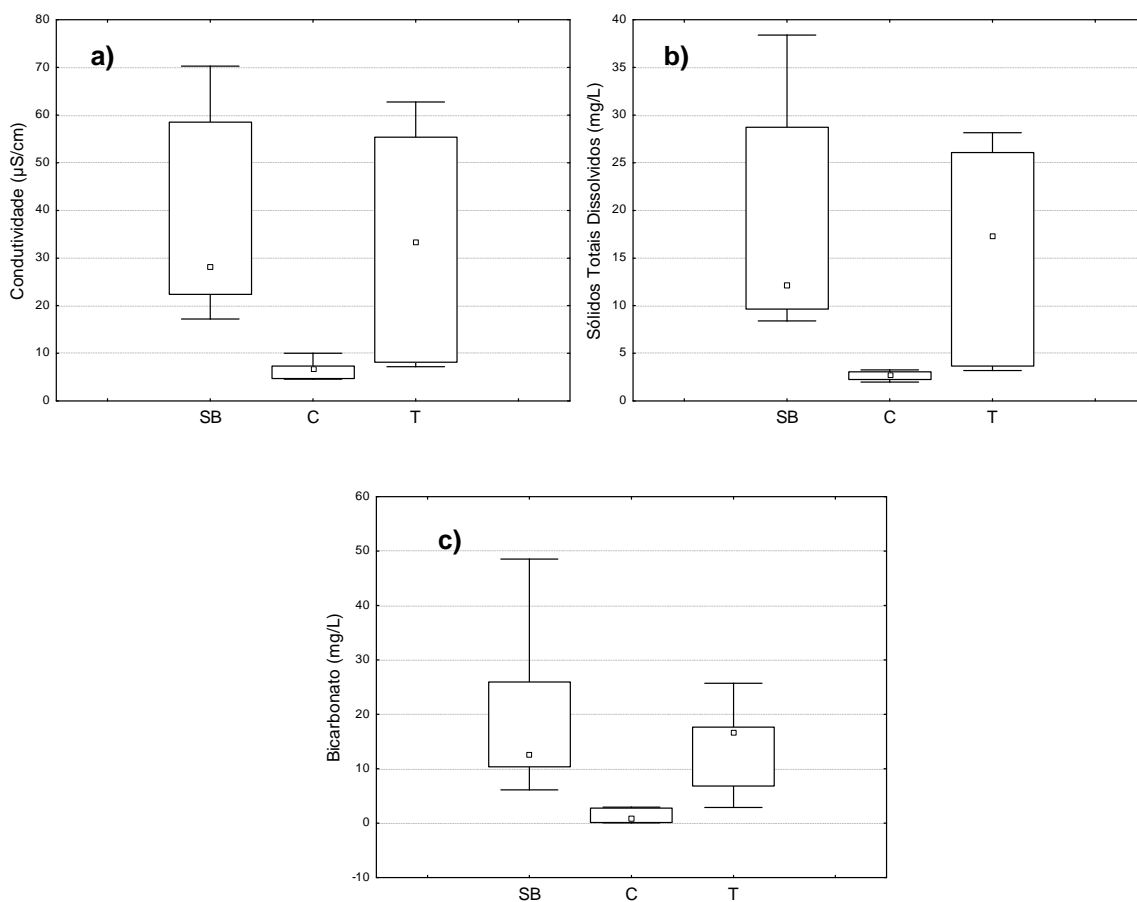


Figura 11. “Box Whisker” das variáveis: a) Condutividade, b) Sólidos totais dissolvidos e c) Bicarbonato, SB – Rio São Bartolomeu, C – Rio dos Couros e T – Rio Tocantinzinho.

A diferença de geológica é o fator principal das diferenças de concentrações dos elementos dos rios estudados, estudos geoquímicos de grandes sistemas fluviais ao redor de todo o mundo têm sido fundamentais na determinação de como o intemperismo das rochas e a geologia impactam esses rios. (FLINTROP et al., 1996; DOUGLAS et al., 2002).

Tabela 10. Valores máximos, mínimos, médio e D.P. (desvio padrão) encontrados para as variáveis T (temperatura), pH, O.D (oxigênio dissolvido), Sat. O.D, (saturação de oxigênio dissolvido), STD (sólidos totais dissolvidos), Cond. (condutividade), nos três rios estudados, considerando todo o período de estudo.

Rio		T (°C)	pH	O.D (mg/L)	Sat. O.D (%)	STD (mg/L)	Cond. (µS/cm)
São Bartolomeu (n=17)	Máximo	25,60	7,61	7,87	94,00	38,40	70,31
	Mínimo	21,10	6,54	5,91	75,20	8,40	17,23
	Média	23,28	7,09	7,19	85,74	19,01	39,55
	D.P.	1,35	0,35	0,50	5,23	10,25	20,09
Couros (n=9)	Máximo	24,30	6,58	7,53	89,20	4,56	10,00
	Mínimo	19,50	5,36	4,60	64,90	1,99	4,58
	Média	22,06	5,93	6,54	77,50	2,81	6,38
	D.P.	1,57	0,42	0,92	8,51	0,77	1,84
Tocantinzinho (n=7)	Máximo	25,10	7,21	7,55	95,20	28,14	62,74
	Mínimo	21,80	5,76	5,94	69,70	3,20	7,21
	Média	23,25	6,73	6,90	82,94	14,80	32,09
	D.P.	1,17	0,49	0,68	10,34	10,44	23,03

Tabela 11. Valores máximos, mínimos, médio e D.P. (desvio padrão) encontrados para as variáveis HCO₃⁻ (bicarbonato), F⁻ (fluoreto), Cl⁻ (cloreto), NO₃⁻ (nitrato), PO₄³⁻ (fosfato) e SO₄²⁻ (sulfato), Na (sódio), Fe (ferro), Ca (cálcio), K (potássio), Mg (magnésio) e Si (silício) nos três rios estudados, considerando todo o período de estudo.

Rio		HCO ₃ ⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Na (mg/L)	Fe (mg/L)	Ca (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Si (mg/L)
São Bartolomeu (n=17)	Máximo	48,57	0,6560	1,0180	0,6204	<1,4220	1,0500	0,7468	0,1462	9,1800	1,4485	2,2290	5,2988
	Mínimo	6,1256	<0,0880	0,3570	<0,2000	<1,4220	<0,2750	0,2072	0,0440	1,7626	0,2104	0,5656	1,5150
	Média	18,91	-	0,5970	0,4275	-	-	0,5152	0,0984	4,7763	0,4558	1,2492	4,3995
	D.P.	11,27	-	0,2951	0,1301	-	-	0,1697	0,0268	2,9064	0,3017	0,6238	0,9680
Couros (n=9)	Máximo	2,98	<0,0880	<0,3680	0,3080	<1,4220	<0,2750	0,2522	0,0974	0,3682	0,8398	0,2573	3,9600
	Mínimo	0,07	<0,0880	<0,3680	<0,2000	<1,4220	<0,2750	0,0120	0,0280	0,1136	0,1124	0,0485	1,8237
	Média	1,29	-	-	0,2415	-	-	0,1517	0,0658	0,2260	0,3211	0,1257	2,9220
	D.P.	1,29	-	-	0,0940	-	-	0,0883	0,0260	0,0899	0,2523	0,0745	0,8116
Tocantinzinho (n=7)	Máximo	25,70	<0,0880	<0,3680	0,7460	<1,4220	<0,2750	0,3744	0,2010	7,6070	1,3901	3,1330	4,8193
	Mínimo	2,89	<0,0880	<0,3680	<0,2000	<1,4220	<0,2750	0,1843	0,0116	0,1442	0,2558	0,1531	1,9379
	Média	13,95	-	-	0,5060	-	-	0,2680	0,0898	3,2289	0,5093	1,5971	3,8533
	D.P.	9,11	-	-	0,2089	-	-	0,0793	0,0632	2,8467	0,4097	1,1126	0,9671

Tabela 12. Valores máximos, mínimos, médio e D.P. (desvio padrão) encontrados para as variáveis Al (alumínio), Cr (cromo), Mn (manganês), Ni (níquel), Cu (cobre), Zn (zinco), Ga (gálio), Sr (estrôncio), Cd (cádmio), Ba (bário) e Pb (chumbo).nos três rios estudados, considerando todo o período de estudo.

Rio		Al (µg/L)	Cr (µg/L)	Mn (µg/L)	Ni (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	Ga (µg/L)	Sr (µg/L)	Cd (µg/L)	Ba (µg/L)	Pb (µg/L)
São Bartolomeu (n=17)	Máximo	121,6000	0,1510	48,2900	0,2670	4,3120	10,4000	0,9540	31,6600	0,7780	34,3400	7,0170
	Mínimo	2,0980	0,0190	4,7250	0,0300	0,1090	<0,0552	0,2990	3,6500	<0,0060	9,7830	<0,0060
	Média	20,5781	0,0731	14,1372	0,1658	0,7829	3,8627	0,5885	15,1608	0,2342	20,6131	1,9286
	D.P.	28,2428	0,0361	11,7230	0,0776	1,3399	2,8936	0,1748	10,5352	0,2213	6,4811	2,3813
Couros (n=9)	Máximo	42,3100	0,1940	9,4060	0,2200	3,7790	18,8900	0,4090	1,5040	0,3560	12,7900	1,5150
	Mínimo	16,9300	0,0600	1,9930	0,0360	0,0740	4,6040	0,0940	0,8730	0,0120	2,7690	<0,0095
	Média	30,4822	0,0958	3,8036	0,1123	0,5918	9,0429	0,2171	1,2110	0,2152	7,1489	0,7378
	D.P.	8,8529	0,0409	2,3527	0,0512	1,2014	4,4765	0,1170	0,2594	0,1051	3,9560	0,6352
Tocantinzinho (n=7)	Máximo	89,8700	0,1750	38,6600	0,3340	0,7490	16,8200	0,4080	6,8260	0,6100	14,7100	2,0200
	Mínimo	1,4380	0,0200	11,4600	0,0330	<0,0395	0,2240	0,0490	0,7150	0,1380	1,7370	<0,0095
	Média	16,5953	0,0660	24,8829	0,1126	0,4442	9,1369	0,1903	3,2874	0,3473	6,4513	1,6200
	D.P.	32,3885	0,0523	10,0819	0,1013	0,3010	6,5399	0,1370	2,2881	0,1682	4,7973	0,5657

4.3. VARIAÇÃO SAZONAL NO RIO SÃO BARTOLOMEU

As Tabelas 13, 14 e 15 mostram um detalhamento dos resultados para cada rio, considerando separadamente as três épocas de amostragem, a saber: período de seca, início das chuvas e final das chuvas.

Para verificar a significância destas diferenças aplicou-se o teste ANOVA e o teste de diferença de médias *a posteriori* de Turkey *unequal N*, quando for o caso, para a comparação dos três períodos de coleta.

Entretanto em função do número de amostras obtidas, esta análise só pode ser empregada para o rio São Bartolomeu.

O valor médio de oxigênio dissolvido diminuiu significativamente entre o período seco 7,35 ($\pm 0,40$) mg/L e o início do período chuvoso 6,70 ($\pm 0,40$) mg/L ($p= 0,007752$) e aumentou significativamente do início do período chuvoso 6,70 ($\pm 0,40$) mg/L para o final do período chuvoso 7,56 ($\pm 0,56$) mg/L ($p= 0,00355$). O valor médio de saturação de oxigênio dissolvido aumentou significativamente no de início das chuvas 81,20 ($\pm 3,30$) % para o final das chuvas 89,78 ($\pm 3,3487$) % ($p= 0,3928$). (Figura 12).

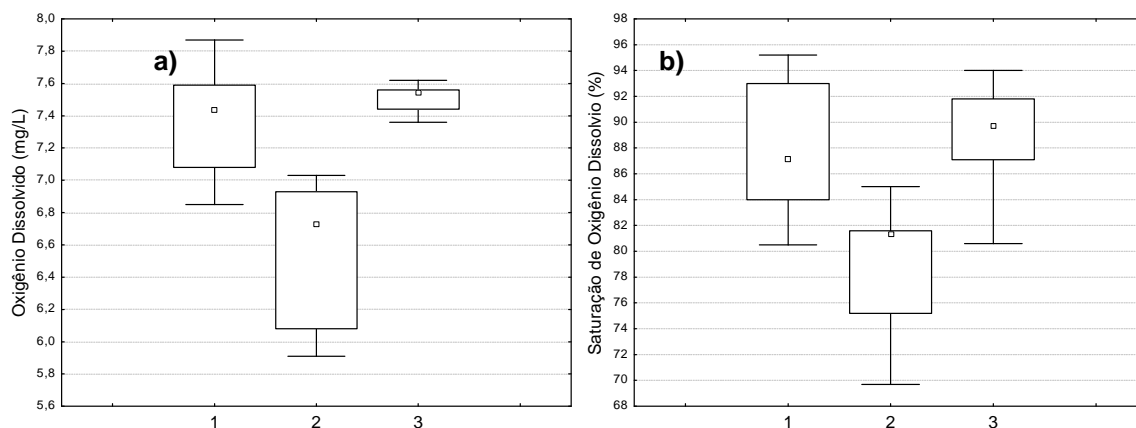


Figura 12. “Box Whisker” das variáveis: a) Oxigênio dissolvido, b) saturação de oxigênio dissolvido, 1 – Período seco, 2 – Início das chuvas e 3 - Final das chuvas.

Segundo Mateus e Tundisi (1988), A concentração de oxigênio dissolvido e de saturação de oxigênio dissolvido é alta devido à turbulências proveniente do leito do rio formado principalmente de pedra e seixos rolando, e sua concentração varia de um ponto para outro devido as alterações características geomorfológicas, condições climáticas, processos erosivos.

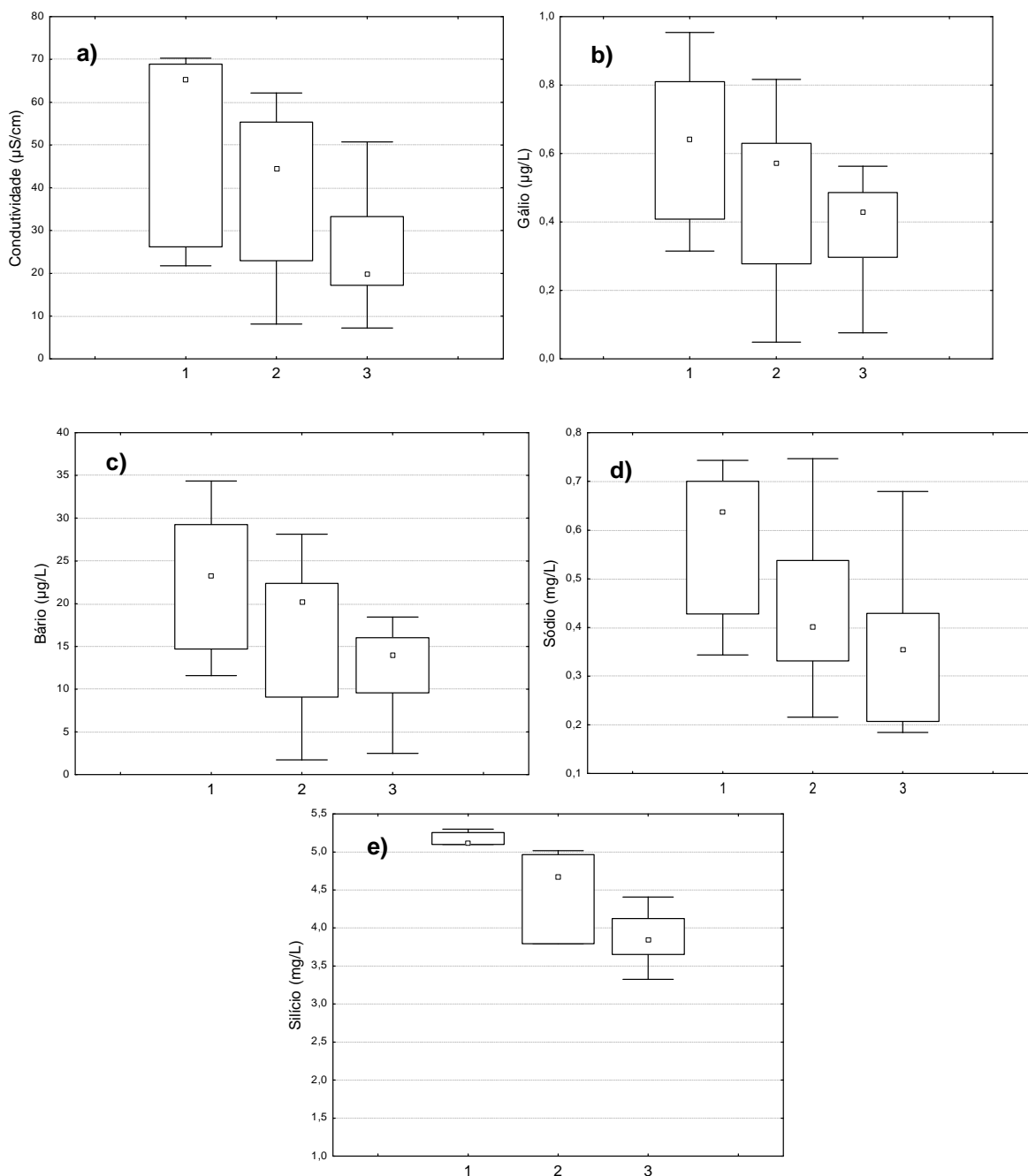


Figura 13. Box Whisker” das variáveis: a) condutividade elétrica, b) gálio, c) Bário, d) Sódio e e) Silício, 1 – Período seco, 2 – Início das chuvas e 3 - Final das chuvas.

Os valores médios de condutividade elétrica $50,99 (\pm 24,71) \mu\text{S/cm}$, Gálio $0,6720 (\pm 0,2446) \mu\text{g/L}$, Bário $24,3120 (\pm 0,7071) \mu\text{g/L}$, Sódio $0,6296 (\pm 0,1275) \text{mg/L}$ e Silício $5,1745 (\pm 0,0916) \text{mg/L}$ apresentaram uma diminuição significativa do período seco para o final do período chuvoso condutividade elétrica $28,89 (\pm 14,17) \mu\text{S/cm}$, Gálio $0,4598 (\pm 0,0915) \mu\text{g/L}$, Bário $15,2905 (\pm 3,1072) \mu\text{g/L}$, Sódio $0,4303 (\pm 0,1913) \text{mg/L}$ e Silício $3,8719 (\pm 0,3886) \text{mg/L}$ com os valores de $p= 0,3568$, $p= 0,37016$, $p= 0,01799$, $p= 0,01695$ e $p= 0,010287$, respectivamente (Figura 13.)

De acordo com Carvalho (1999), o aumento da vazão fluvial provocada pelas chuvas pode contribuir para uma diluição na concentração de metais e conseqüentemente para uma diminuição na biodisponibilidade destes metais no meio ambiente aquático fazendo que também haja a diminuição da condutividade desse meio.

Tabela 13. Valores máximos, mínimos, médio e D.P. (desvio padrão) encontrados para as variáveis T (temperatura), pH, O.D (oxigênio dissolvido), Sat. O.D, (saturação de oxigênio dissolvido), STD (sólidos totais dissolvidos), Cond. (condutividade) nos três rios estudados, separado por época de coleta.

Rio	Período		T (°C)	pH	O.D (mg/L)	Sat O.D (%)	STD (mg/L)	Cond. (µS/cm)
São Bartolomeu	Seco (n=5)	Máximo	24,00	7,44	7,87	93,00	38,40	70,31
		Mínimo	21,50	6,71	6,85	80,50	9,38	21,78
		Média	23,10	7,04	7,35	86,36	24,29	50,99
		D.P	1,24	0,26	0,40	5,09	12,94	24,71
	Inicio das chuvas (n=6)	Máximo	25,60	6,96	7,03	85,00	29,92	62,18
		Mínimo	23,00	6,54	5,91	75,20	9,64	22,39
		Média	24,25	6,78	6,70	81,20	19,01	40,67
		D.P	1,26	0,13	0,40	3,30	9,51	18,28
	Final das chuvas (n=6)	Máximo	24,10	7,61	7,87	94,00	27,10	50,75
		Mínimo	21,10	6,96	7,36	87,00	8,40	17,23
		Média	22,46	7,45	7,56	89,78	14,62	28,89
		D.P	1,05	0,24	0,17	3,34	7,82	14,17
Couros	Seco (n=1)		24,00	6,30	7,53	89,20	3,27	7,02
	Inicio das chuvas (n=4)	Máximo	24,30	5,87	6,35	75,40	4,56	10,00
		Mínimo	21,20	5,36	4,60	64,90	2,68	6,66
		Média	22,42	5,58	5,74	70,05	3,27	7,89
		D.P	1,38	0,21	0,81	5,94	0,86	1,45
	Final das chuvas (n=4)	Máximo	23,20	6,58	7,34	85,60	2,41	4,84
		Mínimo	19,50	5,71	6,90	78,70	1,99	4,58
		Média	21,22	6,18	7,08	82,02	2,22	4,71
		D.P	1,52	0,37	0,19	3,30	0,17	0,10
	Tocantinzinho	Seco (n=1)		24,00	6,90	7,49	95,20	28,14
Inicio das chuvas (n=3)		Máximo	25,10	6,86	6,93	81,60	26,09	55,37
		Mínimo	21,80	5,76	5,94	69,70	3,20	8,16
		Média	23,20	6,34	6,31	73,86	16,01	36,03
		D.P	1,70	0,55	0,53	6,70	11,68	24,73
Final das chuvas (n=3)		Máximo	23,70	7,21	7,55	91,80	17,29	33,26
	Mínimo	22,00	6,90	6,80	80,60	3,68	7,21	
	Média	23,06	7,07	7,29	87,93	9,15	17,92	
	D.P	0,92	0,15	0,43	6,35	7,18	13,62	

Tabela 14. Valores máximos, mínimos, médio e D.P. (desvio padrão) encontrados para as variáveis HCO₃⁻ (bicarbonato), F⁻ (fluoreto), Cl⁻ (cloreto), NO₃⁻ (nitrito), PO₄³⁻ (fosfato) e SO₄²⁻ (sulfato), Na (sódio), Fe (ferro), Ca (cálcio), K (potássio), Mg (magnésio) e Si (silício) nos três rios estudados, separado por época de coleta.

Rio	Período		HCO ₃ ⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Na (mg/L)	Fe (mg/L)	Ca (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Si (mg/L)		
São Bartolomeu	Seco (n=5)	Máximo	48,57	<0,0880	0,9295	<0,2000	<1,4220	<0,2750	0,7433	0,1109	9,1800	0,4378	2,2290	5,2988		
		Mínimo	10,39	<0,0880	<0,3680	<0,2000	<1,4220	<0,2750	0,4275	0,0569	2,0408	0,2371	0,6955	5,0989		
		Média	24,98	-	0,5252	-	-	-	0,6296	0,0857	6,1920	0,3277	1,5306	5,1795		
		D.P	15,23	-	0,2705	-	-	-	0,1275	0,0212	3,5637	0,0882	0,7420	0,0916		
	Início das chuvas (n=6)	Máximo	30	0,6560	1,0180	0,5400	<1,4220	<0,2750	0,7468	0,1462	7,691	1,4485	1,9510	5,0155		
		Mínimo	8,74	<0,0880	<0,3680	<0,2000	<1,4220	<0,2750	0,3674	0,0938	1,984	0,4422	0,6465	1,5150		
		Média	17,88	-	0,7405	0,3823	-	-	0,5048	0,1107	4,5543	0,7383	1,2548	4,2770		
		D.P	9,22	-	0,3924	0,1120	-	-	0,1437	0,0194	2,6222	0,3663	0,6278	1,3711		
	Final das chuvas (n=6)	Máximo	27,27	<0,0880	<0,3680	0,4120	<1,4220	<0,2750	0,6794	0,1339	7,9710	0,3287	1,7690	4,4078		
		Mínimo	6,12	<0,0880	<0,3680	<0,2000	<1,4220	<0,2750	0,2072	0,044	1,7626	0,2104	0,5656	3,3264		
		Média	14,87	-	-	-	-	-	0,4303	0,0966	3,8185	0,2799	1,0090	3,8719		
		D.P	8,83	-	-	-	-	-	0,1913	0,0348	2,6138	0,0405	0,5121	0,3886		
Couroos	Seco (n=1)		-	<0,0880	<0,3680	<0,2000	<1,4220	<0,2750	0,2405	0,0775	0,3682	0,1577	0,2291	3,9174		
		Início das chuvas (n=4)	Máximo	1,21	<0,0880	<0,3680	0,3080	<1,4220	<0,2750	0,2522	0,0974	0,3655	0,8398	0,2573	3,9600	
			Mínimo	0,64	<0,0880	<0,3680	<0,2000	<1,4220	<0,2750	0,1849	0,0504	0,1944	0,2819	0,1169	3,2238	
			Média	0,93	-	-	0,2415	-	-	0,2118	0,0760	0,2500	0,4625	0,1622	3,4486	
	D.P		0,40	-	-	0,0940	-	-	0,0319	0,0245	0,0781	0,2545	0,0642	0,3461		
	Final das chuvas (n=4)	Máximo	2,98	<0,0880	<0,3680	<0,2000	<1,4220	<0,2750	0,1244	0,0933	0,2444	0,1274	0,0787	2,6050		
		Mínimo	0,07	<0,0880	<0,3680	<0,2000	<1,4220	<0,2750	0,0120	0,0280	0,1136	0,1124	0,0485	1,8237		
		Média	1,48	-	-	-	-	-	0,0696	0,0527	0,1665	0,1199	0,0633	2,1466		
		D.P	1,61	-	-	-	-	-	0,0579	0,0282	0,0568	0,0106	0,0124	0,3679		
	Tocantinzinho	Seco (n=1)			<0,0880	<0,3680	<0,2000	<1,4220	<0,2750	0,3435	0,1294	7,6070	0,3133	3,1330	4,8193	
			Início das chuvas (n=3)	Máximo	25,70	<0,0880	<0,3680	0,4100	<1,4220	<0,2750	0,3311	0,2010	5,8450	1,3901	2,3070	4,6676
				Mínimo	16,67	<0,0880	<0,3680	<0,2000	<1,4220	<0,2750	0,2158	0,0481	0,1787	0,3599	0,1531	1,9379
Média				21,18	-	-	-	-	-	0,2612	0,1213	3,2427	0,7967	1,4494	3,4657	
D.P		6,38		-	-	-	-	-	0,0614	0,0767	2,8612	0,5326	1,1420	1,3937		
Final das chuvas (n=3)		Máximo	17,67	<0,0880	<0,3680	0,7500	<1,4220	<0,2750	0,3744	0,0619	3,7175	0,3475	1,5800	4,3593		
		Mínimo	2,89	<0,0880	<0,3680	<0,2000	<1,4220	<0,2750	0,1843	0,0116	0,1442	0,2558	0,5217	3,5596		
		Média	9,13	-	-	0,5555	-	-	0,2496	0,0451	1,7557	0,2872	1,0509	3,9189		
		D.P	7,64	-	-	0,2694	-	-	0,1081	0,0290	1,8122	0,0522	0,7483	0,4060		

Tabela 15. Valores máximos, mínimos, médio e D.P. (desvio padrão) encontrados para as variáveis Al (alumínio), Cr (cromo), Mn (manganês), Ni (níquel), Cu (cobre), Zn (zinco), Ga (gálio), Sr (estrôncio), Cd (cádmio), Ba (bário) e Pb (chumbo) nos três rios estudados, separado por época de coleta.

Rio	Período		Al (µg/L)	Cr (µg/L)	Mn (µg/L)	Ni (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	Ga (µg/L)	Sr (µg/L)	Cd (µg/L)	Ba (µg/L)	Pb (µg/L)	
São Bartolomeu	Seco (n=5)	Máximo	8,3490	0,1070	13,9600	0,1640	0,4450	6,8670	0,9540	27,7700	0,7780	34,3400	7,0170	
		Mínimo	2,0980	0,0190	4,7250	0,0300	0,1180	0,9200	<0,0060	3,6500	0,1250	11,5800	<0,0095	
		Média	4,9058	0,0500	7,5752	0,0864	0,2274	4,5310	0,6720	16,0664	0,3815	24,3120	3,3840	
		D.P	2,2516	0,0340	3,7609	0,0687	0,1481	2,2930	0,2446	10,9652	0,2857	8,7071	3,2704	
	Início das chuvas (n=6)	Máximo	121,6000	0,1510	31,1900	0,2660	0,5840	2,5550	0,8170	25,8000	0,16000	28,1200	<0,0095	
		Mínimo	8,8560	0,0490	7,2370	0,1120	0,1540	<0,0552	0,5490	4,5190	<0,0060	19,5600	<0,0095	
		Média	34,1582	0,0808	12,1328	0,1725	0,2920	1,7350	0,6477	14,9593	0,0933	22,8533	-	
		D.P	43,9328	0,0366	9,3778	0,0612	0,1617	0,9390	0,1024	10,1016	0,0496	3,2262	-	
	Final das chuvas (n=6)	Máximo	34,3100	0,1340	48,2900	0,2670	4,3120	10,400	0,5630	31,6600	0,4010	18,4500	1,7200	
		Mínimo	2,1390	0,0310	6,3400	0,1690	0,1090	1,5250	0,2990	4,1300	<0,0060	9,78300	<0,0095	
		Média	20,0582	0,0845	21,6100	0,2253	1,7367	5,0788	0,4598	14,6077	0,2278	15,2905	0,8370	
		D.P	12,2927	0,0337	15,0208	0,0336	2,0030	3,6687	0,0915	12,4781	0,2002	3,1071	0,7098	
Couroos	Seco (n=1)		16,9300	0,0750	1,9930	0,1360	3,7790	6,0630	0,3060	1,1310	0,1330	10,8500	0,0700	
	Início das chuvas (n=4)	Máximo	42,2100	0,1150	9,4060	0,2200	0,2090	18,8900	0,3520	1,5040	0,3560	12,1800	<0,0095	
		Mínimo	24,7800	0,0620	3,1320	0,0840	0,0860	6,9420	0,1080	1,4280	0,1670	3,6040	<0,0095	
		Média	31,7900	0,0880	5,5190	0,1383	0,1415	11,7995	0,1883	1,4693	0,2578	6,3713	-	
		D.P	7,5209	0,0230	2,7043	0,0582	0,0511	5,1158	0,1133	0,0324	0,0874	4,0232	-	
	Final das chuvas (n=4)	Máximo	42,3100	0,1940	3,2640	0,1200	0,4860	11,3500	0,4090	1,1120	0,2930	12,7900	1,5150	
		Mínimo	21,0800	0,0600	2,0250	0,0360	0,0740	4,6040	0,0940	0,8730	0,0120	2,7690	0,2930	
		Média	32,5625	0,1088	2,5408	0,0805	0,2453	7,0313	0,2238	0,9728	0,1933	7,0013	0,9048	
		D.P	9,1194	0,0589	0,5521	0,0344	0,1730	2,9628	0,1410	0,1079	0,1284	4,4883	0,5934	
	Tocantinzinho	Seco (n=1)		5,9480	0,0840	21,0700	0,0810	0,7490	11,3200	0,4080	6,8260	0,4350	14,7100	<0,0095
Início das chuvas (n=3)		Máximo	89,8700	0,1750	32,7900	0,3340	0,6850	6,5890	0,2780	4,8410	0,2030	9,0790	<0,0095	
		Mínimo	4,0140	0,0380	13,2300	0,0640	0,1300	0,2240	0,0490	1,0650	0,1380	1,7370	<0,0095	
		Média	32,7260	0,0887	25,0800	0,1690	0,3287	2,7327	0,1530	3,0110	0,1705	5,1247	-	
		D.P	49,4884	0,0751	10,4165	0,1447	0,3093	3,3898	0,1159	1,8907	0,0460	3,7037	-	
Final das chuvas (n=3)		Máximo	8,2240	0,0590	38,6600	0,1070	0,7180	16,8200	0,2970	4,7820	0,6100	9,5640	2,0200	
		Mínimo	1,4380	0,0200	11,4600	0,0330	<0,0395	12,5600	0,0760	0,7150	0,3390	2,4760	<0,0095	
		Média	4,0137	0,0373	25,9567	0,0667	0,4650	14,8133	0,1550	2,3843	0,4360	5,0250	1,6200	
		D.P	3,6765	0,0199	13,6884	0,0374	0,3578	2,1407	0,1232	2,1291	0,1510	3,9408	0,5657	

4.4. ESTATÍSTICA MULTIVARIADA COMO FERRAMENTA PARA CLASSIFICAÇÃO E AGRUPAMENTO

Com o objetivo de verificar a existência de diferenças na composição química dos três rios e melhor visualização dos resultados obtidos empregou-se a análise estatística multivariada de caráter exploratório, a análise hierárquica de agrupamentos (análise de cluster).

Primeiramente aplicou-se esta análise hierárquica de agrupamentos (análise de cluster) para os casos, considerando-se como casos, cada ponto de coleta de cada rio para cada uma das três coletas utilizando as variáveis temperatura, pH, oxigênio dissolvido, saturação de oxigênio dissolvido, condutividade, sólido totais dissolvidos, bicarbonato, Na, Fe, Ca, Mg, K, Al, Cr, Mn, Cu, Ni, Zn, Ga, Ba, Sr e Cd.

Foi observado a formação 2 grupos (A e B) e de quatro subgrupos (A_1 , A_2 , B_1 e B_2) (Figura 14), o primeiro grupo denominado de A, engloba somente amostras referente ao rio São Bartolomeu com exceção do ponto T_{12} , o grupo B, engloba pontos do rio São Bartolomeu, Tocantinzinho e dos Couros. A formação desses 2 grupos se deu de forma coerente seguindo a localização dos pontos.

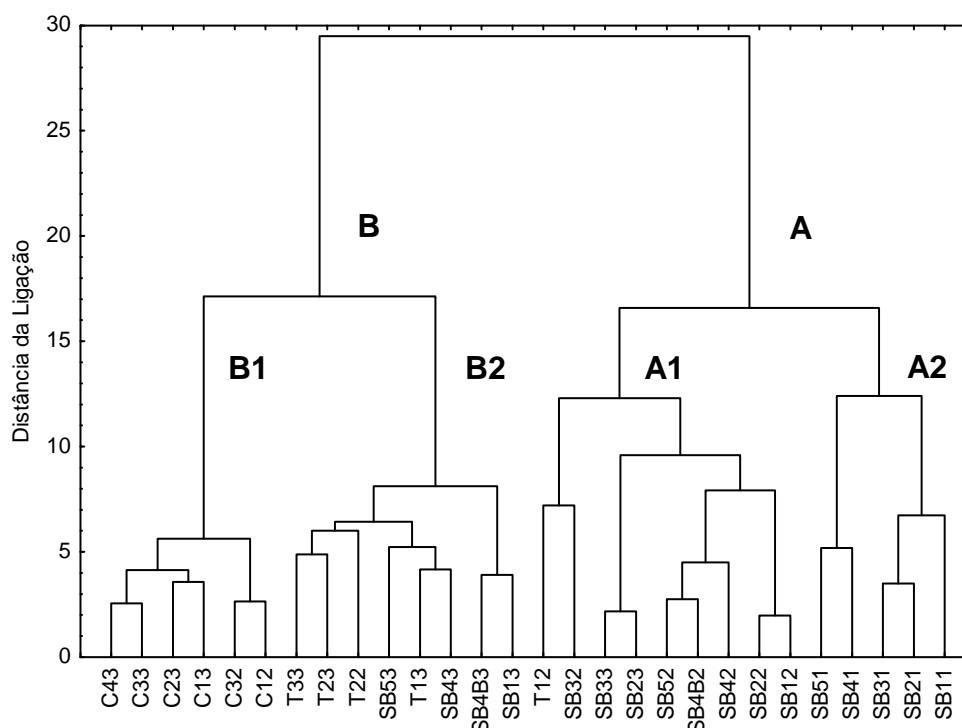


Figura 14. Dendrograma de todos os pontos de coleta.

O subgrupo B1 é formado somente por pontos referentes ao rio dos Couros e o subgrupo B2 é formado por pontos do rio São Bartolomeu referente ao período de chuva e Tocantzinho. O agrupamento A2 corresponde período de seca e o agrupamento A1 no início do período chuvoso.

Pode se observar que a análise hierárquica fornece a separação dos rios além de proporcionar o agrupamento de pontos de coletas para o rio São Bartolomeu separando-o por época de coleta.

Aplicou-se também a HCA para as variáveis Cd, Zn, Cu, Fe, Mn, K, Ni, Cr, Al, Ba, Ga, Si, Na, Sr, Mg, Ca e HCO_3^- , na tentativa de verificar como estas se agrupavam e qual a relação com os rios. Observa-se a formação de 2 grupos (Figura 15), o grupo A corresponde principalmente ao intemperismo de rochas carbonáticas proveniente principalmente do grupo Bambuí e o grupo B corresponde a possivelmente a intemperismo de argilo-minerais.

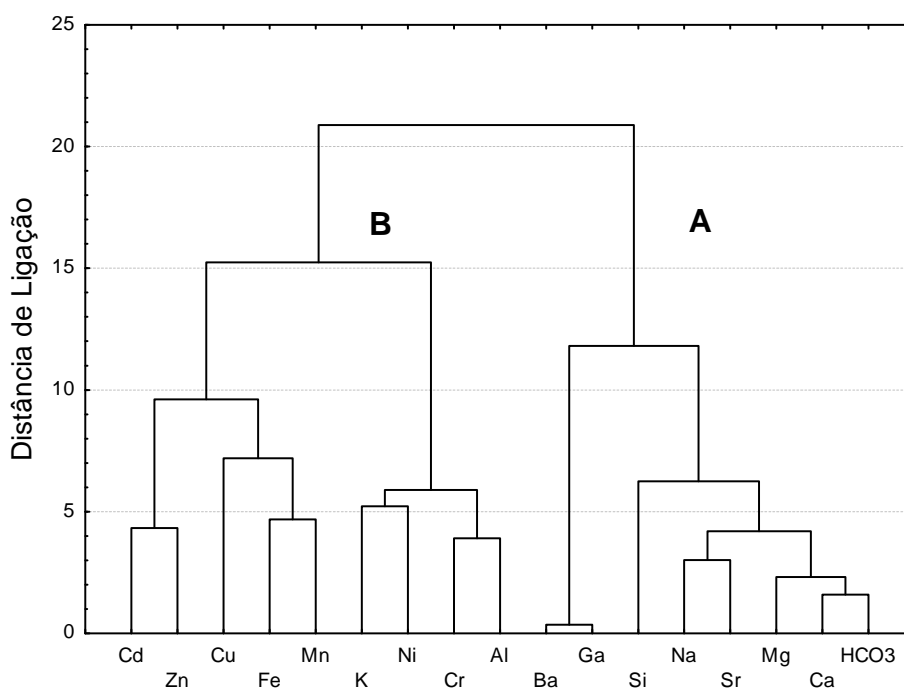


Figura 15. Dendrograma das variáveis.

Com o objetivo de encontrar as variáveis mais importantes para a caracterização geoquímica e diferenciação entre os rios empregou-se a análise de componentes principais (PCA). Um dos fatores para a escolha do número de fatores

a serem retidos na análise é incluir na análise as componentes que sintetizam a variância acumulada em torno de 70% (CRUZ e REGAZZI, 2001).

A análise das componentes principais explicou 66,78% da variância acumulada nas três primeiras componentes. A primeira componente contribuiu com 39,93% da variância explicada, a segunda componente explicou 15,36% da variância e a terceira componente com 11,44% de explicação da variância dos dados (Tabela 16), valores semelhantes ao encontrados por BRODNJAK-VONCINA (2002).

Tabela 16. Autovalores, porcentagem da variância e porcentagem cumulativa da variância para as três primeiras componentes principais.

Variáveis	Componentes		
	CP1	CP2	CP3
T	-0,767758	-0,157595	0,078517
pH	-0,554831	0,669159	-0,308470
O.D.	-0,187707	0,705163	-0,375267
SatO.D.	-0,373269	0,677149	-0,376004
STD	-0,951638	-0,025989	0,125032
Cond	-0,950028	-0,059554	0,170732
HCO3	-0,904613	0,012260	0,169782
Al	-0,179856	-0,656874	-0,596470
Cr	-0,020565	-0,572847	-0,643177
Mn	-0,041612	0,405629	-0,198217
Ni	-0,390959	-0,168511	-0,778256
Cu	0,008378	0,275661	-0,512390
Zn	0,633716	0,304116	0,173342
Ga	-0,597263	-0,044707	-0,045717
Sr	-0,859900	0,052029	0,041631
Cd	0,337895	0,308104	0,156967
Ba	-0,601378	-0,043074	0,007655
Na	-0,915492	0,102461	0,161223
Fe	-0,014449	0,731697	-0,367515
Ca	-0,955526	0,008345	0,121330
K	-0,604651	-0,527127	-0,231389
Mg	-0,911990	-0,018374	0,071679
Si	-0,620211	0,231998	0,454233
Autovalor	9,192699	3,533273	2,633457
% de variância explicada	39,96826	15,36206	11,44981
% de variância acumulada	39,9683	55,3303	66,7801

O peso de cada variável sobre a componente principal correspondente é representado pelo valor na matriz de fatores, ou seja, pesos acima de $\pm 0,70$ indicam

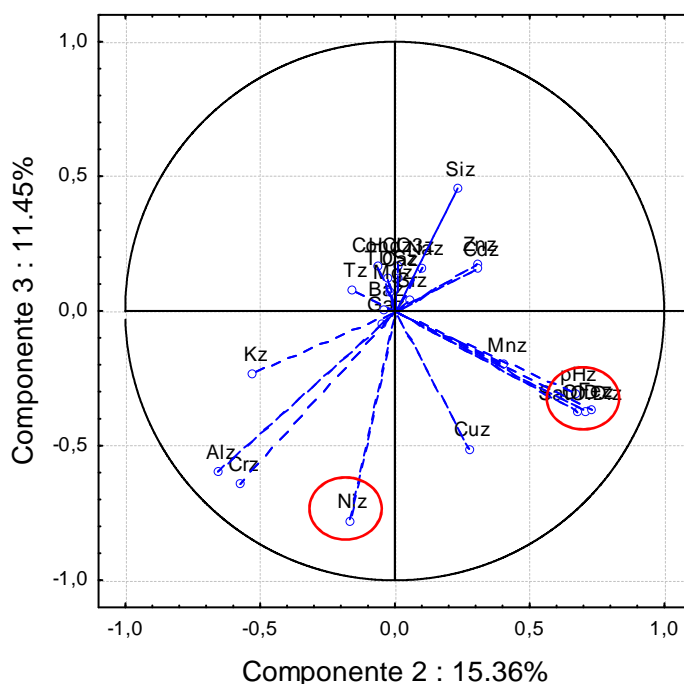


Figura 18. Gráfico de Loadings Componente 2 x Componente 3.

Observa-se na Tabela 16 e nas Figuras 16, 17 e 18 que na primeira componente (CP1), Temperatura, STD (sólidos totais dissolvidos), Condutividade, HCO_3^- , Sr, Na, Ca e Mg foram os parâmetros mais significativos na definição da geoquímica das águas em estudos. Na segunda componente (CP2) O.D (oxigênio dissolvido) e Fe e na terceira componente (CP3) apenas o Ni foi significativo.

A CP1 está evidentemente relacionada com o processo natural de intemperismo dos componentes geológicos do solo (BRODNJAK-VONCINA et al., 2002), representando o processo de dissolução de rochas carbonáticas, responsável pela produção de águas bicarbonatadas cálcicas-magnesianas (tipo Ca-Mg- HCO_3^-), com elevadas concentrações de Ca, Mg, HCO_3^- , e, conseqüentemente, elevando as concentrações de sólidos totais dissolvidos (ROSE, 1979). Fato este é justificável pela geologia do grupo Bambuí composto basicamente de rochas carbonáticas e dolomíticas onde o Rio São Bartolomeu percola.

A CP2, esta relacionada aos intemperismos das rochas, já que o ferro é um dos principais constituintes das rochas que fazem parte da geológica e a CP3 contém o níquel como único parâmetro significativo, geralmente o níquel é atribuído como fonte de contaminação antrópica, porém as concentrações desse elemento estão muito mais baixas nos rios estudados do que os níveis naturais encontrados

na água doce que variam de 2 a 10 $\mu\text{g/L}$, portanto esse elemento pode ser atribuído a fontes naturais, como solo, ar e biosfera. (CETESB, 2012; BAPTISTA NETO et al., 2000).

Os resultados obtidos pela PCA e a pela análise hierárquica, demonstram como o sistema multivariado permite extrair informações relevantes a partir de um conjunto grande de dados.

4.5. DIAGRAMA DE PIPER

As amostras dos três rios estudados foram projetadas no diagrama de Piper (Figura 15).

De acordo com a referida figura, as águas dos rios São Bartolomeu e Tocantzinho apresentaram predominância da classe bicarbonatada cálcicas, com exceção do ponto T3 do rio Tocantzinho durante o final do período chuvoso que teve classificação de água mista. Esta classificação se da devido a alta concentração de Ca, Mg e HCO_3^- representando o processo de dissolução de rochas carbonáticas, responsável pela produção deste tipo de água. No rio dos Couros nota-se uma maior diferença na composição das águas, ocorrendo desde águas bicarbonatadas cálcicas-magnesianas até águas sulfatadas-cloretadas cálcicas-magnesianas não havendo predomínio de nenhum íon dominante.

4.6. DIAGRAMA USSL

As águas dos três rios estudados apresentaram a classe C_0S_1 (Figura 16), ponto em destaque na figura, ou seja, risco de salinidade nulo e baixa sodicidade, não havendo distinção entre época de coleta. Determinando que as águas sejam apropriadas para tal uso.

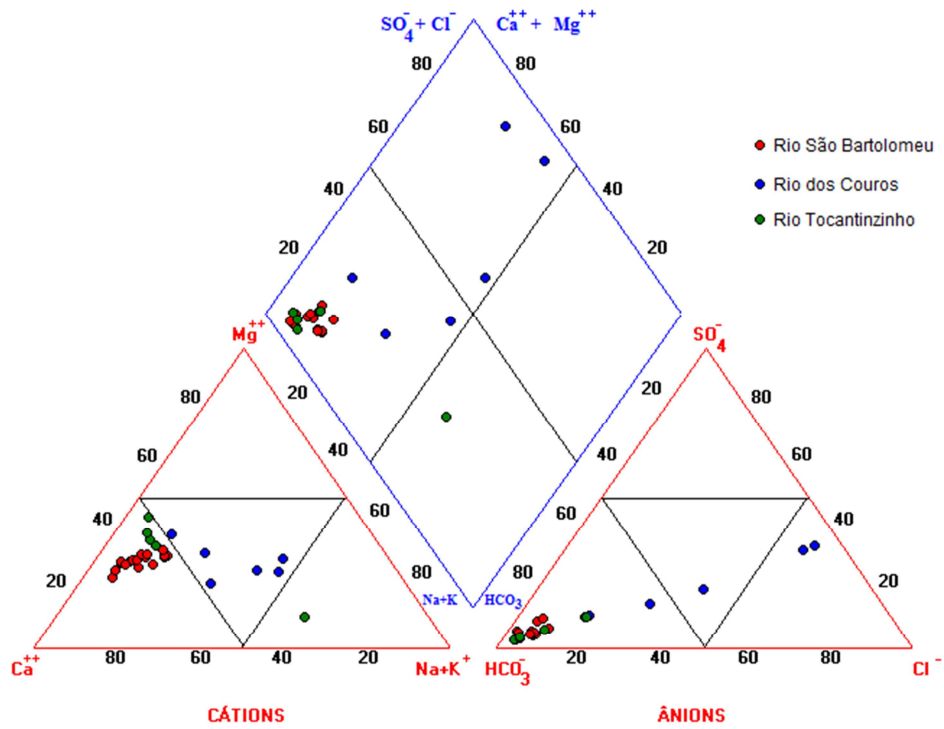


Figura 19. Diagrama de Piper das amostras dos rios São Bartolomeu, rio dos Couros e rio Tocantinzinho.

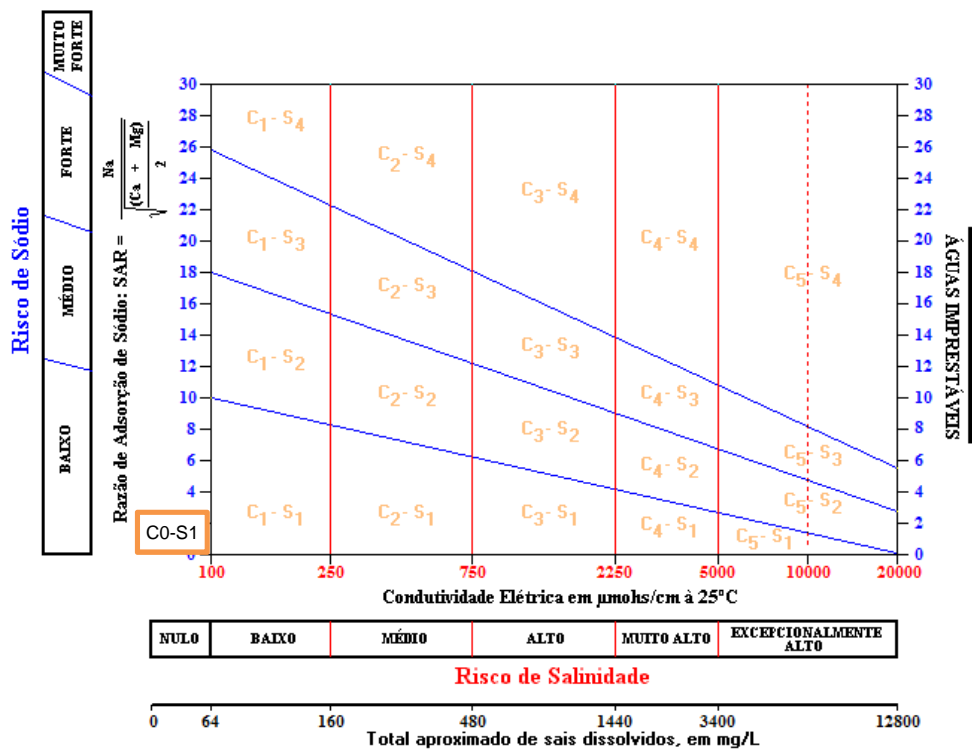


Figura 20. Diagrama de USSL, classificação de águas para irrigação.

4.7. COMPARAÇÃO COM A LEGISLAÇÃO VIGENTE E COM OUTROS RIOS

Os resultados do presente trabalho foram comparados aos padrões definidos pela Resolução CONAMA nº 357/05 (CONAMA, 2005), quanto ao uso da água, para águas doces Classe 1 (águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; à recreação de contato primário, como esqui aquático, natação e mergulho; à proteção das comunidades aquática; à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película e à proteção das comunidades aquáticas em terra indígenas) e também com rios com baixa contaminação antrópica próximos região da área de estudo.

A Figura 18 mostra os valores médios de pH para cada período estudado dos rios São Bartolomeu, Couros e Tocantinzinho, pode-se observar que todos os rios estão dentro do padrão estabelecido pela resolução do CONAMA 357/05 que determina que os valores de pH devem variar entre 6 a 9, com exceção do rio dos Couros durante o início do período chuvoso com média igual a 5,58, porém este valor esta dentro do esperado para a região como pode ser observado pelo estudo realizado por BOAVENTURA (1998) no córrego Bananal no Distrito Federal, lugar de preservação, cujo o valor médio de pH foi de 5,6.

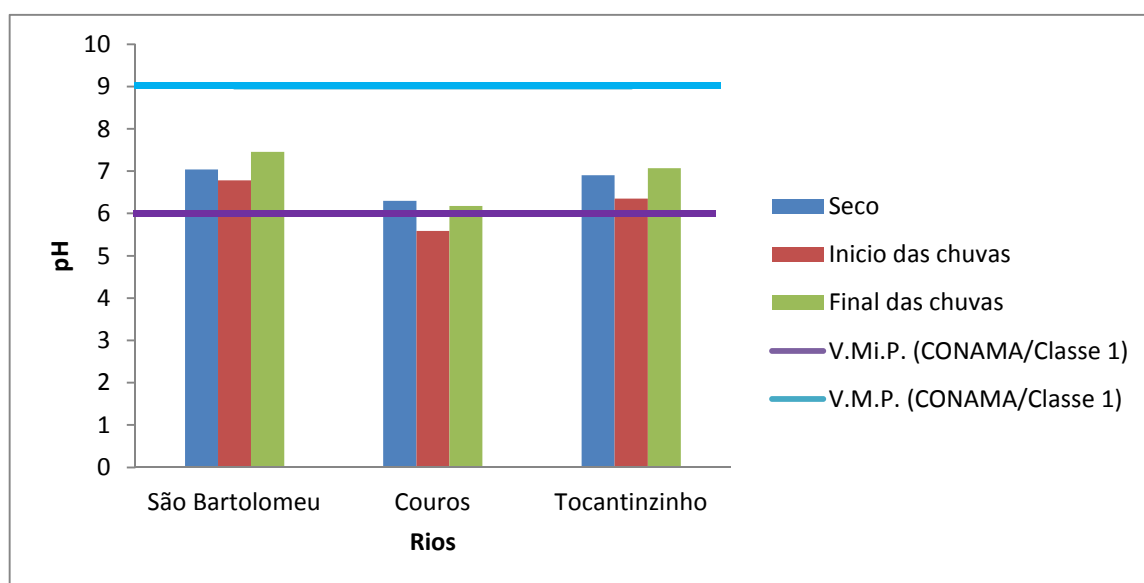


Figura 21. Variação dos valores de pH para os rios São Bartolomeu, Couros e Tocantinzinho durante os 3 períodos coletados. V.M.P. - Valor máximo permitido e V.Mi.P. - Valor mínimo permitido.

A Figura 19 mostra os Valores de Oxigênio dissolvido, nota-se que todos os rios estão dentro do padrão estabelecido pela resolução do CONAMA 357/05 que determina que os valores de O.D devem ser superiores a 6 mg/L, com exceção do rio dos Couros durante o início do período chuvoso com média igual a 5.58 mg/L. Com relação as sólidos totais dissolvidos (Figura 20) todos os rios apresentaram valores bem abaixo dos 500 mg/L estabelecido pela resolução do CONAMA 357/05.

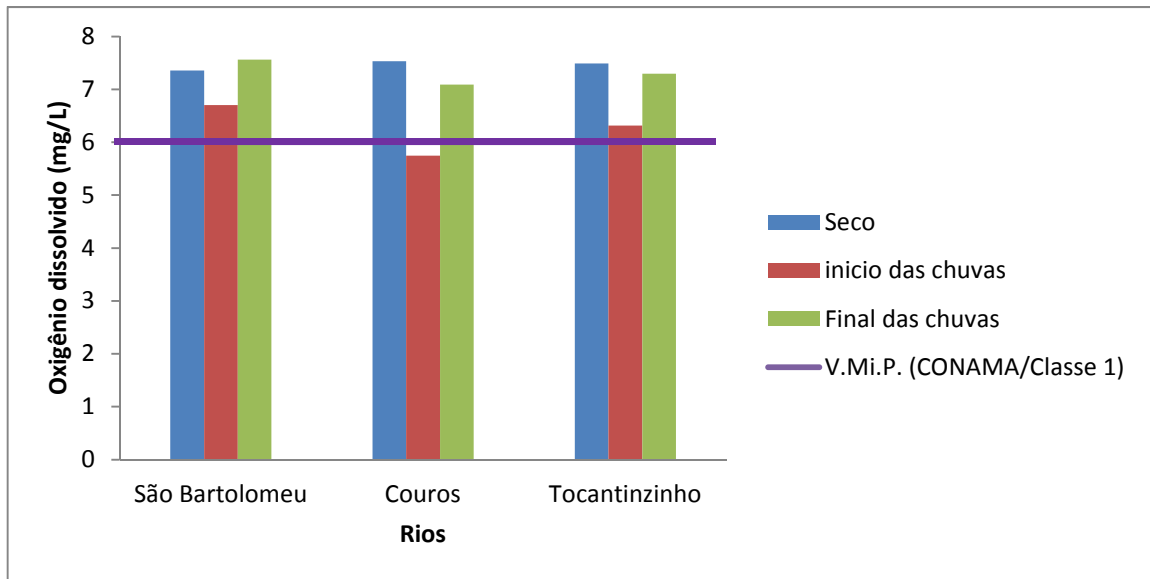


Figura 22. Variação dos valores de Oxigênio dissolvido para os rios São Bartolomeu, Couros e Tocantinzinho durante os 3 períodos coletados. V.M.P. - Valor mínimo permitido.

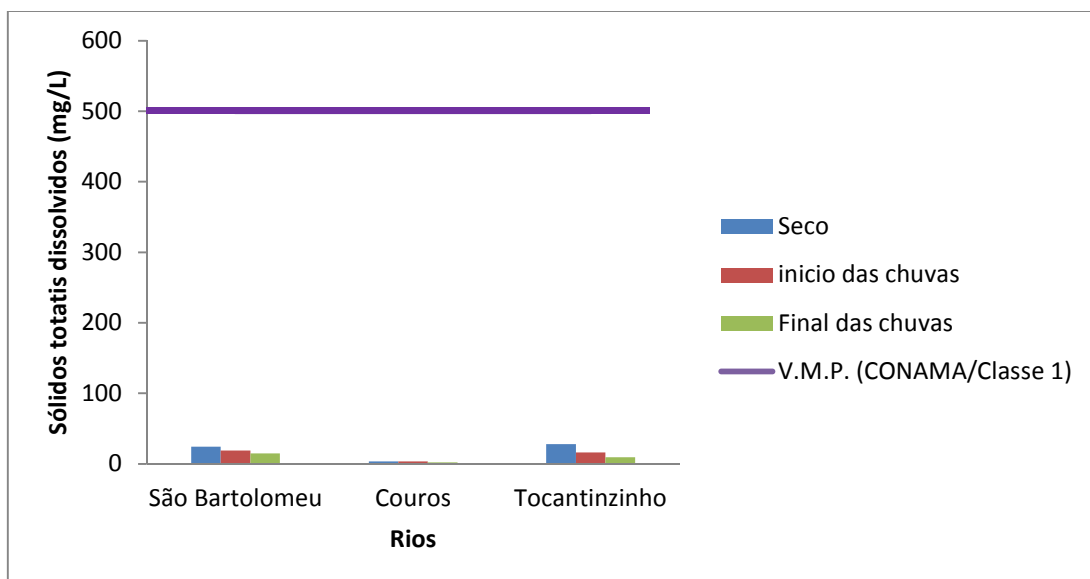


Figura 23. Variação dos valores de Sólidos totais dissolvidos para os rios São Bartolomeu, Couros e Tocantinzinho durante os 3 períodos coletados. V.M.P. - Valor máximo permitido.

Os resultados obtidos nesse estudo para os elementos químicos Al (Figura 21), Ba (Figura 22), Cd (Figura 23), Cu (Figura 24), Mn (Figura 25), Ni (Figura 26) e Zn (Figura 27) apresentaram concentrações inferiores aos valores permitidos pela resolução CONAMA 357/05 que determina que os valores de Al, Ba, Cd, Cu, Mn, Ni e Zn devem ser inferiores a 100, 1000, 1, 100, 25, 180 $\mu\text{g/L}$ respectivamente.

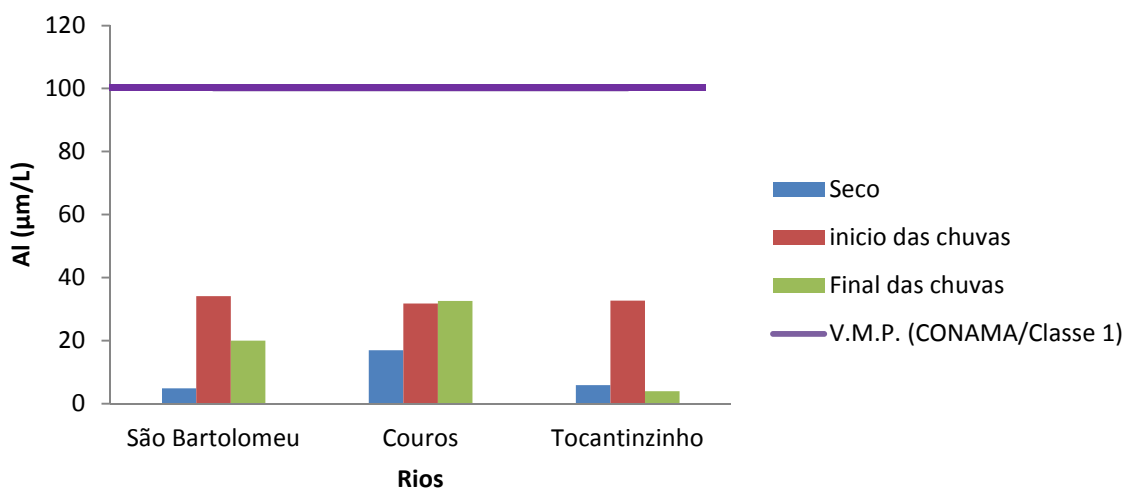


Figura 24. Variação dos valores de Alumínio para os rios São Bartolomeu, Couros e Tocantinzinho durante os 3 períodos coletados. V.M.P. - Valor máximo permitido.

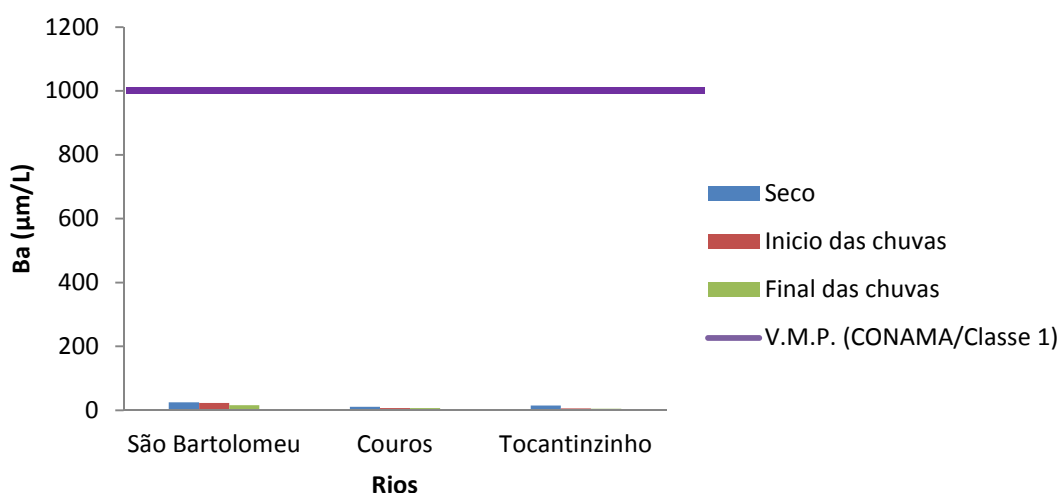


Figura 25. Variação dos valores de Bário para os rios São Bartolomeu, Couros e Tocantinzinho durante os 3 períodos coletados. V.M.P. - Valor máximo permitido.

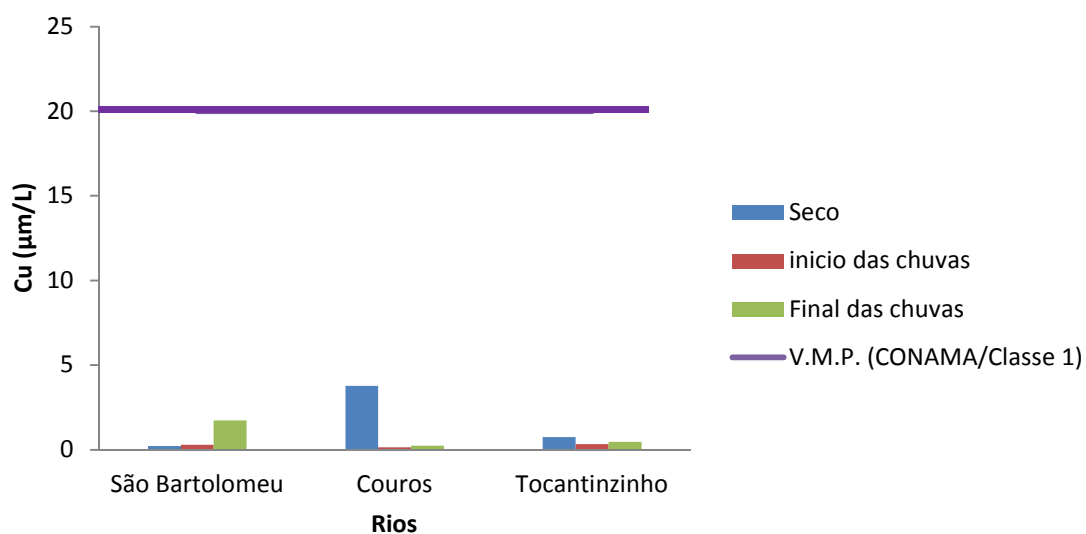


Figura 26. Variação dos valores de Cobre para os rios São Bartolomeu, Couros e Tocantinzinho durante os 3 períodos coletados. V.M.P. - Valor máximo permitido.

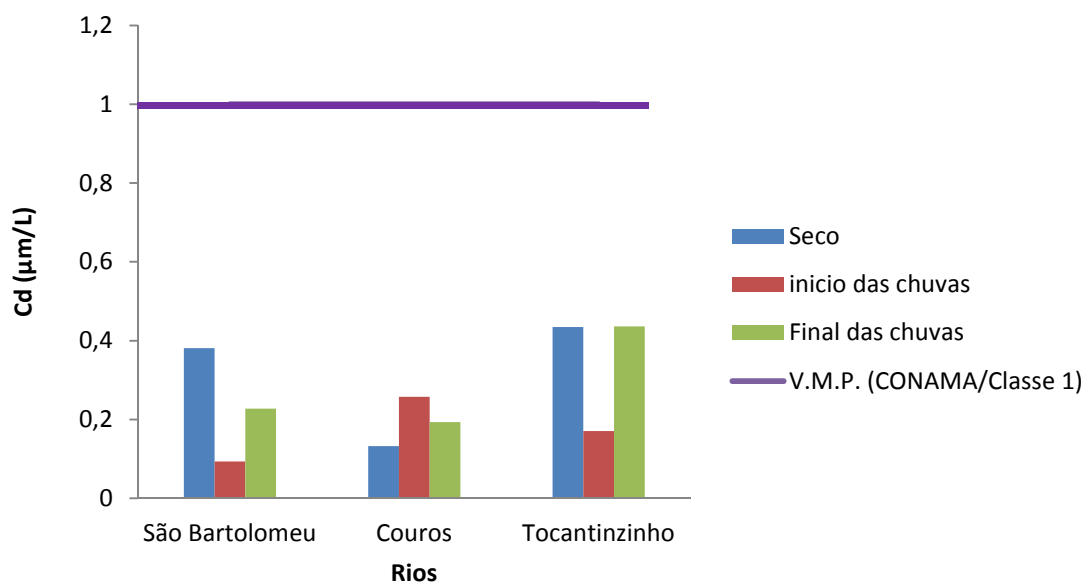


Figura 27. Variação dos valores de Cádmiio para os rios São Bartolomeu, Couros e Tocantinzinho durante os 3 períodos coletados. V.M.P. - Valor máximo permitido.

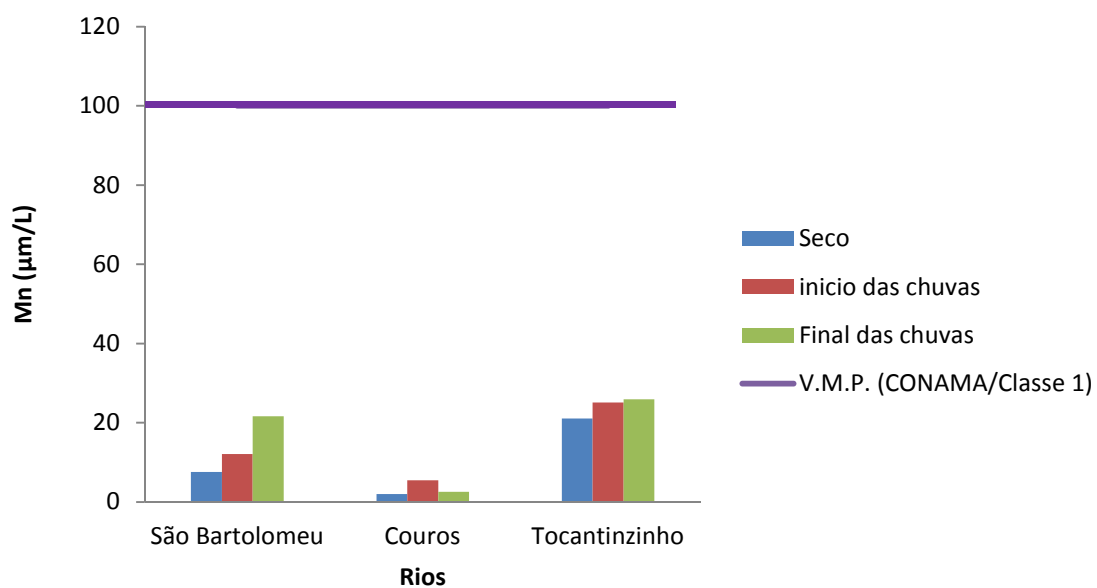


Figura 28. Variação dos valores de Manganês para os rios São Bartolomeu, Couros e Tocantinzinho durante os 3 períodos coletados. V.M.P. - Valor máximo permitido.

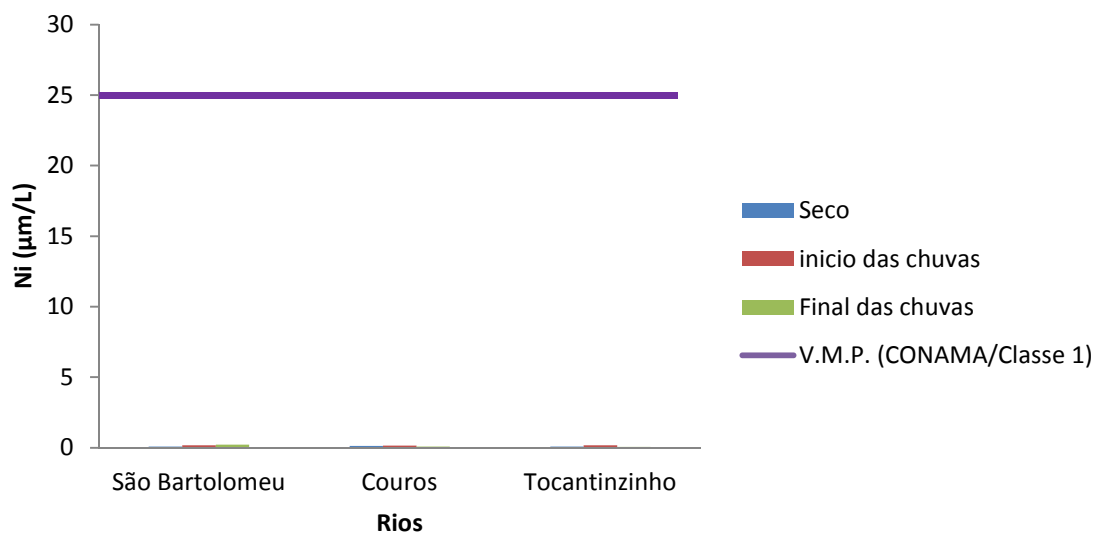


Figura 29. Variação dos valores de Níquel para os rios São Bartolomeu, Couros e Tocantinzinho durante os 3 períodos coletados. V.M.P. - Valor máximo permitido.

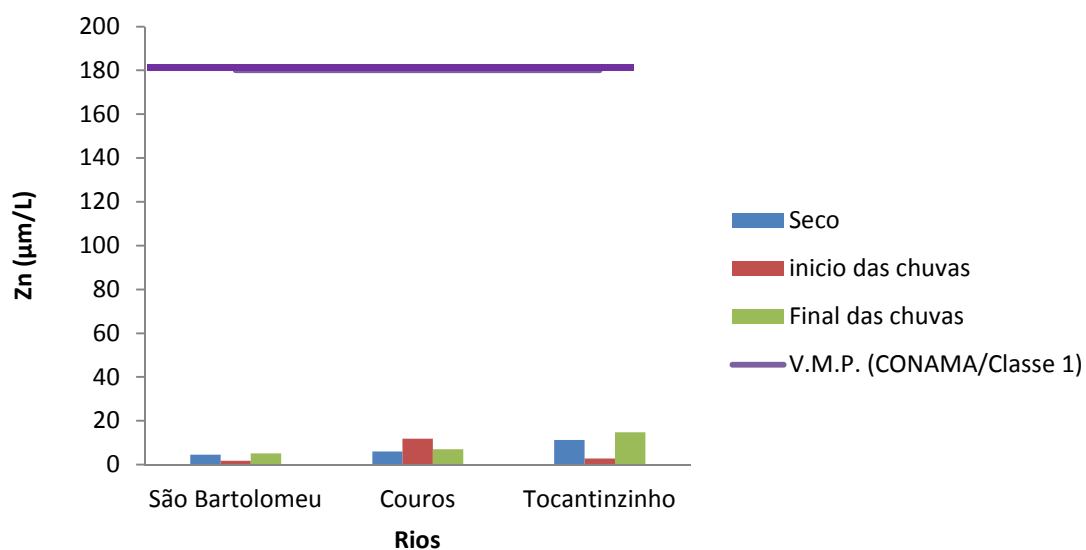


Figura 30. Variação dos valores de Zinco para os rios São Bartolomeu, Couros e Tocantinzinho durante os 3 períodos coletados. V.M.P. - Valor máximo permitido.

A Tabela 18 mostra os resultados deste estudo comparados a alguns rios regionais e mundiais, nota-se que os valores dos rios estudados estão de acordo com os rios da região representados pela região hidrográfica do Gama (Carvalho Junior, 1998); região Hidrográfica Bananal (Boaventura *et al*, 1996); região Hidrográfica do Sobradinho (Boaventura, 1997) e também quando comparados a Média de rios do Mundo (Esteves, 1998). Portanto, de acordo com os valores obtidos dos parâmetros do rio São Bartolomeu, Couros e Tocantinzinho, pode-se inferir que os rios encontram-se preservados quimicamente.

Tabela 17. Comparação dos rios estudados com outros rios regionais e mundiais

Local	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
pH	6,9	5,6	6	-	7,61	5,93	6,73
T (°C)	19,6	23,9	17,5	-	23,2	22	23,2
Cond. (µS/cm)	9,1	36	105,7	-	39,55	6,38	32,09
NO₃ (mg/L)	0,12	0,06	1,5	-	0,42	0,24	0,50
Cl (mg/L)	-	-	-	3,3	0,59	-	-
TDS (mg/L)	4,2	23,1	9,1	16,2	19,01	2,81	14,80
Sr (µg/L)	10	10	10	70	15,16	1,21	3,28
Ca (mg/L)	21,80	4,88	1,81	18,00	4,77	0,22	3,22
Mg (mg/L)	0,12	0,47	0,78	4,10	1,24	0,12	1,59
Fe (mg/L)	0,12	0,34	0,21	0,04	0,09	0,06	0,08
Si (mg/L)	1,91	3,08	1,85	6,00	4,39	2,92	3,85
K (mg/L)	0,25	0,59	0,01	2,30	0,45	0,32	1,59

(1) Região Hidrográfica do Gama (Carvalho Junior, 1998); (2) região Hidrográfica Bananal (Boaventura et al, 1996); (3) região Hidrográfica do Sobradinho (Boaventura, 1997); (4) Média de rios do Mundo (Esteves, 1998); (5) Rio São Bartolomeu (presente estudo); (6) Rio dos Couros (presente estudo); (7) Rio Tocantinzinho (presente estudo).

5. CONCLUSÃO

A análise hierárquica revelou que as variáveis selecionadas podem fazer a distinção dos rios São Bartolomeu e dos Couros, porém não pode ser observada a mesma utilidade para o rio Tocantzinho devido a pequena quantidade de amostras. Pode-se também observar a variação sazonal no Rio São Bartolomeu.

A análise das componentes principais explicou 66,78% da variância acumulada nas três primeiras componentes. A primeira componente contribuiu com 39,93% da variância e é composta por STD, condutividade, HCO_3^- , Na, Ca e Mg, explicada essa componente esta inteiramente ligada a geologia da região.

A segunda componente composta por O.D e Fe explicou 15,36% da variância esses elementos estão associados a intemperismo das rochas e a terceira componente explicou 11,44% da variância é composta apenas pelo Ni.

A análise de variância mostrou que as medias dos valores de Ca, Mg Cond, STD e HCO_3^- são significativamente maiores no rio São Bartolomeu do que no rio dos Couros. A média dos valores de Mg também é significativamente maior no rio Tocantzinho do que no Couros.

O rio São Bartolomeu apresentou variações sazonais significativas para condutividade, gálio, bário, sódio e silício, porém essas variações ocorrem devido ao aumento das chuvas no período chuvoso diminuindo a concentração desses elementos no ambiente aquático fazendo com que diminua também a condutividade.

De acordo com o diagrama de Piper, as águas dos rios São Bartolomeu e Tocantzinho apresentaram predominância da classe bicarbonatada cálcica, com exceção do ponto T3 do rio Tocantzinho durante o final do período chuvoso que teve classificação de água mista e no rio dos Couros nota-se uma maior diferença na composição das águas, ocorrendo desde águas bicarbonatadas cálcicas-magnesianas até águas sulfatadas-cloretadas cálcicas-magnesianas.

O diagrama USSL revelou que as águas dos três rios estudados apresentaram a classe C0S1, ou seja, risco de salinidade nulo e baixa sodicidade.

Observa-se que os valores obtidos para os parâmetros determinados nesse estudo foram inferiores aos valores máximos permitidos para águas doces Classe 1 segundo a Resolução CONAMA 357/2005, a partir dessa comparação pode-se inferir que os rios estudados encontram-se preservados quimicamente, pois a principal contribuição dos elementos químicos é de origem natural, proveniente do intemperismo químico e lixiviação do solo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, F. F. M.; HASUI, Y.; BRITO NEVES, B. B. & FUCK, R. A. Brazilian Sctructural provinces: an introduction. *Earth-Sci.* v. 17, p. 1-27, 1981.
- ANDRADE, L. N. Caracterização hidrológica e hidrogeoquímica do parque estadual do Itacolomi – Ouro Preto/MG. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto. Minas Gerais. Brasil. 2008.
- ANDRADE, L. N.; LEITE, M. G. P.; BACELLAR, L. A. P. Influência geológica em assinaturas químicas das águas e solos do Parque Estadual do Itacolomi, Minas Gerais. *Revista Escola de Minas.* vol.62. n.2. 2009.
- BARROSO, A. A. F.; GOMES, G. E.; LIMA, A. E. O.; PALACIO, H. A. Q.; LIMA C. A. Avaliação da qualidade da água para irrigação na região Centro Sul no Estado do Ceará. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental.* v.15, n.6, p.588–593, 2011.
- BATLEY, G.E.; GARDNER, D. Sampling and storage of natural waters for trace metal analysis. *Water Research.* V. 11, p. 745-756, 1977.
- BOAVENTURA, G.R. Caracterização geoquímica de Águas e Sedimentos de Corrente do Distrito Federal. Relatório Final. FAPDF/FINATEC. p. 455, 1997
- BOAVENTURA, G.R; SOUZA, R.S.; PONTES, C.H.C; PINELLI, M.P. Estudo geoquímico em águas da Bacia do Bananal - Brasília - DF. In: VII Congr. Bras. Geoq. e V Congr. dos Países de Língua Portuguesa. Porto Seguro -BA. Resumo expandido, SBGQ, p. 41-43, 1999.
- BRODNJAK-VONCINA, D. et al. Chemometrics characterisation of the quality of river water. *Analytica Chimica Acta*, v.462, p.87-100, 2002.
- CAJAZEIRAS, C. C. A. Qualidade e Uso das Águas Subterrâneas e a Relação com Doenças de Veiculação Hídrica, Região de Crajubar –CE. Universidade Federal do Ceará. Departamento de Geologia, Fortaleza, 2007.

CARMOUZE, J. O metabolismo dos ecossistemas aquáticos: fundamentos teóricos, métodos de estudos e análises químicas. Editora Edgard Blücher. FAPESP. São Paulo, 1994.

CARON, M-E; GRASBY, S.E.; RYAN, M.C.. Spring water trace element geochemistry: a tool for resource assessment and reconnaissance mineral exploration. Applied Geochemistry, 23:3561-3578. 2008.

CARVALHO JÚNIOR, O. A.C; BOAVENTURA, G. R.; MARTINS, E.S.; PEREIRA, F.J.; BRITO, V.E.B; BISO, R.S. Caracterização de Elementos-Traço em águas superficiais conforme o uso da terra por meio de análise de principais componentes. Estudo de Caso: Ribeirão do Gama, Distrito Federal, REM: Ver. Escola Minas. 51(3):76-79, 1998.

CARVALHO, C. E. V. Seasonal variation of particulate heavy metals in the lower Paraíba do Sul River, RJ., Brazil. Environ. Geol. v. 37, p. 297-302. 1999.

CASTANY G. Tratado Practico de las Aguas Subterraneas. Barcelona. Ediciones Omega. 672p. 1971.

CETESB, Níquel e seus compostos, disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/niquel.pdf>>. 2012. Acesso em: 13/06/2013.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e da outras providencias. 2005.

CPRM - Serviço Geológico do Brasil. Carta geológica do Brasil ao milionésimo – Folha Brasilia SD.23, 2004.

CRUZ, C.D.; REGAZZI, A.J. Modelos biométricos aplicados ao melhoramento genético. 2.ed. rev. Viçosa: UFV, 390p. 2001.

DJINGOVA, R; KULEFF, I. Instrumental techniques for trace analysis, em: Market, B.; Friese, K. Trace Elements: Their Distribution and Effects in the Environment. 1. ed. Amsterdam, 2000.

- DOUGLAS , T.A.; CHAMBERLAIN, C.P.; BLUM, J.D. Land use and geological controls on the major elemental and isotopic ($\delta^{15}\text{N}$ and $87\text{Sr}/86\text{Sr}$) geochemistry of Connecticut River watershed, USA. *Chemical Geology*, 189:19-34. 2002
- EDMOND, J.M.; PALMER, M.R.; MEASURES, C.I.; GRANT,B.; STALLARD,R.F.. The fluvial geochemistry and denudation rate of the Guiana shield in Venezuela. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,59(16):3301-3325. 1995.
- ESTEVEES, F. DE A. Fundamentos de Limnologia. Interciência/FINEP, Rio de Janeiro, RJ. p. 216-236 e 276-306, 1998.
- FELFILI, J. M.; Rezende, A. V.; SILVA JÚNIOR, M. C. Biogeografia do bioma Cerrado, vegetação e solo da Chapada dos Veadeiros. UNB/FINATEC, Brasília, 2007.
- FLINTROP , C.F.; HOHLMAN, B.; JASPER, T.; KORTE, C.; PODLAHA, O.G.; SCHEELE, S.; VEIZER, J..Anatomy of pollution: rivers of North Rhine-Westfali, Germany. *Amer. J.Sci.*296:58098. 1996.
- FONSECA, M. A.;DARDENNE, M. A.;UHLEIN, A. Faixa Brasília Setor Setentrional: Estilos Estruturais E Arcabouço Tectônico. *Revista Brasileira de Geociências*. v. 25(4), p. 267-278, 1995.
- FUCEME. Fundação Cearense de Meteorologia e recursos hídricos. Disponível em: <www.funceme.br/index.php/software/qualigraf>. Acesso em: 20 de Agosto. 2012.
- GAILLARDET, J.; DUPRE, B.; ALLEGRE, C.J., NEGREL, Ph. Chemical and physical denudation in the Amazon river basin. *Chemical Geology*, 142:141-173. 1997.
- GRAN, G. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations—Part II, *Analyst*, v. 77, p. 661-671.1952.
- GÜLER, C.; THYNE, G. D.; MCCRAY, J. E. Evaluation of graphical an multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeology Journal*. V. 10, p. 455-474. 2002.

GUPTA, S.; BANERJEE, U. S. Geochemistry of the River Damodar - the influence of the geology and weathering Environment on the dissolved load. International journal of geomatics and geosciences. v. 2, n. 3, 2012.

HAIR JR, J. F.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L.; BLACK, W. C. Multivariate data analysis with readings. 4^a ed. New Jersey: Prentice Hall, p. 745. 1995.

JIANG, Y. Strontium isotope geochemistry of ground water affected by human activities in Nandong underground river system, China. Applied Geochemistry, v. 26, p. 371-379, 2011.

KUMARI, M.; TRIPATHI, S.; PATHAK, V. Chemometric characterization of river water chemistry. Environmental Science and Technology. v. 185, p. 3081-3092. 2013.

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. N 176. P. 579-588. 2010.

LI, S.; ZHANG, Q.. Geochemistry of the upper Han River basin, China 2: Seasonal variation of major ion compositions and contribution of precipitation chemistry to the dissolved load. Journal of Hazardous Materials, 170:605-611. 2009

MARQUES, M.N.; COTRIM M. B.; PIRES, M.A.F.; FILHO, O. B. Avaliação do impacto da agricultura em áreas de Proteção Ambiental pertencentes à bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape, São Paulo. Química Nova, vol. 30, No. 5, 1171-1178p. 2007.

MATEUS, C. E.; TUNDISI, J.G. Estudo físico químico e ecológico dos rios da bacia hidrográfica do Ribeirão e da represa Lobo. IN: TUNDISI, J. G.: Limnologia e manejo de represas. São Carlos: v. 1, 506p. 1988.

MELO, A. S.; HEPP, L. U. Ferramentas Estatísticas para Análise de dados proveniente de biomonitoramento. Oecologia Brasiliensis. n. 12:463-486. 2008.

MERTEN, G.H. & MINELLA, J.P. Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para a sobrevivência futura. Revista Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável. Porto Alegre, v.3, n.4, out/dez. 2002.

MOITA NETO. J. M. Estatística multivariada: uma visão didática-metodológica, disponível em: <http://criticanarede.com/cien_estatistica.html>. 2004. Acesso em: 13/06/2013.

MOITA, J. M. N.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. Química nova, n. 21(4). 1998.

MOLDAN B & CERNÝ J. Biogeochemistry of Small Catchment: a tool for Environmental Research. SCOPE (Scientific Committee on the Problems of the Environment) Publication 51. John-Wiley, India- Disponível em: <http://www.icsu-scope.org/downloadpubs/scope51/index.html>. Acessado em 12 jul 2013.

MOURA, L. H. A.; BOAVENTURA, G. R.; PINELLI, M. P. A qualidade de água como indicador de uso e ocupação do solo: Bacia do Gama- Distrito federal. Química nova. Vol. 33. N. 1. P. 97-103, 2010.

NÉGREL P. Water–granite interaction: Clues from strontium, neodymium and rare earth elements in soil and waters. Applied Geochemistry., 21:1432–1454. 2006.

NÉGREL, P.; LACHASSAGNE, P. Geochemistry of Maroni River (French Guiana) during the low water stage: implications for water-rock interaction and ground water characteristics. Journal of Hydrology, 237:212-233. 2000.

PINTO, B. V. Características químicas e físico-químicas de águas subterrâneas do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: PUC-Rio, Departamento de Química, 2006.

QUEIROZ, M. M. ANDRADE, HORBE, A. M. C.; SEYLER, P.; MOURA, C. A. V. Hidroquímica do rio Solimões na região entre Manacapuru e Alvarães – Amazonas – Brasil. Acta Amazônica. Vol. 39 (4). P. 943-952. 2009.

RICHARDS, L.A. (ed.). Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. Washington D.C.: U.S. Salinity Laboratory. 160p. 1954.

ROSE, A.W.; HAWKES, H.E. & WEBB, J.S. Geochemistry in mineral exploration. 2ª Edição. Academic Press. New York. 657p. 1979.

SALOMONS, W.; FORSTNER, U. Metals in the Hydrocycle. Springer-Verlag, New York, 348p.1984

STATISCA 7.0 STATSOFT, Inc. Tulsa, USA, 2003.

SZIKSZAY, M. Geoquímica das águas. *Bol. IG-USP, Sér. didát.* [online], n.5, pp. 1-166. ISSN 0102-6291. 1993.

SZIKSZAY, Maria. Geoquímica das Águas. Boletim IG, n. 5, São Paulo: 1993.

WALLING, D.E. AND WEBB, B.W. The reliability of rating curve estimates of suspended sediment yield: some further comments. In: *Sediments Budgets*, IAHS Publ. 174, 1988.

XIAO, J.; JIN, Z.; DING, H; WANG, J.; ZHANG, F. Geochemistry and solute sources of surface Waters of Tarim River Basin in the extreme arid region, NW Tibetan Plateau. *Journal of Asian Earth Sciences*. V 54-55, p 162-173. 2012.

ZAPOROZEC, a. Graphical interpretation of waterquality data. *Ground Water*. V. 10. N. 2. 1972.

ZHU, B. YANG, X.; RIOUAL, P. QIN, X. LIU, Z.; XIONG, H.; YU, J. Hydrogeochemistry of three watersheds (the Erlqis, Zhungare and Yili) in northern Xinjiang, NW China. *Applied Geochemistry*, v 26, p 153-1548. 2011.