

## XVIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

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

Aline Roberta de Pauli<sup>1</sup>; Fernando Rodolfo Espinoza Quiñones<sup>1</sup>; Soraya Moreno Palácio<sup>1</sup>; Pricila Marin<sup>2</sup>;  
Silvia Priscila Dias de Oliveira<sup>2</sup>; Andréia Colombo<sup>1</sup>

**Resumo** – No município de Toledo-PR a qualidade da água subterrânea não é frequentemente aferida e verificada quanto a isenção de contaminantes naturais ou antropogênicos que lhe garantam a condição de uso humano. O presente trabalho tem por objetivo monitorar e avaliar a qualidade da água subterrânea utilizada para consumo humano na área rural desse município. Para isto, foram amostrados mensalmente 3 L de águas subterrâneas obtidos de dez poços tubulares distribuídos na zona rural do município. Foram determinados mensalmente os parâmetros físico-químicos e o conteúdo elementar da água subterrânea durante o período de um ano, sendo posteriormente avaliadas quanto ao atendimento às exigências das normas para a água de consumo humano. O conjunto de dados físico-químicos e de composição elementar foi tratado estatisticamente de modo a avaliar a similaridade na característica da água entre os poços, aplicando uma análise de agrupamento. De acordo com os resultados obtidos, todos os poços avaliados apresentaram alguma desconformidade em relação aos valores máximos permitidos para os parâmetros analisados pela Portaria nº 2.914 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011) para água de consumo humano. Pela análise de agrupamento, verificou-se que alguns dos poços mais próximos geograficamente foram também mais similares em sua composição química.

**Abstract** – In the city of Toledo – PR the quality of groundwater is often not assessed and checked for its potability recommended standards. This study aims to monitor and assess the quality of groundwater used for human consumption in the rural municipality of Toledo – PR. Groundwaters of ten deep wells were monthly sampled during a year (November/2012 to October/2013) in this regard. Elemental content measurements were performed by using the both highly-sensitivity techniques of Total reflection X-ray Fluorescence (TXRF) and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). The mean values of physico-chemical parameters and elemental content of the groundwater were statistical correlated and compared with the current Brazilian environmental legislation. A cluster analysis was made as well in order to assess the similarity of the water composition among the set of the sampled groundwaters of studied wells. According to the results, all the assessed wells showed some disagreement regarding the maximum allowable values for the parameters analyzed by Ordinance No. 2914 of the Ministry of Health (BRAZIL, 2011) for drinking water; Using a cluster analysis, it was found that some of the closest wells were also geographically more similar in their chemical composition and it is likely that the chemical characteristics.

**Palavras-Chave** – água subterrânea, potabilidade, técnicas espectrométricas.

<sup>1</sup> Programa de Pós-graduação Stricto Sensu em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE): Rua da Faculdade, 645- Jardim La Salle, 85902-000. Telefone: (45) 3379-7000, Fax: (45) 3379-7002, [alinedepauli@hotmail.com](mailto:alinedepauli@hotmail.com)

<sup>2</sup> Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM): Avenida Colombo, 5790 - Jardim Universitário, Maringá - PR, 87020-900, (44) 3011-4040.

## INTRODUÇÃO

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

Águas subterrâneas geralmente possuem uma elevada qualidade atendendo aos requerimentos para uso de consumo humano, sem necessidade de tratamento para poderem ser consumidas, porém já foram encontradas diversas contaminações antrópicas e naturais nessas águas que não lhes permitem obedecer ao padrão de potabilidade exigido pela legislação pertinente (BRASIL, 2011). Essas contaminações podem ser de fontes externas ou até mesmo características da própria rocha em que a água está armazenada. Foram encontradas contaminações por arsênio em Minas Gerais (BORBA et al., 2004), contaminação por nitrato e pH não atendendo a legislação em Feira de Santana – BA (SILVA et al., 2003), contaminação por chumbo e zinco em Maringá – PR (BEREZUK & GASPARETTO, 2002), por chumbo em Londrina – PR (LOPES et al., 2012), por arsênio no Paquistão (BAIG et al., 2009), entre inúmeros outros casos, o que mostra o grau de vulnerabilidade das águas subterrâneas quanto a presença de certas atividades antropogênicas e despejos de seus efluentes sem prévio tratamento.

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

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

O objetivo desse trabalho foi avaliar os parâmetros físico-químicos e composição elementar da água subterrânea consumida na região rural do município de Toledo-PR, tendo como critérios de

comparação aqueles valores recomendados pela legislação vigente, bem como fazer o agrupamento de poços quanto à semelhança na característica e composição elementar da água.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **Área de estudo**

O município de Toledo está situado na região Oeste do Paraná, com uma área territorial aproximada de 1.197 km<sup>2</sup>. As fontes de água subterrânea do município geralmente são obtidas do aquífero Serra Geral. Foram escolhidos aleatoriamente dez poços para monitoramento da qualidade da água nos seguintes distritos e vilas do município de Toledo - PR: Xaxim, Cerro da Lola, Vila Ipiranga, Linha São Paulo, Vila Rural Alto Espigão, Sol Nascente, Boa Vista, Linha Tapuí e Linha Acaray, como é possível visualizar na Figura 1.

### **Amostragem da água subterrânea**

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

Para armazenamento das amostras foram utilizadas três garrafas de polietileno, previamente higienizadas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005), com capacidade de um litro para cada ponto. Antes de coletar a amostra, deixou-se escoar a água por cerca de quinze minutos para certificar que não haveria resíduos possivelmente presentes na tubulação.

No momento da coleta foram medidos pH, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, temperatura da amostra e temperatura ambiente utilizando uma sonda multiparâmetros Professional Plus, marca YSI. Para realizar estas medidas, com exceção da temperatura do ar, a água foi coletada em um recipiente plástico de 5 L de capacidade onde se introduzia o eletrodo do equipamento de mensuração. As análises laboratoriais físico-químicas foram realizadas no mesmo dia em que as amostras foram coletadas.

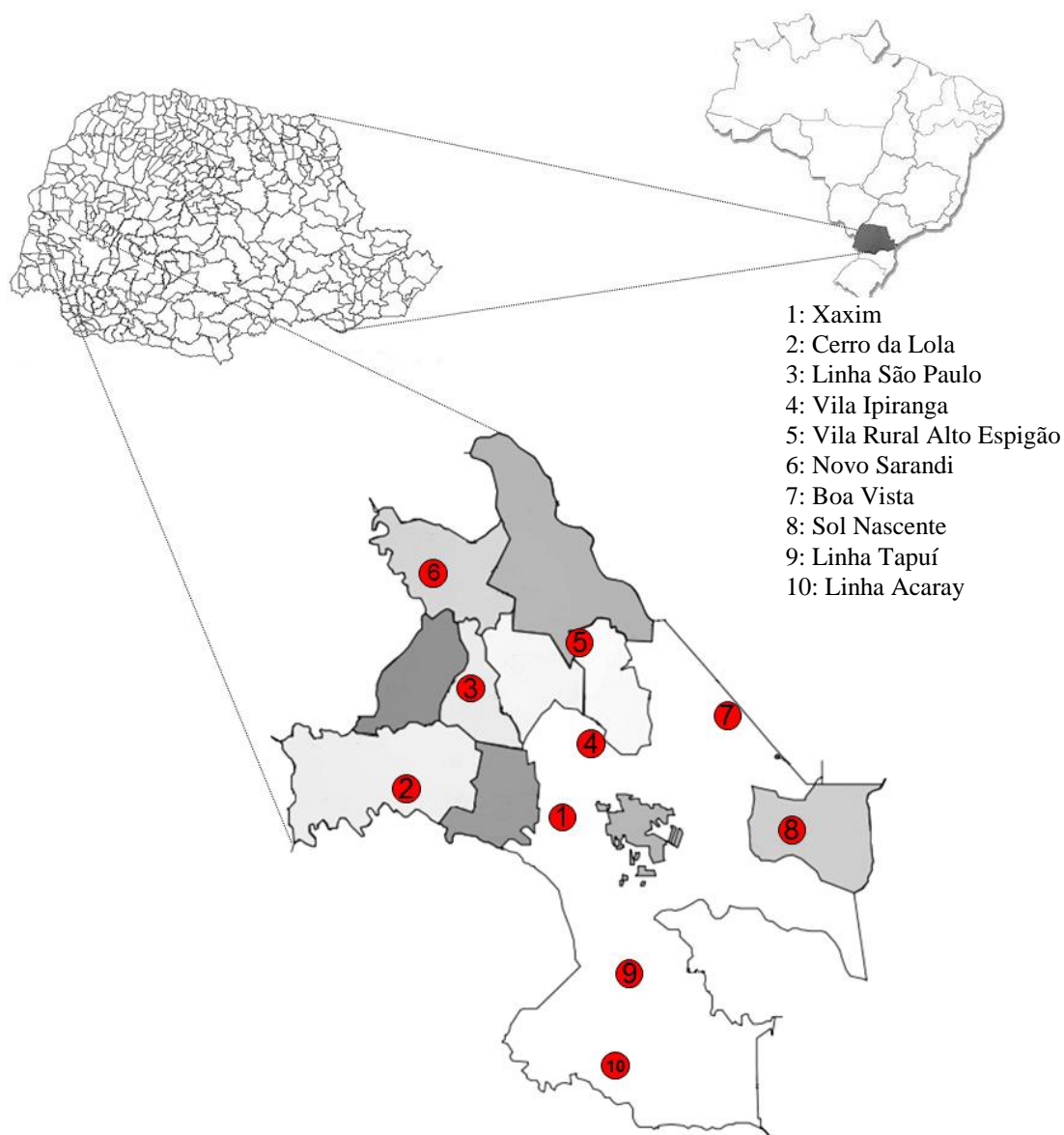


Figura 1. Pontos em que foram realizadas as coletas de água subterrânea no município de Toledo - PR.

Fonte: PARANÁ, 1998. Prefeitura Municipal de Toledo, 2009.

Após a utilização das amostras para as análises físico-químicas, o restante foi acidificado com ácido nítrico a pH menor do que 2, preservados e mantidos sob refrigeração para posteriores análises elementares.

### Análises físico-químicas

As análises físico-químicas realizadas foram alcalinidade, DBO, DQO nitrato, nitrito, nitrogênio amoniacal, nitrogênio orgânico, fosfato total e turbidez. As metodologias utilizadas seguiram o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, (APHA, 2005). Na Tabela 1 constam as metodologias utilizadas para cada análise.

Tabela 1. Metodologias utilizadas para realização das análises físico-químicas das águas subterrâneas amostradas.

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

### **Análises elementares**

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

Os elementos determinados pela técnica TXRF foram: Arsênio, Bário, Bromo, Cálcio, Chumbo, Cloro, Cobalto, Cobre, Cromo, Ferro, Fósforo, Enxofre, Manganês, Níquel, Potássio, Titânio, Vanádio e Zinco. E pela técnica ICP-OES foram quantificados Boro, Magnésio e Sódio.

### **Fluorescência de raio-X por reflexão total (TXRF)**

Para quantificar os elementos presentes na amostra pela técnica TXRF, é necessária a adição de um padrão interno de um elemento que não deve estar inicialmente presente na amostra. Para análise de amostras de água é empregado o Gálio. Esse padrão interno permite corrigir a instabilidade do sistema, tais como a oscilação no gerador de raio-X, a emissão de raios-X pelo ânodo, a detecção de raios-X e problemas operacionais como posicionamento não homogêneo das amostras (MOREIRA et al., 2006).

As amostras foram preparadas em microtubos do tipo Eppendorf com capacidade de 2 mL, em que foram adicionados 100 µL de álcool polivinílico para evitar possível cristalização da amostra no suporte após a secagem, 890 µL de amostra de água subterrânea e 10 µL do padrão interno Gálio, perfazendo uma concentração de 10 ppm do padrão interno Gálio. As micropipetas utilizadas, de 10 µL e 1000 µL, foram aferidas com o uso de uma balança analítica. Foram também preparados uma amostra de água Milli-Q com ácido nítrico 2%, que foi usado como branco e um padrão

referenciado Sigma-Aldrich Multielement *Standard Solution IV for ICP* para aferir o equipamento de fluorescência de raio-X por reflexão total utilizado.

### **Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado**

As medidas de emissão foram feitas utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado modelo Optima 7000 DV, marca PerkinElmer, que permite selecionar as análises em vista de observação radial (alta sensibilidade) e axial (baixa sensibilidade). O espectrômetro óptica consta de uma grade echelle de comprimento focal de 0,3 metros, com 79 linhas/mm e um ângulo chama de 63,4° e prisma Littrow, e detector do tipo CCD, realizando medidas sequenciais dos elementos de interesse nas linhas espectrais características. Os parâmetros de operação do ICP-OES encontram-se na Tabela 2:

Tabela 2. Condições operacionais do equipamento ICP-OES.

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

### **Análise estatística**

Foi realizada uma análise de agrupamento (cluster) para verificar a similaridade entre as composições das águas subterrâneas dos poços estudados. Para isso, fez-se a padronização dos dados para que não houvesse influência da escala de medida, do número de variáveis e da correlação existente entre as mesmas. Para isso, os escores brutos foram transformados em escores Z pela Equação 1:

$$Z = \frac{X - \mu}{\sigma} \quad (1)$$

Em que:  $\mu$  é a média aritmética;  $\sigma$  o desvio padrão e  $X$  o escore bruto.

Em seguida, construiu-se um dendograma utilizando o software Statistica (StatSoft®). Optou-se pela utilização da distância Euclidiana como medida de dissimilaridade e o método da ligação simples como método de ligação. Foi calculado um coeficiente de correlação cofenética, que é o coeficiente de correlação de Pearson entre a matriz cofenética e a matriz de distância, para verificar se o dendograma obtido na análise de agrupamento é uma boa representação da similaridade entre os poços estudados. Essas matrizes também foram obtidas a partir do software Statistica (StatSoft®).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Resultados das análises físico-químicas

Foram determinados os valores médios e os desvios padrões dos parâmetros físico-químicos nos dez poços tubulares localizados na área rural do município de Toledo-PR. Esses resultados encontram-se na Tabela 3 com exceção dos valores para nitrito, nitrogênio amoniacal, nitrogênio orgânico, demanda química de oxigênio e demanda bioquímica de oxigênio que foram encontrados abaixo do limite mínimo de detecção para a metodologia empregada na quantificação dos parâmetros físico-químicos nas águas subterrâneas de todos os poços estudados.

Analisando os resultados para os parâmetros físico-químicos considerados, é possível constatar que os valores médios de todos os parâmetros analisados estão em conformidade com a legislação brasileira (BRASIL, 2011), sendo a água apta para consumo humano quando considerados apenas esses parâmetros. O ponto 04 apresentou valores de pH mais elevados (9,0-9,9) quando comparado aos outros poços, valores mais altos de pH no aquífero Serra Geral são comumente atribuídos a influência do Sistema Aquífero Guarani, que possui características mais básicas que o Sistema Aquífero Serra Geral (PORTELA FILHO et al., 2005) (MOCELLIN & FERREIRA, 2009).

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

Tabela 3. Valores mínimos, máximos e médios anuais (nov./12 a out./13) e respectivos desvios do monitoramento físico-químico da qualidade da água de 10 poços tubulares do município de Toledo – PR.

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

\* Valores abaixo do limite de detecção.



## Resultados das análises elementares

A partir dos valores obtidos para as concentrações elementares para cada ponto de coleta foram encontradas os valores medianos, valores mínimos, valores máximos e desvio padrão dos resultados do monitoramento elementar anual que são apresentados na Tabela 4.

O potássio, geralmente, é derivado da dissolução de alguns minerais de silicatos em rochas graníticas e de reações com alguns minerais de argila (MRAZOVAc et al.; 2013). Segundo a CETESB (2013) essas reações são difíceis de ocorrer, por isso geralmente as concentrações de potássio em água não ultrapassam o valor de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . Analisando a Tabela 4 a mediana de todos os poços está abaixo do valor de  $3 \text{ mg L}^{-1}$  de potássio, compatível com a literatura.

O cálcio apresentou variações medianas de  $4,10$  a  $13,67 \text{ mg L}^{-1}$  nas águas estudadas e o magnésio variações de  $0,62$  a  $4,57 \text{ mg L}^{-1}$ . Cálcio e magnésio são conhecidos por ocorrer naturalmente na água, devido à passagem desta pelos depósitos minerais e camadas de rocha (KARAVOLTSOS et al., 2008). De acordo com Martínez-Ferrer et al. (2008) águas com elevados teores de cálcio e magnésio são uma boa fonte de ingestão desses minerais essenciais já que não há ingestão de gorduras, como ocorre com outras fontes desses minerais. Segundo os mesmos autores, a ingestão de cálcio e magnésio na água está inversamente correlacionada com o desenvolvimento da doença isquêmica do coração, arritmias e até mesmo doenças cerebrovasculares.

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

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

Tabela 4. Valores máximos, mínimos e medianos (nov./2012 a out./2013) do monitoramento elementar da qualidade da água de 10 poços tubulares do município de Toledo – PR. Os dados estão em mg L<sup>-1</sup>.

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

Ba	Mín - Max	0,21 – 1,99	0,27 – 1,51	<0,05	<0,08	<0,07	0,18	<0,07	0,19 – 2,56	0,15 – 2,05	0,13 – 4,33
	Mediana	0,37	0,61	<0,05	<0,08	<0,07	0,84	<0,07	0,92	0,46	0,53
Co	Mín - Max	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,02	<0,01	<0,02	<0,01	<0,02
	Mediana	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,02	<0,01	<0,02	<0,01	<0,02
Ni	Mín - Max	0,05 – 0,12	<0,03	<0,01	0,07-0,18	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,02
	Mediana	0,09	<0,03	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,02
Cu	Mín - Max	0,07 – 0,40	0,05 – 0,33	0,02 – 0,54	0,02 – 0,32	0,03 – 0,66	0,03 – 0,31	0,02 – 0,36	0,02 – 0,34	0,02 – 0,31	0,02 – 3,29
	Mediana	0,14	0,09	0,14	0,09	0,09	0,10	0,09	0,13	0,13	0,44
Zn	Mín - Max	0,07 – 0,91	0,08 – 0,55	0,05 – 0,75	0,06 – 1,04	0,04 – 0,69	0,04 – 0,24	0,04 – 0,29	0,04 – 0,26	0,09 – 0,29	0,05 – 0,73
	Mediana	0,18	0,16	0,20	0,16	0,16	0,12	0,11	0,17	0,19	0,34
Pb	Mín - Max	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Mediana	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Na	Mín - Max	5,65 – 7,76	41,24–79,18	7,63-9,10	31,22-36,7	8,62-10,12	3,76 – 8,61	7,76 – 9,55	11,09–16,33	1,75 – 2,99	1,34 – 2,88
	Mediana	6,07	48,42	8,26	33,53	9,46	4,06	8,65	14,34	2,28	2,04
Br	Mín - Max	0,04 – 0,21	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Mediana	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
B	Mínimo	0,04 – 0,34	0,02 – 0,14	0,03 – 0,10	0,07 – 0,11	0,04 – 0,07	0,02 – 0,05	0,04 – 0,06	0,04 – 0,06	0,04 – 0,06	0,02 – 0,06
	Mediana	0,23	0,05	0,06	0,08	0,06	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04

A média de cromo ultrapassou levemente o valor máximo permitido pela legislação brasileira (BRASIL; 2011) apenas no ponto 10. Segundo Marcolan et al. (2008), a presença natural de cromo em aquíferos não é comum e é pouco estudada. De acordo com estes mesmo autores, normalmente, a presença de cromo em águas subterrâneas está associada à contaminação de origem antrópica, ligada a atividades como indústrias de metal e de tratamento de madeira, curtumes, mineração e processos de beneficiamento do metal, entre outras. Porém não há atividades similares a essas nas proximidades dos poços em que foram coletadas as amostras. Um estudo da MINEROPAR (2005) identificou presença de cromo nas rochas da região do Terceiro Planalto do Paraná, que é onde se localiza o município de Toledo, o que poderia ser uma possível explicação para a presença de cromo nas águas dessa região.

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

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

Apenas o ponto 10 apresentou concentrações de Manganês pouco acima do tolerado e os pontos 08 e 10 mostraram concentrações de Bário excedendo o valor máximo recomendado pela

legislação brasileira (BRASIL, 2011). O máximo permitido é de 0,1 mg L<sup>-1</sup> para o Manganês e 0,07 mg L<sup>-1</sup> para o Bário, porém analisando a Tabela 4, é possível verificar que o valor máximo para o Bário foi bastante superior a média.

Os outros elementos legislados, segundo o Ministério da Saúde (BRASIL, 2011) são Níquel, Cobre, Zinco, Chumbo e Sódio, com valores máximos permitidos de 0,07; 2,0; 5,0; 0,01 e 200 mg L<sup>-1</sup> respectivamente. Para esses elementos, nenhum dos poços coletados apresentou valores acima do máximo permitido.

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

O cobalto também não ultrapassou o limite de detecção do equipamento para nenhum dos pontos de coleta, e o bromo foi detectado apenas no ponto 01. O Bromo é um natural, ainda que menor, constituinte de todas as águas, e não possui efeitos adversos para a saúde humana. A sua presença na água depende da geoquímica dos materiais que a água tenha entrado em contato (MAGAZINOVIC et al.; 2004).

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

### **Análise de agrupamentos (Cluster)**

O dendograma em que se pode observar as agregações entre os diferentes pontos de coleta de amostra de água subterrânea está representado na Figura 2.

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

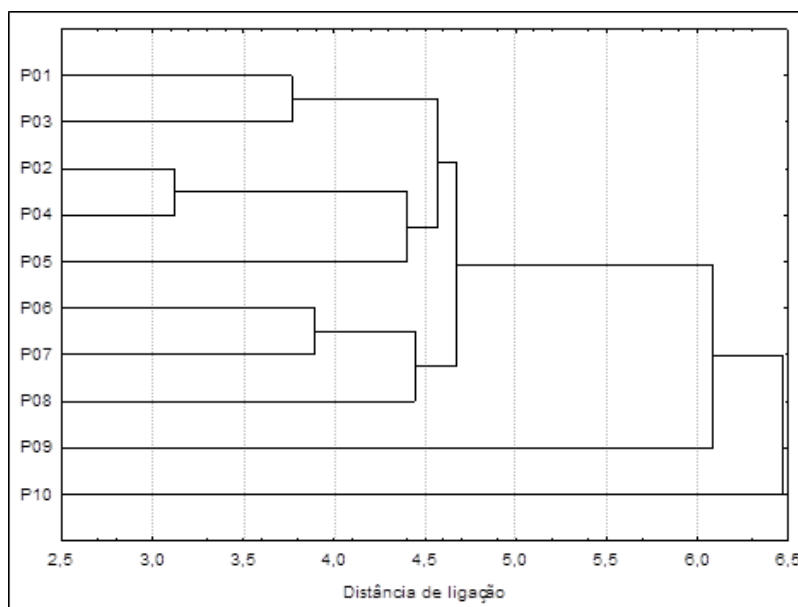


Figura 2. Dendrograma de agrupamento dos 10 poços avaliados no município de Toledo – PR, utilizando distância Euclidiana e Ligação Simples.

O coeficiente de correlação cofenética obtido entre a matriz de distância e a matriz cofenética foi de 0,84, indicando que o dendrograma representa a similaridade entre os dados, ou seja, os agrupamentos são consistentes. Pois, segundo Romesburg (2004) correlações cofenéticas acima de 0,8 não são indicadores de grandes distorções no dendrograma.

## CONCLUSÕES

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

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

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

A partir dos resultados obtidos, verifica-se que há alguns parâmetros excedendo os valores máximos recomendados pela legislação brasileira para água de consumo humano (BRASIL, 2011) na água subterrânea analisada, portanto, seria necessário realizar algum tratamento para essa água ser consumida sem nenhum dano a saúde da população que a consome.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21<sup>o</sup> ed, American Public Health Association, Washington, DC.

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

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução CONAMA n<sup>o</sup> 396, de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências., Diário Oficial da União, 07 abr. 2008. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>. Acesso em 13 de abril de 2014.

BRASIL, Ministério da Saúde. Portaria n<sup>o</sup> 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: [http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914\\_12\\_12\\_2011.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html). Acesso em 03/04/2013. Acesso em 13 de abril de 2014.

BEREZUK, A. G.; GASPARETO, N. V. L. Ocorrência de chumbo e zinco na água subterrânea de Maringá-PR. In: XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2002. Florianópolis. *Anais...* São Paulo, Brasil [www.abas.org](http://www.abas.org)

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

BORBA, R. P., FIGUEIREDO, B. R., CAVALCANTI, J. A., 2004. Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG), Revista Escola de Minas, vol. 57, n. 1, p.45-51.

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

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, CETESB. Qualidade das águas subterrâneas do estado de São Paulo 2010-2012. São Paulo, 2013.

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

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

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

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

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

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

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



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

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

MARCOLAN, L., BOUROTTE, C., BERTOLO, R. Estratificação das concentrações de cromo hexavalente nas águas subterrâneas do Aquífero Adamantina, município de Urânia, SP, Brasil. In: XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2008. Natal. *Anais...São Paulo, Brasil*. [www.abas.org](http://www.abas.org)

MINERAIS DO PARANÁ S. A, MINEROPAR. Geoquímica de solo – Horizonte B: Relatório final de projeto. Curitiba, v. 2, 2005.

MOCELLIN, R. C., FERREIRA, F. J. F., 2009. Conectividade e compartimentação dos sistemas aquíferos Serra Geral e Guarani no sudoeste do estado do Paraná, Brasil, *Revista Brasileira de Geociências*, vol.39, n. 3, p.567-579.

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

MRAZOVAC, S.; VOJINOVIC-MIMLORADOV, M.; MATIC, I.; MARIC, N., 2012. Multivariate statistical analyzing of chemical parameters of groundwater in Vojvodina, *Chemie der Erde*, vol.73, p.217– 22.

PARANÁ. Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental - SUDERHSA. Unidades Aquíferas do Paraná; 1998. Disponível em: [http://www.aguasparana.pr.gov.br/arquivos/File/DADOS%20ESPACIAIS/Unidades\\_Aquiferas\\_A4.jpg](http://www.aguasparana.pr.gov.br/arquivos/File/DADOS%20ESPACIAIS/Unidades_Aquiferas_A4.jpg). Acesso em 01 de julho de 2013.

PARANÁ. Instituto das Águas do Paraná. Secretária de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Elaboração do Plano Estadual de Recursos Hídricos. Produto 1.2 - Parte B. Diagnóstico das disponibilidades hídricas subterrâneas. Revisão Final; 2010. Disponível em: [http://www.aguasparana.pr.gov.br/arquivos/File/PLERH/Produto1\\_2\\_ParteB\\_RevisaoFinal.pdf](http://www.aguasparana.pr.gov.br/arquivos/File/PLERH/Produto1_2_ParteB_RevisaoFinal.pdf). Acesso em 01 de maio de 2014.

PORTELA FILHO, V. C., FERREIRA, F. J. F., ROSA FILHO, E. F., ROSTIROLLA, S. P., 2005. Compartimentação magnética-estrutural do Sistema Aquífero Serra Geral e sua conectividade com o Sistema Aquífero Guarani na região central do Arco de Ponta Grossa (Bacia do Paraná), Revista Brasileira de Geociências, vol.35, n.3, p.369-381.

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

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

ROMESBURG, H. C.; Cluster analysis for researchers. Carolina do Norte. Lulu Press, 2004. 334 p.  
ROSA FILHO, E. F., HINDI, E. C., MANTOVANI, L. E., BITTENCOURT, A. V. L., 2006. A importância do Sistema Aquífero Serra Geral para a cultura da soja no estado do Paraná, Revista Águas Subterrâneas, vol.20, n.2, p.49-56. [www.abas.org](http://www.abas.org)

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

SILVA, R. C. A., ARAUJO, T. M., 2003. Qualidade da água do manancial subterrâneo em áreas urbanas de Feira de Santana (BA), Ciência & Saúde Coletiva, vol.8, n.4, p.1019-1028.

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

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

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