

Curso de Mestrado Profissional
Uso Sustentável de Recursos Naturais em Regiões Tropicais

GESSICA DA SILVA E SILVA

***BASELINES GEOQUÍMICOS E AVALIAÇÃO DA QUALIDADE QUÍMICA DA ÁGUA
SUPERFICIAL NA SUB-BACIA DO MÉDIO RIO ITACAIÚNAS, REGIÃO DE
CARAJÁS - PA.***

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado Profissional em Uso Sustentável de Recursos Naturais em Regiões Tropicais do Instituto Tecnológico Vale Desenvolvimento Sustentável (ITV-DS).

Orientador: Roberto Dall’Agnol, Dr.

Co-orientador: Prafulla Kumar Sahoo, Dr.

Belém – PA
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S586 Silva, Gessica da Silva e

Baselines Geoquímicos e Avaliação da Qualidade Química da Água Superficial na Sub-Bacia do Médio Rio Itacaiúnas, Região de Carajás - Pa. / Gessica da Silva e Silva – Belém: ITV, 2019.
158 f.: il.

Dissertação (mestrado) -- Instituto Tecnológico Vale, 2019.
Orientador: Roberto Dall'Agnol, Dr.

1. Qualidade da água. 2. Baselines - Geoquímica. 3. Água – Carajás (PA). 4. Médio Itacaiúnas – Carajás (PA). I. Silva, Gessica da Silva e. II. Dall'Agnol, Roberto. III. Título.

CDD.23 ed. 628.160918115

Bibliotecário (a) responsável: Nisa Gonçalves CRB 2 - 525

GÉSSICA DA SILVA E SILVA

***BASELINES GEOQUÍMICOS E AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA
SUPERFICIAL NA SUB-BACIA DO MÉDIO ITACAIÚNAS, REGIÃO DE CARAJÁS -
PA.***

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais
e Desenvolvimento Sustentável do Programa de
Mestrado Profissional em Uso Sustentável de
Recursos Naturais em Regiões Tropicais do Instituto
Tecnológico Vale Desenvolvimento Sustentável
(ITV-DS),

Data de aprovação:

Banca examinadora:

Dr. Roberto Dall'Agnol.
Orientador- Instituto Tecnológico Vale (ITV)

Dr. José Augusto Martins Corrêa
Membro externo- Universidade Federal do Pará (UFPA)

Dr. Rômulo Simões Angélica
Membro externo- UFPA

AGRADECIMENTOS

Ao Fábio, meu esposo, anjo protetor e melhor amigo, pelo amor e paciência de todos os dias, e principalmente por apoiar as minhas decisões e sempre incentivar a minha busca por conhecimentos.

Aos meus pais, irmãs, e familiares, por alimentar a minha alma com o Amor mais puro e por sempre servir de estímulo para que eu seja uma pessoa melhor.

Aos meus orientadores Dr. Roberto Dall’Agnol e Dr. Prafulla Kumar Sahoo, pela oportunidade, confiança, orientações e ensinamentos.

Aos meus companheiros de curso Leandro Quaresma, Aline Mamede, Gilliana da Rosa e Gleiciane Salvador, mas sobretudo a Keren Vasconcelos, especialmente por seu apoio em todos os momentos de necessidade desse breve momento da minha vida acadêmica.

Aos pesquisadores Dr. Renato da Silva Júnior e Dr. José Augusto Martins Corrêa por suas preciosas contribuições.

Às amigas Nicole de Lima, Gessica Moraes e Ketheleen Sarmento por desejarem e torcerem sempre pelo meu sucesso.

Ao Instituto Tecnológico Vale (ITV) pela bolsa de pesquisa e toda estrutura concedida para que fosse possível o desenvolvimento e conclusão desta pesquisa.

Enfim, a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste estudo.

Muito obrigada!

“Quando for óbvio que os objetivos não serão alcançados, não ajuste os objetivos, ajuste os passos da ação.”

Confúcio (551-479 a.C.)

RESUMO

Foi efetuado estudo detalhado da geoquímica das águas superficiais da sub-bacia do médio rio Itacaiúnas, situada na Província Mineral de Carajás, sudeste do Estado do Pará. Esta pesquisa está inserida no projeto 'Mapeamento e *background* geoquímico da bacia do rio Itacaiúnas'. Foram coletadas 95 amostras e 5 duplicatas na estação chuvosa e 94 amostras e 3 duplicatas no período de estiagem, do ano de 2017. Em campo foram medidos os parâmetros físico-químicos: pH, temperatura, oxigênio dissolvido (OD), condutividade elétrica (CE) e potencial redox (Eh), usando a sonda multiparamétrica Hanna. Em laboratório foram analisados os elementos químicos Ag, Al, As, Ba, B, Be, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hg, Hf, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Ti, Tl, V, W e Zn, por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS); os ânions Cl^- , F^- , NO_3^- e SO_4^{2-} , por cromatografia iônica; P total por digestão ácida; turbidez por nefelometria e os sólidos totais dissolvidos (STD) pelo método gravimétrico. Os resultados das análises químicas foram então submetidos ao controle de qualidade e em seguida a tratamento estatístico, por meio dos *softwares RStudio, Minitab e Excel*. Os mapas de distribuição geoquímica foram elaborados com *software Quantum Gis*. A avaliação da qualidade química da água foi realizada por meio de Índice de Qualidade Química da Água (IQQA) específico. Para o cálculo dos valores estimados de *baseline* geoquímico foram testados os métodos estatísticos indiretos: curva de frequência acumulada, técnica iterativa 2σ , função de distribuição calculada, método de Tukey (TIF), $\text{Med} + 2 \text{ MAD}$ e percentis 5%, 75%, 95% e 98%. Para o tratamento estatístico, foram selecionados os elementos químicos Al, B, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Rb, Sn, Sr, Ti, V e Zn; os ânions Cl^- , SO_4^{2-} e F^- ; e todos os parâmetros físico-químicos. As concentrações de As, Ag, Be, Cs, Cd, La, Tl, Sb e Hf se situaram sempre abaixo do limite de detecção e em 90% das microbacias ocorreu o mesmo para Ga, Pb, Mo, Se, W e Hg. A distribuição espacial das variáveis demonstrou que no período de amostragem não havia, no geral, indícios de poluição ou contaminação generalizada. Foram, no entanto, identificados enriquecimentos em Fe, Mn, Cu, Sr e Ba, interpretados como sendo de origem geogênica. Os elementos normalmente ligados a interferências antropogênicas, tais como P, Pb, Hg, NO_3^- , SO_4^{2-} não foram detectados na maioria das amostras e quando mensuráveis não ultrapassaram o VMP pela legislação. Entre os parâmetros que apresentaram desconformidade com os limiares previstos na Resolução CONAMA 357/2005 estão os parâmetros físico-químicos pH, OD e turbidez, o ânion F^- e os elementos químicos Mn, B, Cr, Ni e Zn. Os resultados estatísticos demonstraram que há uma variação significativa com a transição da estação chuvosa para a de estiagem na distribuição dos elementos químicos Fe, Mn, Al, Ca, Zn, V, B, Sn, P, Cr e Ni, do ânion F^- e dos parâmetros físico-químicos OD, CE, Eh e turbidez. Dentre os métodos utilizados para a definição dos valores de *baseline* geoquímico, foram selecionadas as técnicas percentis 5%, 75% e 98%. O percentil 75% forneceu preferencialmente o *baseline* "conservador" que pode ser considerado como o menos degradado e com baixo nível de influência antrópica, enquanto o percentil 98% foi considerado como o *baseline* "ambiental", que pode consistir na contribuição natural mais antropogênica difusa na área definida. Mais de 97% das microbacias apresentaram águas com IQQA enquadrados nas classes de qualidade BOA e ÓTIMA. Assume-se, a partir dos resultados obtidos que não havia alterações expressivas das condições naturais das águas superficiais na sub-bacia do médio rio Itacaiúnas, existindo, porém, modificações em microbacias localizadas, as quais devem ser consideradas como ponto de partida para futuros estudos da qualidade ambiental dos recursos hídricos da região.

Palavras chaves: *baseline* geoquímico, água superficial, qualidade química da água, sub-bacia do médio rio Itacaiúnas, Carajás, Bacia do Rio Itacaiúnas, CONAMA 357/2005.

ABSTRACT

It was developed a detailed study on the geochemistry of the surface waters of the sub-basin of the middle Itacaiúnas, located in the Mineral Province of Carajás, southeast of the State of Pará. This research is linked to the project 'Mapping and Geochemical Background of the Itacaiúnas River Basin'. 95 samples and 5 duplicates, and 94 samples and 3 duplicates of surficial water were collected, respectively, in the rainy and dry season, from 2017. The physicochemical parameters pH, temperature, dissolved oxygen (DO), electrical conductivity (EC) and reduction potential (Eh) were measured in the field, using a Hanna multi-parameter probe. In the laboratory, were analyzed by Inductively Coupled Plasma Spectrometry (ICP-MS) the chemical elements Ag, Al, As, Ba, B, Be, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hg, Hf, K, La, Mg, and Mn), the anions Cl^- , F^- , NO_3^- , and SO_4^{2-} by ionic chromatography, and total P by acid digestion, turbidity by nephelometer and total of solids dissolved (TDS) by gravimetric method. The results of the chemical analyzes were submitted to quality control. The results of the chemical analyze were submitted to quality control and then to the statistical treatment using RStudio, Minitab and Excel software. Geochemical distribution maps were made using Quantum Gis free software. The evaluation of the water chemical quality was performed by means of a specific Chemical Quality Index of Water (CQIW). The indirect statistical methods cumulative frequency curve, iterative technique 2σ , calculated distribution function Tukey's method (TIF), Med + 2 MAD, and 5%, 75%, 95% and 98% percentiles were used to estimated geochemical baseline values. For the statistical treatment, the chemical elements Al, B, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Rb, Sn, Sr, Ti, V and Zn, the anions Cl^- , SO_4^{2-} and F^- ; and all physical-chemical parameters, were selected. The concentrations of As, Ag, Be, Cs, Cd, La, Tl, Sb, and Hf were always below LD and the same was verified for Ga, Pb, Mo, Se, W and Hg in ~90% of the samples. The spatial distribution of the variables indicated the absence in the studied sub-basin of pollution or generalized contamination during the sampled period. However, locally were identified Fe, Mn, Cu, Sr and Ba enrichments, which were interpreted as of geogenic origin. The elements, normally associated with anthropogenic interference such as P, Pb, Hg, NO_3^- , SO_4^{2-} were not detected in most samples of water and when measured did not exceed maximum allowable values defined by legislation. Among the variables that showed locally unconformity with CONAMA Resolution 357/2005, can be mentioned the physico chemical parameters pH, DO and turbidity, the F^- anion and the chemical elements Mn, B, Cr, Ni and Zn. The results show that there is a significant variation with the transition from the rainy season to the dry season in the distribution of the chemical elements Fe, Mn, Al, Ca, Zn, V, B, Sn, P, Cr, and Ni, of the anion F^- and of the parameters chemical DO, EC, Eh, and turbidity. Among the methods used for the definition of geochemical baseline values were selected the percentiles techniques 5%, 75% and 98%. The 75% percentile preferentially delivered the 'conservative' baseline which can be considered as the least degraded with low level of anthropogenic influence, while 98% percentile considered as the 'ambient' baseline, which can consist of natural plus diffuse anthropogenic input in the defined area. More than 97% of the micro catchments presented CQIW waters were classified in the GOOD and EXCELENT quality classes. The obtained results indicate that there were no significant changes in the natural conditions of the surface waters in of the sub-basin of the middle Itacaiúnas river. However, there are evidence of changes ions in some micro-basins, which can be taken as a starting point for future studies on the environmental quality of the region's water resources.

Keywords: geochemical baseline, surface water, chemical water quality, middle Itacaiúnas sub-basin, Carajás, Itacaiúnas river basin, CONAMA 357/2005.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Mapas de localização: a) Bacia do rio Itacaiúnas no estado do Pará; b) Bacia do rio Itacaiúnas destacando a sub-bacia do médio Itacaiúnas (em vermelho); c) Sub-bacia do médio Itacaiúnas.....	13
Figura 2- Mapas simplificados da área de estudo: a) Elevação; b) Tipos de solo; c) Cobertura e uso do solo.	16
Figura 3- a) Domínios geológicos da BHRI; b) Mapa geológico simplificado da BHRI destacando a área de estudo (em vermelho); c) Mapa geológico simplificado da área de estudo	Erro!
Indicador não definido.	
Figura 4- Fluxograma simplificado da metodologia empregada ao longo do estudo.	25
Figura 5- Mapas de amostragem das águas superficiais no médio rio Itacaiúnas: a) Detalhamento da amostragem na microbacia do Igarapé Águas Claras; b) Período chuvoso; c) Período de estiagem.....	27
Figura 6- Representação boxplot simplificada.....	33
Figura 7- Representação da curva de frequência acumulada.	34
Figura 8- Representação gráfica das técnicas: a) Função de distribuição calculada; b) Técnica iterativa 2σ	36
Figura 9- Precisão das análises em duplicata para elementos-traço na sub-bacia do médio rio Itacaiúnas.....	41
Figura 10- Precisão das análises em duplicata para parâmetros físico-químicos e ânions na sub-bacia do médio rio Itacaiúnas.....	42
Figura 11- EDA e Q-Q do Fe: a) não normalizado; b) log normalizado.	48
Figura 12- Boxplots dos parâmetros físico-químicos e ânions das águas superficiais da sub-bacia do médio rio Itacaiúnas, por estação de amostragem.....	49
Figura 13- Boxplots dos elementos químicos das águas superficiais da sub-bacia do Médio Rio Itacaiúnas por estação de amostragem	52
Figura 14- Matriz de correlação de Spearman (r): a) Período chuvoso; b) Período de estiagem.	55
Figura 15- Cluster das variáveis: a) Período chuvoso; b) Período de estiagem	56
Figura 16- PC das amostras analisadas: a) período chuvoso; b) período de estiagem.....	60
Figura 17- Mapa de distribuição espacial do OD.....	63
Figura 18- Mapa de distribuição espacial dos STD	64

Figura 19- Mapa de distribuição espacial da turbidez.....	65
Figura 20- Mapa de distribuição espacial da CE.....	66
Figura 21- Mapa de distribuição espacial do Eh.....	67
Figura 22- Mapa de distribuição espacial do pH.....	68
Figura 23- Mapa de distribuição espacial da temperatura.....	69
Figura 24- Mapa de distribuição espacial do ânion Cl ⁻	70
Figura 25- Mapa de distribuição espacial do Fe	73
Figura 26- Mapa de distribuição espacial do Mn	74
Figura 27- Mapa de distribuição espacial do Ba75	
Figura 28- Mapa de distribuição espacial do V.....	77
Figura 29- Mapa de distribuição espacial do Cu.....	78
Figura 30- Mapa de variação da qualidade química da água segundo a classificação adotada. ...	85
Figura 31- Gráfico de Gibbs.....	88

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Concentrações médias de elementos-traço encontrados em águas superficiais ($\mu\text{g/L}$).20	20
Tabela 2- Métodos analíticos e limites de detecção dos parâmetros físico-químicos determinados nas amostras de águas superficiais coletadas na sub-bacia do médio rio Itacaiúnas, por período de amostragem.28	28
Tabela 3- Métodos analíticos e limites de detecção dos ânions e do elemento químico fósforo analisados nas amostras de águas superficiais coletadas na sub-bacia do médio rio Itacaiúnas, por período de amostragem.29	29
Tabela 4- Método analítico e limites de detecção dos elementos químicos analisados nas amostras de águas superficiais coletadas na sub-bacia do médio rio Itacaiúnas, por período de amostragem.29	29
Tabela 5- Pesos dos parâmetros utilizados no índice da qualidade química da água.....38	38
Tabela 6- Classes do índice da qualidade química da água.....39	39
Tabela 7- Estatística básica dos parâmetros físico-químicos e ânions, por período de amostragem.45	45
Tabela 8- Estatística básica dos elementos químicos, por período de amostragem.46	46
Tabela 9- Autovalores e variabilidade das componentes principais.58	58
Tabela 10- Pesos (loadings) das variáveis nas componentes por período de amostragem59	59
Tabela 11- Valores e número de amostras acima do baseline geoquímico, para 19 elementos químicos, determinados por: Técnica Iterativa 2σ (TI2 σ), Função de Distribuição (FD), Frequência Acumulada (FC), Percentis (P5, P75, P95, P98) e Mediana ± 2 Desvios Absoluto da Mediana (Med + 2 MAD), Método de Tukey (TIF)81	81
Tabela 12- Resumo estatístico dos valores de IQQA, mostrando o número de microbacias da sub-bacia do médio rio Itacaiúnas cujas águas foram classificadas nas diferentes categorias.83	83

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	9
1.1	JUSTIFICATIVA E PROBLEMA	10
1.2	OBJETIVOS.....	11
1.3	ÁREA DE ESTUDO	11
2	REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1	GEOQUÍMICA DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS.....	19
2.2	BASELINE E BACKGROUND GEOQUÍMICO.....	20
2.3	QUALIDADE DA ÁGUA.....	23
3	METODOLOGIA.....	25
3.1	AMOSTRAGEM E MÉTODOS ANALÍTICOS	26
3.2	CONTROLE DE QUALIDADE DOS DADOS	29
3.2.1	<i>Percentual de amostras abaixo do limite de detecção e seleção das variáveis.....</i>	<i>29</i>
3.2.2	<i>Precisão.....</i>	<i>30</i>
3.3	TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS.....	30
3.3.1	<i>Estatística descritiva</i>	<i>30</i>
3.3.2	<i>Estatística multivariada.....</i>	<i>31</i>
3.4	COMPOSIÇÃO DOS MAPAS DE DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DAS VARIÁVEIS	32
3.5	CÁLCULO DOS VALORES ESTIMADOS DE BASELINE GEOQUÍMICO	32
3.5.1	<i>Método de Tukey (TIF).....</i>	<i>32</i>
3.5.2	<i>Curvas de frequência acumulada (FC).....</i>	<i>34</i>
3.5.3	<i>Técnica iterativa 2σ (TI 2σ) e função de distribuição calculada (FD).....</i>	<i>35</i>
3.5.4	<i>Percentis (5%, 75%, 95%, 98%) e mediana + 2 desvios absolutos da mediana (Med + 2 MAD)</i>	<i>37</i>
3.6	CONCEPÇÃO DO ÍNDICE DA QUALIDADE QUÍMICA DA ÁGUA.....	37
4	RESULTADOS	40
4.1	CONTROLE DE QUALIDADE DOS DADOS	40
4.2	ESTATÍSTICA BÁSICA APLICADA ÀS AMOSTRAS ANALISADAS	43
4.3	SAZONALIDADE DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	48
4.4	SAZONALIDADE DOS TEORES DE ELEMENTOS QUÍMICOS	51
4.5	ESTATÍSTICA MULTIVARIADA.....	54
4.6	DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DAS VARIÁVEIS	61
4.6.1	<i>Distribuição espacial dos parâmetros físico-químicos e do ânion Cl-.....</i>	<i>61</i>
4.6.2	<i>Distribuição espacial dos elementos químicos</i>	<i>71</i>

4.7	VALORES ESTIMADOS DE <i>BASELINE</i> GEOQUÍMICO.....	79
4.8	ÍNDICE DA QUALIDADE QUÍMICA DA ÁGUA- IQQA	83
5	DISCUSSÃO	86
5.1	CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E SAZONALIDADE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DA SUB-BACIA	86
5.2	INFLUÊNCIA GEOGÊNICA E/OU ANTRÓPICA NA GEOQUÍMICA DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DA SUB-BACIA	90
5.3	COMPARAÇÃO ENTRE A ASSINATURA GEOQUÍMICA NAS ÁGUAS DA SBMI E AS DE OUTRAS SUB-BACIAS DA BHRI.....	94
5.4	ESTIMATIVA DE <i>BASELINE</i> GEOQUÍMICO NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DA SUB-BACIA	97
6	CONCLUSÕES.....	100
	REFERÊNCIAS	102
	APÊNDICES	109
	APÊNDICE A- RESULTADOS DAS ANÁLISES DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E ELEMENTOS QUÍMICOS MEDIDOS NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DA SUB-BACIA DO MÉDIO RIO ITACAIÚNAS.....	110
	APÊNDICE B- RESULTADOS DO CÁLCULO DE PRECISÃO DAS ANÁLISES DE ÁGUAS SUPERFICIAIS DA SUB-BACIA DO MÉDIO RIO ITACAIÚNAS.....	128
	APÊNDICE C- GRÁFICOS EDA E QUANTIL-QUANTIL (Q-Q) DOS ELEMENTOS QUÍMICOS.	130
	APÊNDICE D- GRÁFICOS EDA E QUANTIL-QUANTIL (Q-Q) DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	139
	APÊNDICE E- MAPAS DA DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DOS ELEMENTOS QUÍMICOS Sr, Ca, Mg, K, Na, Ti, Zn, Rb, B, Sn e P.....	143
	APÊNDICE F- VALORES DO ÍNDICE DA QUALIDADE QUÍMICA DA ÁGUA- IQQA.....	154

1 INTRODUÇÃO

Os rios são compartimentos ambientais abertos e dinâmicos cuja composição físico-química e biológica está fortemente associada ao contato da água com os meios pelos quais percorre e, por isso, são sistemas extremamente vulneráveis a mudanças ambientais e antrópicas. A qualidade dos recursos hídricos dependerá, dentre outros fatores, do volume de água precipitado e escoado (superficial e subterrâneo), dos rios tributários, sazonalidade da vazão, interferências antrópicas, cobertura vegetal, tipos de solo, substrato rochoso, topografia e clima (GÓMEZ *et al.*, 2017; KELLER, 2012).

Naturalmente a água contém compostos e elementos, como carbonatos, sílica, cálcio, sódio, nitratos e ferro, gases dissolvidos, como oxigênio e dióxido de carbono, resíduos orgânicos de plantas e animais, bem como micróbios, vírus, bactérias e parasitas (FOLEY; MCKENZIE; UTGARD, 2009). Suas condições naturais podem ser alteradas por meio da liberação diretamente na bacia de drenagem de forma pontual de contaminantes químicos variados, tais como tintas, cimentos, resíduos farmacêuticos, efluentes, lixo eletrônico, fertilizantes, ou de forma difusa, por meio de partículas de erupção vulcânica, sais marinhos, cinzas de queimadas, aerossóis biogênicos e precipitação pluviométrica (GAILLARDET, VIERS, DUPRÉ, 2003; ISMAIEL *et al.*, 2018).

O escoamento superficial também provoca modificações nas águas dos rios (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007), devido à entrada nos corpos hídricos do material transportado, na forma dissolvida ou como partículas suspensas, principalmente em áreas montanhosas (KELLER, 2012). De modo geral, as características químicas das águas superficiais também podem ser modificadas por meio de contaminação por elementos químicos encontrados naturalmente em concentrações elevadas em rochas e minérios existentes em áreas adjacentes (BUNDSCHUH *et al.*, 2017).

Para avaliar a qualidade da água, determinar suas variações ao longo do tempo, bem como suas possíveis causas, torna-se importante definir, em diferentes bacias e corpos hídricos, valores de *baseline* ou *background* geoquímico para parâmetros físico-químicos e elementos químicos. Segundo Foley, McKenzie e Utgard (2009) é fundamental conhecer os níveis de *background* geoquímico, uma vez que algumas massas de água são naturalmente impróprias para consumo humano, mas podem ser úteis para o habitat de determinados organismos e ainda ser utilizado como recurso mineral. Porém, esta tarefa é bastante complexa devido ao fato de as águas superficiais

representarem um sistema termodinamicamente aberto e por existirem múltiplas fontes potenciais de alteração das suas condições ambientais.

Por isso foi planejado e está sendo executado pelo grupo de pesquisas de Geologia Ambiental e Recursos Hídricos do Instituto Tecnológico Vale Desenvolvimento Sustentável (ITV DS), o projeto ‘Mapeamento e *background* geoquímico na bacia do rio Itacaiúnas’, financiado com recursos da Gerência de Meio Ambiente da Diretoria de Ferrosos Norte (GABAN/DIFN) da Vale e do ITV DS. Esse projeto busca definir a assinatura geoquímica da região de Carajás, levando em conta os aspectos geológicos, geomorfológicos e uso e cobertura da terra, como um meio de registrar as características das diferentes matrizes ambientais – águas superficiais, sedimentos de corrente e solos - e contribuir para o monitoramento da qualidade ambiental.

Como parte do referido projeto foi desenvolvida a presente dissertação, que utilizou os resultados de análises físico-químicas e da determinação do conteúdo de elementos-traço nas águas superficiais da região hidrográfica do médio rio Itacaiúnas disponíveis no banco de dados do projeto.

1.1 JUSTIFICATIVA E PROBLEMA

A Província Mineral de Carajás é umas das principais províncias minerais do mundo e está localizada na Amazônia Oriental, no sudeste do estado do Pará (DOCEGEO, 1988; Vasquez *et al.*, 2008). Nela estão localizados os maiores projetos brasileiros de exploração mineral, com minas ativas de ferro em Serra Norte (N4, N5 e N4WSul), Serra Leste e Serra Sul (S11D); cobre em Sossego e Salobo; manganês no Azul; e níquel em Onça-Puma. Essa região também é dinâmica por se situar em área de expansão da fronteira agropecuária que marca a ocupação da Amazônia. Ela abrange os desafios permanentes registrados em diferentes áreas da Amazônia para harmonizar crescimento populacional, expansão da atividade e produção econômica com preservação ambiental da floresta tropical e do meio ambiente em geral.

A bacia hidrográfica do rio Itacaiúnas (BHRI), localizada na região hidrográfica do Tocantins-Araguaia, é o principal sistema de drenagem dessa região, e os usos consuntivos dos seus recursos hídricos são feitos predominantemente pelos setores urbano, pecuário e industrial da região, mas também se destacam os usos não consuntivos como navegação, diluição de esgotos, pesca e recreação (SEDEME, 2017).

Considerando as potenciais fontes antropogênicas de modificação das condições naturais das águas superficiais da região, tornou-se necessário, para um adequado enquadramento da

qualidade química dos recursos hídricos e estimativas de *baseline* geoquímico, o estudo das características físico-químicas e da distribuição dos principais elementos químicos nos solos, sedimentos de corrente e águas superficiais da região da BHRI.

A presente pesquisa está inserida no projeto ‘Mapeamento e *background* geoquímico na bacia do rio Itacaiúnas’, ora em desenvolvimento no ITV-DS, e foi direcionada para o estudo das águas superficiais da sub-bacia do médio rio Itacaiúnas, situada na região de Carajás no sudeste do Pará. Nesta região não se dispõe de estudos sistemáticos da qualidade da água, nem tampouco de valores de *baseline* geoquímico para os principais parâmetros de interesse.

Por isso estudos como este são importantes para a compreensão dos fatores que controlam e alteram a composição natural das águas superficiais, assim como são fundamentais para a definição, em um âmbito mais regional, de valores de referência mais consistentes para a avaliação da qualidade dos recursos hídricos, posto que os limites previstos na legislação (BRASIL, 2005) são generalizados e não consideram as particularidades de cada região. Além dos objetivos estabelecidos especificamente para este estudo almeja-se contribuir para a gestão sustentável dos recursos hídricos da sub-bacia.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Geral

Estabelecer valores de *baseline* geoquímico para os principais elementos-traço e compreender a composição geoquímica das águas superficiais da sub-bacia do médio rio Itacaiúnas.

1.2.2 Específicos

- i. Definir valores de *baselines* geoquímicos dos principais elementos presentes em conteúdo significativo nas águas superficiais;
- ii. Avaliar a sazonalidade da qualidade química das águas superficiais;
- iii. Comparar os mapas regionais da distribuição espacial das variáveis medidas nas águas superficiais;
- iv. Compreender a geoquímica das águas superficiais.

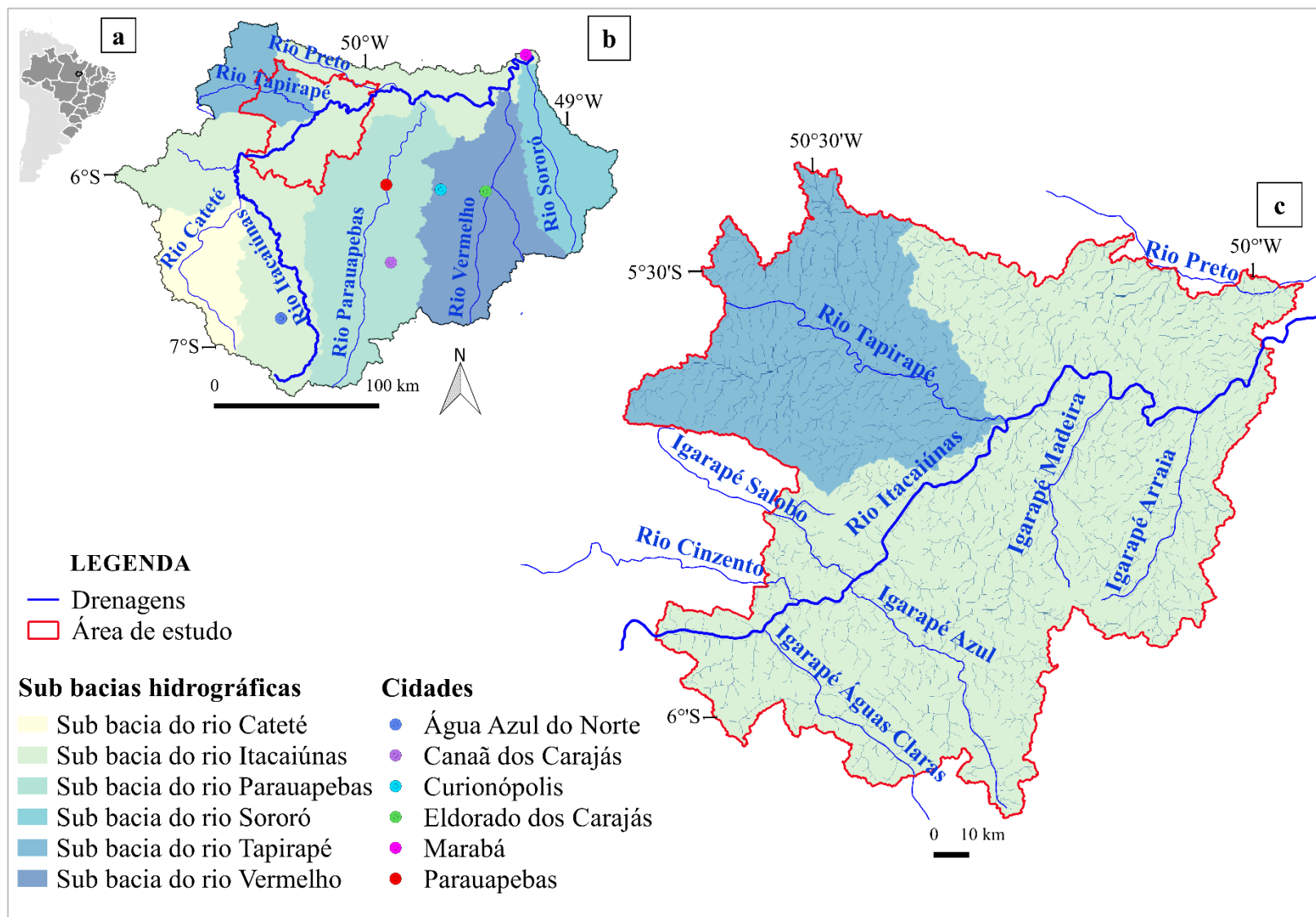
1.3 ÁREA DE ESTUDO

A sub-bacia do médio Itacaiúnas (SBMI) está situada na Província Mineral de Carajás, mais especificamente na Bacia Hidrográfica do Rio Itacaiúnas (BHRI), localizada no sudeste

paraense (Figura 1a). O rio Itacaiúnas nasce no município de Água Azul do Norte, na Serra da Seringa, e desemboca no rio Tocantins, no município de Marabá (POSSAS; ARAÚJO; SOUSA, 2016). A BHRI é composta por seis sub-bacias (Figura 1b): sub-bacia do rio Itacaiúnas (SBRI), sub-bacia do rio Parauapebas (SBRP), sub-bacia do rio Tapirapé (SBRT), sub-bacia do rio Cateté (SBRC), sub-bacia do rio Sororó (SBRs) e sub-bacia do rio Vermelho (SBRV). Juntas essas sub-bacias drenam uma área de aproximadamente 42 mil km² (SOUZA-FILHO *et al.*, 2016).

A SBMI (Figura 1c) situa-se na SBRI, na latitude 5°30' e 6° S e na longitude 50°30' e 50° W. Nessa região o rio Itacaiúnas tem como principais afluentes, em sua margem esquerda, os rios Cinzento, Tapirapé, Preto e o Igarapé Salobo, e em sua margem direita os igarapés Azul, Madeira, Águas Claras e Arraia (Figura 1c). A sua rede de drenagem é de quinta ordem, não adensada, com predomínio do padrão misto, orientado principalmente na direção E-W e, secundariamente, nas direções N-S, NW-SE e NE-SW, com o formato da bacia se distanciando do padrão circular, o que favorece o escoamento superficial (SILVA JÚNIOR, 2017).

Figura 1- Mapas de localização: a) Bacia do rio Itacaiúnas no estado do Pará; b) Bacia do rio Itacaiúnas destacando a sub-bacia do médio Itacaiúnas (em vermelho); c) Sub-bacia do médio Itacaiúnas.



Fonte: própria autora, 2019. Baseado em GAT (2017).

O clima pela classificação de Koppen é tropical de monção, quente e úmido, com uma temperatura média anual de 27,2°C e umidade relativa de 80% (ALVARES *et al.*, 2014). A precipitação anual da região varia entre 1420 e 2159 mm e existe uma sazonalidade pluviométrica nítida, caracterizada por uma estação chuvosa (novembro a maio), com precipitação média anual de ~1452 mm e outra menos chuvosa ou de estiagem (junho a outubro), com média de ~ 236 mm (SILVA JÚNIOR, 2017). Nas minas de ferro da Serra Norte, em Carajás, o período mais chuvoso ocorre entre janeiro e março, e o menos chuvoso entre junho e agosto (TEIXEIRA, 2016; médias históricas entre 1982 e 2015). Os principais corpos hídricos dessa região são de regime perene, porém mostram grande variação nas vazões nos períodos chuvoso e de estiagem (SILVA JÚNIOR *et al.*, 2017).

A paisagem é composta, no sul, por regiões de serras com topos expostos e aplainados (Figura 2a), com altitude entre 500 e 837 metros de altitude, que destoam das regiões rebaixadas mais suaves que variam entre 300 e 80m nas demais áreas dessa bacia (ZAPPI, 2017; SILVA JÚNIOR, 2017).

Os solos dominantes na área (Figura 2b) são latossolos e argissolos vermelho-amarelos distróficos (SCHAEFER *et al.*, 2017). Os argissolos vermelho-amarelos distróficos apresentam baixa capacidade de infiltração, alta proporção de escoamento superficial, e são extremamente suscetíveis à erosão, enquanto que os latossolos vermelho-amarelos são caracterizados como solos profundos ou muito profundos, bem drenados e ácidos (ICMBIO, 2007), sendo predominantes nas áreas de platôs da região de estudo. Nessas regiões mais elevadas, os solos são intensamente drenados, pobres em nutrientes e apresentam baixa concentração de matéria orgânica (SCHAEFER *et al.*, 2017).

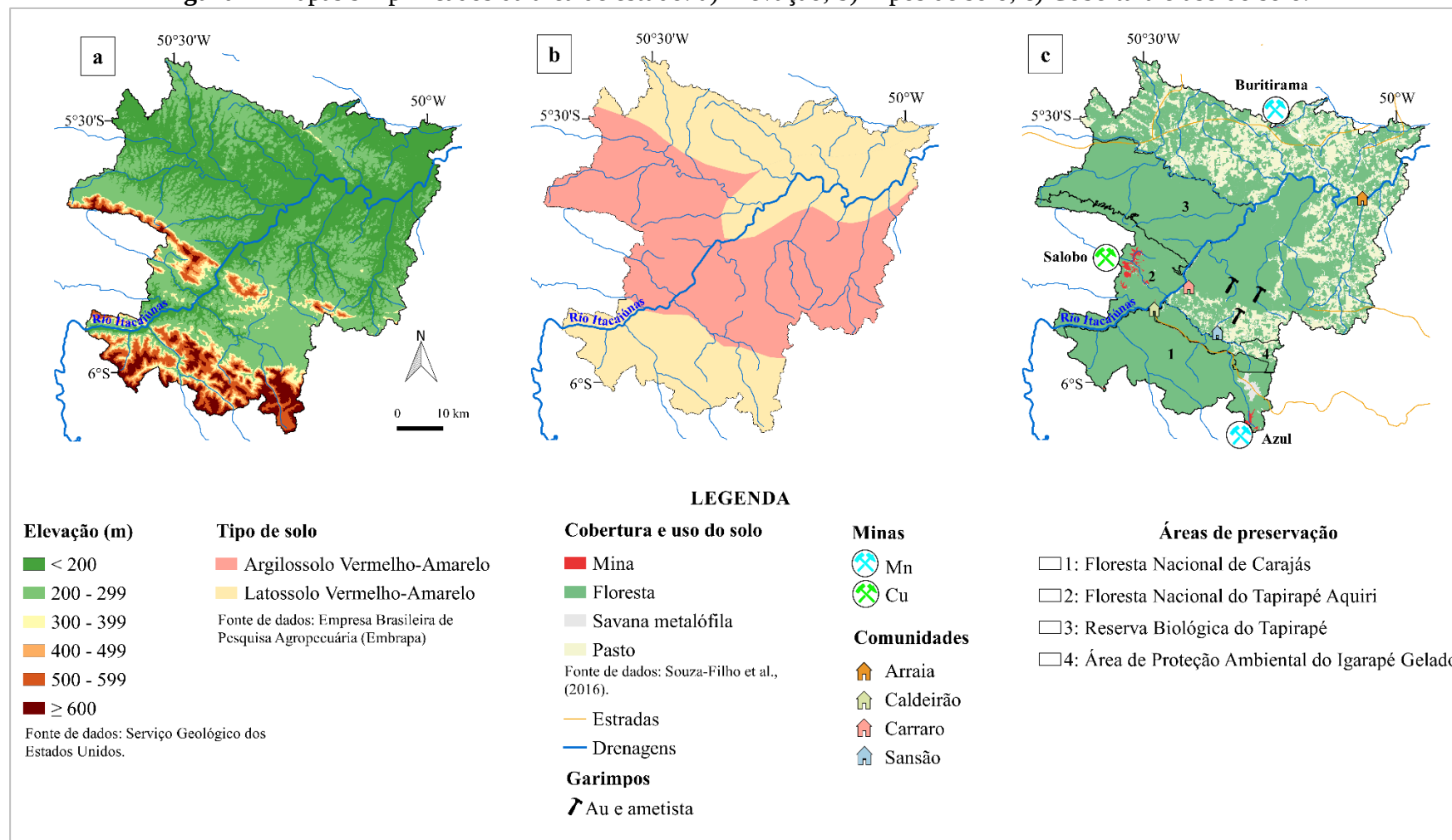
A floresta tropical constitui a vegetação original da região de Carajás (Figura 2c). Ela corresponde a uma floresta ombrófila densa e aberta e é a vegetação predominante na sub-bacia do médio Itacaiúnas. Nesta também ocorrem localmente campos rupestres ferruginosos ou savanas metalófilas, conhecidos como canga, que se desenvolvem em geral sobre as rochas ricas em ferro da Formação Carajás, as quais estão relacionadas diretamente com as jazidas de minério de ferro. Os solos que se desenvolvem sobre a canga são ricos em Fe, pobres em nutrientes e não hidromórficos, apresentando deficiência hídrica na época de estiagem da região (SCHAEFER *et al.*, 2017; ZAPPI, 2017).

Os solos da SBMI se encontram predominantemente preservados, pois ainda estão recobertos pela vegetação original da região que está protegida pelo mosaico de Unidades de

Conservação de Carajás. Dentre as áreas de preservação presentes na região de pesquisa (Figura 2c), estão partes das Florestas Nacionais de Carajás (FNC) e Tapirapé-Aquiri (FNTA), Reserva Biológica do Tapirapé (RBTA) e Área de Proteção Ambiental do Igarapé Gelado (APAIG). No entanto, em função sobretudo do desmatamento, associado especialmente com a expansão de pastagens (SOUZA-FILHO *et al.*, 2016), os solos do norte e leste da bacia foram intensamente alterados (Figura 2 c).

Entre os principais usos dos solos (Figura 2c), estão as atividades desenvolvidas pela agropecuária, especialmente pastagens para rebanhos bovinos e cultivo de monoculturas temporárias (milho, arroz, feijão, mandioca) ou permanentes (coco da Bahia, cacau e café; ICMBIO, 2009); exploração mineral de Cu e Mn; estradas e assentamentos urbanos (comunidades locais), os quais em geral são desprovidos de sistema de coleta e tratamento de esgoto (SEDEME, 2017). Os terrenos antropizados são essencialmente constituídos por latossolos vermelho amarelos distróficos e, em menor parte, por argissolos.

Figura 2- Mapas simplificados da área de estudo: a) Elevação; b) Tipos de solo; c) Cobertura e uso do solo.



Fonte: própria autora, 2019.

A geologia da BHRI é relativamente complexa pois é constituída por três províncias distintas (Figura 3a, b): Província Carajás, de idade arqueana e subdividida na Bacia Carajás na sua porção central e nos domínios Canaã dos Carajás, Sapucaia e Rio Maria, a sul; Província Transamazonas, arqueana a paleoproterozoica, representada pelo Domínio Bacajá, a norte; e o Cinturão Araguaia, de idade neoproterozoica, a leste.

A geologia da sub-bacia do médio Itacaiúnas é constituída pelo Domínio Bacajá ao norte, e Bacia Carajás, ao sul (VASQUEZ *et al.*, 2008, modificado; Figura 3c). As unidades expostas no Domínio Bacajá são formadas principalmente por granulitos félsicos, com dominância de rochas charnockíticas de alto grau retrometamorfisadas, e granulitos máficos subordinados (VASQUEZ *et al.*, 2008,); por rochas metamáficas em fácies xistos verdes a anfibolito; e por sequências metassedimentares com mineralizações de manganês associadas. De modo geral, as rochas metamáficas Tapirapé e metassedimentares Buritirama são formadas principalmente por formações ferríferas bandadas (FFB), metabasaltos, dacitos, anfibolitos, metapelitos, xistos e quartzitos, e apresentam mineralizações de Mn, ouro e sulfetos de metais base (ZUCCHETTI, 2007).

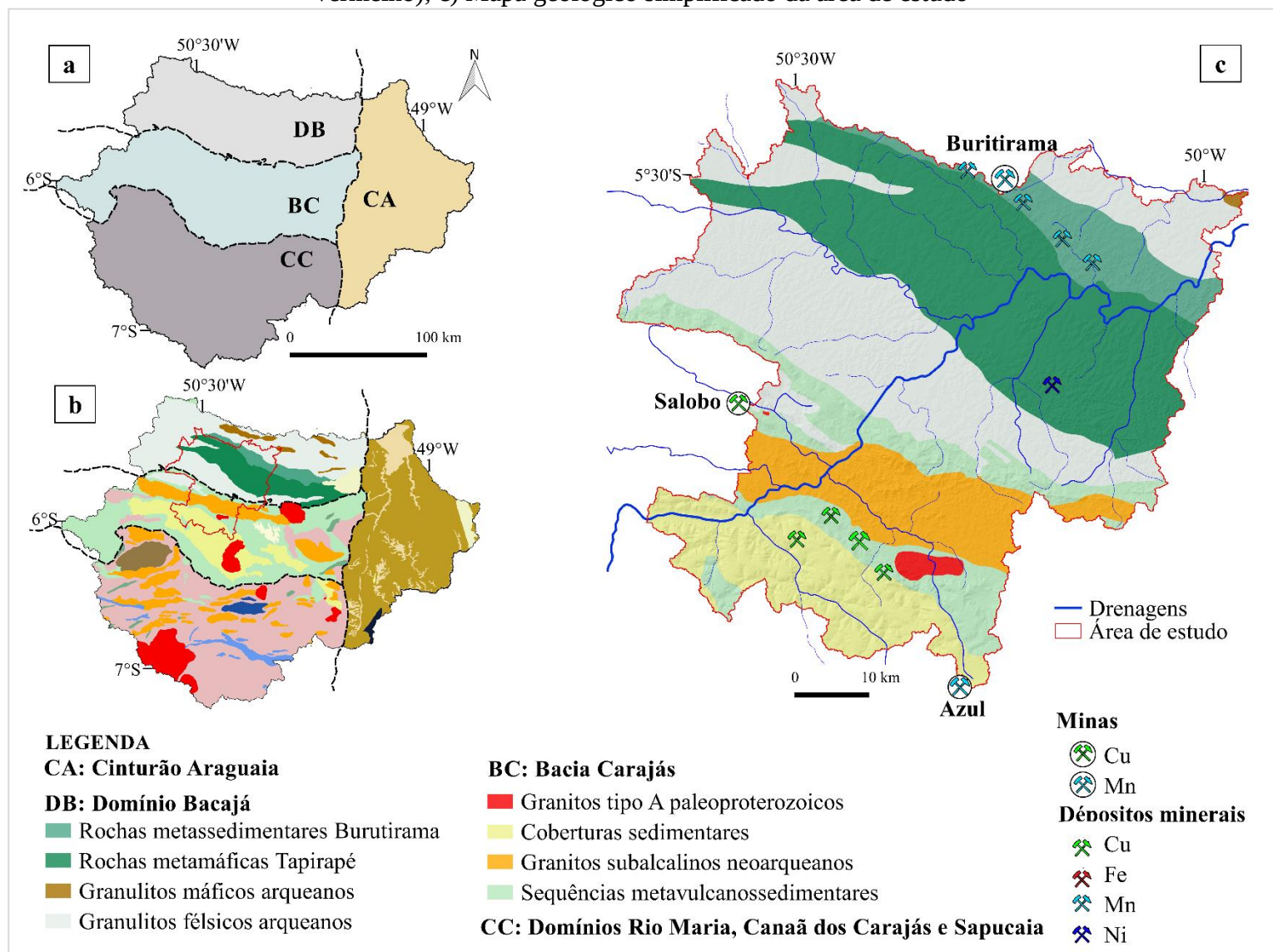
Por sua vez, a Bacia Carajás é composta essencialmente por sequências metavulcanosedimentares arqueanas, em especial por rochas metavulcânicas máficas a intermediárias e FFB, com metagabros e metapelitos subordinados. Estas unidades hospedam os depósitos e mineralização de Fe observados na região (DOCEGEO, 1988), além de mineralizações de Cu do tipo IOCG (do inglês, *iron oxide copper gold*) (MORETO *et al.*, 2015).

As rochas metamáficas Tapirapé e metassedimentares Buritirama são formadas por rochas máficas e félsicas, representadas principalmente por formações ferríferas, metabasaltos, dacitos, anfibolitos, metapelitos, xisto e quartzo, e apresentam mineralização de Mn, ouro e sulfetos de metais base (ZUCCHETTI, 2007).

As sequências metavulcanosedimentares são constituídas principalmente por rochas máficas a intermediárias, como os metapelitos, anfibolitos e formações ferríferas, as quais hospedam os depósitos e mineralização de Fe observados na região, além de mineralizações de óxidos de Cu (Zn, Au e Ag) (DOCEGEO, 1988).

Coberturas sedimentares paleoproterozoicas recobrem parcialmente as unidades arqueanas e são compostas principalmente por rochas sedimentares clásticas, como metapelitos, metassiltitos e meta-arenitos (ZUCCHETTI, 2007). Ainda ocorrem na bacia granitoides neoarqueanos e paleoproterozoicos, geoquimicamente afins dos granitos tipo-A (DALL'AGNOL *et al.*, 2017).

Figura 3- Domínios geológicos da BHRI; b) Mapa geológico simplificado da BHRI destacando a área de estudo (em vermelho); c) Mapa geológico simplificado da área de estudo



Fonte: própria autora, 2019. Modificado de Vasquez *et al.*, (2008).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 GEOQUÍMICA DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS

A água é o principal meio de transporte dos elementos químicos nos ambientes superficiais e a sua composição é fundamental para o ciclo dos elementos químicos entre os sistemas solo-água-ar (KABATA-PENDIAS, MUKHERJEE, 2007; MANAHAN, 2010). Nas águas superficiais a concentração dos elementos químicos é influenciada pelo ambiente geológico, natureza do solo e ações de agentes biológicos, e ocorre de acordo com processos naturais como o intemperismo das rochas e deposição atmosférica (LICHT; BITTENCOURT, 2013). Ao contrário de ambientes de clima quente e árido onde o intemperismo físico predomina, em regiões quentes e úmidas a comunidade de micro-organismos e a vegetação têm uma importante participação na concentração, solubilização, mobilização, dispersão e fixação dos elementos químicos (LICHT; BITTENCOURT, 2013).

As águas superficiais apresentam em diferentes concentrações íons, entre eles Na, K, Mg, Ca, Cl, SO_4^{2-} . Outros elementos presentes em águas superficiais são C, N, P, S e Si, assim como uma variedade de elementos-traço (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Nas águas superficiais, e não necessariamente nas rochas, os elementos químicos são considerados traço quando a sua concentração é menor que 1 mg/L (KABATA-PENDIAS, MUKHERJEE, 2007; GAILLARDET, VIERS, DUPRÉ, 2003). Os elementos Fe, Al e Ti são considerados maiores nas rochas, mas, em geral, são elementos-traço nas águas superficiais, especialmente devido à sua baixa mobilidade (FOLEY, MCKENZIE, UTGARD, 2009; GAILLARDET, VIERS, DUPRÉ, 2003; KABATA-PENDIAS, MUKHERJEE, 2007).

O teor dos elementos-traço nas águas dos rios depende tanto da sua abundância na crosta superficial, quanto da sua mobilidade relativa durante os processos de intemperismo e transporte (GAILLARDET; VIERS; DUPRÉ 2003). De acordo com estes autores, durante o intemperismo e transporte os elementos Ca, Sr, Mg, Na, B e Cl são altamente móveis; Ba, Cu, K, Mn e Rb são moderadamente móveis; Fe, Zn e V são imóveis e mais imóveis ainda são os elementos Al e Ti.

Cabe destacar, no entanto, que embora esta escala relativa de mobilidade seja de grande utilidade em estudos geoquímicos, todos os elementos químicos podem ser mobilizados em maior ou menor grau dependendo das condições físico-químicas. Em ambientes aquáticos, alterações do pH e do potencial redox influenciam a mobilidade, solubilidade e, em alguns casos, a toxicidade dos elementos-traço e podem, por exemplo, tornar os elementos que estão adsorvidos nos

sedimentos, disponíveis à fase aquosa (JARDIM, 2014; SONDERGAARD, 2009; KABATA-PENDIAS, MUKHERJEE, 2007).

De modo geral, a maioria dos elementos-traço não se encontra solúvel nas águas, mas principalmente associados a partículas em suspensão ou fixos em substâncias orgânicas e minerais nos sedimentos de fundo (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1999). Ainda segundo Kabata-Pendias e Pendias (1999), variações na concentração química podem também estar relacionadas à absorção seletiva realizada por fitoplanctons e algas, como a absorção de Cd, Cu e Zn por mesoplâncton e de Cd, Zn, Mn e Pb por algas. Isto pode ocasionar depleção em determinadas estações ou aumento em outras devido à decomposição dessas espécies.

Kabata-Pendias e Mukherjee (2007) compilaram as concentrações médias dos principais elementos-traço encontrados em diferentes rios do mundo e mostraram que os teores variam com a sazonalidade climática e também entre os diferentes sistemas aquáticos (Tabela 1).

Tabela 1- Concentrações médias de elementos-traço encontrados em águas superficiais (µg/L).

ELEMENTO	a	b
Fe	300	31 - 739
Mn	15	1,3 - 50,7
Al	300	2,6 - 1080
Sr	70	2,9 - 237,8
Zn	18	0,27 - 27
Ti	5	0,23 - 5,8
V	0,5	0,009 - 1,77
B	15	1,5 - 150
Rb	1	0,3 - 4,04
Cu	2	0,23 - 2,59
Ni	1,6	0,35 - 5,06
Cr	1	0,29 - 11,46
Sn	0,009	-
Ba	10	3 - 80

Fontes: a: Kabata-Pendias e Pendias (1999), b: Gaillardet; Viers; Dupré (2003); - sem informação.

2.2 BASELINE E BACKGROUND GEOQUÍMICO

Em anos mais recentes, estabelecer níveis de *background* ou *baseline* geoquímico tornou-se uma questão importante na geoquímica ambiental, pois esses valores contribuem para a evolução

dos estudos ambientais sobre qualidade da água, poluição do ar e dos solos, por representarem padrões de referência, e por tornarem-se úteis para o entendimento da distribuição e mobilidade dos elementos e compostos químicos em ecossistemas ambientais (RODRIGUES; NALINI JÚNIOR, 2009; GALUSZKA; MIGASZEWSKI, 2011; GALUSZKA, 2007b).

O termo *background* geoquímico foi criado para denotar a ausência de anomalias geoquímicas em um meio natural. Reimann e Garrett (2005) assinalam que o termo *background* geoquímico foi utilizado originalmente por geoquímicos de exploração para distinguir concentrações “normais” (naturais) de um dado elemento de concentrações anômalas ou discrepantes.

Para Hawkes e Webb (1962), *background* geoquímico representa a abundância “normal” de determinado elemento químico em uma amostra de solo estéril dentro do intervalo de valores calculado pela média $\pm 2\sigma$ e não por um valor único. Isto é reforçado por Matschullat, Ottenstein e Reimann (2000), os quais afirmam que valores únicos não consideram os desvios naturais e por isso não são úteis para a caracterização de *background* natural e concentrações de contaminação antrópica.

Em estudos de geoquímica de exploração, o *background* geoquímico permite visualizar a ocorrência e distribuição de anomalias geoquímicas, as quais são utilizadas primordialmente para a detecção de depósitos minerais (GALUSZKA; MIGASZEWSKI, 2011). Nessa abordagem, o *background* geoquímico é visto como um nível de referência e as anomalias positivas como indicativas de possíveis mineralizações (GALUSZKA, MIGASZEWSKI, 2011; REIMANN, GARRETT, 2005).

Nas ciências ambientais, *background* geoquímico é compreendido de forma diferente e é empregado principalmente na identificação e diferenciação de influências antropogênicas das concentrações naturais (GALUSZKA; MIGASZEWSKI, 2011). Matschullat, Ottenstein e Reimann (2000), definem *background* geoquímico como uma medida relativa que diferencia as concentrações de elementos químicos em amostras devidas a processos naturais, daquelas de origem antropogênica. Já Galuszk (2007a) o define como a concentração natural de uma substância ou elemento em uma amostra ambiental ou em um meio específico, considerando os fatores espaço e tempo.

Especialmente no caso das águas superficiais, diferenciar os níveis de poluição ou contaminação antropogênica do enriquecimento natural é uma tarefa complexa (GALUSZKA; MIGASZEWSKI, 2011; GALUSZKA, 2007b), devido sobretudo à variabilidade das condições

climáticas, hidrológicas, biológicas e antrópicas a que este sistema está exposto (GALUSZKA, 2007b; ARPINE, GAYANE, 2016).

De uma forma geral a concentração química advinda supostamente apenas de processos naturais, sem interferência antropogênica, é caracterizada como o nível de *background* natural (EC, 2011; GALUSZKA, 2007b; REIMANN, GARRETT, 2005). Todavia, devido à dificuldade em encontrar áreas intocadas, sem vestígios de interferências antrópicas, desenvolveu-se o termo concentrações de *background* ambiental, especificamente para áreas que estão sob influência de atividades urbanas, agropecuárias e industriais (ISMAIEL *et al.*, 2018; OSTÉ, KLEIN, ZWOLSMAN, 2011; EC, 2011; GALUSZKA, 2007b; REIMANN, GARRETT, 2005). Para Reimann e Garret (2005) é adequado utilizar o termo *background* natural quando a influência dos processos naturais sobre os dados puder ser identificada, e *background* ambiental quando a interferência destes processos for de difícil compreensão.

Muitas vezes o termo *baseline* geoquímico é utilizado como sinônimo de *background* geoquímico, porém não existe consenso quanto à definição de *baseline* (GALUSZKA, 2007a). Os valores de *baseline* podem ser empregados para representar a concentração química de uma substância em uma amostra ambiental, em um local e tempo específico, e permitem avaliar alterações químicas de origem antrópica no meio ambiente (GALUSZKA, 2007b).

Segundo Reimann e Garrett (2005), o termo *baseline* geoquímico pode ser equivalente ao termo *background* ambiental quando o objetivo for medir as concentrações químicas atuais para quantificar possíveis alterações futuras, todavia o uso do termo *baseline* geoquímico como sinônimo de *background* geoquímico deve ser evitado, considerando que o primeiro costuma ser representado por valores únicos e não por um intervalo de valores como é recomendado para os valores de *background*.

Valores de *baseline* e *background* geoquímicos podem ser estabelecidos por métodos diretos, indiretos e integrados (GALUSZKA, 2007a). Os métodos diretos ou geoquímicos exigem amostras isentas de influências antrópicas e se baseiam em valores médios, enquanto que os métodos indiretos (estatísticos) consideram um número de amostras finitas e os valores são deduzidos a partir do tratamento estatístico dos dados por diferentes métodos. O método integrado combina essas duas técnicas, no entanto, as amostras devem ser advindas de áreas naturais, sem influências antropogênicas diretas.

Os métodos indiretos utilizam, de modo geral, as técnicas: iterativa 2σ , função de distribuição calculada, curva de frequência acumulada e representações *boxplot*. Outros métodos

estatísticos amplamente utilizados para estimar valores de *baseline* e *background* estão disponíveis no *software* ProUCL, desenvolvido pela *Environmental Protection Agency* (EPA, 2015). Este *software* é amplamente utilizado nos Estados Unidos da América para calcular os valores de *background* em água e solos (DEQ, 2014; EPA, 2013). Recentemente, Teixeira (2016) usou este *software* para estimar valores de *background* geoquímico para amostras de água superficial nas regiões das minas de ferro N4 e N5, situadas em Carajás, e alcançou um limite de predição superior com confiança estatística interna de 95%.

Diferentes valores de *background* ou *baseline* geoquímicos são gerados por cada técnica. Esses valores poderão ser comparados a resultados novos ou já disponíveis, afim de avaliar a sua razoabilidade ou inconstância em relação a uma faixa de referência, identificando assim valores incomuns (REIMANN; CARITAT, 2017). Não há um consenso sobre o melhor método para definir os valores de *baseline*, devido ao fato de poderem ser definidos diferentes limiares para o mesmo elemento e por dependerem normalmente dos objetivos buscados (REIMANN *et al.*, 2018).

2.3 QUALIDADE DA ÁGUA

A qualidade dos recursos hídricos está diretamente associada com a capacidade da água em dissolver e transportar substâncias presentes no corpo hídrico e na sua bacia de contribuição, assim como da atuação dos organismos que habitam o meio aquático (BRASIL, 2014; EC, 2011). O desenvolvimento urbano, associado a falta de estruturas para coleta e tratamento de esgoto, processos de erosão e assoreamento, recreação, indústrias, mineração, córregos e águas pluviais afetam diretamente os corpos hídricos (TSUTIYA, 2006). Condições naturais, como tipo de solo e rocha, topografia, clima, em especial a precipitação e a cobertura vegetal, também afetam as características dos corpos hídricos superficiais da bacia de drenagem.

Segundo Keller (2012) solos argilosos e rochas pouco fraturadas, em geral, permitem pouca infiltração de água, sendo propícios ao maior escoamento superficial, diferentemente de solos arenosos e rochas intensamente fraturadas. Já o declive e o tipo de relevo influenciam diretamente a velocidade da água e a energia gravitacional. Os fatores climáticos, em especial a precipitação, são importantes para regular a entrada de água no sistema, enquanto que a cobertura vegetal é essencial, por atuar no sentido de diminuir o escoamento superficial, por causar aumento do volume de água interceptado e removido por evaporação, e ainda amenizar ou evitar os processos de erosão das margens dos rios.

Por meio do monitoramento da qualidade da água pode-se avaliar possíveis efeitos de processos naturais e/ou ações antrópicas potencialmente capazes de causar alterações nas características físico-químicas e biológicas dos corpos hídricos que formam uma bacia hidrográfica. Isto é possível no ambiente natural porque o ciclo hidrológico envolve o transporte das substâncias dissolvidas e de partículas coloidais para a rede de drenagem (MIRANDA *et al.*, 2009).

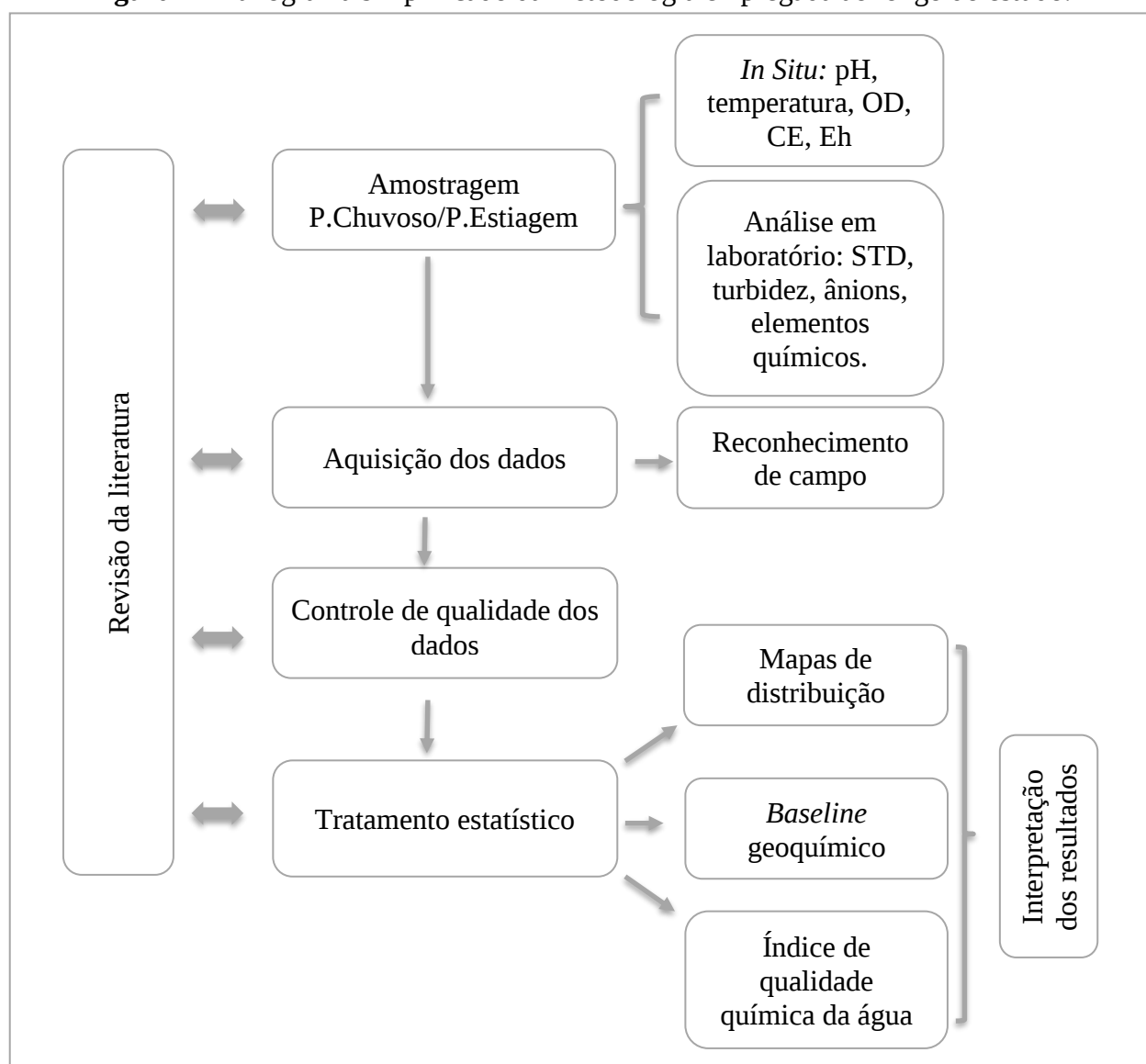
Para verificar a adequabilidade das águas superficiais é fundamental a avaliação da sua qualidade por meio da caracterização da sua composição e identificação de indícios de poluição ou contaminação por possíveis fontes antrópicas (MATTA *et al.*, 2008). Para ser considerada de qualidade adequada, a água deve cumprir padrões de qualidade e não deve conter concentrações elevadas de substâncias nocivas à saúde, nem tampouco ter odor, sabor ou aparência desagradável (TSUTIYA, 2006).

A Resolução nº 357 de 2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) dispõe sobre a classificação e as diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos hídricos superficiais, conforme os seus usos preponderantes, além de estabelecer padrões para o lançamento de efluentes (BRASIL, 2005). Os limites estabelecidos naquela resolução para os diferentes parâmetros físico-químicos servem de referência para avaliar a condição de qualidade das águas superficiais e, na medida das possibilidades, foram aplicados na região de estudo. No entanto, o padrão de qualidade torna-se limitado diante dos diferentes fatores que controlam as características geoquímicas das águas superficiais (EC, 2011).

3 METODOLOGIA

Os métodos empregados no presente estudo foram divididos e desenvolvidos em várias etapas ao longo do tempo (Figura 4): Revisão de literatura; Amostragem e métodos analíticos; Aquisição dos dados; Reconhecimento de campo; Controle de qualidade dos dados; Tratamento estatístico descritivo e multivariado; Composição dos mapas de distribuição espacial das variáveis; Cálculo dos valores estimados de *baseline* geoquímico; Concepção do índice de qualidade química da água; Interpretação dos resultados.

Figura 4- Fluxograma simplificado da metodologia empregada ao longo do estudo.



Fonte: própria autora, 2019.

3.1 AMOSTRAGEM E MÉTODOS ANALÍTICOS

Os dados utilizados nesta pesquisa foram extraídos integralmente do projeto ‘*Background* geoquímico da bacia do rio Itacaiúnas’. Portanto, a autora não participou diretamente nem da etapa de amostragem, nem tampouco da realização de análises químicas. Porém, em função de sua relevância para a pesquisa, as técnicas de amostragem e os métodos analíticos serão apresentados e discutidos.

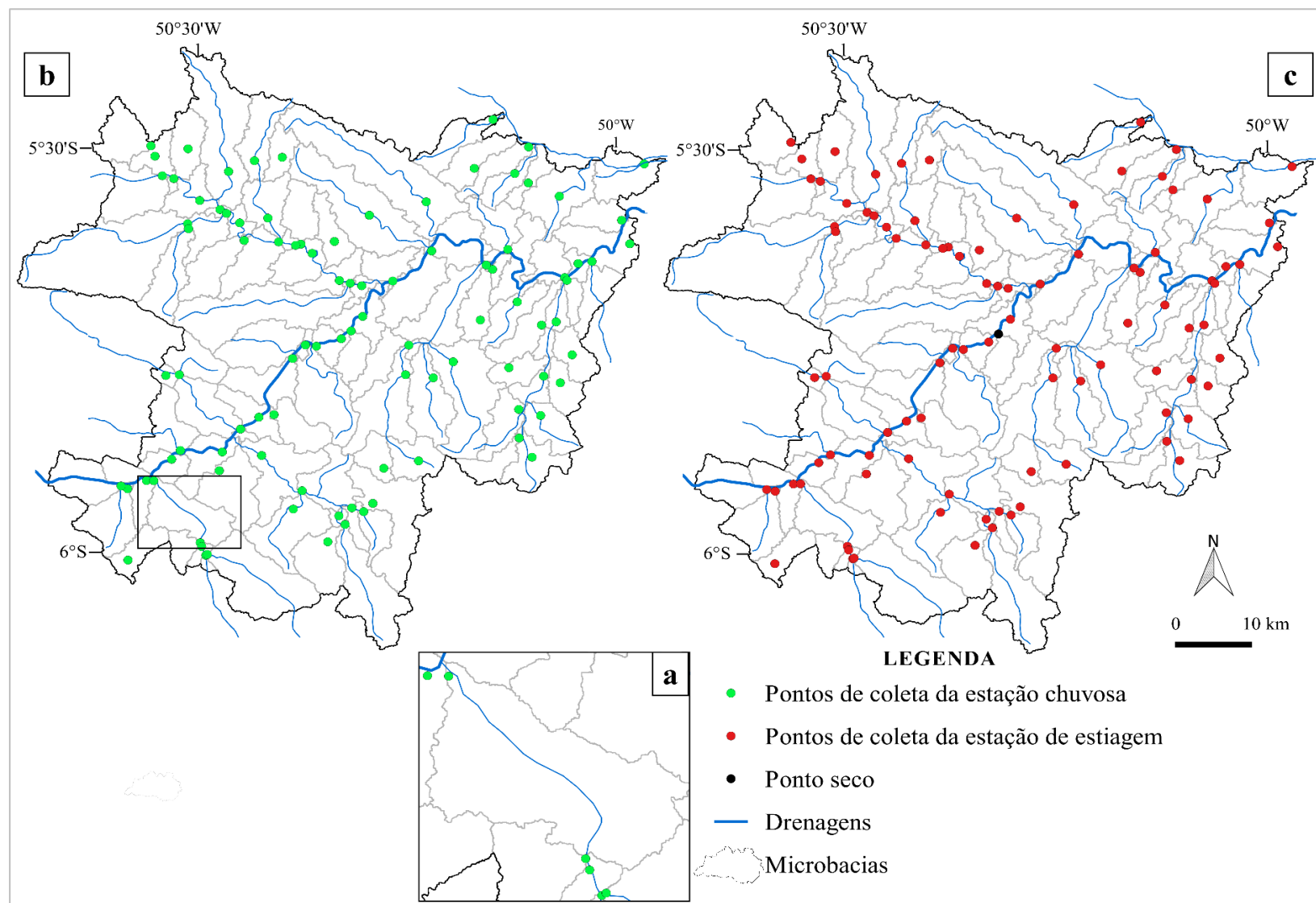
A etapa revisão de literatura ocorreu durante todo o desenvolvimento do estudo. Para a coleta das amostras de água superficial foram realizadas duas campanhas de amostragem durante o ano de 2017, uma no período chuvoso (abril a maio), e outra no de estiagem (julho a setembro), para que fosse possível avaliar a influência da sazonalidade nos parâmetros analisados.

No planejamento efetuado no projeto *Background*, foi prevista a coleta de amostras em microbacias previamente definidas com auxílio de técnicas de sensoriamento remoto. Foi efetuada a coleta de uma única amostra em cada microbacia, preferencialmente próximo a foz da sua principal drenagem (Figura 5a), para que a amostra representasse a totalidade da microbacia. Os resultados foram inseridos e armazenados em *tablets*, que também foram utilizados para verificar a localização dos pontos de amostragem, e serviram de ponto de partida para a organização de um banco de dados geoquímico do projeto *Background*. Os pontos de amostragem foram localizados com apoio de imagens de satélite georreferenciadas e com base em sistema de informação geográfica.

Na SBMI, foram coletadas 189 amostras e 8 duplicatas, sendo 95 amostras e 5 duplicatas na estação chuvosa (Figura 5b) e 94 amostras e 3 duplicatas durante o período de estiagem (Figura 5c). De todas as 95 microbacias amostradas no período chuvoso, apenas uma apresentou ponto seco no período de estiagem, o que demonstra que nesta sub-bacia praticamente não se observa intermitência da drenagem na estação menos chuvosa, contrariamente ao que foi registrado nas sub-bacias do Parauapebas (QUARESMA, 2019), Vermelho e Sororó (SALOMÃO *et al.*, 2018).

A amostragem e as análises químicas foram realizadas por técnicos da empresa Bioagri (Grupo Merieux), a qual detém laboratórios analíticos certificados. As amostras foram coletadas com um balde de aço inoxidável e transferidas para garrafas de polietileno de 30 ml para a determinação dos ânions, turbidez e sólidos totais dissolvidos e de 60 ml para a verificação dos elementos químicos.

Figura 5- Mapas de amostragem das águas superficiais no médio rio Itacaiúnas: a) Detalhamento da amostragem na microbacia do Igarapé Águas Claras; b) Período chuvoso; c) Período de estiagem.



Fonte: própria autora, 2019.

As amostras recolhidas para detecção dos elementos químicos foram acidificadas com ácido nítrico, sob pH menor que 2, para sua conservação. Todas as amostras foram conservadas em caixas de gelo, sob uma temperatura de 4°C, para posterior análise em laboratório.

As medidas *in situ* e os ensaios analíticos foram feitos com base nos padrões da EPA (2013, 1999, 1993) e SMEWW (2005). Os parâmetros físico-químicos temperatura, potencial hidrogeniônico (pH), Oxigênio Dissolvido (OD), Condutividade Elétrica (CE) e potencial redox (Eh) foram medidos no campo por meio da utilização da sonda multi paramétrica Hanna (modelo 98194).

Em laboratório foram determinados os elementos-traço, por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS); ânions, por cromatografia iônica; fósforo total, por digestão ácida; turbidez, por nefelometria e os sólidos totais dissolvidos (STD) por gravimetria.

Nas Tabelas 2, 3 e 4 são apresentados os limites de detecção (LD) e as metodologias utilizadas na determinação, respectivamente, dos parâmetros físico-químicos, ânions e P total, e elementos químicos das águas superficiais da SBMI.

Tabela 2- Métodos analíticos e limites de detecção dos parâmetros físico-químicos determinados nas amostras de águas superficiais coletadas na sub-bacia do médio rio Itacaiúnas.

Parâmetro	Unidade	Limite de Detecção	Metodologia
Oxigênio Dissolvido¹	mg/L	0,1	Sonda multiparamétrica Hanna (98194)
pH (25 °C)²	---	---	
Temperatura³	°C	---	
Condutividade Elétrica⁴	µS/cm	1	
Potencial Redox⁵	mV	---	
Sólidos Totais Dissolvidos⁶	mg/L	5,0	Gravimetria
Turbidez⁷	UNT	0,1	Nefelometria

Nota: --- Sem limite de detecção. 1- SMWW, 22ª Edição, 2012 - Método 4500 O-G; 2-SMWW, 22ª Edição, 2012 - Método 4500H+ B ; 3-SMWW, 22ª Edição, 2012 - Método 2550 B; 4- SMWW, 22ª Edição, 2012 - Método 2510 B; 5- SMWW, 22ª Edição, 2012 - Método 2580 B; 6- SMWW, 22ª Edição, 2012 - Método 2540 C; 7-SMWW, 22ª Edição, 2012 - Método 2130 B.

Fonte: própria autora, 2019.

Tabela 3- Métodos analíticos e limites de detecção dos ânions e do elemento químico fósforo analisados nas amostras de águas superficiais coletadas na sub-bacia do médio Itacaiúnas.

Parâmetro	Limite de Detecção (mg/L)	Metodologia
Sulfato (SO₄²⁻)¹	0,5	Cromatografia iônica
Fluoreto (F⁻)¹	0,05	
Cloreto (Cl⁻)¹	0,5	
Nitrato (NO₃⁻)¹	2,2	
Fósforo total⁸	0,01	Digestão ácida

Nota:1-EPA 300.0: 1993, 300.1: 1999, POP PA 032 - Rev. 12; 8-SMWW, 22ª Edição, 2012 - Método 4500 P – E.

Fonte: própria autora, 2019.

Tabela 4- Método analítico e limites de detecção dos elementos químicos analisados nas amostras de águas superficiais coletadas na sub-bacia do médio rio Itacaiúnas, por período de amostragem.

de águas superficiais coletadas na sub-bacia do médio rio Itacurana, por período de amostragem.				
Elemento Químico ⁹	LD (µg/L)	Elemento Químico ⁹	LD (µg/L)	Método
	Período chuvoso- estiagem		Período chuvoso- estiagem	
Hg	0,1	Ni	1	ICP-MS
Ag	1	Pb		
Al		Sb		
As		Sn		
B		Sr		
Ba		Ti		
Be		Tl		
Ca		V		
Cd		Zn		
Co		Fe	1-5	
Cr		Rb	5	
Cu		Ce		
K		Cs		
Mg		Ga		
Mn		La		
Mo		W		
Na		Hf	10	

Nota: 9- SMWW, 22ª Edição, 2012, Método 3125 B / Preparo: EPA 3010 A: 1992 e EPA 3005: 1992.

Fonte: própria autora, 2019.

3.2 CONTROLE DE QUALIDADE DOS DADOS

3.2.1 Percentual de amostras abaixo do limite de detecção e seleção das variáveis

O número de amostras abaixo do LD foi verificado para cada parâmetro analisado, em ambos os períodos de amostragem. A verificação deste percentual é necessária para selecionar as variáveis a serem submetidas ao tratamento estatístico e posteriormente ao cálculo dos valores de

baseline. Para isso, os resultados das análises químicas e físico-químicas foram organizados em planilha Excel onde foi verificado o percentual de amostras abaixo do limite de detecção (LD) do método analítico empregado, com base na fórmula abaixo:

$$\% \text{ Amostras}_{< LD} = 100 * (T_{a<LD} / T_a)$$

Onde:

% Amostras_{< LD}: Percentual de amostras do parâmetro analisado abaixo do limite de detecção;

T_{a<LD}: Total de amostras do parâmetro que ficaram abaixo do limite de detecção;

T_a: Total de amostras analisadas para o parâmetro.

Os valores das concentrações menores que o LD foram substituídos pela metade do limite de detecção do método (0.5*LD) para que fosse possível considerar todas as informações possíveis, assim como adotado por Reimann e Filzmoser (2000). Dessa análise foram desconsideradas as duplicatas das amostras.

3.2.2 Precisão

Para verificar a variância entre os resultados das amostras duplicatas e das amostras originais foi determinada a diferença percentual relativa das concentrações dos parâmetros físico-químicos, ânions e elementos-traço entre os pares de duplicatas. O desvio relativo aceitável é de mais ou menos 15%.

A precisão foi calculada de acordo com a fórmula:

$$\text{Precisão} = 100 * (\text{Amostra} - \text{Duplicata}) / ((\text{Amostra} + \text{Duplicata}) / 2)$$

3.3 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

3.3.1 Estatística descritiva

Visando identificar a variabilidade, valores discrepantes, tendências e as formas de distribuição de cada variável foi realizada uma análise exploratória e descritiva dos dados por meio do *Software RStudio* (R CORE TEAM, 2018). Os resultados foram representados em gráficos quantil-quantil (Q-Q), *boxplot* e em gráficos de análise exploratória de dados (EDA, do inglês

Exploratory Data Analysis), os quais são uma combinação do histograma, traçado de densidade, diagrama de dispersão unidimensional e *boxplot*.

A normalidade dos dados foi testada pela aplicação do teste de Shapiro-Wilk (SHAPIRO; WILK, 1965), e como os resultados não apresentaram distribuição normal ($p\text{-valor} > 0,05$), foram empregados testes não paramétricos. Desejando obter a normalidade da distribuição dos dados foi aplicada a transformação para escala log (REIMANN, FILZMOSE, 2000; REIMANN, FILZMOSE, GARRETT, 2005).

Para verificar se há diferença significativa das concentrações medianas entre as duas estações de amostragem (chuvosa e estiagem), aplicou-se o teste não paramétrico Wilcoxon (WILCOXON, 1945). Este teste compara os valores medianos de uma variável em relação a dois grupos. A hipótese nula (H_0) é que não há diferença da concentração entre as estações de amostragem, enquanto que a hipótese alternativa (H_1) é que há diferença significativa da concentração. Considerado o limite de significância de 0,05, ou seja, probabilidade de 5% da H_0 ser verdadeira, se o valor de p calculado for menor ou igual a 0,05 a H_0 é desconsiderada, o que implica na diferença. Se for maior que 0,05 conclui-se que não há diferença sazonal significativa.

3.3.2 Estatística multivariada

As análises multivariadas aplicadas foram: teste de correlação não paramétrico de *Spearman* (r), análise de agrupamento hierárquico (HCA, do inglês *Hierarchical Cluster Analysis*) e análise de componente principal (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*). Para tanto aplicaram-se, na mesma ordem, os pacotes “ggcorrplot”, “dendextend”, “FactoMiner”, “FactoExtra” do *Software RStudio* (R CORE TEAM, 2018).

A análise de correlação permite a visualização das variáveis mais significativas com base no coeficiente de correlação de *Spearman* (r) para um nível de significância de 0,05 (5% de erro). De acordo com Schober *et al.*, (2018), a correlação entre as variáveis pode ser **muito forte** (0,80 – 1), **forte** (0,70 – 0,79), **moderada** (0,40 – 0,69), **fraca** (0,10 – 0,39) ou **negligenciável** (0,00 – 0,10).

A HCA pode ser aplicada tanto para identificar a semelhança entre as amostras, empregando-se a distância Euclidiana (método Q), quanto entre as variáveis, por meio do coeficiente de semelhança de correlação (método R). Porém, identificou-se apenas a semelhança entre as variáveis, com base no coeficiente de correlação de *Spearman* (r). Por meio dessa análise foi possível identificar os grupos de variáveis que se comportam de maneira semelhante.

A PCA permite a visualização das componentes que mais explicam a variância do conjunto de dados, bem como o peso (importância) que cada variável tem em cada componente, sendo ressaltada a correlação entre as variáveis. Ou seja, mostra a combinação das variáveis mais interessantes para a interpretação dos resultados, permitindo a redução da quantidade de variáveis estudadas. Além disso, um conjunto de variáveis pode ser mais indicado para identificação de fontes particulares de anomalias do que a avaliação com base em uma única variável, visto que uma paisagem geoquímica é melhor modelada a partir da interação de diversas variáveis. Assim como na análise de correlação, o grau de correlação entre as variáveis será avaliado com base no coeficiente de correlação de *Spearman* (r), sendo assumida a escala de classificação descrita acima, proposta por Schober *et al.*, (2018).

3.4 COMPOSIÇÃO DOS MAPAS DE DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DAS VARIÁVEIS

Utilizou-se para a composição dos mapas o *software* de acesso livre *Quantum Gis* (QUANTUM GIS DEVELOPMENT TEAM, 2009), com datum *World Geodetic System* 1984 (WGS84). Para a representação espacial das concentrações foram definidos seis a sete intervalos de classes, dependendo dos resultados individuais de cada variável. Os intervalos foram baseados no valor mínimo, primeiro quartil, mediana, terceiro quartil, limiar de anomalia e valor máximo.

3.5 CÁLCULO DOS VALORES ESTIMADOS DE *BASELINE* GEOQUÍMICO

Para o cálculo dos valores de *baseline* geoquímicos foram testadas e aplicadas diversas metodologias e, com base nos resultados, selecionada(s) a(s) técnica(s) mais adequada(s) às condições deste estudo para a estimativa de *baseline* geoquímico. Foram assim testados os métodos estatísticos indiretos: curva de frequência acumulada, técnica iterativa 2σ , função de distribuição calculada, método de Tukey, mediana + 2 desvios absolutos da mediana e percentis 5%, 75%, 95% e 98%. Os valores estimados de *baseline* geoquímico foram estabelecidos a partir do limite superior dos resultados obtidos por cada técnica testada.

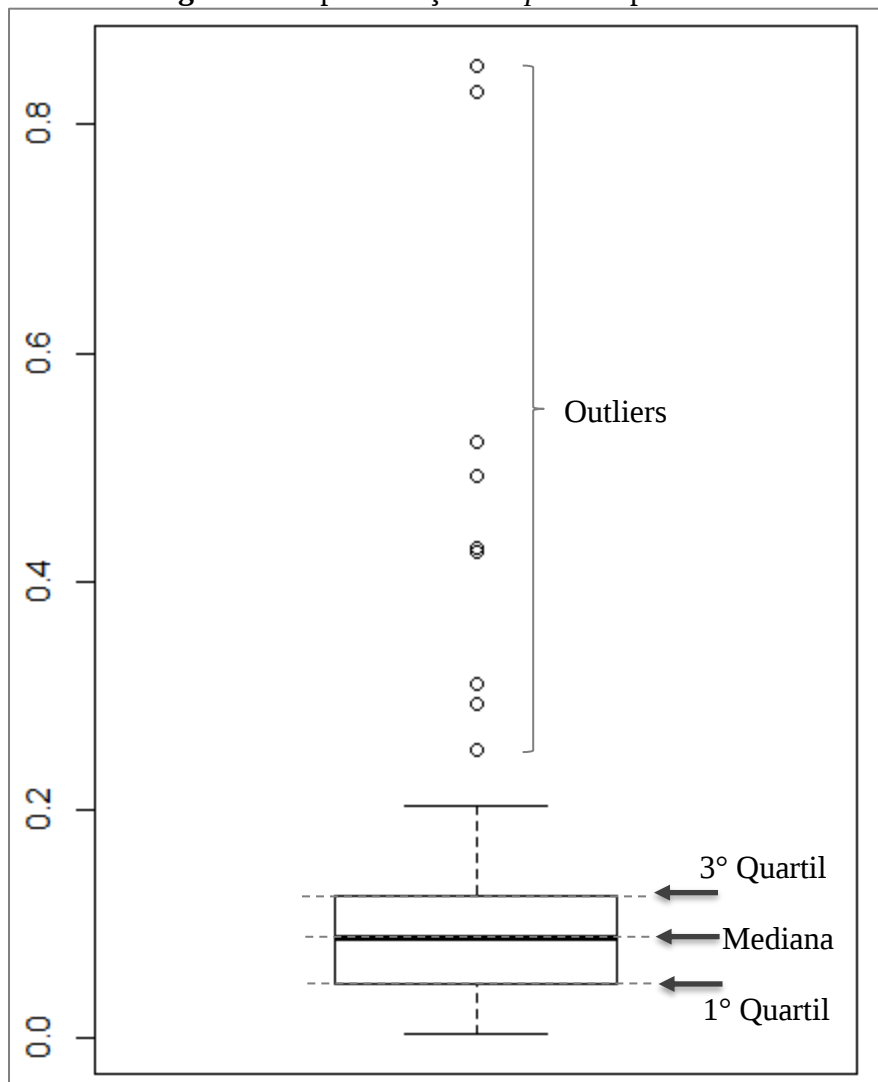
3.5.1 Método de Tukey (TIF)

A técnica baseada em Tukey (1977) foi utilizada para estimar os valores de *baseline* geoquímico. Para a representação dos resultados utiliza-se um *box* com hastes (Figura 6), onde 50% dos valores se concentram na caixa, a qual é dividida por uma linha que equivale à mediana dos dados. As hastes se estendem até o maior ou menor valor do conjunto de observações, sendo

os dados situados além dessas hastes caracterizados como *outliers* e representados por um símbolo especial (REIMANN; FILZMOSE; GARRETT, 2005).

Para o cálculo do TIF (TIF, do inglês *Tukey Inner Fence*), é necessário que os dados sejam convertidos para escala log na base 10, para alcançar a simetria, e em seguida reconvertidos, para então o resultado ser utilizado como valor de *baseline* (REIMANN *et al.*, 2018).

Figura 6- Representação *boxplot* simplificada.



Fonte: própria autora, 2019.

O *baseline* geoquímico é representado pelo limite superior do intervalo interquartil estendido em 1,5 vezes mais o terceiro quartil (TUKEY, 1977; cf. REIMANN; FILZMOSE; GARRETT, 2005; RODRIGUES *et al.*, 2013), conforme equação a seguir:

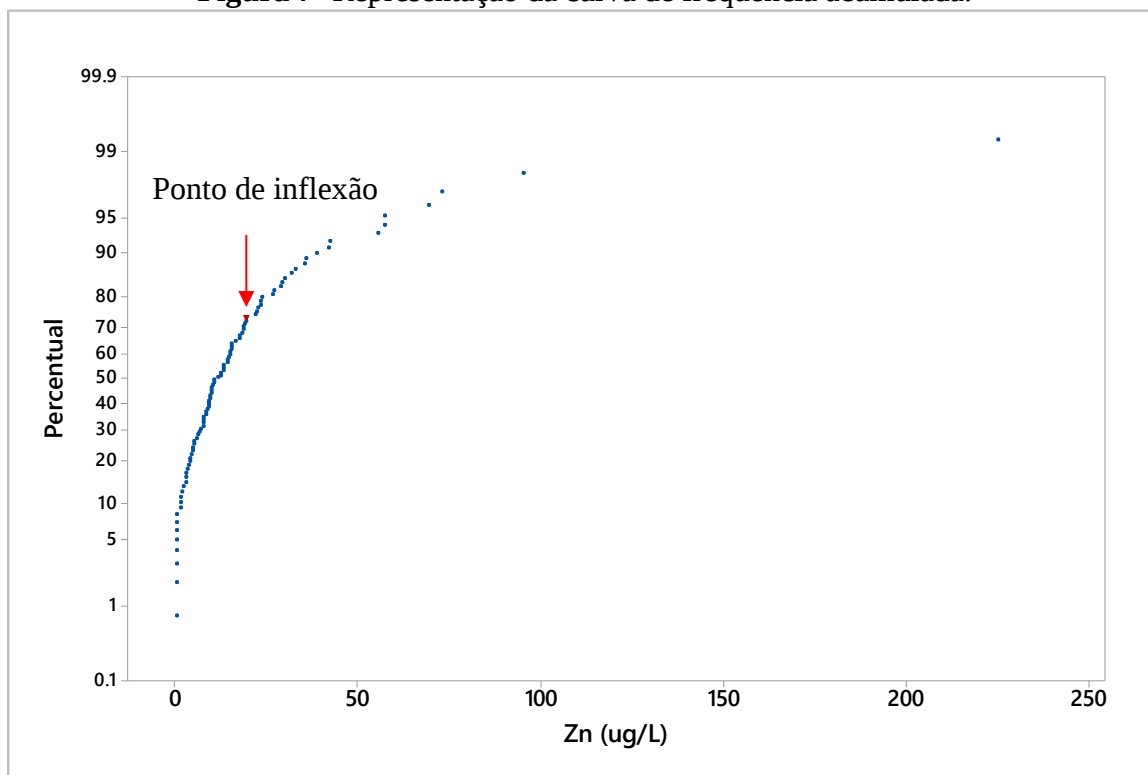
$$\text{TIF} = Q3 + 1,5 \cdot \text{IQR}$$

Onde Q3 representa o 3º quartil (percentil 75%) e IQR o intervalo interquartil, que corresponde ao 3º Quartil (percentil 75%) – 1º Quartil (percentil 25%). Na equação, 1,5 é um fator de multiplicação baseado na suposta distribuição normal dos dados (REIMANN *et al.*, 2018). Para a determinação do valor de *baseline* foi utilizado o *Software RStudio* (R CORE TEAM, 2018).

3.5.2 Curvas de frequência acumulada (FC)

Como uma aproximação do método de Lepeltier (1969), as curvas de frequência acumulada (Figura 7) possibilitam o cálculo do *baseline* geoquímico por meio da frequência acumulada de cada elemento em escala linear, permitindo assim a identificação de diferentes populações de dados por meio de pontos de inflexão (MATSCHULLAT; OTTENSTEIN; REIMANN, 2000). O valor de *baseline* corresponderá ao limite superior do conjunto de dados mais homogêneos dentro de cada população definida, ou seja, pelo conjunto mais representativo do total de dados (RODRIGUES *et al.*, 2013). Esta técnica foi aplicada por meio do *software* Minitab®.

Figura 7- Representação da curva de frequência acumulada.



Fonte: própria autora, 2019.

3.5.3 Técnica iterativa 2σ (TI 2σ) e função de distribuição calculada (FD)

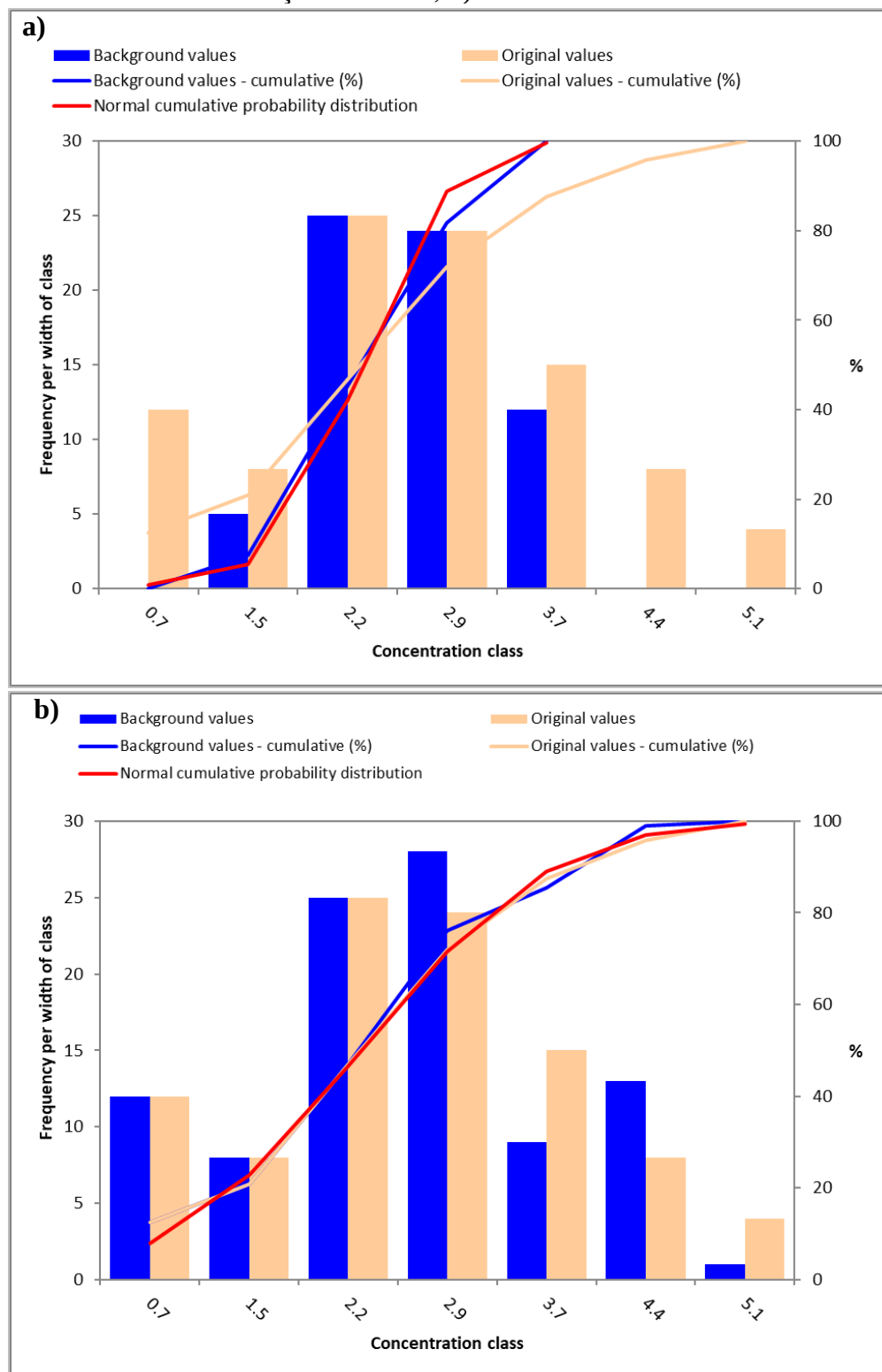
Essas técnicas foram aplicadas por meio da macro *Visual Basic* (VB) criada por Nakić *et al.*, (2007) denominada VB *Background*® (MS Excel). A macro disponibiliza, além dos valores de *baseline*, gráficos com histograma e curvas de distribuição normal e de frequência acumulada, para os dados originais e para os valores de *baseline* (Figura 8). Os valores com maior frequência e menor concentração são assumidos como sendo representativos dos valores de *baseline*, enquanto que os de menor frequência e maior concentração seriam possivelmente devidos à influência antropogênica (URRESTI-ESTALA *et al.*, 2013).

A técnica iterativa 2σ calcula o desvio padrão e a média do conjunto de dados e então estabelece um intervalo de valores a partir da média $\pm 2\sigma$, sendo descartados os valores fora desse intervalo, até alcançar a normalidade dos dados (MATSCHULLAT, OTTENSTEIN, REIMANN, 2000; RODRIGUES *et al.*, 2013; URRESTI-ESTALA *et al.*, 2013). Repete-se esse procedimento até que todos os valores se enquadrem dentro do intervalo da média $\pm 2\sigma$, que representará a faixa de *baseline* (MATSCHULLAT; OTTENSTEIN; REIMANN, 2000). O *baseline* geoquímico será então representado pelo limite superior dessa faixa (MATSCHULLAT, OTTENSTEIN, REIMANN, 2000; RODRIGUES *et al.*, 2013).

A função de distribuição calculada usa a mediana para filtrar os dados. Os valores acima da mediana calculada são eliminados. A partir dos dados finais são calculados a média e o desvio padrão para obter o intervalo [média $\pm 2\sigma$]. Assim como na técnica iterativa, os valores além desse intervalo são desconsiderados. Com a nova média e desvio padrão, calcula-se a distribuição normal acumulada.

Os valores enquadrados no intervalo por ambas as técnicas foram submetidos ao teste estatístico de normalidade de Lilliefors que fornece o T e o T crítico (T_{crit}), os quais certificam a validade dos valores de *baseline*. Para que esses métodos sejam considerados adequados para a estimativa de *baseline* e não forneçam valores superestimados é necessário que o T seja menor que o T_{crit} (URRESTI-ESTALA *et al.*, 2013).

Figura 8- Representação gráfica, para o Fe, das técnicas: a) Função de distribuição calculada; b) Técnica iterativa 2σ .



Fonte: própria autora, 2019.

3.5.4 Percentis (5%, 75%, 95%, 98%) e mediana + 2 desvios absolutos da mediana (Med + 2 MAD)

Estes métodos, assim como o TIF, necessitam que os dados sejam transformados para escala log na base 10, para então calcular o Med + 2 MAD (MAD, do inglês *Median Absolute Deviation*) e os percentis (REIMANN *et al.*, 2018; REIMANN; FILZMOSER; GARRETT, 2005). Em seguida, os resultados são transformados novamente, sendo então utilizados como valor de *baseline* (REIMANN *et al.*, 2018). Os cálculos foram realizados por meio do *Software R Stúdio* (R CORE TEAM, 2018).

3.6 CONCEPÇÃO DO ÍNDICE DA QUALIDADE QUÍMICA DA ÁGUA (IQQA)

A qualidade da água superficial pode ser avaliada por meio de comparações entre os dados obtidos em determinado ambiente com os padrões de qualidade estabelecidos na Resolução do CONAMA 357/2007 (BRASIL, 2005). No entanto essa comparação não é suficientemente rigorosa para definir o estado da qualidade dos corpos hídricos (NOORI *et al.*, 2019). Para isso é recomendável que sejam definidos índices de qualidade da água, pois estes fornecem um *status* da qualidade da água baseado em vários constituintes.

No Brasil, em geral, a avaliação é feita por meio do Índice de Qualidade da Água (IQA), que foi baseado no índice desenvolvido pela *National Sanitation Foundation* (NSF) e é recomendado e utilizado pela ANA-Agência Nacional de águas (GLORIA; HORN; HILGEMANN, 2017). O IQA considera nove parâmetros: OD, pH, demanda bioquímica de oxigênio, NO_3^- , P total, turbidez, temperatura, STD e coliformes termotolerantes.

Entretanto, nem todos os parâmetros utilizados no estabelecimento do IQA foram determinados no presente trabalho. Por isso, assim como em estudos realizados por Brown *et al.*, (1973) e Chatterjee e Raziuddin (2007), foi desenvolvido um Índice de Qualidade Química da Água (IQQA) específico, e empregaram-se os elementos químicos, ânions e parâmetros físico-químicos medidos na bacia do médio rio Itacaiúnas, conforme o modelo adotado por Sahoo *et al.*, (em impressão) para avaliar o IQQA na BHRI.

Foram selecionadas para definir esse índice as variáveis pH, temperatura, turbidez, CE, STD, OD, NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , P, Ca, Mg, Na e K, e então atribuídos pesos (Tabela 5), conforme sua importância para a qualidade das águas de Classe II e para as águas destinadas a consumo humano (BRASIL, 2005; WHO, 2017). Todo o cálculo foi desenvolvido por meio do *software Excel*.

Tabela 5-Pesos dos parâmetros utilizados no índice da qualidade química da água.

Parâmetros	Padrão	CONAMA 357/05 WHO 2017	Peso
pH	6-9	WHO	5
OD	≥ 5	CONAMA	7
Temperatura	25		3
CE	500	WHO	5
Turbidez	100	CONAMA	3
STD	500	CONAMA	4
SO ₄ ²⁻	250	CONAMA	3
NO ₃ ⁻	10	CONAMA	6
Cl ⁻	250	CONAMA	4
F ⁻	1,4	CONAMA	4
P total	0,1	CONAMA	4
Ca total	75	WHO	2
Mg total	50	WHO	2
Na total	200	WHO	1
K total	12	WHO	1

Nota: OD, STD, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, F⁻, Ca total, Mg total, Na total, P total e K total estão em mg/L. CE está em µS/cm. Turbidez em UNT e a Temperatura em °C.

Fonte: Sahoo *et al.*, (em impressão).

O cálculo foi feito conforme o índice abaixo:

Índice

$$IQQA = \sum SI$$

$$SI = W_i * Q_i$$

$$Q_i = (C_i / S_i) * 100$$

$$W_i = w_i / \sum w_i$$

Onde:

IQQA = Índice de Qualidade Química da Água (0 a >100)

SI= Sub índice de cada parâmetro

Q_i = Qualidade do i-ésimo parâmetro

W_i = Peso do i-ésimo parâmetro

w_i = Peso unitário

S_i = Valor padrão do parâmetro

C_i= Valor medido do parâmetro

Para pH e OD a classificação de qualidade (Q_i) será calculada com base na equação abaixo:

$$Q_i = ((C_i - V_i) / (S_i - V_i)) * 100$$

Onde Vi é o valor ideal do parâmetro, sendo igual a 7 para pH e 14,6 para OD. A partir dos resultados a avaliação da qualidade química da água será feita com base na classificação apresentada na Tabela 6:

Tabela 6- Classes do índice da qualidade química da água.

Classificação	Intervalo
Ótima	$0 \leq IQQA \leq 25$
Boa	$25 < IQQA \leq 50$
Ruim	$50 < IQQA \leq 75$
Muito ruim	$75 < IQQA \leq 100$
Péssima	$IQQA > 100$

Fonte: própria autora, 2019. Baseado em Chatterjee e Raziuddin (2007).

4 RESULTADOS

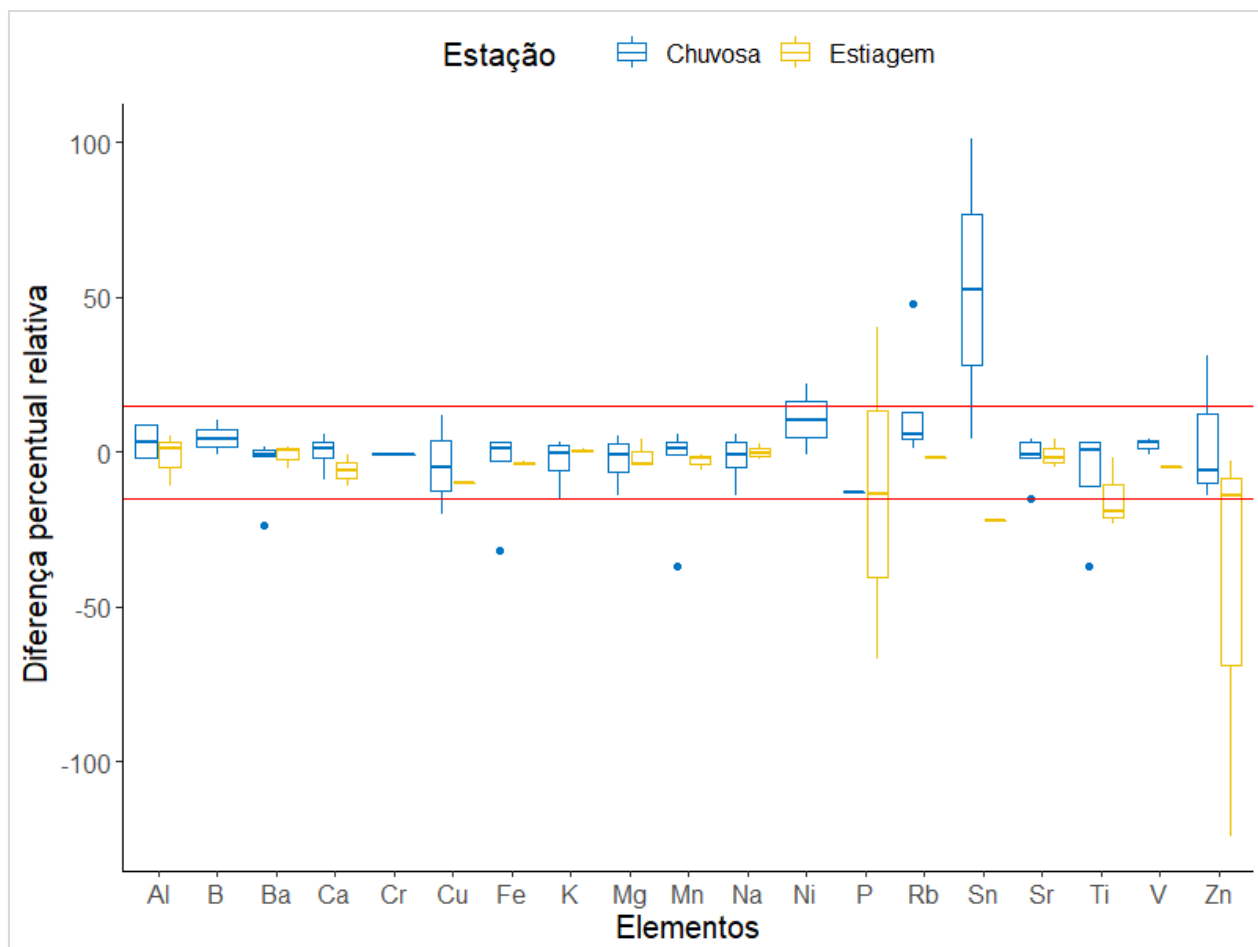
4.1 CONTROLE DE QUALIDADE DOS DADOS

No APÊNDICE A estão apresentados os resultados das análises químicas das amostras e das duplicatas dos parâmetros físico-químicos e ânions (Tabela A1), e dos elementos químicos (Tabela A2), para ambos os períodos de amostragem, assim como os seus respectivos limites de detecção e valores máximos permitidos na Resolução CONAMA 357/05, para águas de Classe II. Ressalta-se que na Tabela A2 não estão indicados os resultados das análises químicas dos elementos químicos que apresentaram mais de 70% das concentrações abaixo do LD.

No APÊNDICE B constam os resultados do cálculo de precisão relativa das análises das amostras duplicatas coletadas durante os períodos chuvoso (Tabelas B1, B2 e B3) e de estiagem (Tabelas B4, B5 e B6). Não estão apresentados no APÊNDICE B os resultados das variáveis que apresentaram ou a concentração da amostra ou da duplicata, ou ambas, abaixo do limite de detecção.

A partir do controle de qualidade dos dados verificou-se que os resultados das amostras duplicatas enquadram-se, em geral, no intervalo de $\pm 15\%$ considerado adequado em termos de precisão (Figuras 9 e 10, Tabelas B1, B2, B3, B4, B5 e B6). As variáveis que apresentaram precisão fora desse intervalo também apresentaram alto número de amostras com concentração inferior ao limite de detecção, e isso pode ter influenciado o resultado.

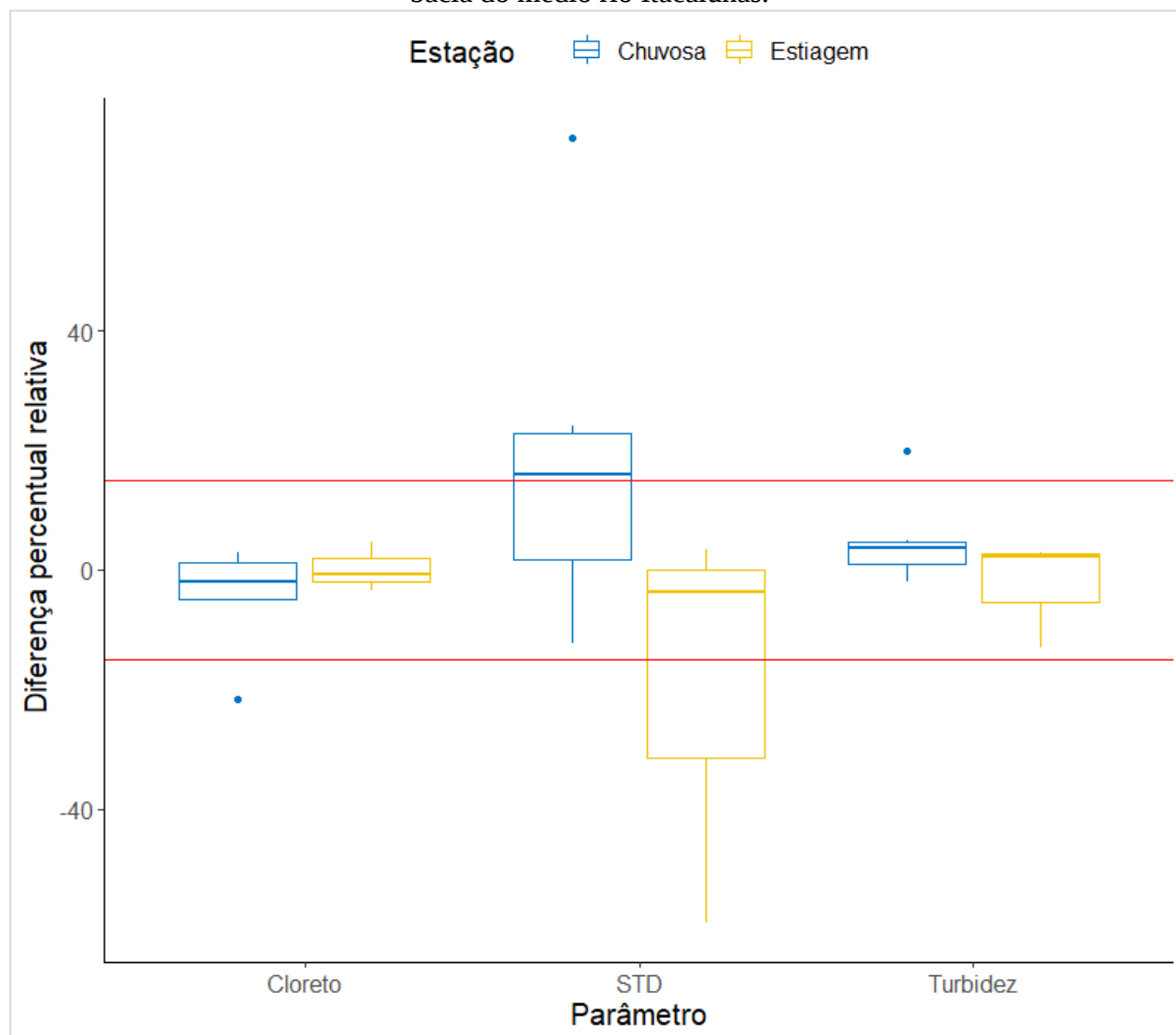
Figura 9- Precisão das análises em duplicata para elementos-traço na sub-bacia do médio rio Itacaiúnas



Nota: as linhas vermelhas representam o intervalo de $\pm 15\%$.

Fonte: própria autora, 2019.

Figura 10- Precisão das análises em duplicata para parâmetros físico-químicos e ânions na sub-bacia do médio rio Itacaiúnas.



Nota: as linhas vermelhas representam o intervalo de $\pm 15\%$.

Fonte: própria autora, 2019.

4.2 ESTATÍSTICA BÁSICA APLICADA ÀS AMOSTRAS ANALISADAS

Nas duas estações de amostragem, as concentrações de As, Ag, Be, Ce, Cs, Cd, Hf, La, Sb e Tl situaram-se sempre abaixo do LD e nos casos de Ga, Hg, La, Mo, Pb e W mais de 90% das microbacias apresentaram teores abaixo do LD. Em razão disso, esses elementos não serão considerados nas análises estatísticas e tampouco tratados de modo detalhado nas discussões do presente estudo.

Em relação aos ânions, no período chuvoso, mais de 85% das amostras apresentam teores de F^- e NO_3^- abaixo do LD e para mais de 60% delas se verifica o mesmo para SO_4^{2-} . Na estação de estiagem o quadro é similar, pois apenas 25% das amostras apresentaram teores detectáveis de SO_4^{2-} , 33% de F^- e 11% de NO_3^- . O Cl^- , por sua vez, foi o único ânion detectado em todas as amostras coletadas na época mais chuvosa e em 99% daquelas representativas do período de estiagem. Observou-se ainda, que durante o período chuvoso um número maior de microbacias apresentou concentrações detectáveis de SO_4^{2-} , ao contrário do F^- que forneceu mais amostras com conteúdo acima do LD na estação de estiagem.

Com base nessa avaliação, foram selecionados para o tratamento estatístico, juntamente com todos os parâmetros físico-químicos, vinte elementos químicos metálicos (Al, B, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Rb, Sn, Sr, Ti, V, Zn) e os ânions Cl^- , SO_4^{2-} e F^- , devido apresentarem, ao menos em uma estação, um mínimo de 30% de amostras com concentrações superiores ao limite de detecção.

As tabelas 7 e 8 apresentam, respectivamente, os resultados do tratamento estatístico básico obtidos para os parâmetros físico-químicos mais ânions e para os elementos químicos que foram selecionados a partir do controle de qualidade dos dados. Nessas tabelas também constam o número e o percentual de amostras abaixo do LD por período de amostragem, bem como os resultados dos testes de Shapiro-Wilk e Wilcoxon, e da transformação logarítmica (o primeiro e o último apenas para os metais). Ainda estão disponíveis nelas os valores máximos permitidos (VMP) pela resolução CONAMA 357/2005 para águas de Classe II.

A maioria das variáveis apresentaram distribuição não normal ($p\text{-valor}^* < 0,05$) e alto desvio padrão (Tabelas 7 e 8), demonstrando uma grande dispersão em relação à média dos dados. Como pode ser observado na Tabela 8 e na Figura 11, a transformação logarítmica não foi capaz de tornar todas as distribuições normais ($p\text{-valor}_{\log 10} > 0,05$), visto que vários elementos

continuaram a apresentar $p\text{-valor}^* < 0,05$. A Figura 11 mostra, como exemplo, o comportamento do Fe, antes e após a transformação logarítmica.

As variáveis que apresentaram diferença significativa ($p\text{-valor}^{**} < 0,05$) entre as estações de amostragem foram os elementos químicos Fe, Mn, Al, Ca, Zn, V, B, Sn, P, Cr e Ni, os parâmetros físico-químicos OD, CE, Eh e turbidez e o ânion F^- .

A maior parte dos elementos analisados apresentou concentrações inferiores ao LD do método ou baixos teores médios, quando comparados aos valores médios de elementos químicos normalmente encontrados em águas superficiais (cf. Tabela 1; baseado em KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

Tabela 7-Estatística básica dos parâmetros físico-químicos e ânions, por período de amostragem.

Parâmetro	Estação	LD	N°(%) AM<LD	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Média	Dp	p-valor**	VMP
OD	Chuvosa	0,1	0	1,00	5,10	5,70	6,40	8,00	5,57	1,42	< 0,05	>5
	Estiagem			1,40	5,40	6,15	7,00	8,10	6,05	2,11		
pH	Chuvosa	---	---	5,09	6,55	6,95	7,24	8,97	6,93	0,57	> 0,05	6 a 9
	Estiagem			5,60	6,77	7,07	7,28	8,96	7,02	0,44		
Temperatura	Chuvosa	---	---	20,10	23,80	25,40	26,30	37,00	25,20	1,97	> 0,05	---
	Estiagem			20,30	23,88	25,20	28,33	30,80	25,94	2,61		
CE	Chuvosa	1	0	12,00	33,00	46,00	55,00	236,00	49,38	33,34	<0,05	---
	Estiagem			9,00	21,75	34,00	54,25	752,00	46,77	76,52		
Eh	Chuvosa	---	---	109,60	257,30	361,20	480,20	588,20	356,90	145,90	<0,05	---
	Estiagem			187,20	247,78	298,65	378,00	469,40	312,66	75,85		
STD	Chuvosa	5	0	12,00	40,00	51,00	64,00	346,00	56,91	42,45	>0,05	500
	Estiagem			9,00	38,00	49,00	60,00	440,00	54,12	45,32		
Turbidez	Chuvosa	0,1	0	0,46	9,11	16,10	19,70	119,00	17,83	15,32	<0,05	100
	Estiagem			0,94	5,04	10,60	21,02	55,10	14,95	13,44		
Cl ⁻	Chuvosa	0,5	0	1,00	1,92	2,68	3,87	40,00	3,56	4,44	>0,05	250
	Estiagem		1 (1%)	<0,5	2,04	3,22	3,91	79,10	4,13	8,03		
F ⁻	Chuvosa	0,05	83 (87%)	<0,5	<0,5	<0,5	0,03	9,00	0,20	1,04	<0,05	1,4
	Estiagem		64 (68%)	<0,5	<0,5	<0,5	0,06	12,70	0,18	1,31		
SO ₄ ²⁻	Chuvosa	0,5	62 (65%)	<0,5	<0,5	<0,5	0,74	128,00	3,07	14,53	>0,05	250
	Estiagem		70 (74%)	<0,5	<0,5	<0,5	0,54	121,00	2,65	14,06		

Nota: Número de amostras analisadas: 95 (Período chuvoso), 94 (Período de estiagem); OD, STD e os ânions estão em mg/L, Temperatura (°C), CE (μS/cm), Eh (mV); Turbidez (UNT); LD = Limite de detecção do método; Dp = Desvio Padrão; Q1 = primeiro Quartil; Q3 = Terceiro Quartil. **p-valor: Teste de Wilcoxon; VMP: Valor máximo permitido pela Resolução CONAMA 357/2005- Classe II.

Fonte: própria autora, 2019.

Tabela 8- Estatística básica dos elementos químicos, por período de amostragem.

Elemento	Estação	LD	N°(%) AM<LD	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Média	Dp	p-valor*	p-valor log 10	p- valor**	VMP
Al	Chuvosa Estiagem	0,001	0	0,01 0,02	0,07 0,04	0,13 0,07	0,22 0,12	3,16 3,68	0,23 0,14	0,427 0,381	<0,05	<0,05	<0,05	---
B	Chuvosa Estiagem	1	34 (36%) 76 (81%)	<1 <1	<1 <1	2,80 <1	4,98 <1	209,00 499,00	6,78 6,61	23,77 51,37	<0,05	<0,05	<0,05	500
Ba	Chuvosa Estiagem	1	0	4,09 7,08	37,6 28,8	50,7 44,0	84,7 80,4	199,0 207,0	61,4 57,1	0,040 0,043	<0,05	<0,05	>0,05	700
Ca	Chuvosa Estiagem	0,001	0 1	0,56 <0,001	2,46 1,62	3,61 2,56	4,60 3,20	20,60 24,40	4,00 3,08	2,587 2,884	<0,05	<0,05	<0,05	---
Co	Chuvosa Estiagem	1	66 (69%) 73 (78%)	<1 <1	<1 <1	<1 <1	1,22 <1	6,86 8,89	0,89 0,88	0,89 1,07	<0,05	<0,05	>0,05	50
Cr	Chuvosa Estiagem	1	53 (56%) 77 (82%)	<1 <1	<1 <1	<1 <1	1,43 <1	62,00 10,40	1,75 0,76	6,32 1,07	<0,05	<0,05	<0,05	50
Cu	Chuvosa Estiagem	1	42 (44%) 43 (46%)	<1 <1	<1 <1	1,30 1,18	3,34 1,77	108,00 17,50	4,70 1,51	13,79 1,98	<0,05	<0,05	>0,05	---
Fe	Chuvosa Estiagem	0,001 0,005	0	0,13 0,13	1,67 0,64	2,27 1,21	3,03 1,82	5,00 5,81	2,31 1,36	1,159 1,003	<0,05	<0,05	<0,05	---
K	Chuvosa Estiagem	0,001	0	0,16 0,14	1,14 0,83	1,94 1,48	2,50 2,65	35,60 86,90	2,54 2,65	4,535 8,854	<0,05	<0,05	>0,05	---
Mg	Chuvosa Estiagem	0,001	0	0,11 0,72	1,44 1,46	2,09 2,00	2,52 2,60	5,07 7,05	2,16 2,30	1,004 1,265	<0,05	<0,05 >0,05	>0,05	---
Mn	Chuvosa Estiagem	0,001	0	0,004 0,005	0,05 0,03	0,09 0,07	0,13 0,10	0,85 0,72	0,12 0,09	0,143 0,110	<0,05	<0,05 >0,05	<0,05	0,1
Na	Chuvosa Estiagem	0,001	0	0,71 0,99	2,56 2,64	4,13 4,05	5,37 5,09	29,00 86,60	4,48 4,98	3,771 8,738	<0,05	<0,05	>0,05	---
Ni	Chuvosa Estiagem	1	57 (60%) 76 (81%)	<1 <1	<1 <1	<1 <1	1,60 <1	35,70 5,03	1,58 0,72	4,00 0,61	<0,05	<0,05	<0,05	25

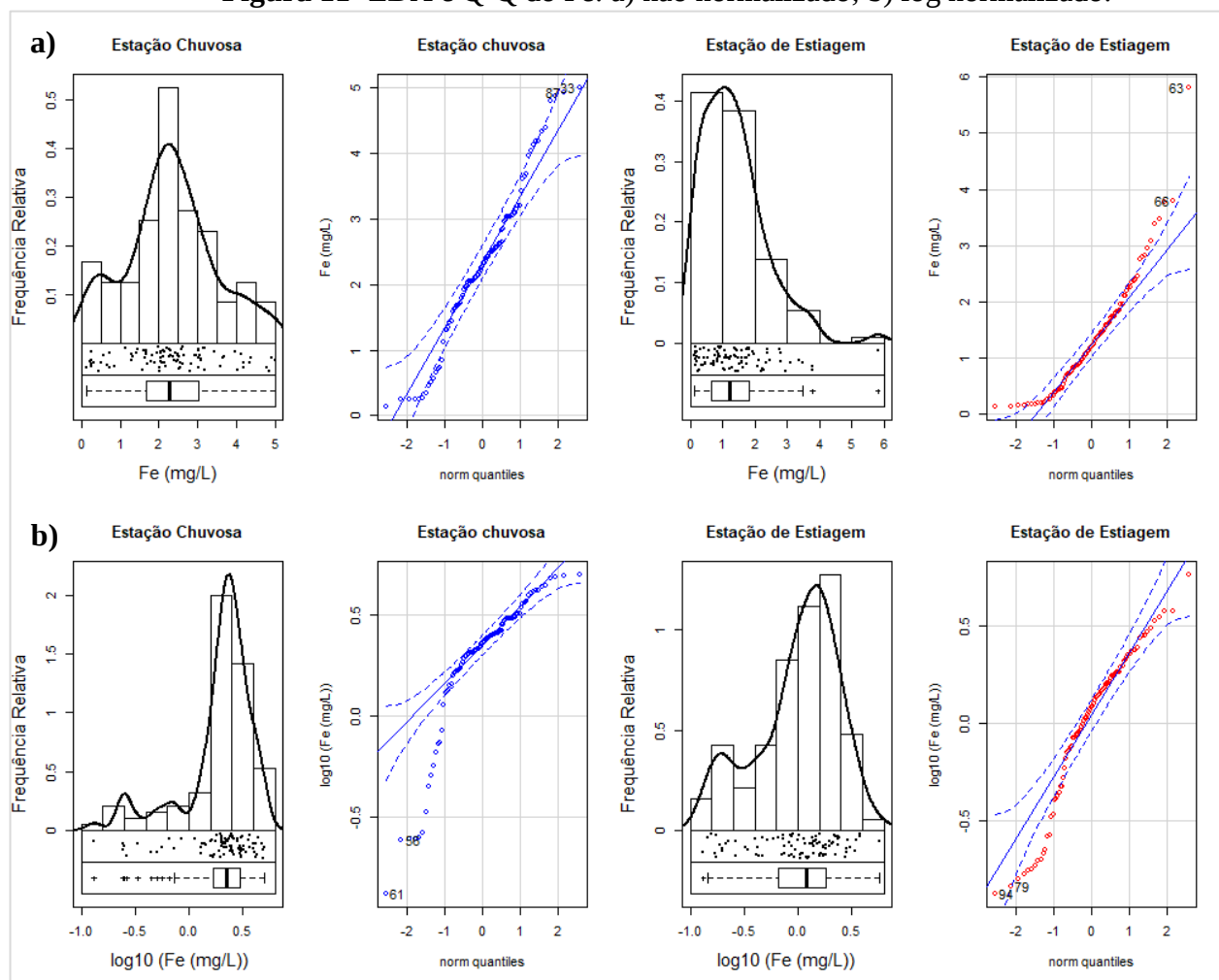
Tabela 8- Continuação.

Elemento	Estação	LD	Nº(%) AM<LD	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Média	Dp	p- valor*	p-valor log 10	p-valor**	VMP
P	Chuvosa	10	13(14%)	<10	20,00	30,00	50,00	90,00	37,32	23,16	<0,05	<0,05	<0,05	100
	Estiagem		24 (26%)	<10	<10	20,00	40,00	80,00	24,57	19,55				
Rb	Chuvosa	5	36 (38%)	<5	<5	5,73	7,76	62,90	6,78	8,01	<0,05	<0,05	>0,05	---
	Estiagem		53 (56%)	<5	<5	<5	7,63	17,10	5,30	3,71				
Sn	Chuvosa	1	52 (55%)	<1	<1	<1	2,57	12,40	1,68	1,91	<0,05	<0,05	<0,05	---
	Estiagem		21 (22%)	<1	1,16	2,20	2,98	7,28	2,31	1,47				
Sr	Chuvosa	1	0	2,61	16,80	34,10	49,70	124,00	37,01	0,026	<0,05	<0,05	>0,05	---
	Estiagem			2,95	13,87	24,90	45,12	101,00	30,44	0,021				
Ti	Chuvosa	1	13 (14%)	<1	1,70	3,54	5,08	14,60	3,75	2,61	<0,05	<0,05	>0,05	---
	Estiagem		0	1,27	2,16	2,85	3,71	20,60	3,25	2,17				
V	Chuvosa	1	29 (31%)	<1	<1	1,43	1,94	10,60	1,56	1,33	<0,05	<0,05	<0,05	100
	Estiagem		54 (57%)	<1	<1	<1	1,59	16,60	1,22	1,79				
Zn	Chuvosa	1	8 (8%)	<1	5,11	11,90	22,30	225,00	18,83	27,40	<0,05	<0,05	<0,05	180
	Estiagem		5 (5%)	<1	3,79	6,06	10,95	48,00	9,42	9,84				

Nota: Número de amostras analisadas: 95 (Período chuvoso), 94 (Período de estiagem); Os elementos Fe, Mn, Al, Ca, Mg, Na, K estão mg/L, os demais estão em µg/L; LD = Limite de detecção do método; Dp = Desvio Padrão; Q1 = primeiro Quartil; Q3 = Terceiro Quartil. *p-valor do Teste de Shapiro-Wilk; **p-valor do Teste de Wilcoxon; VMP: Valor máximo permitido pela Resolução CONAMA 357 para águas de Classe II.

Fonte: própria autora, 2019.

Figura 11- EDA e Q-Q do Fe: a) não normalizado; b) log normalizado.



Fonte: própria autora, 2019.

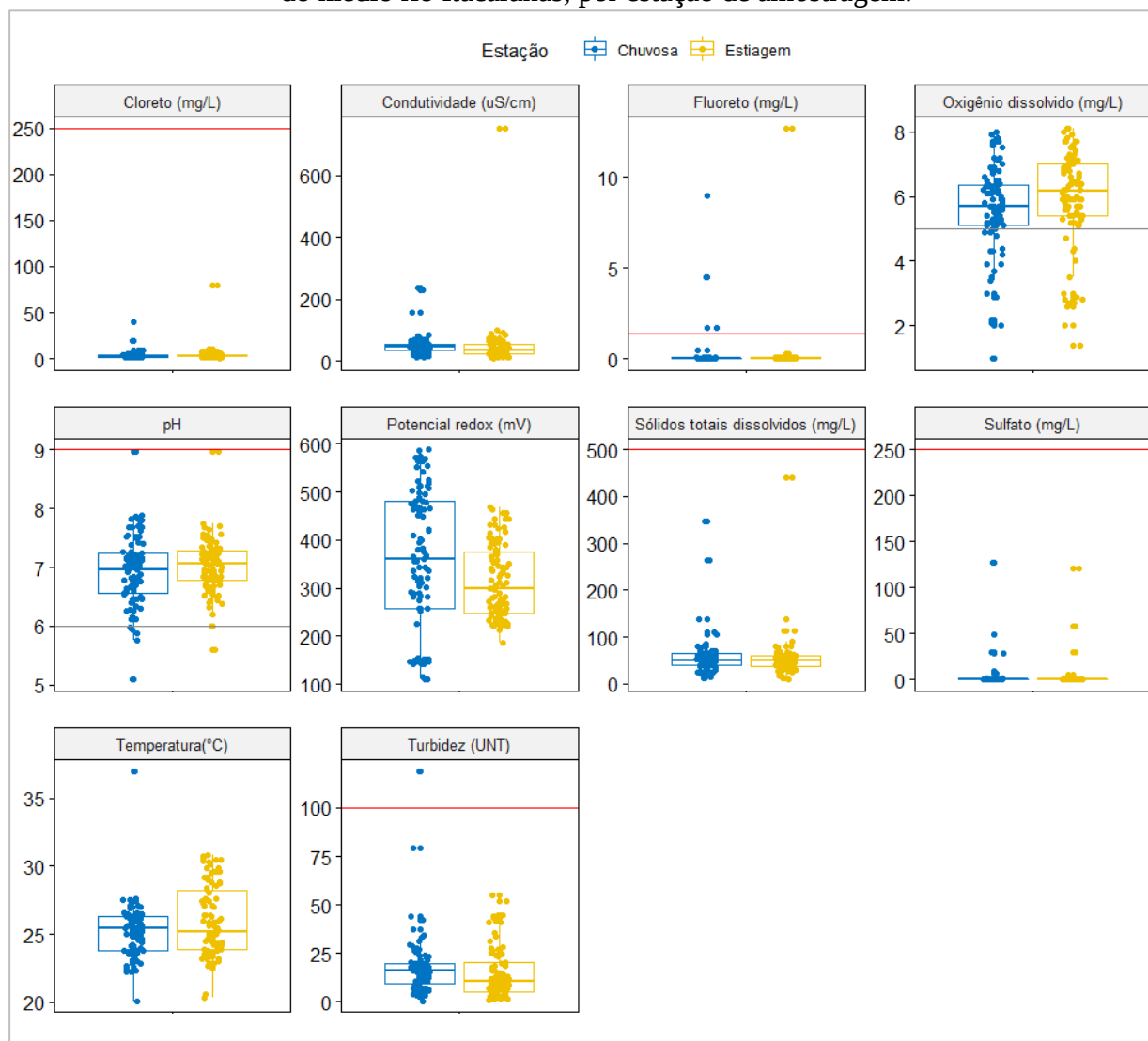
Para obter visualização integrada e sintética dos dados foram construídos gráficos EDA e Q-Q para os diferentes parâmetros. Estes gráficos permitem observar a distribuição e a eventual presença de valores extremos presentes no conjunto de dados. A Figura 11 exemplifica estes tipos de gráficos para o elemento Fe. As demais variáveis estão representadas em figuras disponibilizadas nos Apêndices C e D.

4.3 SAZONALIDADE DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Os valores medianos, mínimos e máximos, bem como os possíveis *outliers*, dos parâmetros físico-químicos e dos ânions estão representados nos *boxplots* (Figura 12). Os limites estabelecidos na Resolução CONAMA 357/05, para águas de Classe II, estão apresentados por uma

linha vermelha (valor máximo) e por uma linha preta (valor mínimo). O retângulo é delimitado pelos percentis 25% e 75% e é cortado por uma linha que corresponde à mediana dos dados.

Figura 12- Boxplots dos parâmetros físico-químicos e ânions das águas superficiais da sub-bacia do médio rio Itacaiúnas, por estação de amostragem.



Nota: a linha vermelha e a linha preta indicam, respectivamente, o Valor Máximo e o Valor Mínimo permitido, segundo a Resolução CONAMA 357/05, para águas de Classe II.

Fonte: própria autora, 2019.

O pH das águas não apresentou diferença significativa entre as duas estações e indicaram, em geral, águas superficiais quase neutras a levemente alcalinas. Os valores medidos permaneceram, na maior parte dos casos, dentro da faixa de pH de 6 a 8 (Figura 12), porém alguns valores isolados se aproximaram de 9 e outros se situaram entre 5 e 6, portanto fracamente ácidos.

Em ambas estações, a mediana e a média do pH são muito próximas de 7 (Tabela 7). Não foram identificadas microbacias com valores de pH superiores a 9 e os valores inferiores a 6 foram medidos em seis microbacias no período chuvoso e em apenas uma no período de estiagem.

Ao contrário do pH, o Eh das águas dos rios variou significativamente com a mudança de estação, sendo mais oxidantes no período de maior precipitação (Figura 12). Nesse período o Eh variou entre 109,6 a 588,21 mV, com mediana de 361,20 mV, enquanto que no período de estiagem oscilou entre 187,2 e 469,4 mV com mediana de 298,65 mV (Tabela 7).

As águas superficiais estavam significativamente mais turvas no período chuvoso, com valores de turbidez entre 0,46 UNT a 119 UNT e mediana de 16,10 UNT (Tabela 7, Figura 12). Já no período de estiagem, além de valores menores, oscilando entre 0,94 UNT e 55,10 UNT com mediana de 10,60 UNT, o intervalo de variação foi bem mais restrito (Tabela 8). Observou-se que apenas uma microbacia na estação chuvosa apresentou turbidez superior a 100 UNT (Figura 12).

Não houve mudança significativa dos teores medianos de STD com a mudança de estação, ao contrário da CE que indicou águas levemente mais condutoras no período chuvoso, com exceção de um valor extremo de 752 $\mu\text{S}/\text{cm}$ medido na estação de estiagem (Tabela 7, Figura 12). No período chuvoso, os STD apresentaram concentrações entre 12 mg/L e 346 mg/L com mediana de 51 mg/L, e a condutividade variou entre 12 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 236 $\mu\text{S}/\text{cm}$ com mediana de 46 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ao passo que no período de estiagem os teores de STD oscilaram entre 9 mg/L e 440 mg/L com mediana de 49 mg/L, e a condutividade entre 9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 752 $\mu\text{S}/\text{cm}$ com mediana de 34 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Tabela 7). Verifica-se que os valores dos STD são quase sempre inferiores a 100 UNT e não ultrapassam o VMP de 500 UNT indicado pela Resolução do CONAMA (Figura 12).

A temperatura, assim como os teores de STD, também não apresentou valores medianos significativamente diferentes entre as estações (Figura 12), sendo igual a 25,4 °C no período chuvoso e a 25,2 °C no período de estiagem (Tabela 7). A menor temperatura foi igual a 20,1°C e foi medida no período chuvoso, bem como a máxima de 37°C (valor inteiramente isolado), enquanto que no período de estiagem a mínima foi de 20,3°C e a máxima de 30,8°C (Tabela 7).

Em termos do oxigênio dissolvido (OD), no período chuvoso as concentrações variaram entre 1 mg/L e 8 mg/L, com valor mediano de 5,7 mg/L, enquanto que no período de estiagem flutuou entre 1,4 mg/L e 8,1 mg/L, com teor mediano de 6,15 mg/L, apresentando, portanto, águas mais oxigenadas no período de estiagem. De modo geral, as águas das microbacias mostraram-se em ambos os períodos bem oxigenadas, visto que os teores do quartil 25% em ambas as estações foram superiores a 5 mg/L (Figura 12), teor mínimo considerado adequado para o desenvolvimento

e manutenção da vida aquática em águas de Classe II. Por outro lado, há um número expressivo de resultados com OD < 5 mg/L e grande dispersão dos valores obtidos, por isso suas causas deveriam ser investigadas em estudos de maior detalhe.

Avaliando a distribuição dos ânions selecionados, verificou-se que o Cl⁻ apresentou teores acima do LD em praticamente todas as amostras, enquanto que mais de dois terços das análises de SO₄²⁻ e F⁻ se situaram abaixo do LD em ambas as estações (Tabela 7, Figura 12). A concentração de Cl⁻ variou de 1 a 40 mg/L com mediana de 2,68 mg/L no período chuvoso e de 0,25 a 79,1 mg/L com mediana de 3,22 mg/L no período de estiagem, sendo, portanto, seus valores mais elevados no período de menor precipitação. É difícil avaliar o comportamento do F⁻ e SO₄²⁻ devido a dominância de valores abaixo do LD. Entretanto, os resultados obtidos não apontam para contraste significativo entre as duas estações. Os conteúdos de Cl⁻ e SO₄²⁻ se situam sempre abaixo do VMP, ao passo que duas amostras do período chuvoso e **quatro** do período de estiagem apresentaram teores de F⁻ superiores ao VMP (Figura 12).

4.4 SAZONALIDADE DOS TEORES DE ELEMENTOS QUÍMICOS

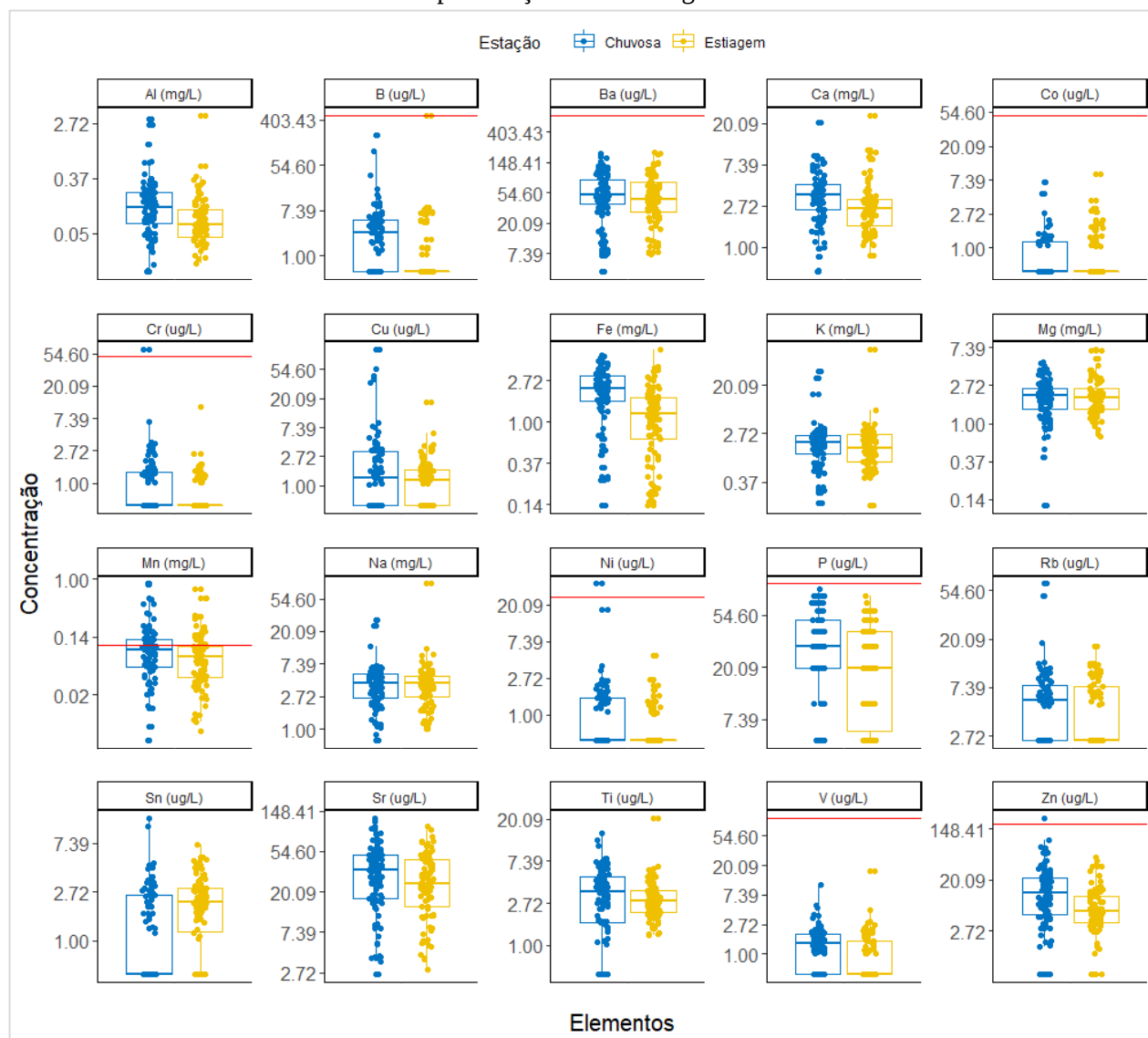
Os *boxplots* dos elementos-traço nas amostras analisadas nas duas estações estão representados na Figura 13. Os possíveis *outliers* também podem ser visualizados, assim como o valor máximo legal, quando disponível, que está representado por uma linha vermelha.

A avaliação do conjunto de dados revela que, de modo geral, os conteúdos de elementos químicos nas águas superficiais são mais elevados na estação chuvosa do que na de estiagem. Outro ponto que merece destaque é o fato de serem muito restritas, excetuando Mn que será discutido à parte, as análises que acusaram valores acima do VMP previstos na resolução CONAMA 357/2005. Exceto Mn, foram observadas apenas cinco amostras com teor superior ao VMP, sendo duas com Cr, duas com Ni e uma com Zn (Figura 13), todas medidas no período chuvoso. Também foram verificados valores elevados de Fe, mas não há definição de VMP para concentração total deste elemento.

O comportamento dos elementos alcalinos (Na, K, Rb) e alcalino-terrosos (Mg, Ca, Sr, Ba), com exceção do Ca, se mostrou uniforme na sub-bacia, nas duas estações. Diferentemente dos conteúdos de Ca, cujas medianas (3,61 mg/L no período chuvoso; 2,56 mg/L no período de estiagem) variaram significativamente entre as estações (Tabela 8), sendo seu conteúdo mais elevado nas águas superficiais do período chuvoso, não houve diferenças significativas com a mudança de estação nas concentrações de Sr (34 µg/L; 25 µg/L), Mg (2,09 mg/L; 2,00 mg/L), K

(1,94 mg/L; 1,48 mg/L), Na (4,13 mg/L; 4,05 mg/L), Rb (62,9 µg/L; 17,1 µg/L), e Ba (50,07 µg/L; 44 µg/L), Figura 13. Verifica-se ainda, que as concentrações detectadas de Ba foram inferiores ao VMP de 700 µg/L.

Figura 13- Boxplots dos elementos químicos das águas superficiais da sub-bacia do Médio Rio Itacaiúnas por estação de amostragem



Nota: a linha vermelha indica o valor máximo permitido para águas de Classe II, segundo a Resolução CONAMA 357/05.

Fonte: própria autora, 2019.

Os teores de Fe apresentaram significativas diferenças na transição da estação chuvosa para estação de estiagem (Figura 13, Tabela 8), sendo maiores no período de mais elevada precipitação. No período chuvoso os teores medianos de Fe foram iguais a 2,27 mg/L, diminuindo

para 1,21 mg/L no período de estiagem (Tabela 8). Não há VMP para Fe total na resolução do CONAMA.

O Mn também tende a apresentar teores mais elevados durante a estação chuvosa, porém os valores medianos de 0,09 mg/L da estação chuvosa e 0,07 mg/L da estação de estiagem (Tabela 8), são bem mais próximos do que no caso do Fe. Outro aspecto relevante é que são numerosas as análises que acusaram valores acima do VMP de 0,1 mg/L e elas ocorrem nas duas estações (Figura 13), onde 29 amostras correspondem a estação chuvosa e 22 ao período de estiagem.

Os teores medianos de Al foram significativamente diferentes entre as estações, sendo maiores no período chuvoso (Figura 13). Nesta estação as concentrações medianas foram iguais a 0,13 mg/L, decrescendo na estação menos chuvosa para 0,07 mg/L (Tabela 8). Contrariamente ao Al, os teores medianos de Ti não mudaram tão expressivamente entre as estações, embora se mantenham mais elevados na estação chuvosa, sendo iguais a 3,54 µg/L no período chuvoso e 2,85 µg/L no período de estiagem (Tabela 8, Figura 13).

Assim como o Fe e o Al, o P também variou significativamente entre as estações, sendo mais abundante na estação chuvosa. Nessa estação a mediana foi de 30 µg/L e de 20 µg/L na época de estiagem, nunca ultrapassando o VMP de 100 µg/L previsto na resolução (Tabela 8, Figura 13).

Mais de 50% dos teores de Ni, Cr e Co nas águas do período chuvoso e mais de 75% dos teores do período de estiagem se situaram abaixo do limite de detecção (Tabela 8, Figura 13). Estas proporções decrescem, mas se mantém elevadas para V (31% e 57%) e Cu (44% e 46%), nas estações chuvosa e de estiagem, respectivamente.

O Co não varia de modo significativo entre as duas estações, sendo seu teor máximo no período chuvoso de 6,86 µg/L e de 8,89 µg/L no período de estiagem, não ultrapassando o VMP de 50 µg/L (Tabela 8, Figura 13). O contrário se verifica para Cr, Ni e V cujas concentrações máximas nos períodos chuvoso e de estiagem foram, respectivamente, de 62 e 10,4 µg/L, 35,7 e 5,03 µg/L e 10,6 µg/L e 16,6 µg/L. Todas as concentrações de V são notadamente inferiores ao VMP (100 µg/L; Figura 13), ao passo que Cr e Ni apresentaram dois resultados cada acima do VMP (Figura 13). Os valores de Cu entre as estações são fortemente discrepantes, visto que na estação chuvosa sua mediana foi igual a 1,30 µg/L, enquanto que na estação de estiagem foi igual a 1,18 µg/L (Tabela 8, Figura 13). Não se dispõe de VMP para esse elemento.

O Zn diverge de Cr, Ni, V, Cu e Co porque apresenta a quase totalidade das análises com valores acima do LD (Tabela 8), mas também exhibe teores medianos maiores no período chuvoso, quando sua concentração mediana foi de 11,9 µg/L, enquanto que no período de estiagem foi de

6,06 µg/L. Os resultados obtidos são inferiores ao VMP de 180 µg/L, com exceção de apenas uma amostra do período chuvoso (Tabela 8, Figura 13).

O Sn constitui uma notável exceção no conjunto de elementos analisados, porque diferentemente dos demais, suas concentrações medianas (<1 µg/L no período chuvoso e 2,20 µg/L no de estiagem) e média (1,68 no período chuvoso e 2,31 no de estiagem) foram mais elevadas na estação de estiagem (Figura 13). Não há VMP para o Sn, assim como para os elementos Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Rb, Sn, Sr e Ti (Figura 13, Tabela 8).

Ao contrário do Sn, os teores totais de B nas águas do período menos chuvoso diminuíram significativamente, sendo detectado em apenas 20% das microbacias (Tabela 8, Figura 13). O teor máximo no período de estiagem (499 µg/L) se aproximou, mas não ultrapassou o VMP de 500 µg/L, ao passo que o do período chuvoso foi bem inferior (209 µg/L; Tabela 8, Figura 13).

4.5 ESTATÍSTICA MULTIVARIADA

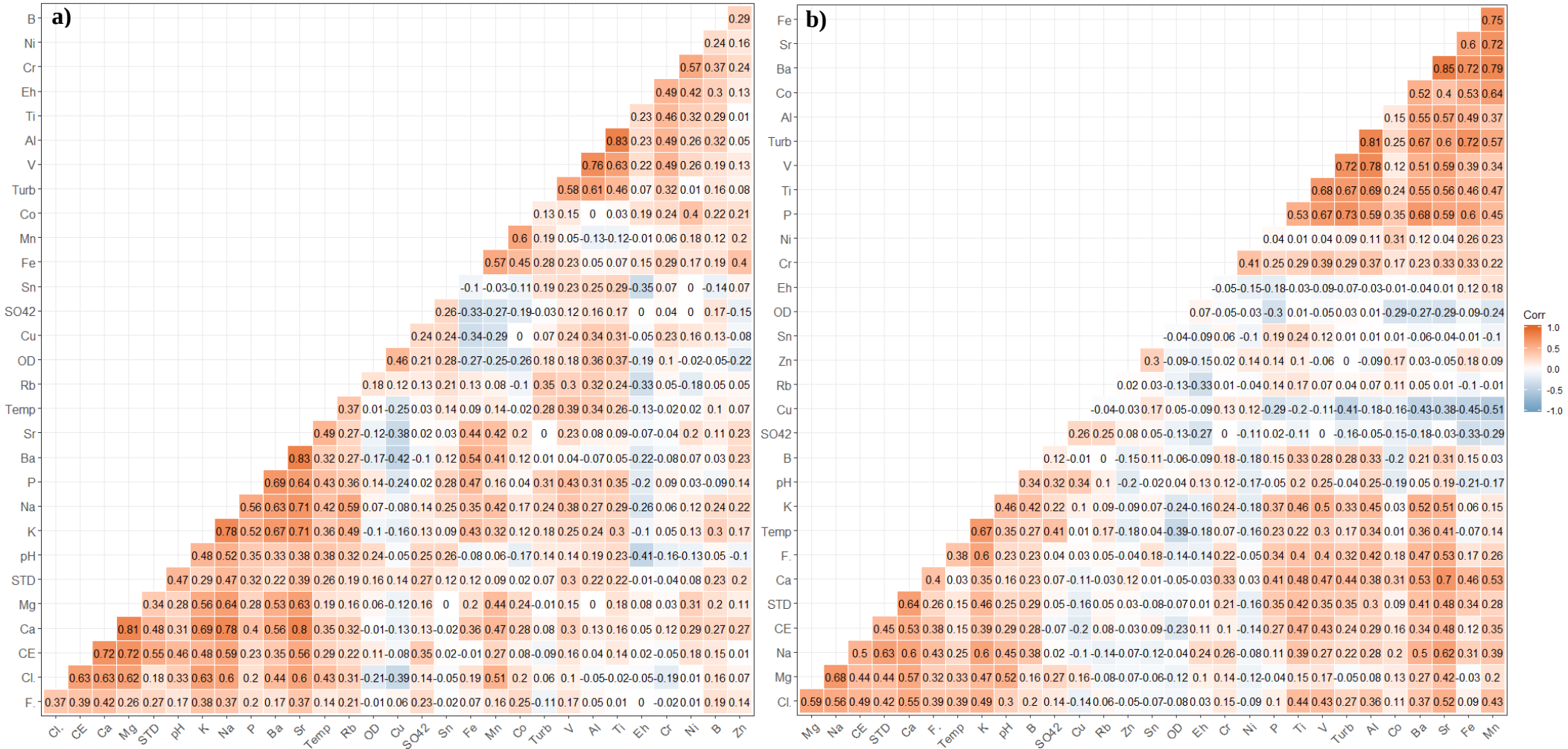
Foram elaboradas matrizes de correlação para representar a correlação entre as variáveis selecionadas no período chuvoso e no período de estiagem (Figura 14). As tonalidades da cor vermelha indicam correlação positiva entre as variáveis e as de cor azul representam correlação negativa. Quanto mais intensa for a tonalidade, mais expressiva é a correlação.

Em ambos os períodos de amostragem, todas as correlações fortes foram positivas (Figura 14). Destacam-se no período chuvoso as correlações fortes entre elementos alcalinos e alcalinos-terrosos, bem como destes com a condutividade elétrica. Também merecem registro as correlações fortes de Al com V e Ti. Já no período de estiagem, entre as principais correlações estão as do Al, P, V e Fe com a turbidez, com menor destaque para os alcalinos e alcalinos-terrosos.

No período chuvoso as correlação forte ocorreram entre as variáveis Al-Ti, Al-V CE-Ca, CE-Mg, Ca-Mg, Ca-Na, Ca-Sr, K-Na, K-Sr, Na-Sr e Ba-Sr (Figura 14 a), enquanto que no período de estiagem ela se deu entre Al-V, Ba-Sr, Ba-Fe, Ba-Mn, Sr-Ca, Sr-Mn, Mn-Fe, Turb-Fe, Turb-P e Turb-V (Figura 14 b).

Os parâmetros físico-químicos não apresentaram correlação forte, nem entre eles, nem tampouco com as demais variáveis, exceto nos casos já mencionados de CE com Ca e Mg na estação chuvosa e de turbidez com Al, Fe, P e V na estação de estiagem (Figura 14). Um grande número de variáveis apresentou correlação moderada positiva, nos dois períodos, enquanto que as correlações moderadas negativas são mais escassas, limitando-se a Ba-Cu e pH-Eh na estação chuvosa e a Cu com Ba, Fe, Mn e turbidez na estação de estiagem (Figura 14).

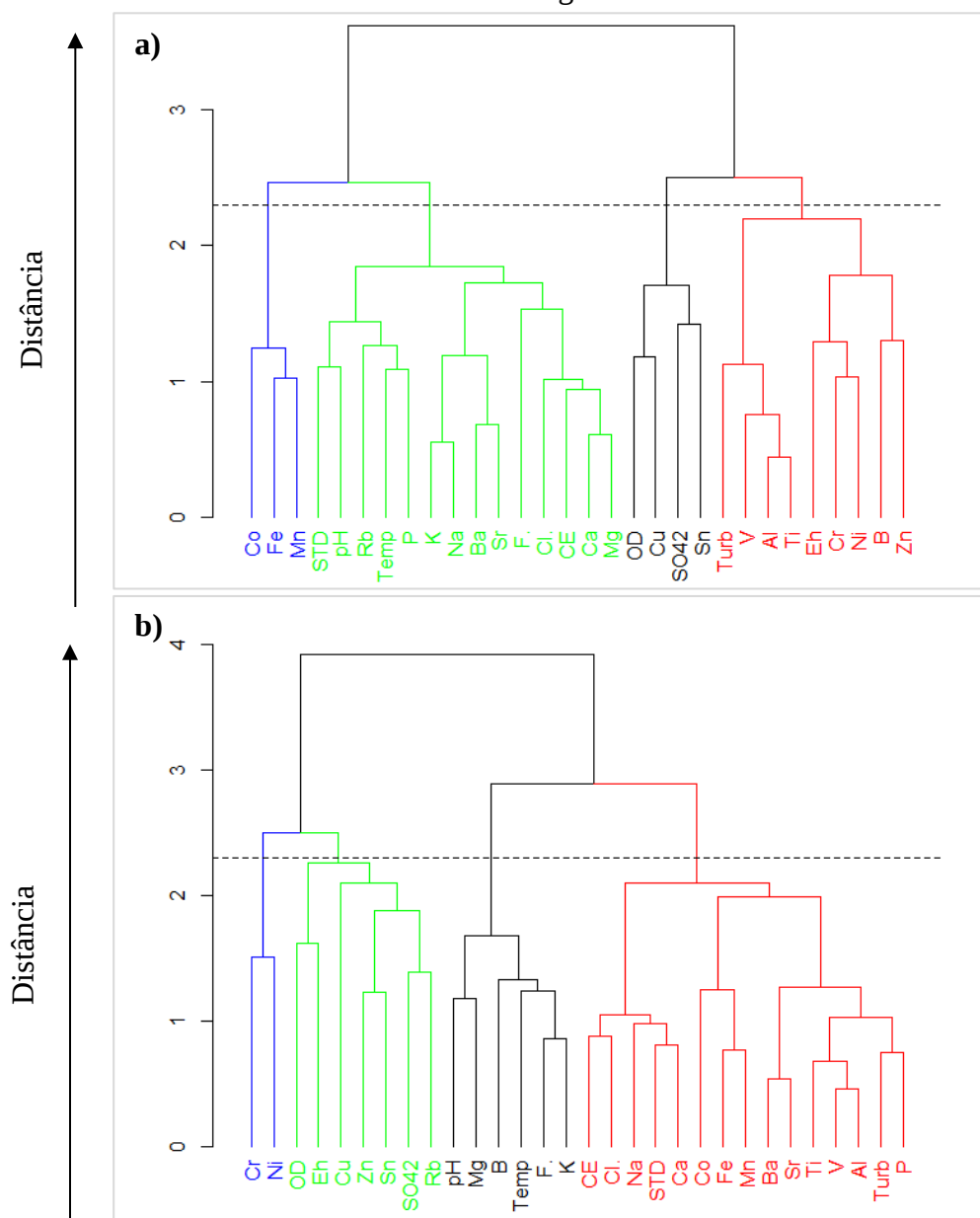
Figura 14- Matriz de correlação de *Spearman* (r): a) Período chuvoso; b) Período de estiagem.



Nota: grau de correlação: **muito forte** (0,89 – 1), **forte** (0,70 – 0,89), **moderada** (0,40 – 0,69), **fraca** (0,10 – 0,39), **negligenciável** (0,00 – 0,10) (SCHOBER *et al.*, 2018).
Fonte: própria autora, 2019.

Os grupos formados pela análise de agrupamento (Figura 15) ressaltaram e confirmaram a correlação entre as variáveis verificadas na análise de correlação de *Spearman* (r), onde as variáveis mais próximas (menor distância) apresentam maior correlação entre si. Foram formados no período chuvoso (Figura 15 a) os grupos: Co-Fe-Mn, STD-pH-Rb-Temp-P-K-Na-Ba-Sr-F-Cl-CE-Ca-Mg, OD-Cu-SO₄-Sn, Turb-V-Al-Ti-Eh-Cr-Ni-B-Zn. Enquanto que no período de estiagem (Figura 15 b) formaram-se os grupos: Cr-Ni, OD-Eh-Cu-Zn-Sn-SO₄²⁻-Rb, pH-Mg-B-Temp-K-F, CE-Cl-Na-STD-Ca-Co-Fe-Mn-Ba-Sr-Ti-V-Al-Turb-P.

Figura 15- Cluster das variáveis: a) Período chuvoso; b) Período de estiagem



Fonte: própria autora, 2019.

A partir da análise de PCA foi possível reduzir o conjunto de dados e verificar as variáveis que apresentam maior contribuição para explicar, considerando os parâmetros estudados, as características das águas. Foram geradas sete componentes principais com autovalores ≥ 1 , que explicaram mais de 70% da variabilidade dos dados, em cada estação de amostragem (Tabela 9), sendo 44% da variância total explicada pelos dois primeiros componentes principais.

Na Tabela 10 estão as variáveis com os seus respectivos pesos nas cinco principais componentes. Considerando um peso maior que 0,45, as duas primeiras componentes principais selecionaram as variáveis de maior contribuição para as características das águas da bacia, no período chuvoso (Al, B, Ba, Ca, CE, Cl⁻, Cu, K, Fe, K, Mg, Mn, Na, OD, P, pH, Rb, Sr, STD, Temperatura, Ti e V) e no período de estiagem (Al, B, Ba, Ca, CE, Cl⁻, Cu, K, Fe, K, Mg, Mn, Na, OD, P, pH, Rb, SO₄²⁻, Sr, STD, Temperatura, Ti, Turbidez e V). Destacam-se nessas duas principais componentes, por seus altos pesos, os elementos químicos Ca, K, Na e Sr, na estação chuvosa, e os elementos químicos Al, Fe, K, Na, Sr, STD, Ti e V, no período de estiagem.

As variáveis analisadas estão representadas por setas direcionais no círculo correlação (Figura 16), e o seu grau de importância nas duas principais componentes são indicadas pelo tamanho dos vetores. Quanto mais próxima a variável estiver do círculo, mais importante é a variável para a PC. Com base no seu grau de afinidade essas variáveis foram agrupadas e representadas por quatro clusters. No período chuvoso, os clusters 1, 2, 3 e 4 agruparam, respectivamente, as variáveis: OD-Sn-Ti-Al-Rb-V-Turbidez-Temperatura; SO₄²⁻pH-STD-CE-Cl⁻-K-Ca-Na; Ba-Sr-Zn-P-Mg-Fe-Mn-Mg; Cr-Cu-Ni-Eh. Já no período de estiagem, foram agrupadas nos clusters 1, 2, 3 e 4, respectivamente as variáveis: SO₄²⁻pH-Mg-Ca-Rb-B-Cl⁻-CE; Ti-Zn-Sr-Ba-P-Fe-Mn; Cr-Cu-Ni-Eh; OD-Sn-Na-K-V-Al-Turbidez-Temperatura. De modo geral, os agrupamentos apresentaram as mesmas variáveis em ambos os períodos.

Tabela 9-Autovalores e variabilidade das componentes principais.

<i>Período chuvoso</i>				<i>Período de estiagem</i>			
PC	Autovalor	Variabilidade (%)	Acumulada (%)	PC	Autovalor	Variabilidade (%)	Acumulada (%)
1	8,341	29,788	29,788	1	8,18	29,23	29,23
2	3,876	13,843	43,632	2	4,28	15,30	44,53
3	3,334	11,909	55,541	3	2,33	8,31	52,84
4	2,543	9,081	64,621	4	1,65	5,88	58,72
5	1,404	5,015	69,636	5	1,51	5,39	64,11
6	1,161	4,146	73,782	6	1,41	5,02	69,13
7	1,005	3,591	77,372	7	1,18	4,23	73,36
8	0,856	3,058	80,43	8	0,98	3,49	76,85
9	0,711	2,541	82,971	9	0,78	2,79	79,63
10	0,675	2,412	85,383	10	0,76	2,7	82,33
11	0,64	2,285	87,669	11	0,68	2,43	84,76
12	0,572	2,044	89,713	12	0,67	2,38	87,14
13	0,445	1,588	91,301	13	0,57	2,03	89,17
14	0,401	1,434	92,735	14	0,48	1,72	90,89
15	0,342	1,22	93,955	15	0,42	1,5	92,39
16	0,267	0,955	94,91	16	0,4	1,42	93,81
17	0,243	0,866	95,776	17	0,37	1,31	95,12
18	0,207	0,739	96,515	18	0,28	0,99	96,11
19	0,178	0,636	97,151	19	0,19	0,68	96,78
20	0,17	0,607	97,759	20	0,18	0,64	97,42
21	0,147	0,524	98,283	21	0,17	0,61	98,03
22	0,108	0,387	98,67	22	0,15	0,52	98,55
23	0,1	0,357	99,026	23	0,13	0,46	99,01
24	0,076	0,272	99,298	24	0,09	0,33	99,34
25	0,068	0,244	99,543	25	0,06	0,23	99,56
26	0,057	0,204	99,747	26	0,06	0,2	99,77
27	0,052	0,186	99,933	27	0,04	0,15	99,92
28	0,019	0,067	100	28	0,02	0,08	100

Fonte: própria autora, 2019.

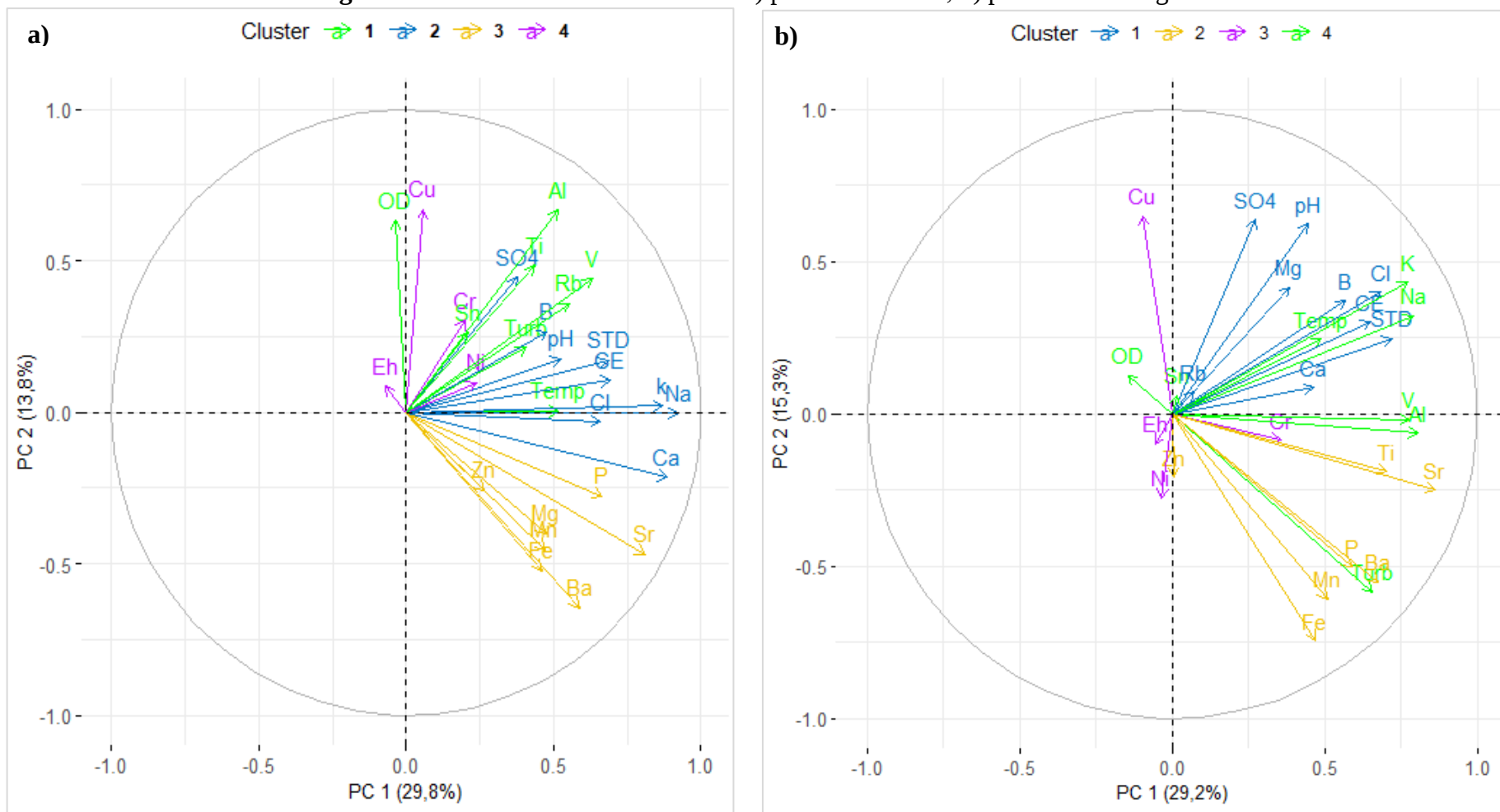
Tabela 10- Pesos (*loadings*) das variáveis nas componentes por período de amostragem

<i>Período chuvoso</i>						<i>Período de estiagem</i>					
	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5		PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5
Al	0,5143	0,6668	0,3825	-0,0711	-0,1615	Al	0,804	-0,0679	0,4071	0,0761	-0,2018
B	0,4784	0,2667	-0,0785	0,5355	-0,2662	B	0,5689	0,3677	0,3004	-0,0247	-0,1879
Ba	0,5876	-0,6446	0,2499	-0,1922	0,1344	Ba	0,6755	-0,551	-0,2406	-0,1333	0,0496
Ca	0,8866	-0,2152	-0,1163	0,2081	0,0891	Ca	0,464	0,0866	-0,1073	0,1589	0,3221
CE	0,6924	0,1071	-0,5069	0,2168	0,1659	CE	0,649	0,3047	-0,1486	-0,063	0,0274
Cl ⁻	0,6599	-0,0308	-0,5378	0,1405	-0,1532	Cl ⁻	0,6821	0,3996	-0,1449	0,0743	-0,0322
Cr	0,2006	0,3037	0,6507	0,396	0,179	Cr	0,3548	-0,0875	0,1513	0,5687	0,3694
Cu	0,0573	0,6688	0,0987	0,2582	0,3442	Cu	-0,0966	0,6498	0,25	0,2916	0,2945
Eh	-0,0691	0,0855	0,2861	0,7749	-0,2485	Eh	-0,0571	-0,0937	-0,5051	0,1755	-0,2386
Fe	0,4596	-0,5228	0,593	-0,059	-0,092	Fe	0,468	-0,7468	-0,0066	0,2155	-6,E ⁻⁰⁴
K	0,8713	0,0206	-0,1841	0,044	-0,1054	K	0,7724	0,4319	0,0952	-0,1342	0,0324
Mg	0,4741	-0,3988	0,0062	0,187	0,5413	Mg	0,386	0,4175	-0,5709	0,0468	0,1482
Mn	0,4719	-0,4531	0,0941	0,192	0,0814	Mn	0,5079	-0,6044	-0,3808	-0,0272	0,136
Na	0,9217	-0,0038	-0,1803	-0,0403	0,07	Na	0,7889	0,3212	-0,3393	0,1747	-0,0634
Ni	0,2383	0,0988	0,4672	0,5435	0,3715	Ni	-0,0367	-0,2761	0,068	0,5393	0,3871
OD	-0,0368	0,6316	0,0659	-0,3721	0,2478	OD	-0,1529	0,0716	0,4589	0,4712	-0,4631
P	0,6648	-0,2754	0,3906	-0,4099	-0,0404	P	0,5876	-0,5042	0,2973	-0,1862	0,1476
pH	0,5243	0,1775	-0,4231	-0,2831	0,1676	pH	0,4454	0,6215	0,0076	0,133	-0,1116
Rb	0,5533	0,3593	-0,1821	-0,2728	-0,1535	Rb	0,071	0,072	0,3295	-0,3983	0,0674
Sn	0,2082	0,2625	0,1131	-0,4452	0,4237	Sn	0,0154	0,0604	0,3011	-0,2912	0,3435
SO ₄ ²⁻	0,3798	0,4463	-0,483	0,2137	-0,0478	SO ₄ ²⁻	0,2713	0,6366	0,1863	-0,0398	0,2367
Sr	0,8103	-0,4688	0,0209	-0,0265	0,0159	Sr	0,8626	-0,2488	-0,2963	-0,0555	0,0366
STD	0,6854	0,1716	-0,3389	0,0869	0,0156	STD	0,7186	0,2477	-0,1946	0,0828	-0,022
Temperatura	0,5166	0,004	0,0439	-0,2661	-0,3231	Temperatura	0,4907	0,2456	-0,0301	-0,4727	-0,0255
Ti	0,4365	0,4843	0,4544	-0,1939	0,106	Ti	0,7025	-0,1928	0,3172	-0,0583	-0,1364
Turbidez	0,407	0,2127	0,5246	-0,2444	-0,2578	Turbidez	0,6543	-0,5887	0,2608	0,0428	-0,2261
V	0,6311	0,4393	0,3536	-0,0658	-0,2201	V	0,7769	-0,0217	0,3778	0,0979	-0,0738
Zn	0,2629	-0,257	0,2463	0,1412	-0,1682	Zn	0,005	-0,2092	0,2534	-0,1346	0,6144

Nota: em **negrito** estão os maiores pesos. Em *Ítálico* estão os pesos também *significativos*.

Fonte: própria autora, 2019.

Figura 16- PC das amostras analisadas: a) período chuvoso; b) período de estiagem.



Fonte: própria autora, 2019.

4.6 DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DAS VARIÁVEIS

A distribuição espacial dos elementos-traço e parâmetros físico-químicos foi avaliada por meio de mapas geoquímicos. As distribuições espaciais dos parâmetros físico-químicos podem ser visualizadas nas Figuras 17 a 23, do ânion Cl^- na Figura 24 e as dos elementos-traço nas Figuras 25 a 29 e no APÊNDICE E.

Não foram elaborados mapas geoquímicos para apresentar a distribuição dos ânions sulfato (SO_4^{2-}) e fluoreto (F^-), porque eles apresentaram 70% ou mais das concentrações abaixo do LD (Tabela 7). De modo análogo, não foram considerados os elementos químicos dos quais mais de 50% das análises se situaram abaixo do LD (Cr, Ni, Co, cf. Tabela 8; bem como os elementos descartados nas etapas iniciais: Ce, Pb, Ga, Mo, Se, W, Hg, Cs, La, Tl, Cd, Sb, As, Be, Ag, Hf).

4.6.1 Distribuição espacial dos parâmetros físico-químicos e do ânion Cl^-

As águas da grande maioria das microbacias revelaram valores do parâmetro oxigênio dissolvido acima de 5 mg/L, valor mínimo admitido na Resolução CONAMA 357/2005. Porém, as águas de vinte microbacias no período chuvoso e quinze do período de estiagem apresentaram concentrações de OD menores que 5 mg/L (Figura 17). Observa-se que os valores inferiores a 5 mg/L de OD estão predominantemente nas microbacias que drenam o norte e o sudeste da sub-bacia, regiões onde há menor cobertura florestal (Figura 2 c), apesar de existir alguns valores em desacordo com a legislação atual (BRASIL, 2005) nas áreas consideradas preservadas.

Não há grande contraste em termos de STD nas duas estações (Figura 18). Os valores mais elevados de STD se situam ao longo do igarapé Salobo nas duas estações, nas áreas do igarapé Águas Claras e na APA do Igarapé Gelado na estação chuvosa, e nas cabeceiras do igarapé Arraias na estação de estiagem. Os menores valores de STD foram registrados ao longo do igarapé Azul no sul da sub-bacia, em afluentes do rio Preto no norte e no oeste da área em igarapés que drenam para o rio Tapirapé (Figura 18).

A variação espacial dos valores de turbidez nas águas superficiais da sub-bacia pode ser visualizada na Figura 19. Percebe-se ao confrontar os dois períodos que a turbidez nas águas apresentou diferenças expressivas, sendo que no período chuvoso, os valores mais elevados foram registrados nos igarapés Arraia, Azul, Salobo e na porção superior do igarapé Madeira, ao passo que na estação de menor precipitação concentraram-se no rio Tapirapé e seus afluentes da margem direita, no igarapé Arraia e em igarapés que desaguam no rio Preto, no extremo nordeste da área.

Ressalta-se que adjacentes a essas drenagens há atividades de garimpos, fazendas e comunidades rurais e parte delas se situa em áreas afetadas por desmatamento intenso (Figura 2c), o que provavelmente pode ter contribuído para que essas águas fossem mais turvas que as águas das demais microbacias. Também não pode ser descartada a possível influência da mina do Salobo nas águas do igarapé homônimo. Já no caso do igarapé Azul, a influência da mina de manganês situada em suas nascentes parece menos provável, visto que as drenagens com maior turbidez se situam muito a jusante da mina. De qualquer modo, cabe destacar que foi observado em apenas uma microbacia durante a estação chuvosa (Figura 12, Tabela 7) valor de turbidez acima do VMP da Resolução CONAMA 357/2005.

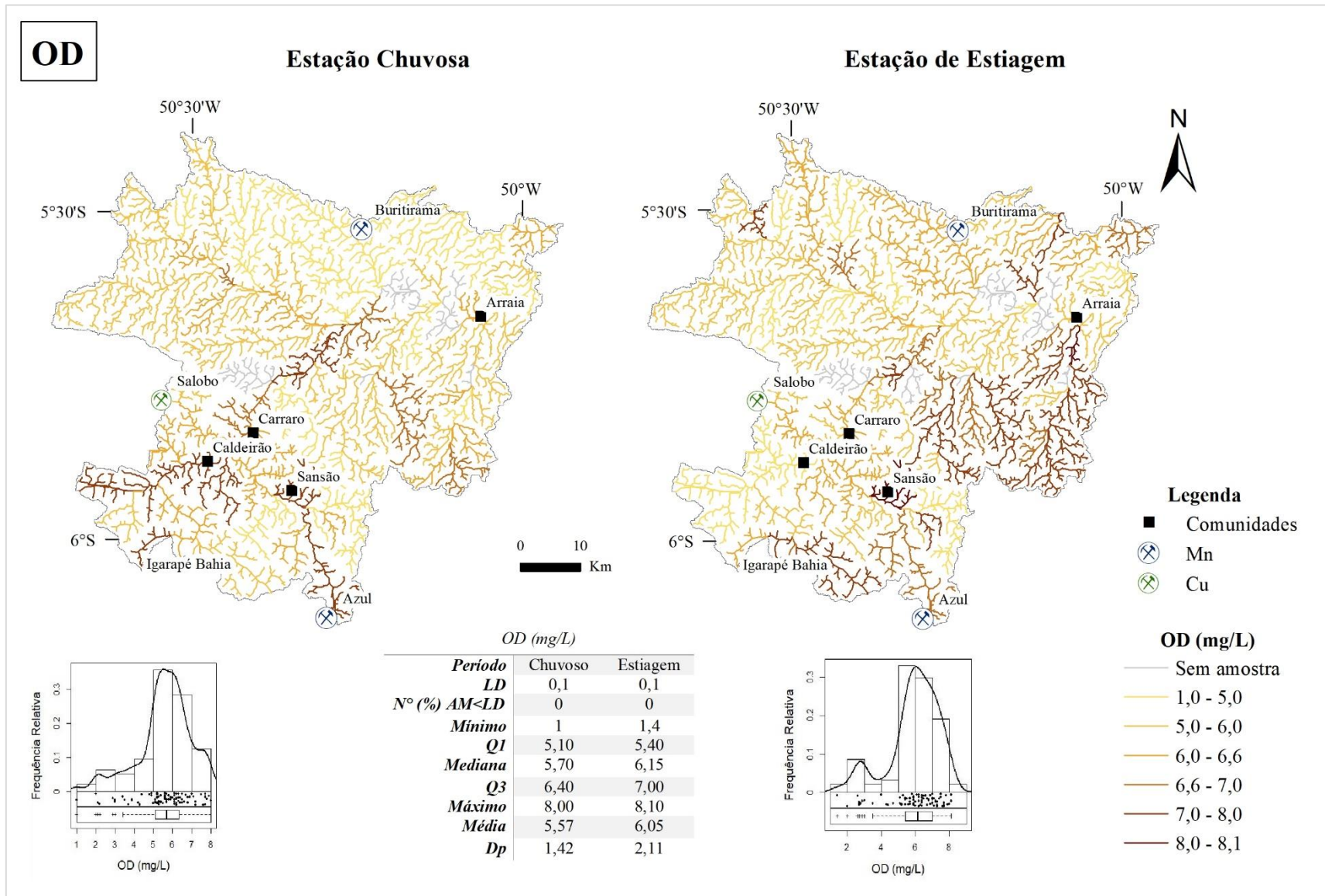
Ao avaliar a distribuição espacial da CE (Figura 20) nota-se, com exceção de um valor anômalo na estação de estiagem, uma significativa redução dos valores de CE com a mudança de estação do período chuvoso para o de estiagem. No período chuvoso os valores mais elevados tenderam a se concentrar no igarapé Salobo e na porção leste da sub-bacia, enquanto que os menores situaram-se ao longo do igarapé Águas Claras e no norte da área. No período de estiagem, valores baixos de CE predominam no sul, centro e norte da sub-bacia.

Assim como na espacialização da CE, também verificou-se uma significativa diferença no comportamento do Eh das águas das microbacias amostradas (Figura 21). Águas com características mais oxidantes foram encontrados no leste da bacia, possivelmente devido a maior aeração dos rios, posto que nessa região a paisagem encontra-se alterada, com predomínio de vegetação rasteira, onde os cursos de água ficam totalmente expostos a atmosfera.

Na Figura 22 é possível observar a distribuição espacial do parâmetro pH. Verifica-se que as águas da sub-bacia nas duas estações de amostragem apresentam uma uniformidade, sendo em média próximo a 7. Os valores inferiores ao valor mínimo ($\text{pH}=6$), correspondentes a águas ligeiramente ácidas, foram registrados ao longo do igarapé Azul e no norte da área (Figura 22).

Assim como o parâmetro pH, a distribuição espacial do parâmetro da temperatura (Figura 20) e do ânion Cl^- (Figura 24) não mostraram variações acentuadas entre as duas estações. No caso do ânion Cl^- , há uma concentração, especialmente em microbacias dos igarapés Salobo e Arraias e naqueles que drenam para o rio Preto no norte da área, mas de modo geral, seus teores nas águas superficiais da sub-bacia são muito baixos.

Figura 17- Mapa de distribuição espacial do OD



Fonte: própria autora, 2019.

Figura 18- Mapa de distribuição espacial dos STD

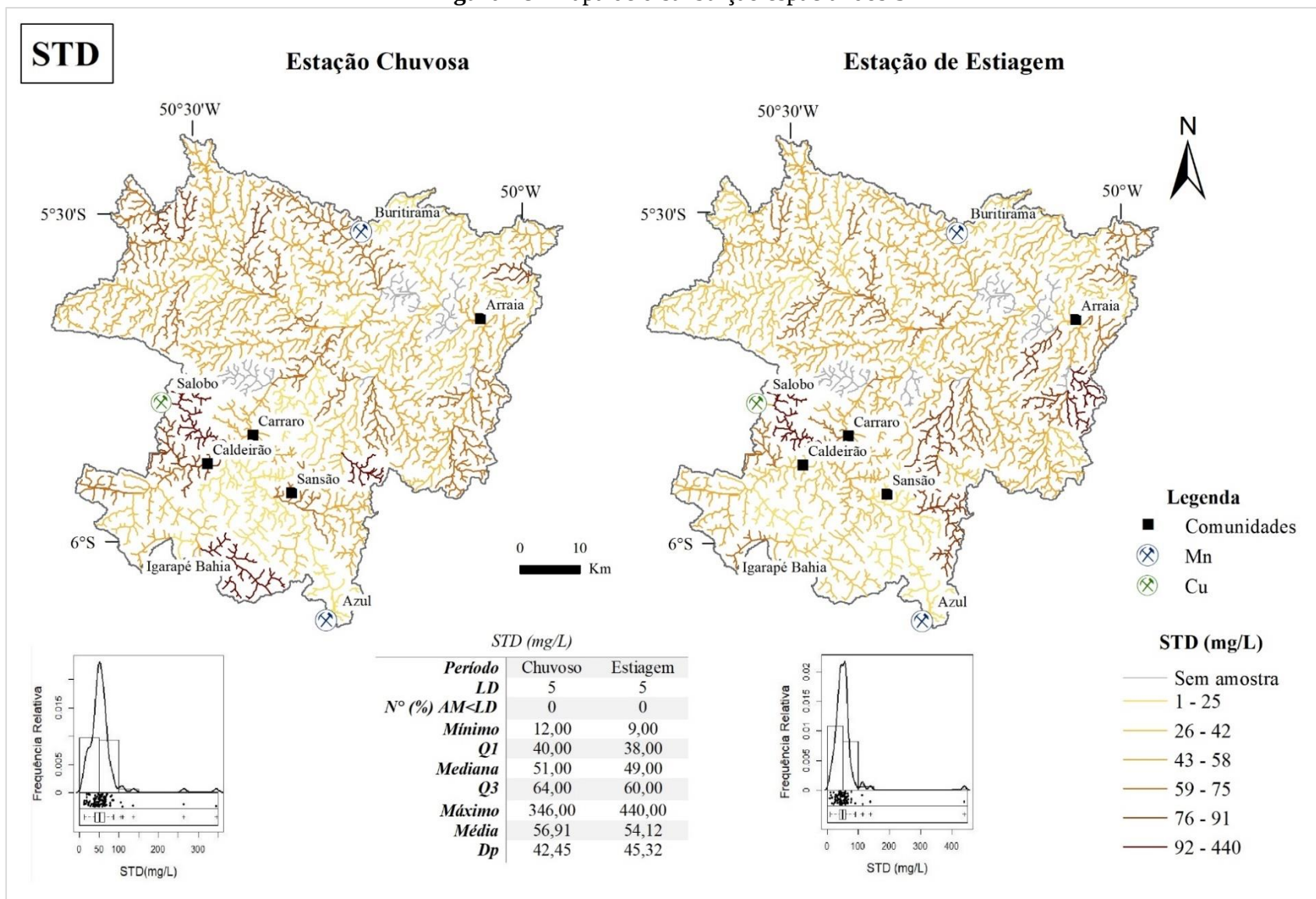
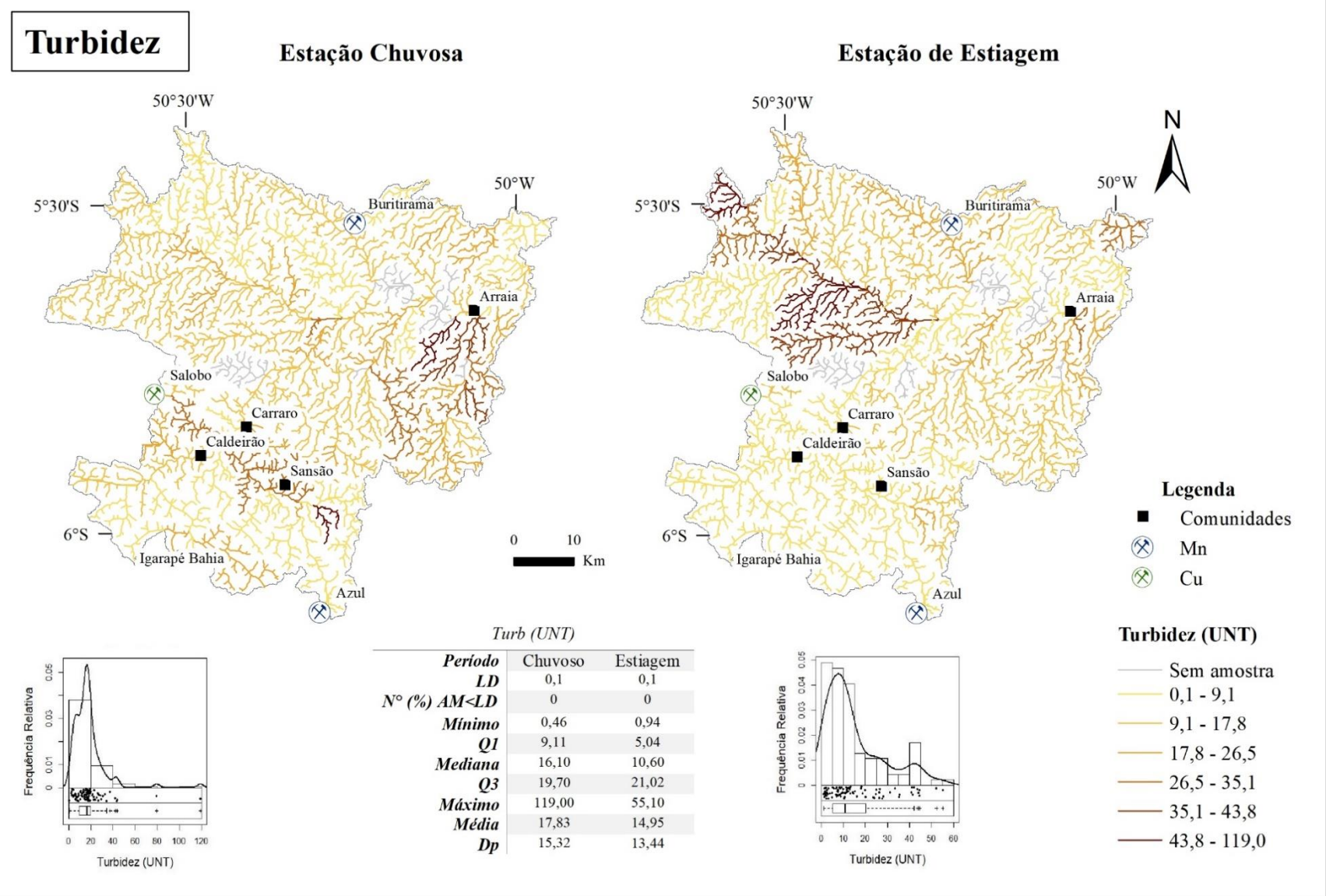
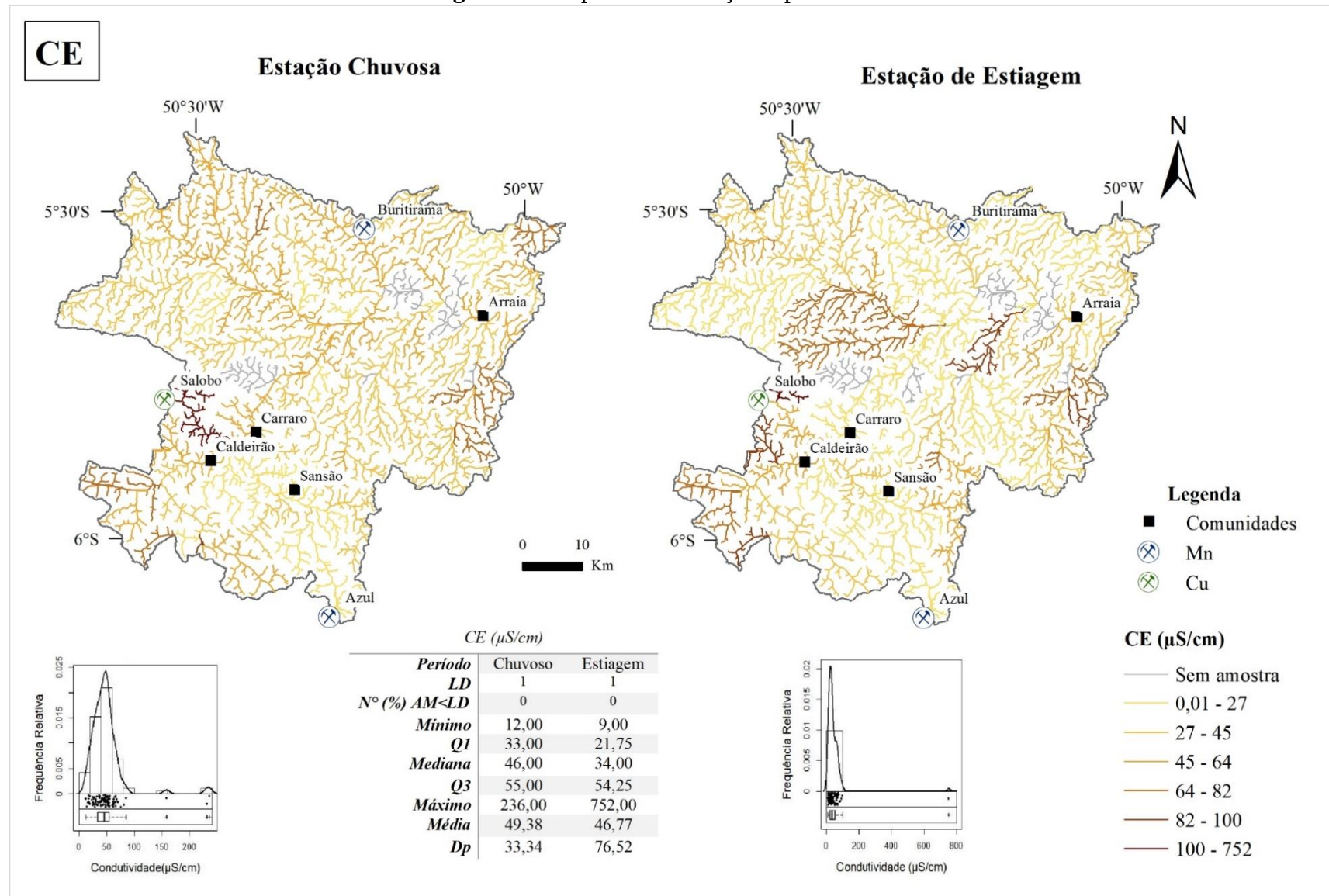


Figura 19- Mapa de distribuição espacial da turbidez



Fonte: própria autora, 2019.

Figura 20- Mapa de distribuição espacial da CE



Fonte: própria autora, 2019.

Figura 21- Mapa de distribuição espacial do Eh

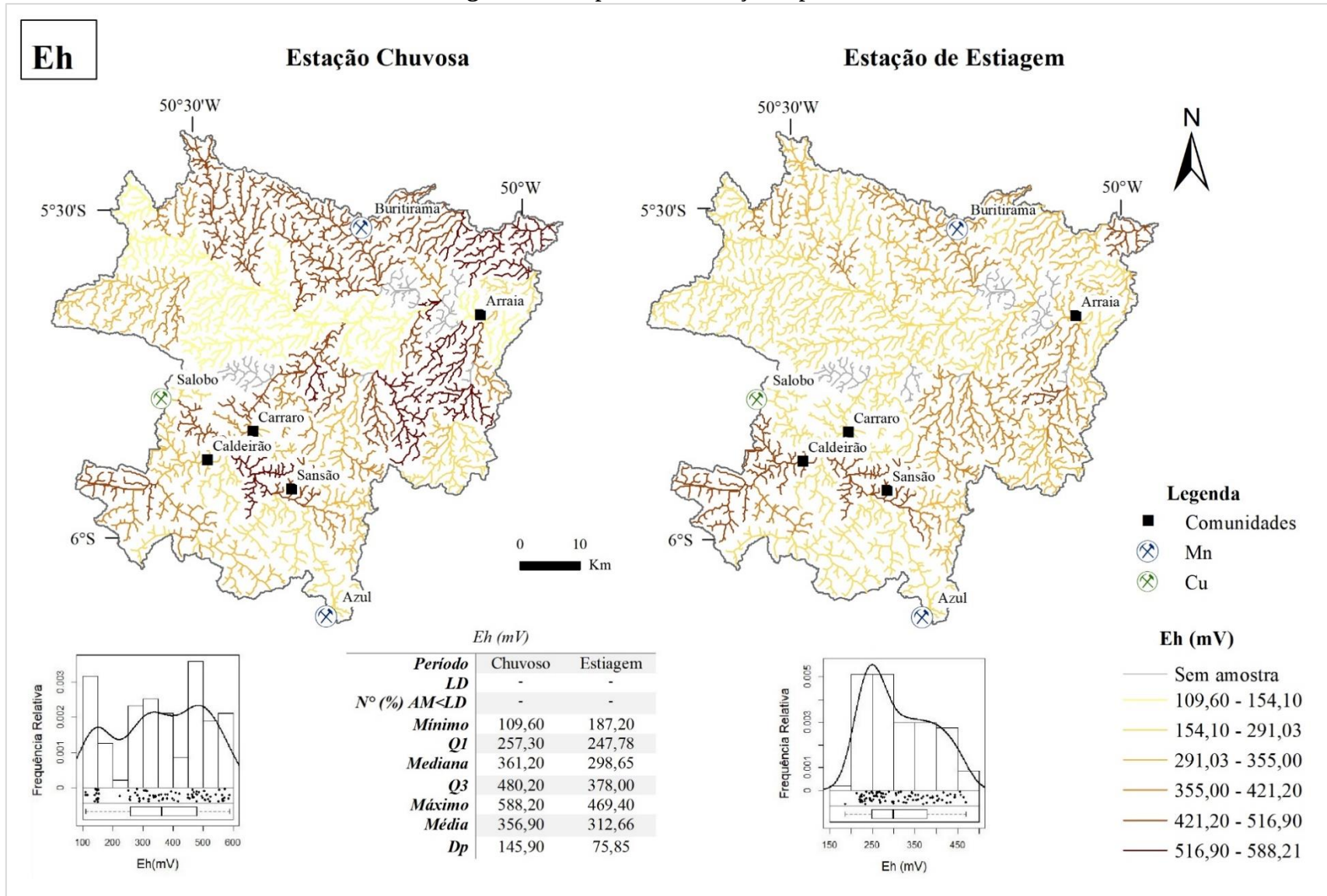
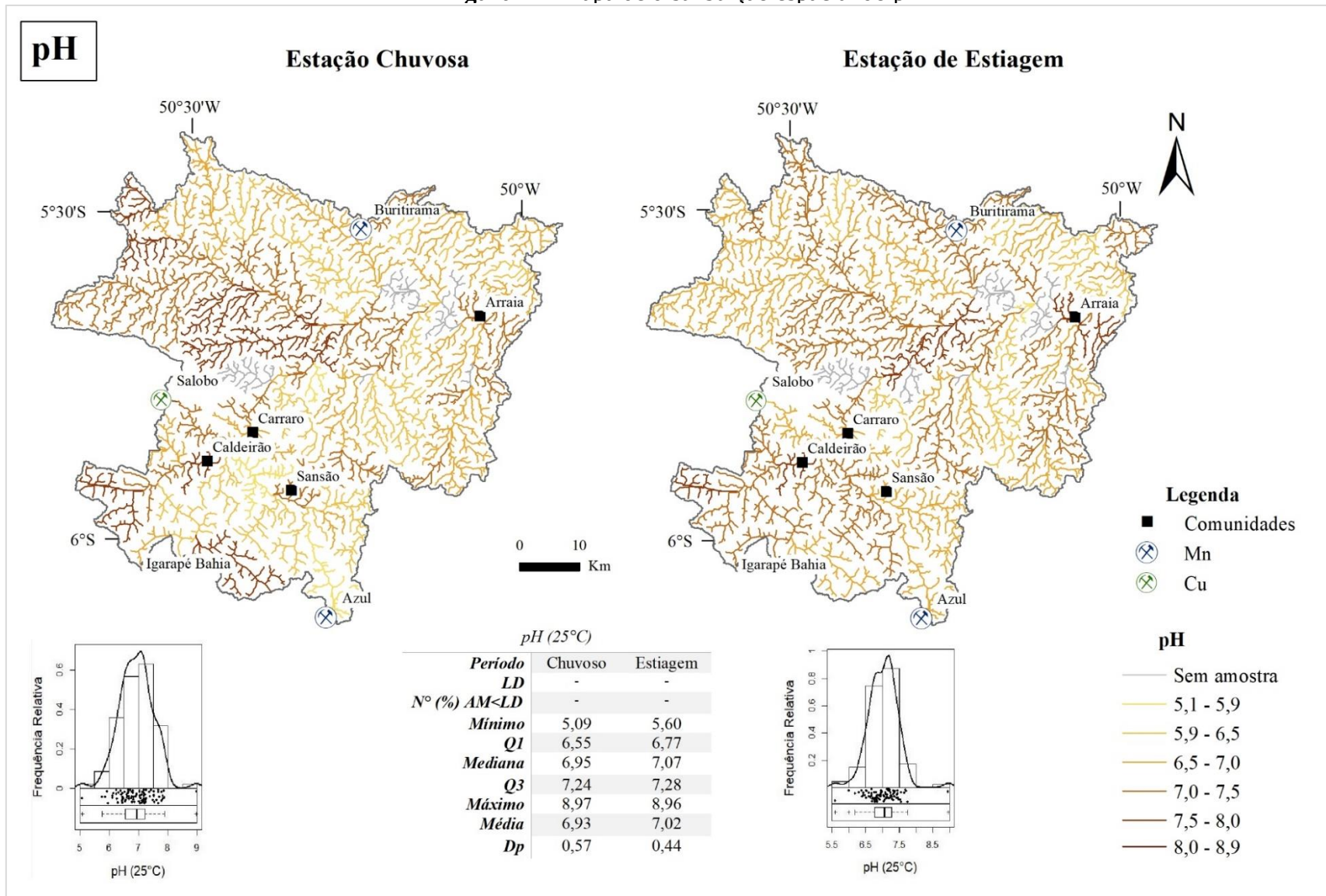
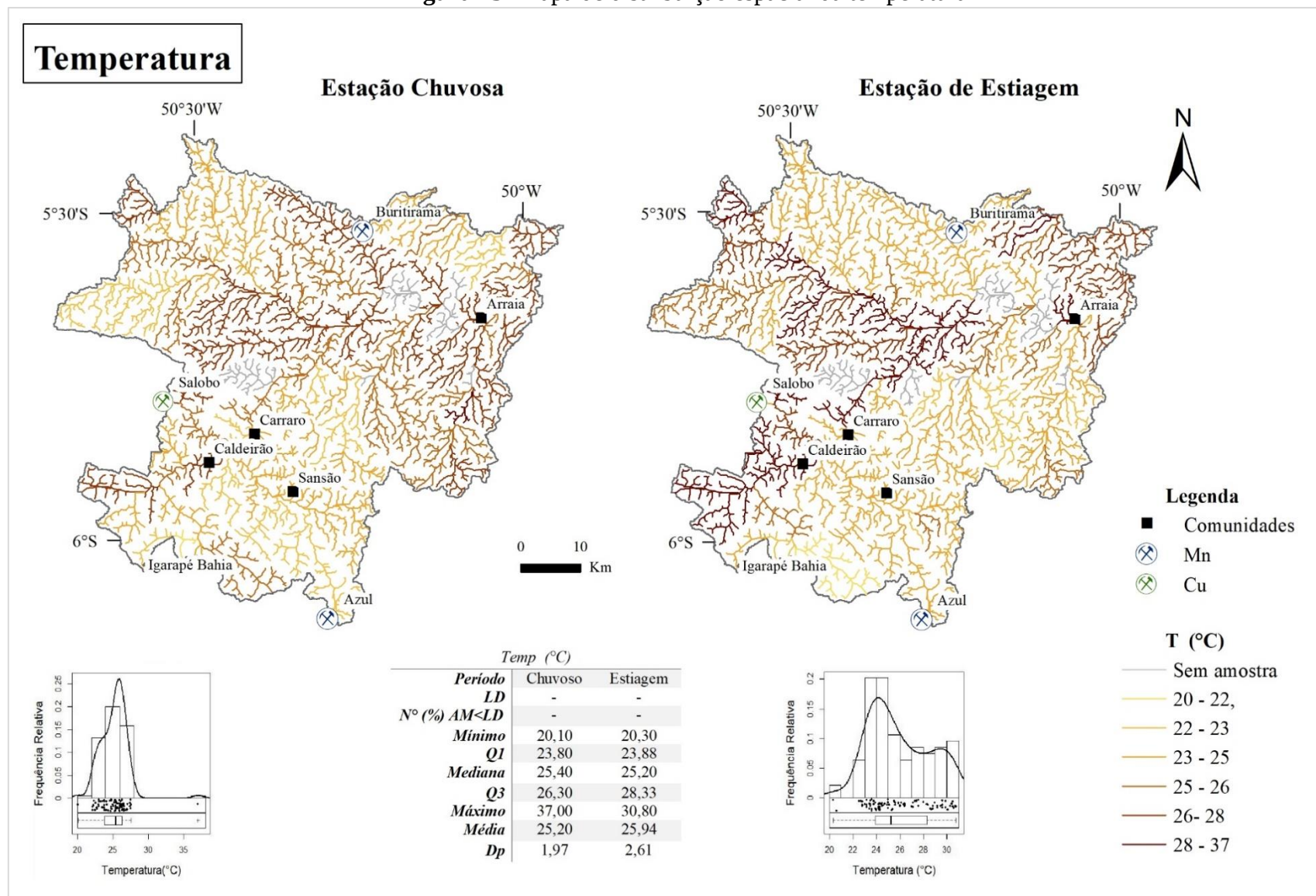


Figura 22- Mapa de distribuição espacial do pH



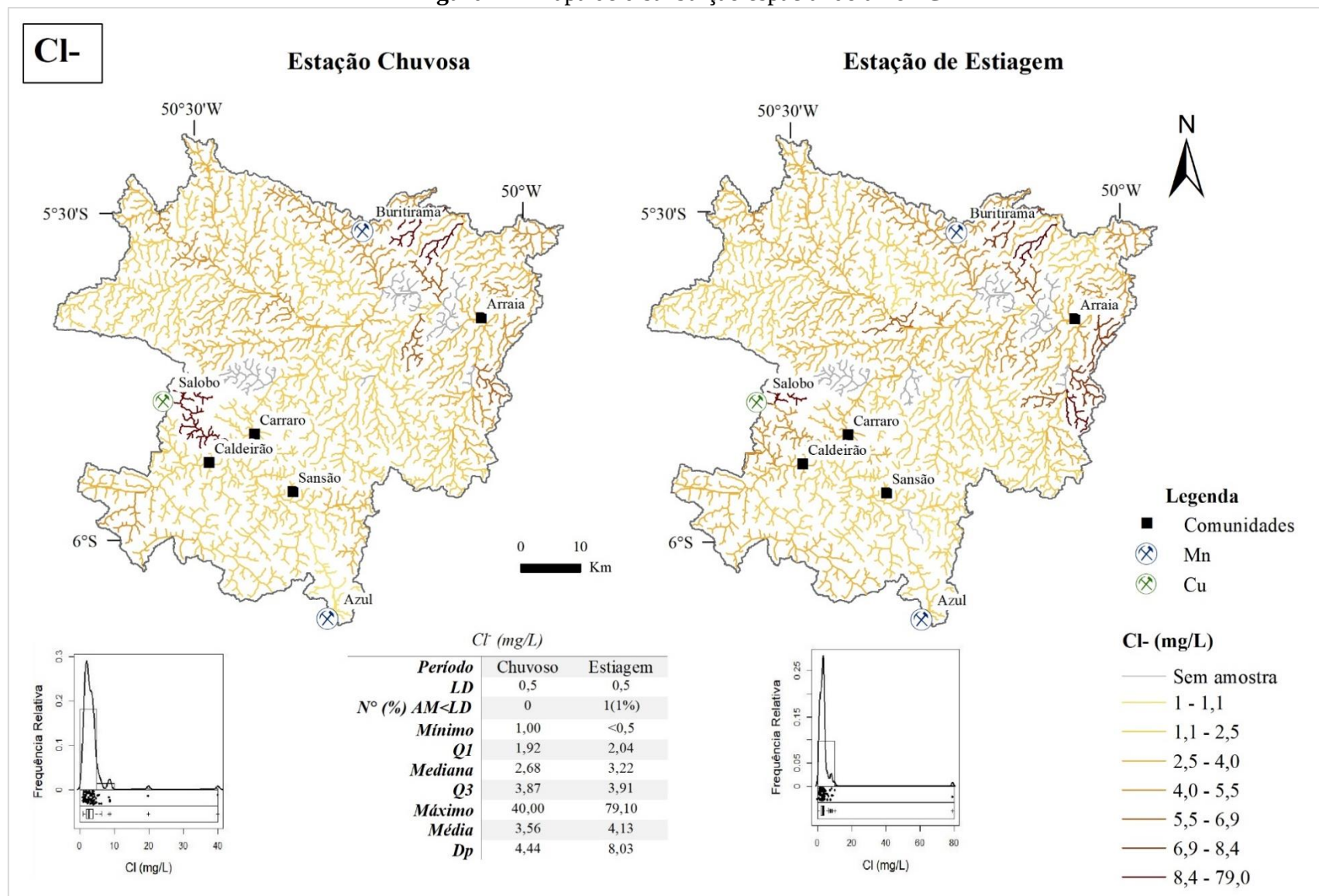
Fonte: própria autora, 2019

Figura 23- Mapa de distribuição espacial da temperatura



Fonte: própria autora, 2019.

Figura 24- Mapa de distribuição espacial do ânion Cl^-



Fonte: própria autora, 2019.

4.6.2 Distribuição espacial dos elementos químicos

O conteúdo de Fe nas águas superficiais da sub-bacia é nitidamente mais elevado nas suas porções norte e leste (Figura 25), as quais coincidem com as áreas afetadas por desmatamento intenso (Figura 2c), do que nas áreas cobertas por floresta tropical, que de modo geral correspondem às áreas protegidas. Observa-se ainda que os teores de Fe são igualmente mais elevados na estação chuvosa do que na de estiagem. Este contraste pode ser explicado pelo aumento da lixiviação e transporte de Fe para a drenagem, especialmente nas zonas desmatadas, onde o fluxo superficial durante a estação chuvosa é favorecido (SALOMÃO *et al.*, 2018; SOUZA-FILHO *et al.*, 2016; LEVY *et al.*, 2018, NÓBREGA *et al.*, 2018).

A distribuição espacial do Mn (Figura 26) é similar à do Fe na estação chuvosa, mas diverge deste pelo fato de não mostrar contraste acentuado entre as duas estações. Além disso, é notável o aumento acentuado de sua concentração nas microbacias da porção norte da área estudada, dentro do domínio Bacajá. Não há evidência de enriquecimento em Mn nas águas das microbacias que drenam para o igarapé Azul, sugerindo que não há contaminação em Mn que possa ser relacionada com esta mina. Por outro lado, há indicações de enriquecimento em Mn nas microbacias situadas próximas da mina Buritirama.

O Al (Figura 27) durante a estação chuvosa exibe teor mais elevado em microbacias relacionadas com os igarapés Salobo, Azul e com igarapés da porção central da sub-bacia que correm para o rio Itacaiúnas, enquanto que na estação de estiagem concentra-se, especialmente no noroeste da sub-bacia, no rio Tapirapé e seus afluentes da margem direita. Porém, de modo geral, o teor de Al nas águas superficiais é muito baixo em ambas as estações.

Avaliando a distribuição de Ca, Mg, K e Na (APÊNDICE E, Figuras E2, E3, E4 e E5), observa-se que estes elementos não mostram diferenças muito expressivas nas duas estações, sendo que os teores mais elevados se concentraram em microbacias a jusante da mina Salobo e, com exceção do K, na área do igarapé Arraia. As águas das microbacias da porção sul da área estudada tendem a mostrar conteúdos mais baixos destes elementos. Este comportamento pode ser parcialmente explicado pela influência de barreiras reativas de calcário utilizadas para neutralizar as drenagens ácidas de mina de cobre do Salobo. Por outro lado, como esses elementos apresentaram correlação significativa entre si (em geral, $r > 0,5$) em ambos os períodos, isto indica influência de intemperismo de rochas silicáticas ricas em feldspatos.

Ba (Figura 28), diferentemente de Sr (APÊNDICE E, Figura E1), não mostrou diferenças acentuadas nas duas estações e, em termos de distribuição espacial, ambos mostram concentrações mais elevadas nas águas superficiais da porção noroeste da sub-bacia, dentro do Domínio Bacajá. Os teores destes elementos nas águas das microbacias das porções central e sul são, no geral, muito baixos.

A distribuição de Rb (APÊNDICE E, Figura E8) diverge de Ba e Sr porque apresenta muitas microbacias com teores inferiores ao LD. Tende a mostrar concentrações mais elevadas no centro da sub-bacia durante a estação chuvosa e em áreas mais variadas durante a estação de estiagem.

Há um contraste na distribuição dos elementos Ti e Zn (APÊNDICE E, Figuras E6 e E7). Ambos apresentam predominância de valores acima do LD. Enquanto que as maiores concentrações de Ti no período chuvoso ocorreram nas porções central e norte da sub-bacia, e no período de estiagem em sua porção noroeste, o Zn mostra teores mais elevados nas águas superficiais na porção noroeste da sub-bacia no período chuvoso e distribuição relativamente regular no período de estiagem. O V apresenta muitos valores abaixo do LD, no entanto, sua distribuição espacial é bastante similar à do Ti.

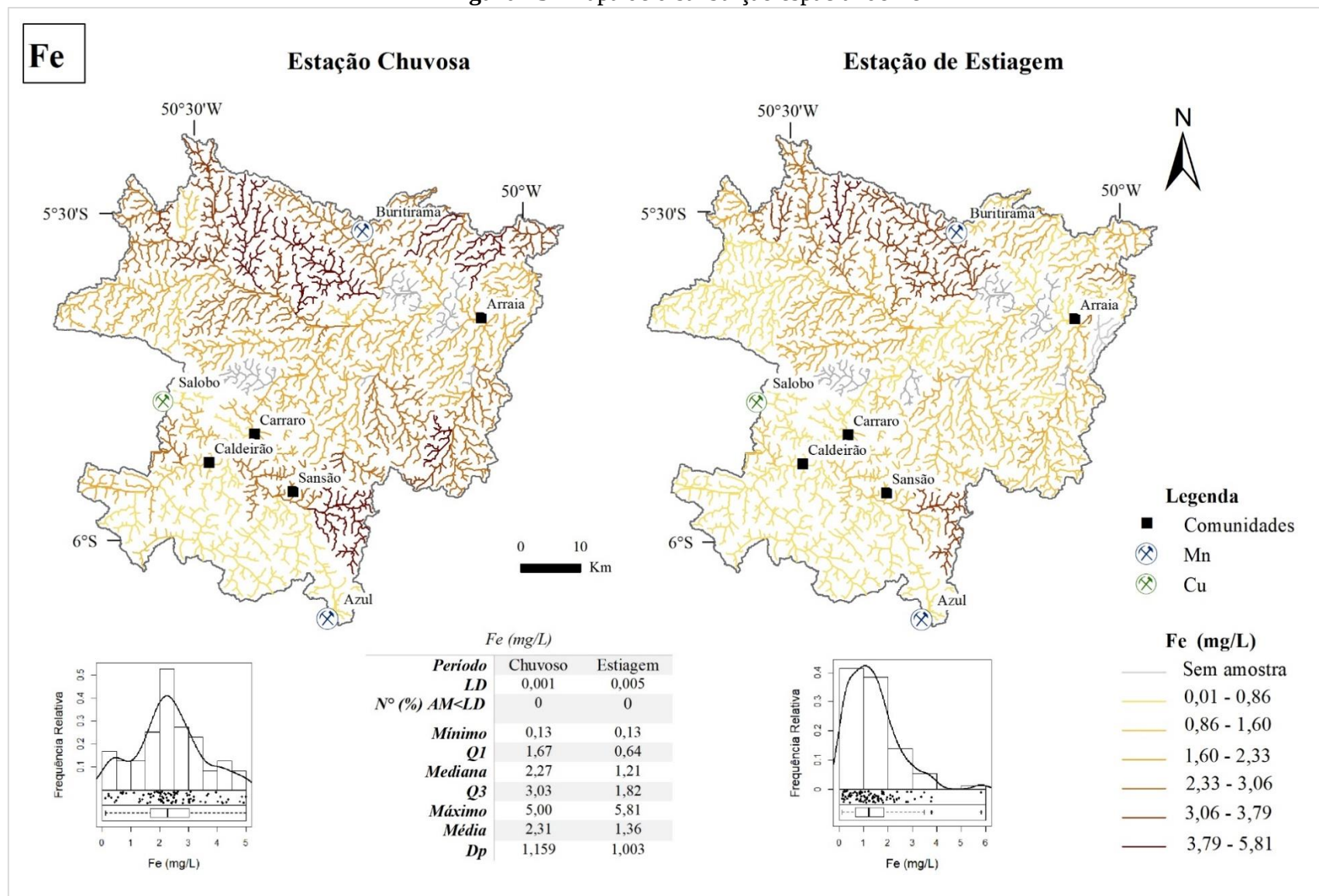
O Cu (Figura 30), diverge dos demais elementos porque mostra notável enriquecimento, principalmente no período chuvoso na porção sul da sub-bacia, coincidente com o cinturão norte do cobre, enquanto que na porção norte seus teores são baixos e, muitas vezes, menores que o LD.

O Sn (APÊNDICE E, Figura E10) também exhibe comportamento particular, porque tende a apresentar teores mais elevados durante a estação de estiagem e, sobretudo, nas porções noroeste e sul da área estudada.

O B (APÊNDICE E, Figura E9) forneceu muitos resultados abaixo do LD, porém mostrou concentrações mais elevadas durante a estação chuvosa nas porções norte e sul da sub-bacia, esta última possivelmente relacionada com os intensos processos hidrotermais que marcam o cinturão do cobre. Na estação de estiagem, a quase totalidade das análises de água revelou teores de B inferiores ao LD.

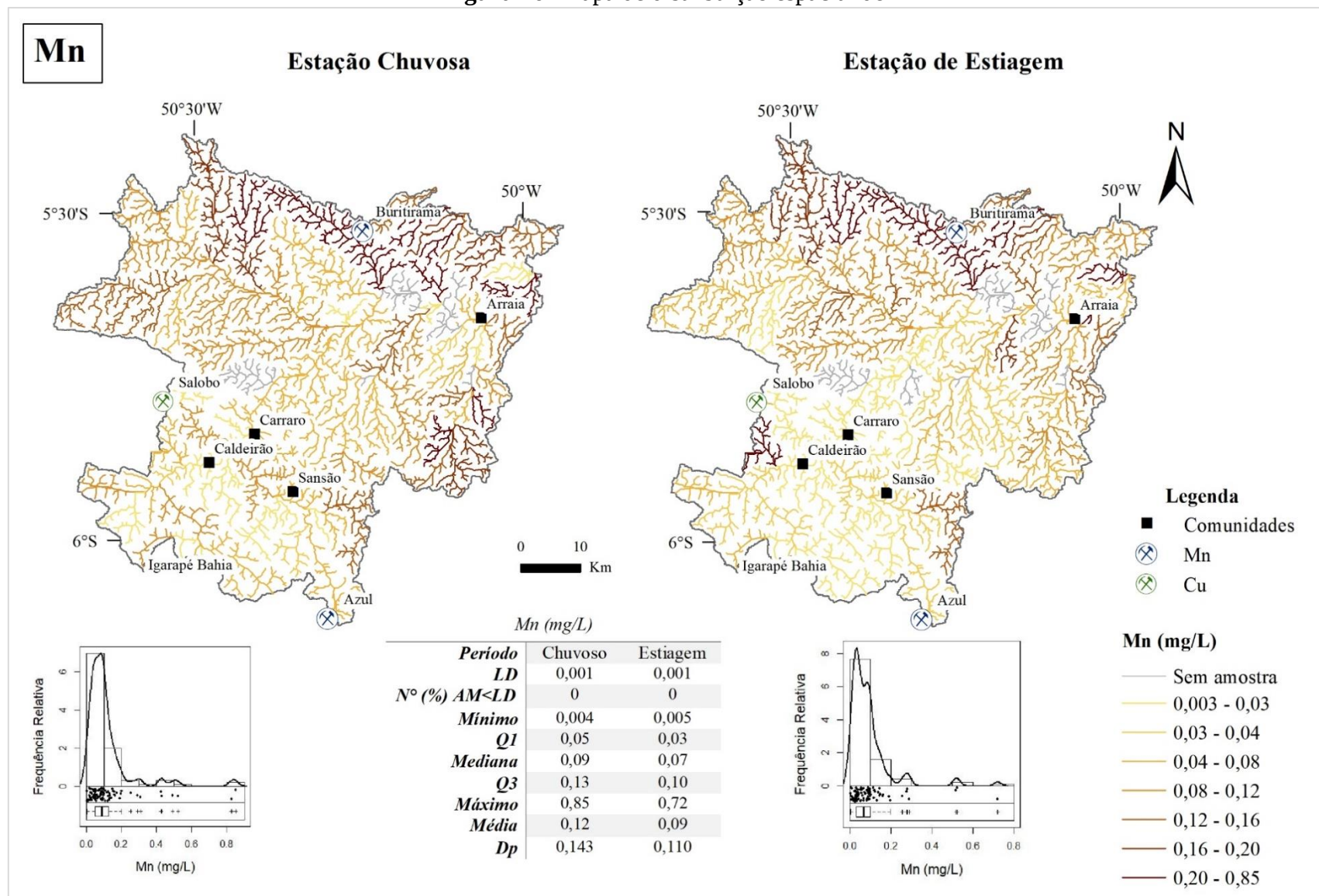
Ni, Cr e Co mostram analogias em sua distribuição espacial e na dominância dos teores abaixo de LD. As concentrações de Ni e Cr tendem a ser mais elevadas no período chuvoso e as microbacias com teores mais altos se situam nas porções central e norte da área para o Ni e central e sudoeste para o Cr. O Co, ao contrário, não mostra muita diferença entre as duas estações e se concentra em ambas de modo acentuado na parte norte da sub-bacia.

Figura 25- Mapa de distribuição espacial do Fe



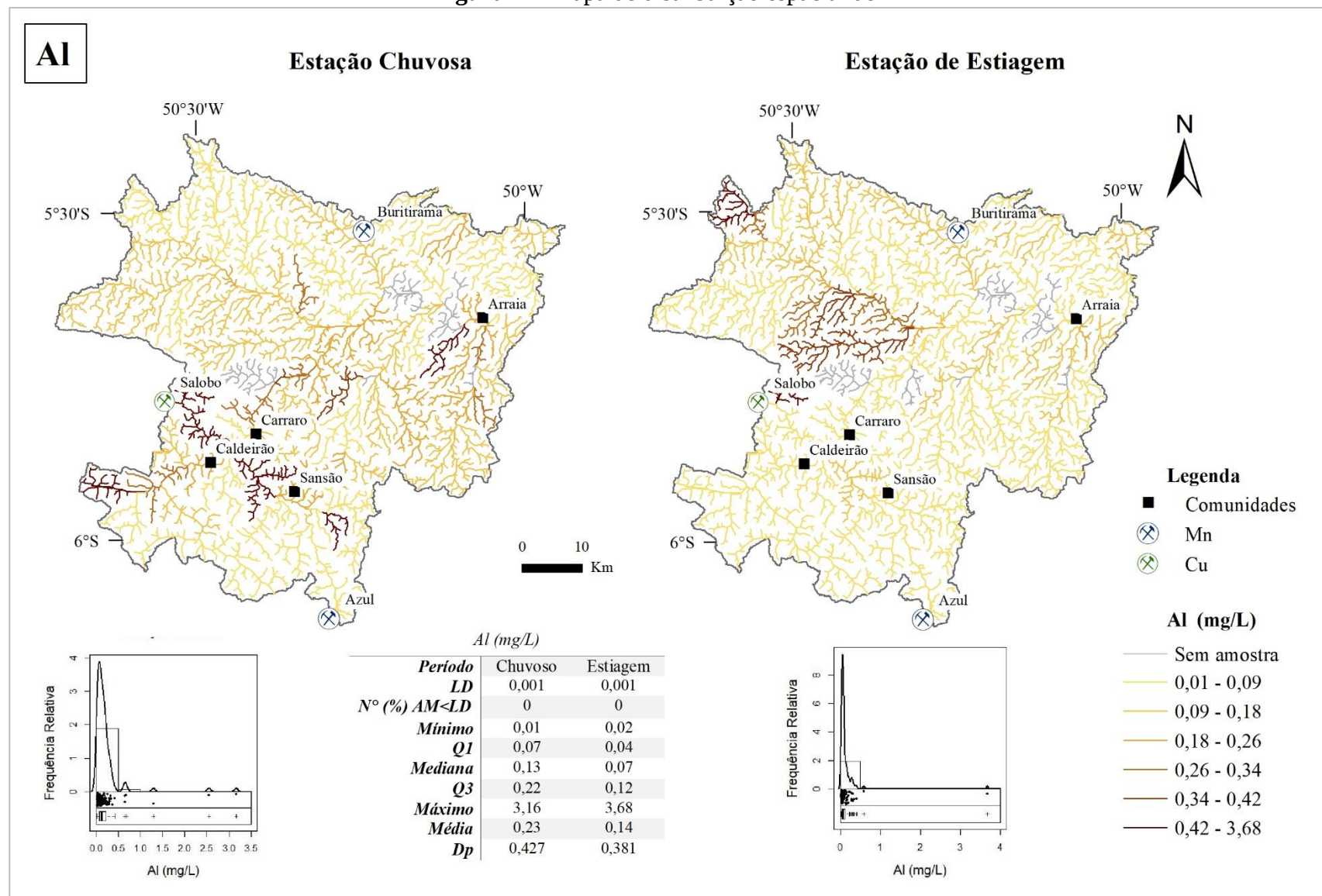
Fonte: própria autora, 2019.

Figura 26- Mapa de distribuição espacial do Mn



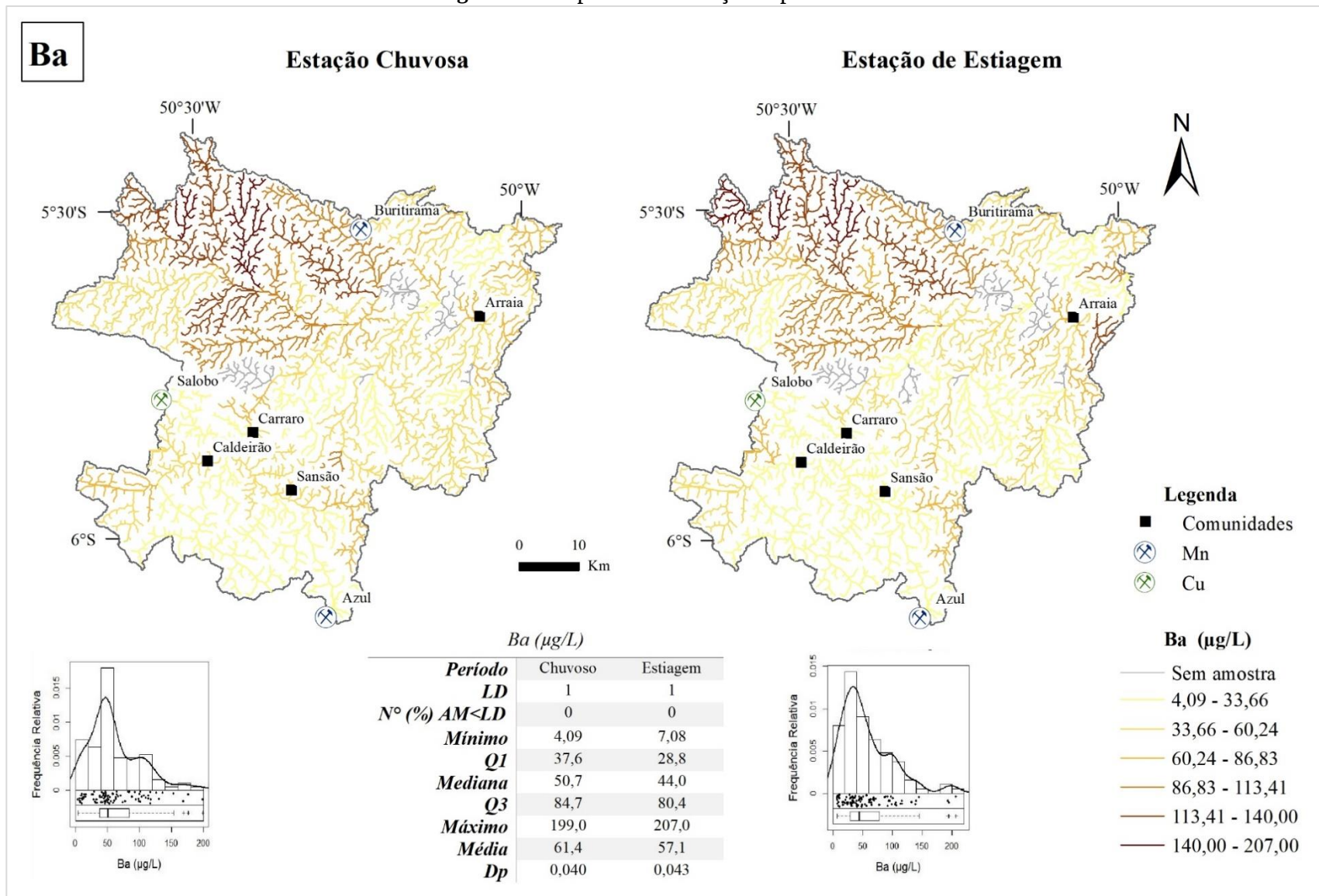
Fonte: própria autora, 2019.

Figura 27- Mapa de distribuição espacial do Al



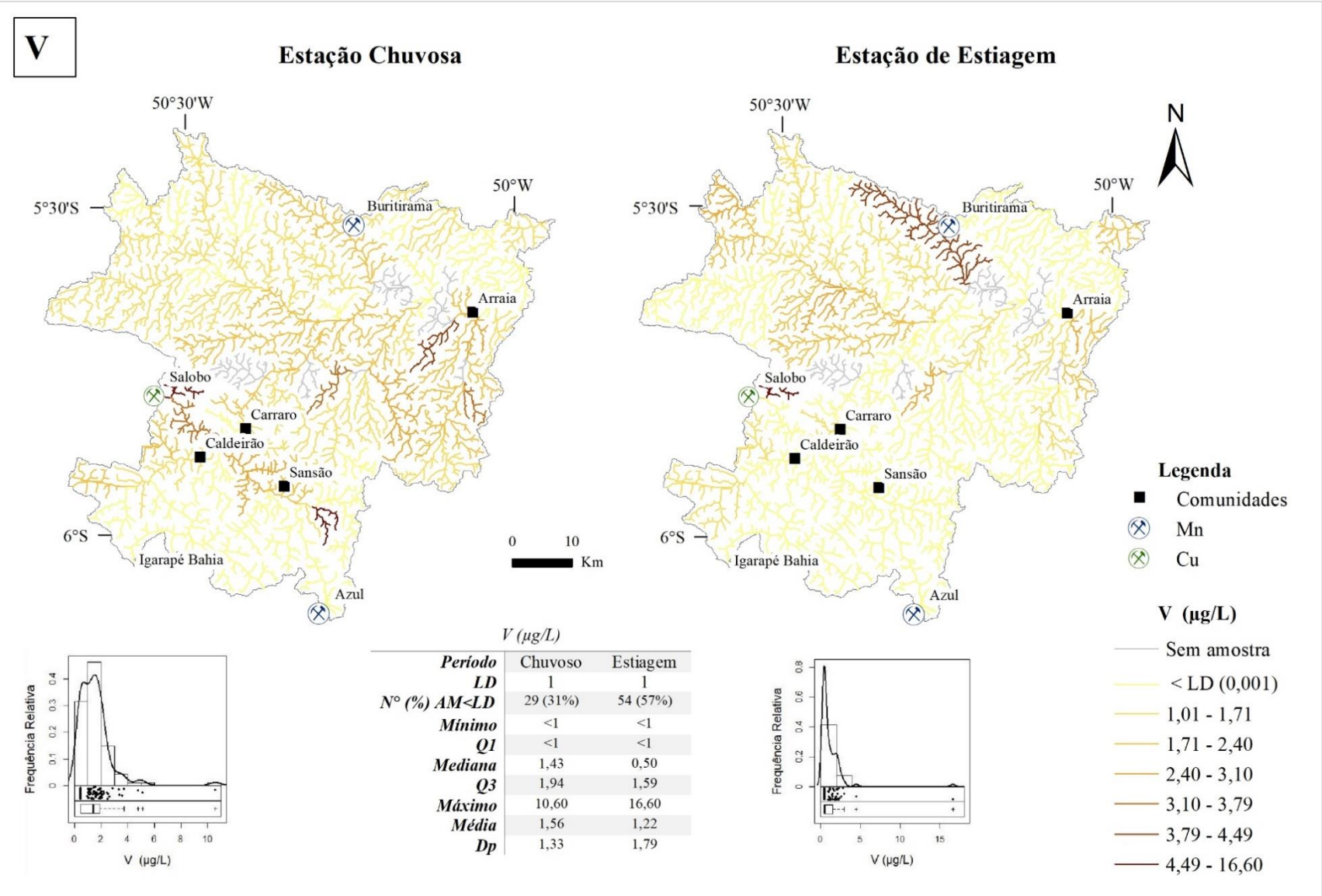
Fonte: própria autora, 2019.

Figura 28- Mapa de distribuição espacial do Ba



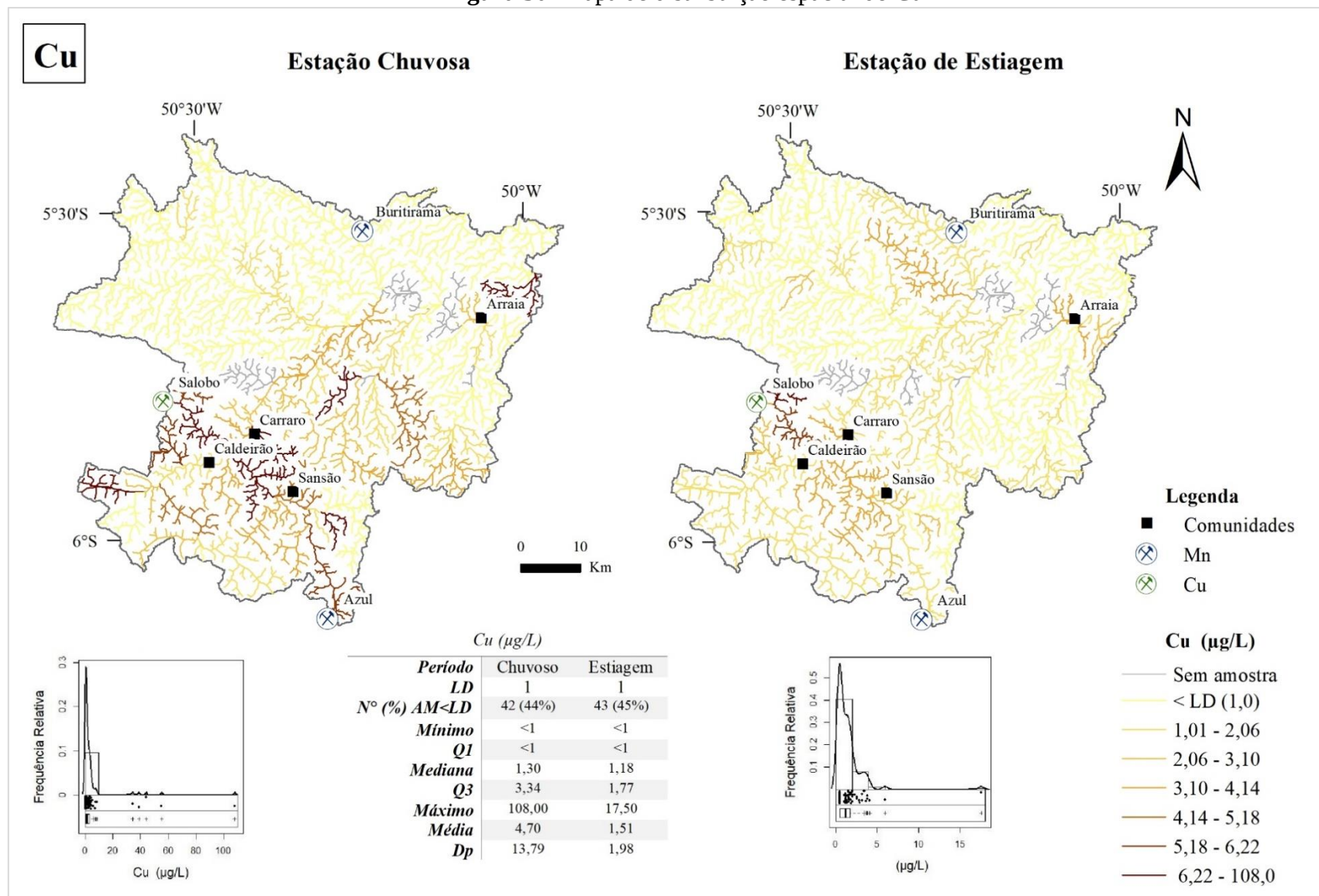
Fonte: própria autora, 2019.

Figura 29- Mapa de distribuição espacial do V



Fonte: própria autora, 2019.

Figura 30- Mapa de distribuição espacial do Cu



Fonte: própria autora, 2019.

4.7 VALORES ESTIMADOS DE *BASELINE* GEOQUÍMICO

Os valores estimados de *baseline* geoquímicos obtidos por cada técnica e o número de concentrações que excede esses valores estão apresentados na Tabela 11, bem como o valor máximo permitido (VMP) dos elementos previstos na Resolução CONAMA 357/05, para águas de Classe II, e o limite de detecção (LD) do método.

Devido às concentrações não detectadas ($<LD$), não foi possível estabelecer valores de *baseline* geoquímico por meio das técnicas iterativa 2σ (TI 2σ) e função de distribuição (FD), para os elementos B, V, Zn, Rb, Ti, Ni, Cr, Cu e Sn (Tabela 8), assim como para o P na estação de estiagem (Tabela 11). Os níveis de *baseline* variaram consideravelmente entre as técnicas, assim como entre as estações de amostragem. Alguns elementos, como B e Zn, apresentaram valores bem diferentes nas duas estações, mesmo com emprego da mesma metodologia.

Comparando os resultados obtidos pelos diferentes métodos observa-se que, deixando-se de lados os valores indicados pelo percentil cinco (P5) e frequência acumulada (FC), os menores valores de *baseline* foram estimados por meio do percentil setenta e cinco (P75). Já os valores maiores de *baseline* foram estimados pelas técnicas Tukey (TIF), percentil 98% (P98) e mediana + 2 desvios absolutos da mediana (Med + 2 MAD), Tabela 11.

Os valores fornecidos pelo percentil 5% (P5), são valores muito baixos, o que os caracteriza como valores extremamente conservadores (REIMANN *et al.*, 2018), sendo, portanto, viáveis, no caso deste estudo, apenas para caracterizar o limite inferior do *baseline* geoquímico (LINB).

Embora a definição de *baseline* geoquímico natural (BGN) seja de grande interesse, no caso de águas superficiais ela é dificultada pelo fato de se tratar de um sistema termodinâmico aberto, sujeito à influência de muitas variáveis e, portanto, de difícil controle. A amostra de água superficial reflete um momento único, pois qualquer alteração na precipitação e na vazão ou contaminação por agentes externos, poderá modificar as condições existentes e introduzir mudanças na composição geoquímica da água. Isto se torna ainda mais agudo em áreas sujeitas a ações antrópicas, como é o caso da região estudada, onde há atividades de mineração e pecuária em permanência.

Neste contexto, conforme Sahoo *et al.*, (em impressão), é aconselhável definir um *baseline* geoquímico conservador (BGC), o qual corresponderia aos valores calculados pela técnica P75, e

que seria menos influenciado por impactos antropogênicos e mais próximo do *baseline* natural, mas não correspondente exatamente a ele, porque pode dispor de alguma contribuição não natural.

Por outro lado, os valores correspondentes os valores estimados pelo P98 podem ser admitidos como nível de *baseline* geoquímico ambiental (BGA), logo representar as concentrações químicas que sofreram influências de fontes naturais e de fontes antropogênicas difusas (SAHOO *et al.*, em impressão). Conforme Reimann e Caritat (2012) e Reimann *et al.*, (2018), o percentil 98 é um dos métodos mais seguros para indicar áreas que precisam de atenção, pois fornece um número fixo de variáveis que precisam de cuidados. Em contrapartida, os valores mais conservadores podem produzir um alto número de casos que precisariam de atenção (REIMANN *et al.*, 2018).

As demais técnicas, como a Med + 2 MAD, P95 e o TIF, também podem ser utilizadas para estabelecer os valores estimados de *baseline* geoquímico ambiental (SAHOO *et al.*, em impressão). Porém, conforme visto na Tabela 11, esta opção implica, no caso dos métodos Med + 2 MAD e P95, de modo geral, em um número maior de amostras com concentrações superiores ao *baseline* estimado, resultando em um número mais elevado de áreas vistas como problemáticas (REIMANN; CARITAT, 2017). O método TIF, por sua vez, tende a fornecer valores mais elevados que os indicados pelos demais métodos e tende, por isso, a minimizar o número de áreas possivelmente impactadas. Por isso o percentil 98 (P98) torna-se, comparativamente, mais adequado para definir o BGA.

A partir dos resultados obtidos pelas diferentes técnicas observa-se que, com exceção dos valores de *baseline* geoquímico estimados pelas técnicas Med + 2 MAD para os elementos P, Mn, Mg e K; TIF para P, Fe, K e Ba; FC para Fe; P75 para Sn; P95 para Mg, Na, Ba e Sn; P98 para Ca, Mg, Ba e Sn; todas as demais técnicas estimaram valores de *baseline* geoquímico mais altos para o período chuvoso. Nota-se ainda que, dentre os elementos com VMP, apenas as técnicas FD, Med + 2 MAD, P95, P98 e TIF estimaram valores superiores ao limite máximo permitido para águas de Classe II previstos na resolução CONAMA 357/05. Isso aconteceu com o Mn, no caso das técnicas FD, Med + 2 MAD, P95, P98 e TIF, com o P, no caso das técnicas Med + 2 MAD e TIF, e com o Zn, somente com a técnica TIF.

Tabela 11- Valores e número de amostras acima do baseline geoquímico, para 19 elementos químicos, determinados por: Técnica Iterativa 2 σ (TI2 σ), Função de Distribuição (FD), Frequência Acumulada (FC), Percentis (P5, P75, P95, P98) e Mediana $\pm$ 2 Desvios Absoluto da Mediana (Med + 2 MAD), Método de Tukey (TIF)

E.Q	Est	VMP	LD	Valores estimados de <i>baseline</i> geoquímico									Número de concentrações > <i>baseline</i> geoquímico								
				P5	FC	P75	TI 2 σ	FD	Med + 2 MAD	P95	P98	TIF	P5	FC	P75	TI 2 σ	FD	Med + 2 MAD	P95	P98	TIF
P	C	100	10	<10	<10	50,12	100	100	100	79,43	79,43	<u>199,53</u>	78	95	20	0	0	0	9	9	0
	E			<10	<10	39,81	-	-	<u>158,49</u>	60,26	61,66	<u>699,84</u>	78	94	25	-	-	0	2	1	0
Fe	C	---	0,001	0,26	2,64	3,02	3,30	4,50	5,50	4,37	4,90	7,41	72	29	25	15	4	0	5	2	0
	E		0,005	0,17	3,20	1,82	2,40	2,60	5,01	3,16	3,80	8,04	70	5	23	11	10	1	5	1	0
Mn	C	0,1	0,001	0,02	1,84	<u>0,13</u>	0,10	<u>0,20</u>	<u>0,38</u>	<u>0,43</u>	<u>0,55</u>	<u>0,52</u>	70	0	22	29	10	6	4	2	3
	E			0,01	0,10	0,10	0,10	0,10	0,43	0,28	<u>0,51</u>	<u>0,51</u>	75	22	22	22	22	3	4	3	3
Al	C	---	0,001	0,03	0,26	0,22	0,20	0,30	0,65	0,65	1,41	1,23	71	16	23	28	13	4	4	2	3
	E			0,03	0,12	0,12	0,10	0,10	0,30	0,31	0,43	0,52	75	23	23	28	28	6	5	2	2
Zn	C	180	1	<1	19,6	22,39	-	-	91,20	57,54	75,86	<u>204,17</u>	71	25	23	-	-	2	0	2	1
	E			<1	6,76	10,72	-	-	26,30	33,88	36,31	50,70	69	35	23	-	-	9	6	2	0
Cu	C	---	1	<1	<1	3,24	-	-	22,39	12,88	45,71	53,09	53	53	24	-	-	5	5	2	2
	E			<1	<1	1,74	-	-	14,79	3,72	4,37	11,22	51	51	26	-	-	1	5	2	1
Ni	C	25	1	<1	<1	1,58	-	-	<1	2,57	4,57	8,91	38	38	24	-	-	38	5	2	2
	E			<1	<1	0,50	-	-	<1	1,66	2,24	0,50	18	18	18	-	-	18	5	2	18
Cr	C	50	1	<1	<1	1,41	-	-	<1	3,09	3,80	6,68	42	42	24	-	-	42	5	5	2
	E			<1	<1	<1	-	-	<1	1,55	1,91	0,50	17	17	17	-	-	17	5	2	17
V	C	100	1	<1	<1	1,95	-	-	4,37	3,47	4,79	14,96	66	66	23	-	-	3	5	2	0
	E			<1	<1	1,58	-	-	<1	2,51	3,16	8,91	40	40	23	-	-	40	5	2	1
Ti	C	---	1	<1	<1	5,01	-	-	12,88	7,59	10,96	24,55	71	82	25	-	-	1	5	2	0
	E			1,51	3,54	3,63	-	-	6,17	5,62	6,31	7,76	70	24	24	-	-	3	5	2	1
Ca	C	---	0,001	1,07	4,78	4,57	5,40	6,70	7,94	7,94	9,12	11,61	72	19	24	16	12	5	5	3	1
	E			1,07	3,55	3,16	3,90	4,70	6,46	7,08	10,00	8,32	70	16	25	14	12	5	5	2	5
Mg	C	---	0,001	0,81	2,52	2,51	3,10	3,80	4,57	4,07	4,68	5,75	71	23	24	15	8	3	6	2	0
	E			1,05	2,51	2,51	2,60	3,20	4,79	4,27	6,92	5,56	70	23	23	23	19	4	5	2	3
Na	C	---	0,001	1,17	7,05	5,37	7,20	7,80	10,47	6,92	13,80	16,22	71	3	23	3	3	3	5	2	2
	E			1,26	6,01	5,01	6,70	7,50	8,91	7,59	10,23	12,74	70	9	24	8	5	4	5	2	1

Tabela 11- Continuação.

E.Q	Est	VMP	LD	Valores estimados de <i>baseline</i> geoquímico									Número de concentrações > <i>baseline</i> geoquímico								
				P5	FC	P75	TI 2σ	FD	Med + 2 MAD	P95	P98	TIF	P5	FC	P75	TI 2σ	FD	Med + 2 MAD	P95	P98	TIF
K	C	---	0,001	0,50	0,82	2,51	3,40	4,00	4,68	3,47	14,79	8,13	71	75	22	5	4	3	5	2	3
	E	---	0,001	0,51	0,67	2,63	3,40	2,90	8,13	3,47	4,47	14,29	70	75	23	5	16	1	5	2	1
Ba	C	700	1	10,00	<1	85,11	100	100	186,21	131,83	169,82	285,10	71	95	23	17	17	1	5	2	0
	E	700	1	8,71	<1	75,86	100	100	181,97	138,04	194,98	323,59	71	94	24	14	14	3	6	2	0
Sr	C	---	1	3,98	<1	50,12	100	100	141,25	89,13	102,33	254,10	70	95	22	2	2	0	5	2	0
	E	---	1	5,25	<1	44,67	100	100	138,04	67,61	81,28	251,19	69	94	24	1	1	0	6	2	0
Rb	C	---	5	<5	<5	7,76	-	-	28,84	11,48	20,89	42,17	59	59	23	-	-	2	5	2	2
	E	---	5	<5	<5	7,59	-	-	<5	11,75	12,59	39,81	41	41	25	-	-	41	7	2	0
B	C	500	1	<1	<1	4,90	-	-	29,51	13,80	39,81	149,62	61	61	24	-	-	3	5	2	1
	E	500	1	<1	<1	0,50	-	-	<1	7,08	7,76	<1	18	18	18	-	-	10	3	2	18
Sn	C	---	1	<1	<1	2,57	-	-	<1	4,37	5,37	29,85	43	43	23	-	-	43	5	2	0
	E	---	1	<1	<1	2,95	-	-	6,31	5,13	5,50	11,35	70	73	24	-	-	1	5	3	0

Nota: E.Q: elemento químico. Est: Estação. C: Chuvosa. E: Estiagem. Os elementos Fe, Mn, Al, Ca, Mg, Na, K estão mg/L, os demais estão em µg/L. Número de amostras analisadas: 95 (Período chuvoso), 94 (Período de estiagem). VMP: valor máximo permitido na resolução CONAMA 357/2005 para águas de Classe II. “---”: sem VMP. ‘-’: valor de *baseline* não calculado. *Itálico* ($T > T_{crit}$). **Negrito:** *baseline* geoquímico conservador. **Negrito itálico:** *baseline* geoquímico ambiental. Sublinhado: *baseline* maior que o VMP.

Fonte: própria autora, 2019.

4.8 ÍNDICE DA QUALIDADE QUÍMICA DA ÁGUA- IQQA

O Índice de Qualidade Química da Água (IQQA) foi definido com base nos resultados de análises de águas superficiais obtidos para a sub-bacia nas duas estações, seguindo-se metodologia descrita em detalhe na seção 3.6. Os valores obtidos para o IQQA nas diferentes microbacias nas duas estações constam do APÊNDICE F.

Na Tabela 12 consta um resumo estatístico da avaliação da qualidade química da água com base nos valores de IQQA determinados e na classificação de qualidade descrita na Tabela 6. Em geral, as águas são classificadas como BOA e ÓTIMA, visto que mais de 97% das microbacias nas duas estações se enquadram nestas duas categorias. Vale destacar, a ampla dominância no período chuvoso de microbacias que apresentaram águas enquadradas na classificação BOA (79%) e em comparação às classificadas como ÓTIMA (18,1%).

Por outro lado, no período de estiagem, as proporções são quase equivalentes com 53% classificadas como BOA e 44% como ÓTIMA. Fica, portanto, evidente o aumento do número de microbacias com águas de qualidade química classificada como ÓTIMA com a transição da estação chuvosa para a de estiagem. Entretanto, o IQQA médio é apenas ligeiramente menor no período de estiagem, permitindo inferir que não há na realidade contraste muito acentuado da qualidade das águas entre as duas estações. Apenas uma microbacia foi enquadrada como RUIM ($50 \leq \text{IQQA} \leq 75$) e duas como PÉSSIMA ($\text{IQQA} > 100$) em ambas as estações (Tabela 12), sendo o valor máximo de IQQA registrado durante a estação de estiagem.

Tabela 12- Resumo estatístico dos valores de IQQA, mostrando o número de microbacias da sub-bacia do médio rio Itacaiúnas cujas águas foram classificadas nas diferentes categorias.

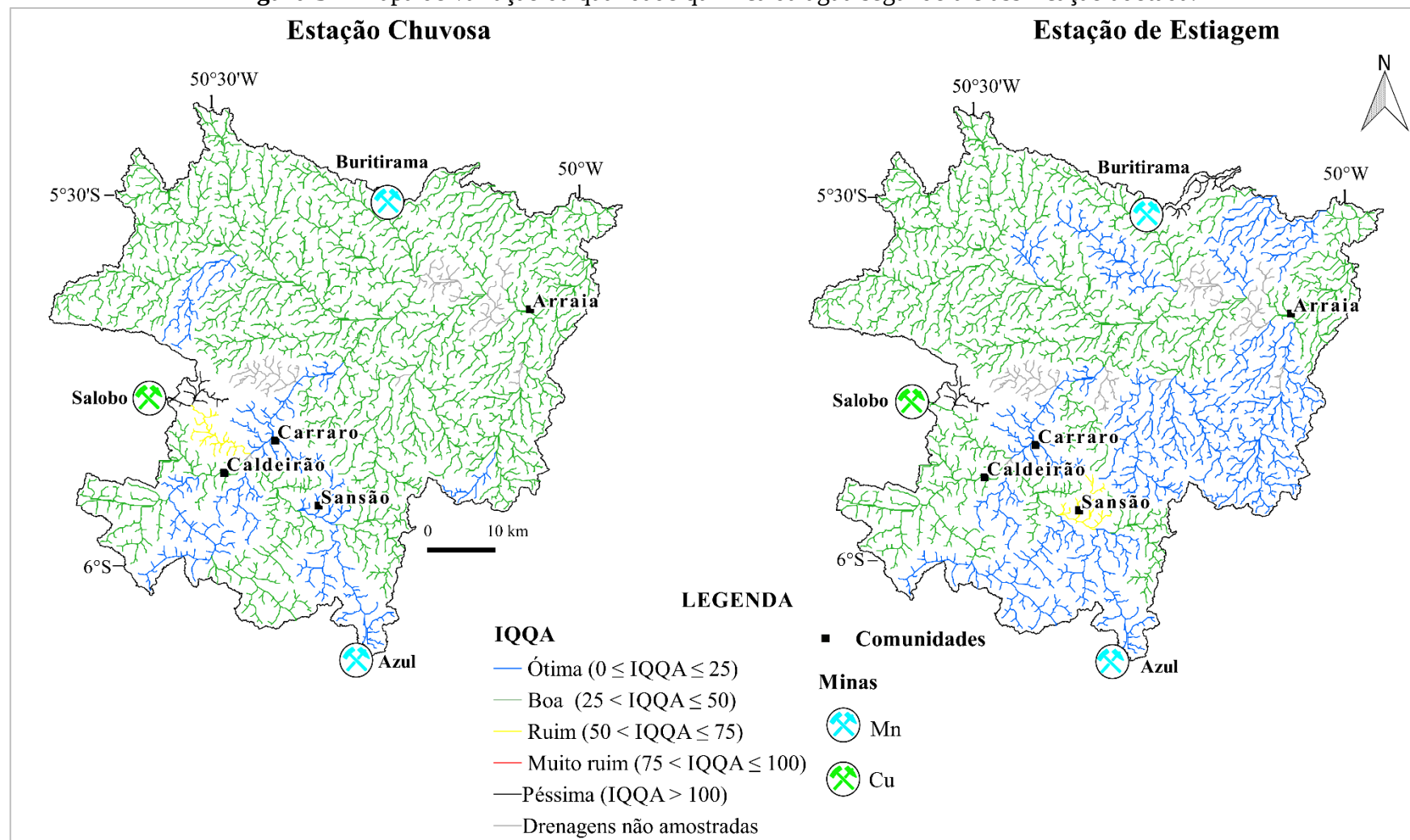
IQQA	Intervalo	Estação Chuvosa	Estação de Estiagem
NºMb (%) = Ótima	$0 \leq \text{IQQA} \leq 25$	17 (18,09%)	41 (44%)
NºMb (%) = Boa	$25 < \text{IQQA} \leq 50$	75 (79,09%)	50 (53%)
NºMb (%) = Ruim	$50 < \text{IQQA} \leq 75$	1 (1,06%)	1 (1%)
NºMb (%) = Muito ruim	$75 < \text{IQQA} \leq 100$	0	0
NºMb (%) = Péssima	$\text{IQQA} > 100$	2 (2,13%)	2 (2%)
Mínimo		19,77	17,72
Máximo		133,77	180,78
Média		30,6	29,02

Nota: Número de amostras analisadas: 95 (Período chuvoso), 94 (Período de estiagem); NºMb: número de microbacias.

Fonte: própria autora, 2019.

A visualização espacial dos resultados da avaliação do IQQA na sub-bacia do médio rio Itacaiúnas pode ser feita na Figura 31. Observa-se que a classificação da água superficial como BOA e ÓTIMA é totalmente predominante na sub-bacia, sendo bem pontuais os indícios de deterioração da qualidade da água. Os valores de IQQA maiores que 50 são muito localizados e foram registrados em microbacias adjacentes a áreas de maior presença antrópica, marcadas por intensificação de atividades econômicas, como pecuária e mineração, ou por pequenas aglomerações urbanas.

Figura 31- Mapa de variação da qualidade química da água segundo a classificação adotada.



Fonte: própria autora, 2019.

5 DISCUSSÃO

5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E SAZONALIDADE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DA SUB-BACIA

Os resultados obtidos nas análises de águas superficiais da sub-bacia do médio rio Itacaiúnas demonstraram que a variação sazonal entre a estação chuvosa (amostragem em abril e maio) e de estiagem (amostragem em julho, agosto e setembro) resultou na diminuição dos teores de Fe, Mn, Al, Ca, Zn, V, B, P, Cr e Ni total e no aumento dos níveis de Sn total nas águas superficiais da sub-bacia, tornando-as menos turvas, menos condutoras e menos oxidantes. Tais fatos podem ser atribuídos à diminuição do volume de chuvas e do fluxo superficial e, consequentemente, a menor quantidade de carga lixiviada e transportada, em forma particulada ou dissolvida, para os corpos hídricos.

Vale lembrar que na bacia do rio Itacaiúnas o escoamento superficial e a vazão dos rios, especialmente nos cursos de água localizados nas áreas de pastagens, são maiores durante a estação chuvosa (SOUZA-FILHO *et al.*, 2016; SILVA JÚNIOR, 2017) e isto se verifica também em outras áreas da região amazônica (NOBREGA *et al.*, 2017; LAMPARTER *et al.*, 2018; LEVY *et al.*, 2018). Com isso, mais material particulado e dissolvido, como areia, silte, argila, colóides, substâncias orgânicas, algas e minerais podem ser transportados para os rios devido à lixiviação dos solos, intemperismo das rochas, erosão das margens dos rios, ou ainda pela remobilização dos sedimentos de fundo dos cursos de água (BRASIL, 2014; CONCEIÇÃO *et al.*, 2015; GÓMEZ *et al.*, 2017; ISMAIEL *et al.*, 2018; KELLER, 2012; MANAHAN, 2010; QUEIROZ *et al.*, 2009; SIQUEIRA, APRILE, MIGUÉIS, 2009).

No período chuvoso, houve correlação moderada a forte entre a turbidez das águas e os teores totais de Al, Ti e V, e foram atribuídos pesos relevantes para as variáveis turbidez, Fe e Cr na PC 3 (Tabela 10). Porém, no período de estiagem, além de Al, Ti e V, os elementos Ba, Sr, Fe e Mn, também mostraram correlações fortes a moderadas com a turbidez e se associam a esta na PC1, juntamente com STD e CE, todos com pesos relevantes (Tabela 10). Isto permite inferir que a turbidez foi devida principalmente à presença desses elementos-traço na água. Entretanto, considerando os teores mais elevados de Fe e Mn nas águas, é provável que ambos tenham exercido maior influência na turbidez do que os demais elementos citados. Além disso, outros fatores não considerados neste estudo, como matéria orgânica dissolvida, podem também ter influenciado esse parâmetro.

Em geral as águas naturais apresentam pH entre 4 e 9 (FOLEY, MCKENZIE, UTGARD, 2009; VASCONCELOS, TUNDISI, MATSUMURA-TUNDISI, 2009), e a água da chuva em média pH igual a 5 (SZIKSZAY, 1993). A sub-bacia do médio rio Itacaiúnas se caracteriza pela marcante predominância do caráter aproximadamente neutro a levemente alcalino das águas, com raras análises indicando valores de pH entre 5 e 6. Resultados similares foram obtidos da análise das águas superficiais de áreas consideradas naturais de N3 e N4WSUL, situadas na FNC, onde o pH variou, em grande parte, entre 6 e 7,5 (TEIXEIRA, 2016), e nas sub-bacias dos rios Vermelho, Sororó e Parauapebas (SALOMÃO *et al.*, 2018; QUARESMA, 2019).

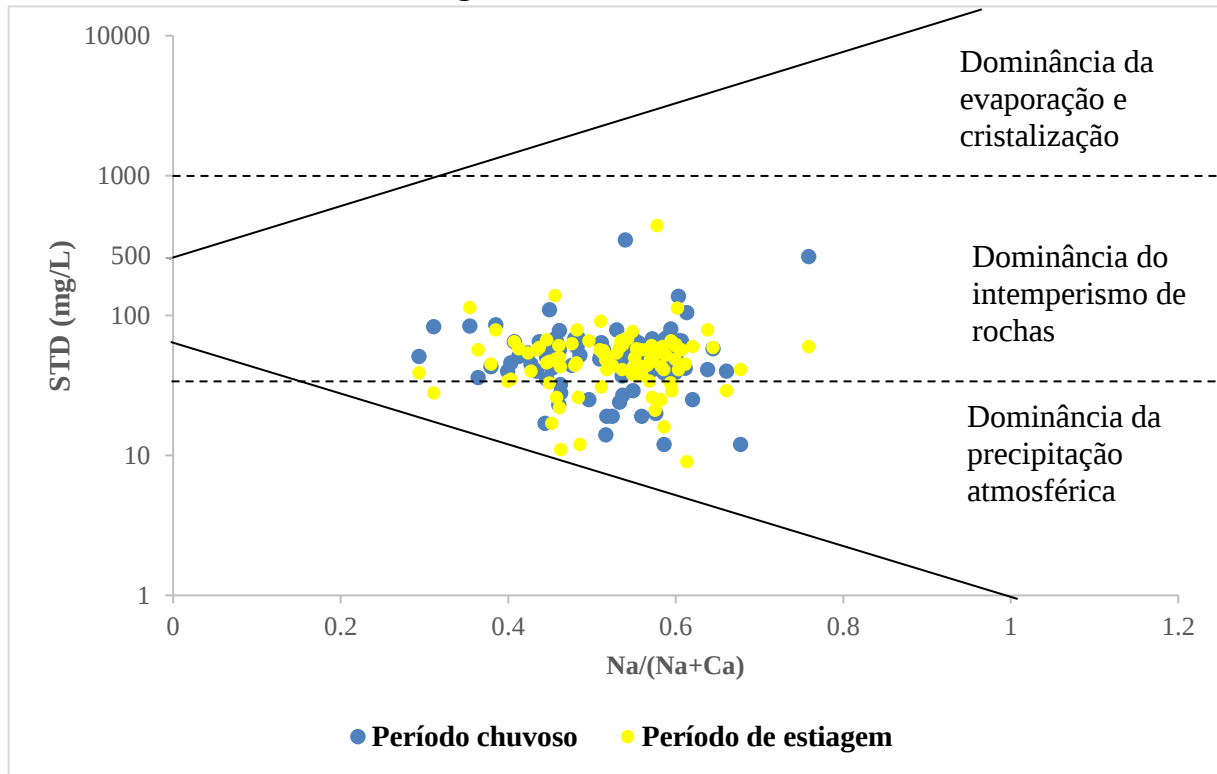
Águas com pH entre 5 e 6,5 geralmente refletem a presença de ácidos fracos, como ácidos carbônicos, ácidos húmicos e fúlvicos, enquanto que valores de pH entre 3 e 5 geralmente são provocados pela oxidação de sulfetos (VASCONCELOS; TUNDISI; MATSUMURA-TUNDISI, 2009). Embora Cu e SO_4^{2-} estejam juntos na análise de agrupamento (Figura 15), indicando a oxidação de minerais de sulfeto, a fraca correlação entre Cu e SO_4^{2-} (Figura 14) sugere que os menores valores de pH, provavelmente, não foram produzidos pela oxidação de minerais sulfetados, mas possivelmente, decorreram da decomposição da matéria orgânica, especialmente na estação chuvosa, quando as águas apresentaram significativamente menos OD (Figura 12).

O pH aproximadamente neutro a ligeiramente alcalino da água dos rios, assim como as elevadas concentrações de Ca, especialmente nas águas superficiais da estação chuvosa, podem estar refletindo a influência da dissolução de minerais silicatados. Esta hipótese pode ser corroborada pela correlação positiva moderada entre pH e Na, K e Mg (Figura 14), assim como pelos altos pesos concedidos aos parâmetros pH, Cl^- , Ca, K, Na e Sr na PC1 (Tabela 10) da estação chuvosa, e às variáveis Na, K, Al e Sr na PC 1 do período de estiagem, e pode indicar a possibilidade de fontes comuns para esses cátions, as quais seriam muito provavelmente os feldspatos constituintes essenciais das rochas silicatadas félsicas e máficas presentes na bacia.

A hipótese apresentada pôde ser testada por meio do gráfico de Gibbs (Figura 32), onde foram plotadas as composições iônicas das amostras de água da sub-bacia. Este gráfico é dividido em três campos: dominância do intemperismo de rocha (carbonatos, silicatos, sulfetos); dominância da evaporação e cristalização; e dominância da precipitação pluviométrica (CHAKRAPANI, 2005). Conclui-se que o intemperismo de rochas, com destaque para as rochas feldspáticas, seguido em menor grau pela precipitação atmosférica, foi o processo de controle dominante da química das águas. Estes processos justificam a ausência de variações acentuadas de pH entre as duas estações,

e permitiram manter, independente do volume de chuvas, o pH quase neutro a levemente alcalino das águas.

Figura 32- Gráfico de Gibbs



Nota: TDS < 500 mg/L indica intemperismo de rochas silicáticas

Fonte própria autora, 2019.

Ainda segundo Vasconcelos, Tundisi e Matsumura-Tundisi (2009) águas com pH entre 8 e 10 estão relacionadas com a influência de carbonatos, silicatos e alumino-silicatos. Neste sentido, cabe destacar que as únicas drenagens que apresentaram pH próximo a 9 (Figura 22) estão próximas às barreiras de calcário utilizadas para a mitigação da drenagem ácida da mina de Cu do Salobo. Isto foi devido, possivelmente, à lixiviação dos elementos Ca e Mg dessas barreiras para as os corpos de água adjacentes. Uma evidência disso é que a condutividade no período chuvoso, comparado ao período de estiagem (Figura 12), especialmente na microbacia do igarapé Salobo (Figura 20), atingiu valores significativamente maiores

Esse processo também é indicado pela forte correlação entre a condutividade elétrica e os elementos Ca e Mg e pelos pesos significativos na PC 1 (Tabela 10), da estação chuvosa, concedidos à CE, e também à Ca, Na, K, Sr, P, V, STD, e ao ânion Cl^- , sugerindo que a condutividade e os sólidos totais dissolvidos na água foram altamente influenciados por esses

elementos-traço e pela presença do ânion Cl^- . Não há na legislação limites para o parâmetro condutividade elétrica, mas em geral as águas naturais apresentam CE entre 10 e 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, enquanto que em águas sob influência de efluentes industriais e domésticos a CE pode alcançar até 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (BRASIL, 2014; CONCEIÇÃO *et al.*, 2015).

Embora predominem amplamente valores de oxigênio dissolvido acima de 5 mg/L nas amostras das microbacias estudadas, os quais estão adequados conforme a legislação vigente, há um número significativo de resultados de OD inferiores ao limite mínimo em ambas as estações (Figura 17) e isso necessita ser avaliado. Como diversos rios da Amazônia (SILVA *et al.*, 2013; QUEIROZ *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2008), vários rios da sub-bacia, mesmo aqueles isentos de influência de atividade antrópica e com floresta nativa preservada, detinham níveis de OD menores que 5 mg/L. Situação semelhante à da SBMI foi observada por Teixeira (2016) em corpos hídricos situados em áreas sem interferência antrópica na FNC, onde a maioria das concentrações medidas foram superiores ao limite mínimo, porém também foram encontrados alguns valores de OD inferiores a 5 mg/L.

O teor de OD nas águas depende especialmente da temperatura, pressão atmosférica e salinidade, devido suas influências sobre a solubilidade do oxigênio. No nível do mar a solubilidade nas águas do O_2 , a 25° C, é de 8,6 mg/L, diminuindo com o aumento da pressão atmosférica, temperatura e da salinidade (FIORUCCI; BENEDETTI FILHO, 2005). Isso por que, com o aumento da altitude há uma diminuição da pressão atmosférica e da pressão do O_2 , enquanto que o aumento da temperatura provoca o aumento da mobilidade das moléculas, as quais podem escapar para a atmosfera ao atingir a superfície da água. A redução dos níveis de OD pode ser devida, dentre outros motivos, à evaporação, oxidação aeróbica da matéria orgânica, oxidação química abiótica, respiração biológica e nitrificação (FIORUCCI, BENEDETTI FILHO, 2005; MANAHAN, 2010).

Não há uma explicação clara para a variação espacial de OD na SBMI. Entretanto, os altos pesos positivos atribuídos, na PC do período chuvoso, às variáveis OD e Cu, a correlação positiva moderada de OD e Cu, bem como o agrupamento de OD e Cu com SO_4^{2-} , sugerem que as concentrações de OD podem ter sido menores nesta estação devido à oxidação química de minerais sulfetados. Porém, a correlação fraca entre Cu e SO_4^{2-} indica que esse processo natural não é o principal controle dos níveis de OD nas águas da SBMI. Segundo De Laune e Reddy (2005) e Fiorucci e Benedetti Filho (2005), nos sistemas aquáticos não poluídos os substratos orgânicos de origem biológica, como os advindos de plantas mortas e restos de animais, normalmente são os

principais materiais oxidados pelo oxigênio dissolvido. Diante disso e do fato de não terem sido detectadas concentrações de elementos químicos indicativas de contaminação antrópica das águas superficiais da SBMI, assim como devido ao número significativo de amostras com concentrações de NO_3^- abaixo do LD e das concentrações detectadas de P total serem inferiores ao VMP, atribui-se o menor nível de OD nas águas do período chuvoso, juntamente com os menores valores de pH, sobretudo, à oxidação da matéria orgânica carregada para as águas superficiais da sub-bacia.

O Eh é amplamente utilizado nos estudos de qualidade da água, limnológicos e geoquímicos e é considerado um parâmetro que permite caracterizar, por meio da atividade de elétrons (e^-), o grau de redução ou oxidação do meio aquático, podendo ser redutor sob baixa atividade ou oxidante diante de alta atividade dos elétrons (MANAHAN, 2013; DE LAUNE, REDDY, 2005).

Ao contrário das águas de lagos, o potencial redox das águas dos rios é sempre positivo, devido à aeração contínua das águas superficiais pela dissolução de oxigênio atmosférico. Ela costuma também ser mais estável em toda a coluna de água, porém é passível de variações acentuadas dependendo do tipo de rio e condições topográficas (SONDERGARRD, 2009).

Segundo Speight (2018), a identificação dos agentes responsáveis pelas reações redox é fundamental para os processos de sorção (retenção), mobilidade e toxicidade dos elementos-traço na hidrosfera, visto que são a base para os processos da transformação química de substâncias inorgânicas, e são importantes para reagentes químicos que participam da transferência ou absorção de elétrons. Os principais agentes oxidantes são Fe, O_2 , NO_3^- e SO_4^{2-} , e os agentes redutores são os substratos orgânicos (DE LAUNE, REDDY, 2005).

O Mn e o Fe também se concentraram de modo acentuado nas águas da porção norte da sub-bacia durante o período chuvoso, mas não há correlação significativa entre esses elementos e o Eh, o que enfraquece a hipótese de haver relação direta entre estes parâmetros. Por outro lado, o Eh apresentou uma moderada correlação negativa com pH e positiva com Ni, sugerindo que a liberação de H^+ nas águas, assim como a oxidação de minerais sulfetados poderiam estar contribuindo para o caráter mais oxidante das águas do período chuvoso (Figura 12).

5.2 INFLUÊNCIA GEOGÊNICA E/OU ANTRÓPICA NA GEOQUÍMICA DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DA SUB-BACIA

A espacialização dos resultados das análises físico-químicas demonstrou que no quadro geral da SBMI, no período de realização da amostragem, não haviam alterações expressivas das

características naturais das águas na maior parte da sub-bacia, mas sim modificações pontuais localizadas em poucas microbacias, que aparentemente podem estar refletindo cenários geológicos particulares ou efeitos de ações antropogênicas as quais estas microbacias estavam vulneráveis.

A temperatura da água é uma importante condição para a sustentabilidade dos corpos hídricos, pois pode influenciar a vida aquática, os processos físico-químicos e biológicos, bem como o uso final dos recursos hídricos. Sua variabilidade faz parte do controle climático natural, porém pode ser afetada por atividades humanas. Na SBMI este parâmetro em geral é próximo a 26 °C, sugerindo pouca influência antrópica, como lançamento de águas residuais. Importante ressaltar que os rios tropicais podem apresentar temperaturas de até 38°C (FIORUCCI; FILHO, 2005).

O alto número de amostras com concentrações abaixo do limite de detecção dos ânions F^- , NO_3^- e SO_4^{2-} e a ocorrência de raros valores superiores ao VMP de F^- e NO_3^- demonstram que não havia na sub-bacia influência acentuada de atividades antrópicas, como lançamento de esgotos e aplicação de insumos agrícolas, nem tampouco de fontes naturais como a alteração de minerais enriquecidos em flúor, tais como biotita, siderofilita e fluorita presentes em granitos tipo A paleoproterozoicos (DALL'AGNOL *et al.*, 2005). Da mesma forma, a fraca correlação entre pH e SO_4^{2-} e Cu (Figura 14), e a predominância das concentrações de SO_4^{2-} abaixo do LD e do limite máximo legal (250 mg/L), sugerem que as águas da sub-bacia não foram significativamente afetadas pela drenagem ácida de minas.

As concentrações bem inferiores ao VMP de Cl^- na água indicam a limitada influência na sub-bacia de fontes antropogênicas, como efluentes domésticos e industriais. O Cl presente na água pode ser oriundo principalmente de deposição atmosférica (GAILLADERT *et al.*, 2003). Outra possível fonte seria o intemperismo de anfibólitos relativamente enriquecidos em Cl de granitos neoarqueanos e mineralizações de cobre presentes na porção sul da região (DALL'AGNOL *et al.*, 2017). As baixas concentrações de F^- nas águas podem ser devidas ao baixo teor de F nas rochas arqueanas que são predominantes na área de estudo.

De modo geral, há evidências de que o padrão geoquímico da distribuição dos elementos nas águas superficiais foi fortemente controlado pelo ambiente geológico e composição litológica da bacia. Isto é mais evidente na distribuição dos elementos Fe, Mn, Ba, Cu (Figuras 25, 26, 28, 30) e Sr (APÊNDICE E, Figura E1). Fe, Mn, Ba e Sr mostram concentrações mais elevadas no norte da sub-bacia, no Domínio Bacajá, onde predominam rochas metamáficas e metassedimentares, enquanto o Cu apresenta, em geral, teores abaixo do LD nas microbacias do

norte e se concentra notavelmente naquelas do sul, na Bacia Carajás, onde se destacam rochas metavulcanossedimentares e se tem importantes mineralizações associadas ao cinturão norte do cobre.

Segundo Kabata-Pendias e Mukherjee (2007) o ferro pode estar presente na hidrosfera nas formas oxidada (Fe III insolúvel, íon ferro férrico) ou reduzida (Fe II solúvel, íon ferro ferroso), dependendo de condições ambientais, como Eh, temperatura, pH, interação água-rocha, água-sedimento, reações microbiológicas e ligação com complexos húmicos ou não húmicos. Ainda segundo estes autores o Mn, é quimicamente semelhante ao Fe, e é um elemento relativamente abundante na litosfera, ocorrendo principalmente em rochas máficas e metassedimentares.

Em águas superficiais predominantemente na forma de coloides, porém pode ser encontrado também na forma de íons hidratados de Fe III e Fe II (KABATA-PENDIAS, MUKHERJEE, 2007; MANAHAN, 2010; SZIKSZAY, 1993). Entre os parâmetros que governam o comportamento químico do Fe, o Eh é o mais importante (KABATA-PENDIAS, MUKHERJEE, 2007). Ele é facilmente solubilizado em águas ácidas e redutoras, e precipitado em diferentes formas de óxidos em águas oxidantes e alcalinas ou aproximadamente neutras (HANNIGAN, 2018; SPEIGHT, 2018; KABATA-PENDIAS, MUKHERJEE, 2007).

O teor de Fe nas águas superficiais de uma bacia pode ser altamente variável, refletindo as atividades desenvolvidas ao longo dos corpos hídricos bem como o meio geológico por onde as águas circulam. Estudos realizados nas bacias do rio vermelho e Sororó (Salomão *et al.*, 2018), e em regiões naturais em torno dos corpos minerais de N3 e N4WSUL (Teixeira, 2016) e integrado na bacia do rio Itacaiúnas (Sahoo *et al.*, em impressão), constataram que as águas da bacia do rio Itacaiúnas são neutras a levemente ácidas, em geral com elevado conteúdo de Fe total, possivelmente de origem geogênica.

Na SBMI, foi observado enriquecimento acentuado de Fe e Mn especialmente nas microbacias do baixo curso da sub-bacia, drenadas principalmente pelo rio Tapirapé e seus tributários (Figuras 25 e 26), e coincidentes com ocorrências de rochas metassedimentares (quartzitos, micaxistos, formações ferríferas, mármore e rochas calcissilicáticas) e com os principais depósitos de Mn conhecidos no âmbito do Domínio Bacajá (Figura 3). Tudo indica que o enriquecimento em Mn e Fe nesta porção da sub-bacia foi intensificado pelo desmatamento acentuado e predomínio de pastagens que favoreceram a erosão superficial das rochas e crostas ferruginosas. Os teores de Fe e Mn mais elevados nas águas superficiais da estação chuvosa indicam que esse processo natural foi mais marcante na sub-bacia durante este período.

A fraca correlação da concentração de Fe e Mn com OD e Eh (Figura 14) indica que a condição redox e as variações de OD não são fatores que influenciaram significativamente a concentração desses elementos na sub-bacia. Por outro lado a correlação positiva forte a moderada do Fe e Mn (Figura 14), assim como a atribuição a estas variáveis de altos pesos positivos na PC 1, da estação chuvosa, e negativos na PC 2, da estação de estiagem (Tabela 10), aliado ao comportamento semelhante do Fe e do Mn, sugerem uma possível fonte comum para ambos os elementos, a qual pode ser as rochas máficas e metassedimentares, assim como formações ferríferas, sendo considerados, portanto, de origem geogênica.

As menores concentrações de Mn e Fe ocorreram nas microbacias ligadas aos igarapés Águas Claras e Azul e ao curso superior do rio Itacaiúnas e, certamente, foram influenciadas pela preservação da vegetação nativa, visto que as florestas conservam a qualidade dos recursos hídricos, ao aumentar a infiltração e diminuir o escoamento superficial, a erosão e a produção de sedimentos, além de filtrar os poluentes (KELLER, 2012; RAMOS *et al.*, 2017).

Embora a maioria das concentrações de Mn total tenham sido menores que o limite máximo aceitável (0,1 mg/L) pela legislação, em muitas microbacias os teores ficaram acima desse valor. Todavia, considera-se que esse enriquecimento esteja associado às condições geomorfológicas e geológicas da sub-bacia, bem como à condicionantes climáticas e de uso e ocupação do solo da região, visto que comportamento semelhante já foi verificado, em outras áreas da BHRI (TEIXEIRA, 2016; SALOMÃO *et al.*, 2018; SAHOO, *et al.*, em impressão; QUARESMA, 2019). Vale ressaltar que não há registro nas microbacias da porção sudeste da sub-bacia de aumento do teor de Mn (Figura 26) nas águas superficiais por influência da mina de Mn do Azul, situada imediatamente a sul do limite da sub-bacia.

Em muitas microbacias, não somente a concentração total do Mn, mas também de outros elementos-traço, como o Cr e o Ni, ou até mesmo parâmetros físico-químicos, como o pH, estão em desacordo com os limites estabelecidos, para as águas de Classe II, pelo CONAMA. Isto se explica pelo fato que os padrões adotados não foram elaborados considerando as características regionais das bacias hidrográficas brasileiras, o que já foi questionado em diversos estudos (GLORIA, HORN, HILGEMANN, 2017; NOORI *et al.*, 2019; SILVA, MARIANI, POMPÊO, 2015; VASCONCELOS, TUNDISI, MATSUMURA-TUNDISI, 2009). Segundo Reimann e Garrett (2005), qualquer determinação de valor regulamentar deve ser acompanhada por uma explicação dos fatores que foram levados em consideração, bem como dos métodos utilizados para a sua formulação. Tais autores ressaltaram que valores considerados naturais nunca causam

problemas ao ecossistema. Os rios da bacia do médio rio Itacaiúnas são exemplos de como fatores locais, como tipo de solo, litologia, clima, vegetação e mudanças no uso e ocupação do solo podem influenciar na composição geoquímica da água.

A avaliação complementar, feita pelo índice da qualidade química da água, mostrou que mais de 97% das microbacias apresentaram águas de qualidade química entre boa e ótima, sendo apenas muito localmente consideradas ruins ou péssimas (Figura 31). Isto demonstra que a contribuição de atividades antropogênicas na qualidade química das águas superficiais da bacia, embora exista, não foi intensa e generalizada o suficiente para modificar o cenário dominante que aponta para águas de boa qualidade. Isto implica dizer que provavelmente existem apenas fontes pontuais e localizadas de alteração da qualidade ambiental dos recursos hídricos superficiais dessa sub-bacia.

Cabe ressaltar que este quadro é válido para o período em que foi feita a amostragem, sendo possível que a situação nas microbacias em que se observou baixa qualidade química da água tenha evoluído positivamente. No entanto, não pode ser afastada a possibilidade do declínio da qualidade química em algumas microbacias, porém é pouco provável que tenham havido mudanças muito acentuadas no quadro obtido, pois não houve fatos, de 2017 até o momento, que justificassem isso. De qualquer modo, é evidente que prosseguir monitorando os recursos hídricos da sub-bacia é imperativo para garantir visão clara e consistente do estado de suas águas superficiais.

5.3 COMPARAÇÃO ENTRE A ASSINATURA GEOQUÍMICA NAS ÁGUAS DA SBMI E AS DE OUTRAS SUB-BACIAS DA BHRI

A distribuição geoquímica dos elementos-traço nas águas superficiais dos rios da sub-bacia do médio rio Itacaiúnas reflete a heterogeneidade da composição geológica local, bem como as diferentes condições ambientais da bacia, especialmente a estação climática e os tipos de uso e cobertura do solo. Em geral, nas águas superficiais da sub-bacia do médio rio Itacaiúnas as maiores concentrações dos elementos-traço estudados ocorreram no período de maior precipitação. Um comportamento similar também foi observado nas sub-bacias dos rios Parauapebas, Vermelho e Sororó, bem como nas águas superficiais de drenagens localizadas na Floresta Nacional de Carajás (SALOMAO *et al.*, 2018; TEIXEIRA, 2016; QUARESMA, 2019). Tais fatos reforçam a premissa de que as variações sazonais de clima na região desempenham um papel importante na composição química das águas dos rios.

Os padrões geoquímicos parecem estar fortemente ligados à geologia de cada região e foram ativamente influenciados pelo estado de conservação dos solos. As águas superficiais que drenam as SBMI e SBRP contam com reduzidos teores de Co, Cr, Ni, Cu e V. Nessas regiões, nos dois períodos, os teores medianos dos três primeiros elementos são inferiores ao LD do método ($<1 \mu\text{g/L}$), assim como os conteúdos medianos de V, na estação de estiagem. Por outro lado, as águas dos rios localizados na SBRV são comparativamente mais ricas em Co, Ni e V, e as águas dos rios da SBRS em Cr, Ni e V, especialmente na estação chuvosa da região. Diferentemente dos demais elementos citados o Cu é comparativamente mais abundante nas águas superficiais, tanto na SBMI, quanto nas SBRP, SBRV e SBRS, embora nesta última sub-bacia o teor mediano detectado nas águas do período de estiagem seja inferior a $1 \mu\text{g/L}$. Todavia, as concentrações medianas de Cu nas águas da SBMI são comparativamente menores que os teores medianos registrados nos rios das SBRP, SBRV e SBRS (SALOMÃO *et al.*, 2018; QUARESMA, 2019).

A partir dessas informações é possível notar a interferência do contexto geológico sobre a assinatura geoquímica desses elementos em cada sub-bacia. Os elementos químicos Co, Cu, Ni e V, tendem a ser mais abundantes nas águas superficiais sob influência da Província Carajás, como as águas da porção oeste da SBRV, devido à afinidade do Cu e do Co por unidades metavulcanossedimentares, assim como do Ni e V com unidades máfico-ultramáficas (SALOMÃO *et al.*, 2018).

Os teores dos elementos alcalinos (K, Na, Rb) e alcalino-terrosos (Ca, Mg, Sr, Ba) são igualmente elevados nas águas superficiais da SBMI e SBRP. Todavia verificou-se que os teores medianos e médios encontrados na SBMI são menores quando comparados às concentrações medianas da sub-bacia do rio Parauapebas. Observou-se ainda que, assim como na SBMI, todas as microbacias da SBRP também apresentaram concentrações detectáveis dos elementos Ba, K, Mg e Na.

O B é mais abundante nas águas superficiais do período chuvoso, tanto na SBMI como na SBRP. Contudo, observou-se, ao comparar as suas respectivas concentrações medianas, que nas águas superficiais da SBMI, durante o período chuvoso, o teor mediano detectado é expressivamente superior ao teor mediano detectado na SBRP, enquanto que na estação de estiagem as concentrações medianas são inferiores ao LD ($1 \mu\text{g/L}$), em ambas as sub-bacias.

Diversamente aos elementos anteriormente citados, os elementos Zn e Sn apresentaram maior ocorrência no período de estiagem, tanto na SBMI quanto nas SBRV, SBRS e SBRP. Durante a estação chuvosa, os teores medianos de Zn nas águas superficiais da SBMI foram

inferiores aos teores medianos encontrados na SBRS e superiores aos encontrados na SBRV e SBRP, enquanto que os teores medianos de Sn foram superiores ao LD (1 µg/L) apenas na SBRP. Por outro lado, durante a estação de estiagem os teores medianos de Zn na SBMI são notadamente inferiores aos teores medianos encontrados nas demais sub-bacias, enquanto que os teores medianos de Sn da SBMI superam os teores medianos encontrados na SBRP e SBRV, mas não os teores medianos da SBRS.

Na SBMI, assim como na SBRP, foram detectados em todas as microbacias, nos dois períodos, teores de Al superiores ao LD (Tabela 8). Todavia observou-se que os teores medianos encontrados na SBMI, durante a estação chuvosa, são consideravelmente inferiores às concentrações medianas detectadas na SBRP, e aproximadamente iguais durante a estação de estiagem.

Diferentemente do Al, o Ti foi 100% detectado apenas no período de estiagem e particularmente na SBMI. Por outro lado, assim como os teores de Al, os conteúdos medianos de Ti nas águas superficiais da SBMI e da SBRP são superiores ao LD, porém são mais elevados, em ambas as estações na SBRP.

Comparando a distribuição do P na SBMI (APÊNDICE E, Figura E11) e na SBRP, observa-se que as concentrações detectadas na SBMI são comparativamente menores e, em muitas amostras, os conteúdos são inferiores ao LD (1 µg/L). Diferentemente dos resultados obtidos na SBRP, todos os valores detectados na SBMI não ultrapassam o VMP para este parâmetro. Este fato pode ser um reflexo da relevância da preservação dos seus corpos hídricos, visto que a SBMI, como descrito nas seções anteriores, diferencia-se das demais sub-bacias da BHRI, especialmente por suas áreas de preservação, as quais são fundamentais para a renovação e preservação das águas superficiais.

Elevados teores de Fe e Mn são a assinatura geoquímica predominante na SBMI, assim como nas sub-bacias dos rios Parauapebas, Vermelho e Sororó. Ao comparar as concentrações medianas do Fe e do Mn medidas na SBMI com medianas obtidas nas SBRP, SBRV e SBRS, observa-se que, em geral, as maiores concentrações medianas ocorrem na estação chuvosa e, normalmente, a concentração máxima do Mn nas águas superficiais ultrapassa o VMP de 0,1 mg/L, definido na Resolução CONAMA 357/05, para águas de Classe II. Comportamento semelhante foi observado nas águas superficiais de regiões sem interferência antrópica, adjacentes aos corpos minerais de N3 e N4WSUL na FNC (TEIXEIRA, 2016).

Os conteúdos medianos desses elementos nas águas superficiais da SBMI são comparativamente menores do que os teores medianos encontrados nas SBRP, SBRV e SBRS. A conversão das áreas originalmente cobertas por florestas em pastagens parece estar contribuindo ativamente para o aumento dos teores de Fe e Mn nas águas superficiais dessas sub-bacias (SALOMÃO *et al.*, 2018, SAHOO *et al.*, em impressão; QUARESMA, 2019). Essa hipótese fica muito reforçada ao observar que na SBMI há acentuada concentração do Fe e Mn (Figuras 25 e 26) nos corpos hídricos que estão localizados em regiões da sub-bacia intensamente desmatadas, enquanto que menores teores são, normalmente, encontrados nos cursos de água das regiões consideradas prístinas, como as áreas de preservação do sul e leste da SBMI.

5.4 ESTIMATIVA DE *BASELINE* GEOQUÍMICO NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DA SUB-BACIA

Os resultados do cálculo de *baseline* geoquímico revelaram que a maior parte dos métodos estimou valores maiores para o período chuvoso, os quais são, quase sempre, menores ou iguais aos VMP, quando previstos na resolução CONAMA 357/2005 (Tabela 11) para águas de Classe II. Resultados similares também foram observados em outras regiões da bacia (SALOMÃO *et al.*, 2018; SAHOO *et al.*, em impressão; QUARESMA, 2019). No entanto, alguns valores estimados para *baseline* geoquímico são mais elevados que os limiares legais estabelecidos naquela Resolução.

Embora o estabelecimento de limites inferiores para o *baseline* geoquímico possa ser importante em determinadas situações, no presente estudo, como foram registrados grande número de amostras com valores abaixo do LD, não faz sentido procurar discutir tais valores, mesmo porque na maioria das situações eles não podem ser fixados.

Como demonstrado pelos mapas de distribuição espacial, há uma expressiva variação das concentrações dos elementos-traço e parâmetros físico-químicos entre os dois períodos, assim como entre as regiões da sub-bacia. A estação chuvosa e o norte da sub-bacia apresentaram, em geral, concentrações mais elevadas para a maioria deles, provavelmente devido às influências naturais e antrópicas discutidas nas seções anteriores. Por outro lado, na estação de estiagem e no sul da bacia as concentrações são comparativamente menores.

Segundo Reimann e Garrett (2005), Ismaiel *et al.*, (2018), Reimann *et al.*, (2018), Reimann e Caritat (2018), os níveis de *background* podem variar em uma mesma área ou em áreas diferentes, devido às peculiaridades presentes em cada área. Isso demonstra que pode não ser adequado

determinar valores constantes de *baseline* geoquímico para toda a sub-bacia estudada, nem tampouco para as duas estações climáticas. Torna-se, portanto, recomendável estabelecer valores de *baseline* geoquímico separadamente por período e se possível, por região.

No caso da sub-bacia do médio Itacaiúnas, foi feita estimativa de *baseline* geoquímico em separado para cada uma das estações do ano (Tabela 11). Quanto ao BGA, para um número apreciável de elementos químicos, incluindo P, Fe, Mn, V, Ti, Ca, Mg, Na, Ba, Sr, Rb e Sn, as variações não foram muito significativas, sendo que Ca, Mg, Ba e Sn tiveram valores de BGA ligeiramente mais elevados na estação de estiagem. Já, Al, Zn, Cu, Ni, Cr, K e B apresentaram grande variação de valores, sendo o BGA muito mais elevado na estação chuvosa, com crescimento da ordem de 2 até 10 vezes (tabela 11). Quando se avalia as variações de *baseline* geoquímico conservador entre as duas estações (P75, Tabela 11), constata-se que as diferenças são muito menos acentuadas, havendo variações marcantes apenas para Zn, Ni e B. Verifica-se, ainda, que apenas K e Sn apresentaram valores de BGN mais elevados na estação de estiagem.

Decidir qual limiar de *baseline* geoquímico é mais adequado dependerá do objetivo de proteção traçado. No caso desta pesquisa, os valores estimados para o *baseline* geoquímico conservador (BGC) correspondem a P75 (Tabela 11) e produziram valores bem menores, quando comparados aos valores estimados de *baseline* geoquímico ambiental, equivalentes a P98 (Tabela 11). Os valores de BGC são, geralmente, preferidos por órgão ambientais, nas avaliações realizadas para verificar a adequabilidade e o grau de contaminação química de águas superficiais.

No entanto, salienta-se que se forem adotados os valores de BGC como indicadores do *baseline* geoquímico ambiental, por serem valores mais baixos, haverá um número maior de corpos hídricos que irão precisar de investigações mais detalhadas para avaliar possíveis contaminações ambientais e isto exige altos investimentos. Ressalta-se, porém, que devido ao fato de as condições naturais da BHRI terem sido alteradas por atividades antrópicas em grande parte da sub-bacia estudada, os níveis de BGC assumidos podem contar com contribuições de origem antropogênica. Segundo EC (2011), é quase impossível não existir alguma influência de fontes antropogênicas difusas, como a deposição aérea, e, por isso, acreditam que qualquer concentração geoquímica superficial, mesmo que predominantemente de origem natural ou geogênica, poderá conter uma pequena carga de contribuição antropogênica.

Em contrapartida, os valores estimados de *baseline* geoquímico ambiental, principalmente por considerar tanto a influência de fatores naturais na composição das águas superficiais, quanto a contribuição de agentes difusos de contaminação antropogênica, são mais recomendados para

representar o *baseline* dos elementos químicos nas águas superficiais de regiões com interferências de atividades humanas, como a da sub-bacia estudada.

Vale ressaltar que o limiar geoquímico superior somente coloca em evidência as áreas ou microbacias que apresentam concentrações incomuns dos elementos analisados e, independente da técnica empregada para o seu cálculo, não permite distinguir áreas nitidamente contaminadas em termos ambientais de áreas com enriquecimento de elementos químicos a partir de fontes naturais ou geogênicas, consideradas como potenciais alvos para exploração mineral. A distinção destes dois tipos de áreas, exige o julgamento de especialistas (REIMANN; CARITAT, 2017).

6 CONCLUSÕES

A maioria dos parâmetros físico-químicos e das concentrações dos elementos químicos e dos ânions analisados apresentaram conformidade quando comparadas aos valores previstos na legislação CONAMA 357/2005 para os padrões de qualidade das águas de classe II e muitas amostras revelaram concentrações de elementos-traço abaixo do limite de detecção. Os parâmetros físico-químicos oxigênio dissolvido, pH, F⁻ e turbidez apresentaram alguns valores em desconformidade. Os valores que não se enquadraram na faixa considerada adequada de OD e pH foram observados em ambas as estações, tanto em regiões consideradas preservadas, quanto em áreas intensamente modificadas por atividades industriais e agrícolas. Foram verificados no período chuvoso, os menores teores de oxigênio dissolvido e os menores valores de pH, assim como o único valor superior ao VMP para turbidez.

Os mapas de distribuição revelaram a existência de controle geológico sobre a distribuição da maioria dos elementos químicos, especialmente do Fe e Mn, permitindo inferir que os teores elevados foram produzidos principalmente por processos naturais. Baseando-se nos padrões de referência legal para a avaliação da qualidade das águas de Classe II contidos na Resolução CONAMA 357/05, verificou-se que as concentrações detectadas de B, Ba, Co, P e V total não ultrapassaram o VMP, ao passo que algumas microbacias apresentaram teores de Cr, Ni e Zn acima do limite máximo recomendado. Os resultados dos demais elementos (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Sr, Sn, Rb e Ti) não puderam ser comparados, devido não possuírem limites previstos na legislação, para concentração total.

A distribuição dos elementos químicos estudados variou significativamente com a sazonalidade pluviométrica da região, e refletiu, especialmente nos casos de Fe, Mn, Cu, Sr e Ba, o substrato geológico e as condições de uso e cobertura do solo da sub-bacia. A importância das condições climáticas sobre a distribuição dos elementos químicos e das características físico-químicas das águas superficiais foi revelada pela ocorrência dos teores mais elevados na estação chuvosa da maioria dos elementos químicos, assim como pelo aumento de turbidez e condutividade elétrica, e decréscimo de OD. Não foram identificadas evidências geoquímicas na sub-bacia de contaminação antrópica generalizada, porém algumas microbacias apresentaram valores em desconformidade com a legislação vigente e deveriam ser monitoradas para avaliação da persistência da contaminação e identificação de suas possíveis fontes.

Para representar os valores estimados de *baseline* geoquímico inferior, conservador e ambiental, foram consideradas mais adequadas, respectivamente, as técnicas percentil 5%, percentil 75% e percentil 98%. Em geral os valores estimados variaram consideravelmente entre as duas estações de amostragem, porém foram sempre inferiores ao limiar recomendado pela legislação, exceto no caso do Mn, cujos valores de BGC e BGA igualam ou superam este valor. Conclui-se que não é adequado o estabelecimento para muitos elementos de um valor único de *baseline* conservador ou ambiental para os dois períodos. Isto é particularmente importante no caso do BGA para o qual foram observadas diferenças mais marcantes entre as duas estações.

O tratamento estatístico uni e multivariado permitiu inferir que a água dos rios da SBMI sofre principalmente a influência do intemperismo de rochas silicatadas e, em menor grau, da precipitação atmosférica. Verificou-se também que as águas são enriquecidas em Fe e Mn e são aproximadamente neutras a levemente alcalinas, independentemente do volume de chuvas. Em geral, não foram constatadas alterações expressivas nas características naturais das águas superficiais na maior parte da sub-bacia do médio rio Itacaiúnas, mas sim modificações localizadas em poucas microbacias, que refletem aparentemente cenários geológicos particulares ou efeitos de ações antropogênicas locais, as quais estas microbacias estão vulneráveis.

Com avaliação complementar feita pelo IQQA verificou-se que mais de 97% das microbacias, em ambos os períodos de amostragem, apresentaram águas qualidade química classificadas como BOA ou ÓTIMA, sendo extremamente restritas aquelas caracterizadas como PÉSSIMA ou RUIM. Todavia, sugere-se que as microbacias que apresentaram valores em desconformidade com a Resolução CONAMA 357/05 sejam usadas como ponto de referência na seleção das áreas que possam vir ser estudadas em maior detalhe.

REFERÊNCIAS

- ALVARES, C. A. *et al.* Köppen's Climate Classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**. v. 22. n. 6. p. 711–728. 2013. DOI: 10.1127 / 0941-2948 / 2013/0507
- ARPINE, H.; GAYANE. S. Determination of background concentrations of hydrochemical parameters and water quality assessment in the Akhuryan River Basin. **Physics and Chemistry of the Earth**. v. 94. p. 2–9. ago. 2016. DOI: 10.1016 / j.pce.2016.03.011
- BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**. Diário Oficial da União: Brasília, DF, n. 053, p. 58-63, mar. 2005.
- _____. Fundação Nacional da Saúde. **Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS**. Brasília, DF: FUNASA, 2014. 112 p.
- BROWN, R. M. *et al.* A water quality index – crashing the psychological barrier. **Advances in Water Pollution Research**. Elsevier. p. 787–797. 1973.
- BUNDSCHUH, J. *et al.* Medical geology in the framework of the sustainable development goals. **Science of the Total Environment**. v. 581–582. p. 87–104. mar. 2017. DOI: 10.1016 / j.scitotenv.2016.11.208
- CONCEIÇÃO, F. T. da. *et al.* Influência sazonal no transporte específico de metais totais e dissolvidos nas águas fluviais da bacia do Alto Sorocaba (SP). **Geochimica Brasiliensis**. v. 29. n. 1. p. 23–34. 2015.
- COSTA, A. T. **G geoquímica das águas e dos sedimentos da bacia do rio Gualaxo do Norte. Leste-Sudeste do quadrilátero Ferrífero (MG): estudo da área afetada por atividade de extração mineral**. 2001. 146 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2001. Disponível em: <http://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/3242>
- CHATTERJEE, P.; RAZIUDDIN. M. Studies on the water quality of a water body at asansol town. west Bengal. **Nat. Environ. Pollut. Technol**. v. 6, n. 2, p. 289–292. 2007.
- CHAKRAPANI, G. J. Major and trace element geochemistry in upper Ganga river in the Himalayas, India. **Environ. Geol**. v. 48, p. 189-201. 2005. DOI: 10.1007/s00254-005-1287-1
- DALL'AGNOL, R. *et al.* Mineralogy, geochemistry, and petrology of Neoarchean ferroan to magnesian granites of Carajás Province, Amazonian Craton: The origin of hydrated granites associated with charnockites. **Lithos**, v. 277, p. 3–32. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.09.032>

DALL'AGNOL, R. *et al.* Petrogenesis of the Paleoproterozoic rapakivi A-type granites of the Archean Carajás metallogenic province, Brasil. **Lithos**, v. 80, p. 101–129. 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2004.03.058>

DEQ. Department of Environmental Quality - State of Idaho. **Statistical Guidance for Determining Background Ground Water Quality and Degradation**. 2014. Disponível em: <https://www.deq.idaho.gov/media/1226/guidance-statistical-degradation.pdf>.

DOCEGEO. Rio Doce Geologia e Mineração. Revisão litoestratigráfica da Província Mineral de Carajás – Litoestratigrafia e principais depósitos minerais. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA**. 35., 1988, Belém. **Resumo...** Belém: SBG, 1988. p. 11-54.

EC. EUROPEAN COMMUNITIES. **Draft technical guidance for deriving environmental quality standards**. Final version 8.0 for formatting. 2011. DOI: 10.2779/43816

EPA. Environmental Protection Agency. **Method 300.0: Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion Chromatography**: revision 12. Cincinnati: OH, 1993.

_____. **Method 300.1: Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion Chromatography**: revision 12. Cincinnati: OH, 1999.

_____. **Evaluation of Background Metal Soil Concentrations in Cuyahoga County – Cleveland Area**. Summary Report. 2013. Disponível em: [http://epa.ohio.gov/portals/30/vap/docs/Cleveland Background Summary Report \(2\).pdf](http://epa.ohio.gov/portals/30/vap/docs/Cleveland%20Background%20Summary%20Report%20(2).pdf).

_____. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **ProUCL. Version 5.1. Technical Guide ProUCL Version 5.1 Technical Guide**. Washington. 2015. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-05/documents/proucl_5.1_tech-guide.pdf. Acesso em: 28 nov. 2017.

FOLEY, D.; MCKENZIE, G. D.; UTGARD, R. O. **Investigations in Environmental Geology**. 13. ed. New Jersey: Pearson. 2009

FIORUCCI, A. R.; BENEDETTI FILHO, E. Oxigênio dissolvido: propriedades e solubilidade. **Química Nova na Escola**. v. 22. n. 4. p. 10–16. nov. 2005.

GALUSZKA, A. Different Approaches in Using and Understanding the Term “ Geochemical Background ” – Practical Implications for Environmental Studies. **Polish J. of Environ. Stud.** v. 16. n. 3. p. 389–395. 2007a.

_____. A review of geochemical background concepts and an example using data from Poland. **Environ Geol.** v. 52. p. 861–870. 2007b. DOI: 10.1007/s00254-006-0528-2

GALUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z. M. Geochemical background – an environmental perspective. **Mineralogia**. v. 42. n. 1. p. 7–17. 2011. DOI: 10.2478/v10002-011-0002-y

GAT. Itacaiúnas: estudo de Gestão Ambiental Territorial da Bacia do Itacaiúnas. Caderno 3: Água. **Relatório interno**. Marabá. 2007.

GAILLARDET, J.; VIERS, J.; DUPRÉ, B. Trace elements in river waters. **Treatise on Geochemistry**, v. 5. p. 225-272. 2003. DOI: [10.1016 / B0-08-043751-6 / 05165-3](https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/05165-3)

GLORIA, L. P.; HORN, B. C.; HILGEMANN, M. Avaliação da qualidade da água de bacias hidrográficas através da ferramenta do Índice de Qualidade da Água - IQA. **Caderno Pedagógico**. v. 14. n. 1. p. 103–119. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.22410/issn.1983-0882.v14i1a2017.1421>

GÓMEZ, R. *et al.* Water Physicochemistry in Intermittent Rivers and Ephemeral Streams. In: **Intermittent Rivers and Ephemeral Streams: ecology and management**. Mass., EUA: Academic Press, 2017. p. 109-134. (Cap. 3, Subcap. 1) DOI: [10.1016 / B978-0-12-803835-2.00005-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803835-2.00005-X)

HAWKES, H.E.; WEBB, J.S. Geochemistry in Mineral Exploration. **Harper & Row**. New York. 1962

ICMBIO. **Reserva Biológica do Tapirapé - Plano De Manejo**. Belém, PA: ICMBio, 2007. 109 p. (Encarte 3)

ISMAIEL, I. A. *et al.* Establishment of background water quality conditions in the Great Zab River catchment : influence of geogenic and anthropogenic controls on developing a baseline for water quality assessment and resource management. **Environ Earth Scie**. v. 77. n. 50. p. 1–12. 2018. DOI: [10.1007/s12665-017-7190-8](https://doi.org/10.1007/s12665-017-7190-8)

JARDIM, Wilson F. Medição e interpretação de valores do potencial redox (E_H) em matrizes ambientais. **Quím. Nova**. v. 37, n. 7. p. 1233-1235, 2014. DOI: [10.5935/0100-4042.20140207](https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140207)

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace Elements from Soil to Human**. 3 ed. Berlin: Springer Verlag. 2007.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Biogeochemistry of trace elements**. 2 ed. Polish Scientific Publishing Company, Varsov, 1999.

KELLER, E. A. **Introduction to Environmental Geology - Water Resources**. 5. ed. 550 p. [s.l.; s.n.], 2012.

LAMPARTER *et al.* Modelling hydrological impacts of agricultural expansion in two macro-catchments in Southern Amazonia, Brazil. **Reg Environ Change**, v. 18, p. 91–103. 2018. DOI: [10.1007/s10113-016-1015-2](https://doi.org/10.1007/s10113-016-1015-2)

LEPELTIER, C. A simplified statistical treatment of geochemical data by graphical representation. **Econ. Geol.** v. 64, n. 5, p. 538–550. aug. 1969. DOI: [10.2113/gsecongeo.64.5.538](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.64.5.538)

LEVY, M. C. *et al.* Land use change increases streamflow across the arc of deforestation in Brazil. **Geophys. Res. Lett.**, v. 45, p. 1-11. 2018. DOI: [10.1002/2017GL076526](https://doi.org/10.1002/2017GL076526)

LICHT, O. A. B.; BITTENCOURT, A. V. L. Paisagens geoquímicas - naturais e antrópicas - no Estado do Paraná. **Revista Técnico-Científica do CREA-PR**, n. 1, p. 1-27. 2013.

MATSCHULLAT, J.; OTTENSTEIN, R.; REIMANN, C. Geochemical background- can we calculate it? **Environmental Geology**. v. 39. n. 9. p. 990-1000, jul. 2000.

DOI:10.1007/s002549900084

MATTA, M. A. da S. *et al.* Qualidade das Águas Tributárias do Rio Amapari nas Áreas de Influência das Mineradoras Mmx (Ferro) e Mpba (Ouro) no Estado do Amapá. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 16., 2010, São Luís. **Anais...** São Luís: Universidade Federal do Maranhão, 2010.

MIRANDA, R. G. *et al.* Qualidade dos recursos hídricos da Amazônia - Rio Tapajós: avaliação de caso em relação aos elementos químicos e parâmetros físico-químicos. **Ambiente e Água**. v. 4. n. 2. p. 75–92, aug. 2009.

MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**. 9. ed. Columbia: CRC Press Taylor; Francis Group. 2010. 786 p.

MORETO, C.P.N. *et al.* Timing of multiple hydrothermal events in the iron oxide–copper–gold deposits of the Southern Copper Belt, Carajás Province, Brazil. **Mineralium Deposita**. v.50. p. 517–546. 2015.DOI: 10.1007/s00126-014-0549-9

NOORI, R. *et al.* A critical review on the application of the National Sanitation Foundation Water Quality Index. **Environmental Pollution**. v. 244. p. 575–587. jan. 2019. DOI:10.1016/j.envpol.2018.10.076

NÓBREGA, R. L. B. *et al.* A multiapproach and multi-scale study on water quantity and quality changes in the Tapajós River basin, Amazon. **Proc. Int. Assoc. Hydrol. Sci.**, v. 377, p. 3–7. 2018.

OSTÉ, L. A.; KLEIN, J.; ZWOLSMAN, G. J. **Inventory and evaluation of methods to derive natural background concentrations of trace metals in surface water. and application of two methods in a case study**. Deltares report 1206111.005, Utrecht. 2011.

POSSAS, H. M.; SANTOS, A. A.; SOUSA, L. S. "Recifrando" acordes: Marabá das bordas. **Revista do GT de Literatura Oral e Popular da ANPOLL**. v. 21. p. 182–199. jan./jun. 2016.

QUANTUM GIS DEVELOPMENT TEAM. **QGIS Geographic Information System. Open Source Geospatial Foundation**. 2009. Disponível em: <http://qgis.osgeo.org>

QUARESMA, L. S. **Qualidade da água e estimativa de baseline geoquímico em águas superficiais na sub-bacia do rio Parauapebas, Carajás – Pará**. 2019. Dissertação. (Mestrado Profissional em Uso Sustentável de Recursos Naturais em Regiões Tropicais). Belém, PA: ITV, 2019.

QUEIROZ, M. M. A. *et al.* Hidroquímica do rio Solimões na região entre Manacapuru e Alvarães: Amazonas – Brasil. **Acta Amazonica**. v. 39. n. 4. p. 943–952. 2009. DOI:10.1590/S0044-59672009000400022.

R CORE TEAM. **R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing**. 2018. Disponível em: <https://www.R-project.org>

RODRIGUES, A. S. D. L.; NALINI JR., H. A. Valores de background geoquímico e suas implicações em estudos ambientais. **REM: Rev. Esc. Minas**. v. 62. n. 2. p. 155–165. 2009.

DOI:10.1590/S0370-44672009000200006.

RODRIGUES, A. S. de L. *et al.* Background values for chemical elements in sediments of the Gualaxo do Norte river basin, MG, Brazil. **Revista de Ciências Ambientais - RCA**. v. 7. n. 2. p. 15-32, 2013.

RAMOS, J. *et al.* Water quality in aguadas within a protected karstic rain forest: The role of the vegetation-soil-water interactions. **Ecological Engineering**. v. 121. p. 2–11. oct. 2017. DOI:10.1016/j.ecoleng.2017.12.006

REIMANN, C.; FILZMOSER, P.; GARRETT, R. G. Background and threshold: Critical comparison of methods of determination. **Science of the Total Environment**. v. 346, n. 1-3, p. 1–16. 2005. DOI: 10.1016 / j.scitotenv.2004.11.023

REIMANN, C.; GARRETT, R. G. Geochemical background — concept and reality. **Science of the total environmental**. v. 350, n. 1-3, p. 12–27. nov. 2005. DOI: 10.1016 / j.scitotenv.2005.01.047

REIMANN, C. *et al.* GEMAS: Establishing geochemical background and threshold for 53 chemical elements in European agricultural soil. **Applied Geochemistry**. v. 88. p. 302–318. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.01.021>

REIMANN, C.; CARITAT, P. de. Establishing geochemical background variation and threshold values for 59 elements in Australian surface soil. **Science of the Total Environment**. v. 578. p. 633–648. fev. 2017. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.11.010

REIMANN, C.; FILZMOSER, P. Normal and lognormal data distribution in geochemistry : death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. **Environmental Geology**. v. 39, n. 9, p. 1001–1014, jul. 2000.

SALOMÃO, G. N. *et al.* Geochemical distribution and thresholds values determination of heavy metals in stream water in the sub-basins of Vermelho and Sororó rivers, Itacaiúnas River watershed, Eastern Amazon, Brazil. **Geochim. Bras.** v.32. p. 179 - 197. 2018.

SAHOO, P. K. *et al.* High resolution hydrogeochemical survey and estimation of baseline concentration of trace elements in surface water of the Itacaiúnas River Basin, southeastern Amazonia: implication for environmental studies. **J. Envir. Manag.** (documento em impressão, 2019).

SZIKSZAY, M. Geoquímica das águas. **Boletim IG-USP**. n. 5, 1993. (Série Didática) DOI:10.11606/issn.2316-896X.v0i5p1-166

SCHAEFER, C. E. *et al.* Solos da Região Amazônica. In. CURI, Nilton. *et al.* (Eds.). **Pedologia: solos dos biomas brasileiros**. p. 111–176. 2017 (Capítulo 3).

SEDEME. **Estudo de impacto ambiental. Diagnóstico ambiental - Meio Físico: Recursos hídricos. Espeleologia. Áreas ambientalmente sensíveis**. Belém, PA: [s.n.], 2017.

SMEWW. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 1060 - Collection and preservation of samples. 2005.

SILVA, A. E. P. *et al.* Influência da precipitação na qualidade da água do Rio Purus. **Acta Amazonica**. v. 38. n. 4. p. 733–742. 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0044-59672008000400017>.

SILVA, M. do S. R. da. *et al.* Classificação dos rios da Amazônia : uma estratégia para preservação desses recursos. **Holos Environment**. v. 13. n. 2. p. 163–174. 2013. DOI:10.14295/holos.v13i2.7344

SILVA, S. C. da; MARIANI, C. F.; POMPEO, M. Análise crítica da resolução CONAMA nº 357 à luz da diretiva quadro da água da união europeia: estudo de caso (represa do Guarapiranga - São Paulo, Brasil). In: **Ecologia de reservatórios e interfaces**. São Paulo: USP, 2015. p. 367–375. (Capítulo 24).

SILVA JR., R. O. da. **Resposta hidrológica devido às mudanças no uso do solo e cobertura vegetal na Bacia Hidrográfica do Rio Itacaiúnas (BHRI) - Amazônia Oriental**. 2017. 136 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Belém, 2017.

SILVA JR., R. O. da, *et al.* Estimativa de Precipitação e Vazões médias para a Bacia Hidrográfica do Rio Itacaiúnas (BHRI) - Amazônia Oriental, Brasil = Estimation of Precipitation and average Flows for the Itacaiúnas River Watershed (IRW) - Eastern Amazonia, Brazil. **Revista Brasileira de Geografia Física**. v. 10, n. 5, p. 1638-1654. 2017. DOI: 10.26848/rbgf.v.10.5.p1638-1654

SIQUEIRA, G. W.; APRILE, F.; MIGUEIS, A. M. Diagnóstico da qualidade da água do rio Parauapebas (Pará – Brasil). **Acta Amazonica**. v. 42. n. 3. p. 413–422. 2012. DOI:10.1590/S0044-59672012000300014.

SOUZA-FILHO, P. W. M. *et al.* Four decades of land-cover, land-use and hydroclimatology changes in the Itacaiúnas River watershed, southeastern Amazon. **Journal of Environmental Management**. v. 167. p. 175–184. 2016.

SONDERGAARD, M. Redox Potencial. University of Arthus, Denmark. Elsevier. 2009.

SHAPIRO, S. S.; WILK, M. B. An analysis of variance test for normality (complete sample). **Biometrika**, Great Britain. v. 52. n. 3. p. 591-611. 1965. DOI: 10.2307 / 2333709

SCHÖBER, P.; BOER, C.; SCHWARTE, L. Correlation Coefficients: Appropriate Use and Interpretation. **Anesthesia & Analgesia**. v.126. n 5. p. 1763–1768. 2018. DOI: 10.1213/ANE.0000000000002864

TEIXEIRA, S. S. **Estudo da qualidade das águas superficiais e estimativa de background na área de influência das minas de ferro da Serra Norte, Carajás**. 2016. 128 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Uso Sustentável de Recursos Naturais em Regiões Tropicais) - Instituto Tecnológico Vale, Belém, 2015.

TSUTIYA, M. T. **Abastecimento de Água**. 4. ed. São Paulo, SP: Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006. 643 p.

TUKEY, J. W. **Book Reviews: Exploratory Data Analysis**. Mass., EUA: Addison-Wesley, 1977. 688 p. DOI: 10.1177/014662167800200115

URRESTI-ESTALA, B. *et al.* Determination of background levels on water quality of groundwater bodies: A methodological proposal applied to a Mediterranean River basin (Guadalhorce River. Málaga. southern Spain). **Journal of Environmental Management**. v. 117, p. 121–130, jan. 2013.

VASCONCELOS, F. de M.; TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M. **Avaliação da qualidade de água: base tecnológica para a gestão ambiental**. Belo Horizonte, MG: SMEA, 2009. 323 p.

VASQUEZ, L. V. *et al.* **Geologia e Recursos Minerais do Estado do Pará**: Texto explicativo dos Mapas Geológico e Tectônico e de Recursos Minerais do Estado do Pará. Belém, PA: CPRM, 2008.

WILCOXON, F. Individual Comparisons by Ranking Methods. **Biometrics Bulletin**. v. 1. n. 6. p. 80–83. dec. 1945. Disponível em: <https://sci2s.ugr.es/keel/pdf/algorithm/articulo/wilcoxon1945.pdf>

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines For Drinking Water Quality**. 4. ed. [s.l.];, 2017. 631 p.

ZAPPI, C. D. (Org.). **Paisagens e Plantas de Carajás = Landscapes and Plants of Carajás**. Belém, PA: ITV; MPEG, 2017. Disponível em: <http://www.itv.org/wp-content/uploads/2017/12/Paisagem-e-Plantas-de-Caraj%C3%A1s-vers%C3%A3o-digital.pdf>

ZUCCHETTI, M. **Rochas máficas do Supergrupo Grão Pará e sua relação com a mineralização de ferro dos depósitos N4 e N5. Carajás. PA**. 2007. 140 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia. Belo Horizonte, 2007. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1843/MPBB-77EKEB>

APÊNDICES

APÊNDICE A- Resultados das análises dos parâmetros físico-químicos e elementos químicos medidos nas águas superficiais da sub-bacia do médio Rio Itacaiúnas

Tabela A1- Resultados analíticos dos parâmetros físico-químicos e ânions das amostras e duplicatas de águas superficiais da sub-bacia do médio rio Itacaiúnas, por período de amostragem.

			LD	0,1	--	--	1	--	5	0,1	0,5	0,05	0,5	2,2
			VMP	>5	6 - 9	-	-	-	500	100	250	1,4	250	10
Mb	Lat	Long	Est	OD	pH	Temperatura	CE	Eh	STD	Turbidez	SO ₄ ²⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
453	-6.0093	-50.585	C	8,0	6,81	22,3	69	224,5	51	3,0	1,19	<0,05	2,73	<2,2
453	-6.0093	-50.585	E	6,4	7,25	25,0	94	248,6	63	3,3	1,86	<0,05	3,30	<2,2
452	-5.9878	-50.498	C	6,1	6,45	20,1	26	383,8	17	18,6	0,80	<0,05	3,04	<2,2
452	-5.9879	-50.498	E	7,3	7,10	22,8	40	272,2	49	1,2	<0,5	<0,05	3,17	4,43
457	-5.9926	-50.497	C	5,8	7,68	24,4	85	291,0	57	6,1	0,64	<0,05	2,31	2,83
457	-5.9925	-50.497	E	7,0	6,60	22,7	34	274,4	26	1,6	<0,5	<0,05	2,57	<2,2
471	-6.0033	-50.492	C	6,1	7,82	24,6	56	355,3	50	3,1	0,60	<0,05	3,19	<2,2
471	-6.0033	-50.492	E	7,7	6,68	20,6	32	225,7	21	1,5	<0,5	<0,05	3,01	<2,2
472	-6.0023	-50.49	C	5,6	7,79	25,3	49	310,6	110	23,0	0,57	<0,05	2,13	20,10
472	-6.0025	-50.49	E	7,7	6,95	20,3	34	226,3	26	2,1	<0,5	<0,05	3,02	<2,2
431	-5.9866	-50.346	C	6,5	6,25	22,5	20	282,8	37	4,1	<0,5	<0,05	1,32	<2,2
431	-5.9867	-50.346	E	6,8	7,37	23,4	22	236,8	12	2,7	<0,5	<0,05	1,32	<2,2
432	-5.9652	-50.325	C	7,1	5,87	23,0	14	288,7	19	4,3	<0,5	<0,05	1,05	<2,2
432	-5.9651	-50.325	E	7,0	6,54	23,6	19	281,6	11	1,8	<0,5	<0,05	1,19	<2,2
385	-5.921	-50.585	C	5,1	7,52	23,8	56	355,3	40	0,5	1,03	<0,05	4,16	<2,2
385	-5.9198	-50.584	E	2,7	7,45	30,3	65	424,3	44	5,1	<0,5	0,09	3,90	<2,2
391	-5.9233	-50.377	C	7,7	7,20	23,5	20	450,3	68	31,2	<0,5	<0,05	1,29	<2,2
391	-5.9234	-50.377	E	8,1	6,94	23,2	9	443,0	22	7,8	<0,5	<0,05	1,20	40,00

Nota: Número de amostras analisadas: 95 (Período chuvoso), 94 (Período de estiagem); OD, STD e os ânions estão em mg/L, Temperatura (°C), CE (µS/cm), Eh (mV); Turbidez (UNT); LD = Limite de detecção. Sublinhado: Duplicata da amostra. **Vermelho**: Valor em desconformidade com o valor máximo permitido (VMP) pela Resolução CONAMA 357/2005- Classe II. Mb: microbacia. Lat: latitude. Long: Longitude. Est: estação. C: chuvosa. E: Estiagem. '-' Não dispõe de VMP. '--' Não detém limite de detecção. '---' Não amostrado (ponto seco).

Tabela A1- Continuação

			LD	0,1	--	--	1	--	5	0,1	0,5	0,05	0,5	2,2
			VMP	>5	6 - 9	-	-	-	500	100	250	1,4	250	10
Mb	Lat	Long	Est	OD	pH	Temperatura	CE	Eh	STD	Turbidez	SO₄²⁻	F⁻	Cl⁻	NO₃⁻
392	-5.9461	-50.387	C	4,8	6,11	22,3	31	258,3	19	6,4	<0,5	<0,05	1,15	<2,2
392	-5.9459	-50.387	E	5,9	7,11	23,2	27	232,9	34	3,4	<0,5	<0,05	1,30	<2,2
408	-5.9447	-50.317	C	4,4	6,49	24,8	16	410,8	70	5,9	<0,5	<0,05	1,00	<2,2
408	-5.9447	-50.317	E	5,2	6,52	23,0	18	455,7	28	4,9	<0,5	<0,05	<0,5	<2,2
410	-5.9545	-50.333	C	7,2	6,44	22,6	31	257,3	19	17,9	<0,5	<0,05	1,15	<2,2
410	-5.9545	-50.333	E	6,9	6,78	23,8	21	260,3	17	2,9	<0,5	<0,05	1,32	<2,2
403	-5.9391	-50.292	C	2,9	6,33	23,1	40	320,5	50	7,0	9,22	0,45	3,27	<2,2
403	-5.9391	-50.292	E	4,3	6,77	24,6	57	326,5	79	10,9	<0,5	<0,05	1,24	<2,2
415	-5.9493	-50.303	C	6,2	6,77	24,8	18	421,2	57	119,0	<0,5	<0,05	1,21	<2,2
415	-5.9492	-50.303	E	7,4	6,80	25,1	15	414,1	9	24,7	<0,5	<0,05	1,08	<2,2
376	-5.9175	-50.593	C	7,2	7,52	26,3	70	476,6	64	14,4	0,79	0,50	2,57	<2,2
376	-5.9177	-50.594	E	2,7	7,54	30,8	67	432,7	45	1,9	<0,5	0,05	3,69	<2,2
371	-5.9108	-50.562	C	7,7	7,49	26,6	67	469,4	53	14,7	0,66	<0,05	2,58	<2,2
371	-5.9109	-50.562	E	2,6	7,46	29,9	64	469,4	42	2,2	<0,5	<0,05	3,55	<2,2
372	-5.911	-50.554	C	6,2	6,46	23,3	28	403,5	27	5,1	0,74	<0,05	2,43	<2,2
372	-5.9107	-50.554	E	5,1	7,25	25,3	37	403,5	25	2,1	0,70	<0,05	2,50	2,75
334	-5.8734	-50.522	C	6,6	6,55	23,8	63	337,1	80	18,1	1,56	<0,05	2,22	3,50
334	-5.8748	-50.518	E	2,0	7,15	29,2	87	444,0	59	4,0	<0,5	0,05	4,07	<2,2
354	-5.8844	-50.532	C	7,5	7,25	25,6	41	334,9	61	15,2	<0,5	<0,05	2,14	<2,2
354	-5.8845	-50.532	E	2,9	7,42	29,6	54	464,6	33	3,1	0,54	<0,05	3,19	<2,2
339	-5.8754	-50.472	C	7,6	7,68	26,3	46	313,6	79	12,4	0,97	<0,05	2,27	<2,2
339	-5.8754	-50.472	E	3,0	7,51	30,6	54	457,0	41	1,7	0,58	<0,05	3,25	<2,2
350	-5.8986	-50.476	C	7,9	6,12	22,2	18	257,7	12	3,5	<0,5	<0,05	1,29	<2,2
350	-5.8985	-50.476	E	6,1	7,35	23,2	22	226,2	40	0,9	<0,5	<0,05	1,43	<2,2

Tabela A1- Continuação

			LD VMP	0,1 >5	-- 6 - 9	-- -	1 -	-- -	5 500	0,1 100	0,5 250	0,05 1,4	0,5 250	2,2 10
Mb	Lat	Long	Est	OD	pH	Temperatura	CE	Eh	STD	Turbidez	SO ₄ ²⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
351	-5.8797	-50.425	C	6,2	5,75	23,6	18	553,6	14	34,5	<0,5	<0,05	1,21	<2,2
351	-5.8796	-50.425	E	6,2	7,33	24,2	33	443,7	48	8,3	<0,5	<0,05	1,14	4,83
341	-5.8955	-50.279	C	3,0	7,14	23,1	48	324,4	41	21,8	<0,5	<0,05	2,47	<2,2
341	-5.8955	-50.279	E	5,3	7,14	23,2	66	300,0	79	7,0	<0,5	<0,05	2,22	<2,2
342	-5.8864	-50.238	C	5,1	7,40	23,8	40	381,1	105	15,3	<0,5	<0,05	2,02	<2,2
342	-5.8864	-50.237	E	7,8	7,22	23,6	52	391,1	31	7,2	<0,5	<0,05	1,99	<2,2
342	-5.8864	-50.237	C	6,2	7,33	24,2	33	443,7	57	7,0	<0,5	0,05	2,06	<2,2
331	-5.8819	-50.102	E	6,8	6,65	26,3	38	289,6	64	24,2	<0,5	<0,05	2,03	<2,2
331	-5.8819	-50.102	C	6,8	6,65	26,3	38	289,6	30	23,5	<0,5	<0,05	2,00	<2,2
331	-5.8819	-50.102	E	7,3	6,93	25,6	28	312,1	44	10,7	<0,5	<0,05	2,26	<2,2
281	-5.847	-50.45	C	6,3	7,03	25,4	158	465,1	137	29,0	29,00	1,70	8,76	13,50
281	-5.8471	-50.45	E	6,4	6,94	26,1	53	268,6	114	1,4	30,60	0,25	4,46	16,60
306	-5.8322	-50.428	C	6,9	6,69	22,4	48	361,2	46	6,7	<0,5	<0,05	1,90	<2,2
306	-5.8324	-50.428	E	6,9	6,69	22,4	48	361,2	52	5,5	<0,5	<0,05	2,00	<2,2
306	-5.8332	-50.428	C	5,4	6,99	24,2	12	257,2	61	8,8	0,54	<0,05	3,33	<2,2
305	-5.8301	-50.092	E	6,5	6,83	25,9	66	283,5	68	16,0	<0,5	<0,05	2,68	<2,2
305	-5.8302	-50.092	C	7,7	7,16	24,3	56	405,9	38	14,3	<0,5	<0,05	4,00	<2,2
330	-5.858	-50.118	E	6,4	7,03	25,6	37	274,7	41	23,0	<0,5	<0,05	1,72	<2,2
330	-5.858	-50.118	C	7,5	6,97	23,6	26	353,2	50	10,5	<0,5	<0,05	1,33	<2,2
307	-5.8292	-50.41	E	6,1	6,95	23,5	36	343,7	49	25,7	0,90	<0,05	2,35	<2,2
307	-5.8291	-50.41	C	6,1	6,95	23,5	36	343,7	43	25,6	<0,5	<0,05	2,28	<2,2
307	-5.8291	-50.41	E	6,2	6,70	24,5	13	259,5	57	9,7	<0,5	<0,05	2,59	<2,2
312	-5.8226	-50.118	C	5,7	6,60	25,9	45	302,4	51	18,2	0,52	<0,05	1,91	<2,2
312	-5.8226	-50.118	E	7,0	7,05	23,5	30	343,0	57	13,2	<0,5	<0,05	1,87	<2,2

Tabela A1- Continuação

			LD	0,1	--	--	1	--	5	0,1	0,5	0,05	0,5	2,2
			VMP	>5	6 - 9	-	-	-	500	100	250	1,4	250	10
Mb	Lat	Long	Est	OD	pH	Temperatura	CE	Eh	STD	Turbidez	SO₄²⁻	F⁻	Cl⁻	NO₃
272	-5.7897	-50.068	C	5,8	6,78	26,6	65	572,1	61	43,8	<0,5	<0,05	4,90	<2,2
272	-5.7896	-50.068	E	7,5	7,35	22,8	100	392,0	113	12,3	<0,5	0,05	9,06	<2,2
270	-5.7797	-50.523	C	5,3	8,97	27,6	231	252,9	264	11,8	49,60	9,00	40,00	9,83
270	-5.7776	-50.523	E	5,4	8,96	29,9	752	252,7	440	10,8	121,00	12,70	79,10	35,40
276	-5.7806	-50.539	C	5,2	7,83	27,4	236	342,8	346	19,5	128,00	4,53	19,90	57,50
276	-5.7792	-50.537	E	6,5	6,44	24,0	49	234,3	43	9,4	0,88	<0,05	7,44	<2,2
258	-5.7428	-50.373	C	7,8	6,95	25,4	55	516,9	60	10,9	0,83	<0,05	2,02	<2,2
258	-5.7431	-50.373	E	6,9	7,50	30,7	21	187,2	66	2,0	0,84	<0,05	2,74	<2,2
263	-5.7596	-50.388	C	7,0	7,17	25,2	55	487,2	48	16,0	0,78	<0,05	2,40	<2,2
263	-5.7609	-50.388	E	6,6	7,44	30,1	19	213,6	54	2,5	0,81	<0,05	2,65	<2,2
259	-5.7443	-50.36	C	5,0	6,15	23,1	37	399,5	24	12,7	<0,5	<0,05	1,35	<2,2
259	-5.7445	-50.36	E	5,9	6,00	25,0	11	236,4	46	10,1	<0,5	<0,05	2,06	<2,2
255	-5.7431	-50.249	C	5,6	6,72	24,8	29	506,8	66	15,1	<0,5	<0,05	1,39	<2,2
255	-5.7431	-50.249	E	7,0	6,60	22,5	23	370,0	43	11,9	<0,5	<0,05	1,19	2,21
260	-5.7797	-50.253	C	5,3	6,87	22,8	36	304,8	42	16,9	0,64	<0,05	1,98	<2,2
260	-5.7797	-50.253	E	7,1	7,11	23,8	29	391,9	79	13,4	<0,5	0,06	2,40	<2,2
253	-5.7636	-50.196	C	6,7	6,42	25,1	34	552,4	54	26,7	<0,5	<0,05	1,91	<2,2
253	-5.7634	-50.196	E	7,2	6,31	22,8	19	401,9	46	12,8	<0,5	<0,05	1,57	<2,2
257	-5.7835	-50.22	C	5,6	6,47	25,4	31	455,6	66	17,1	0,69	<0,05	1,57	<2,2
257	-5.7835	-50.22	E	6,9	6,89	23,5	14	401,8	59	11,5	<0,5	<0,05	1,54	<2,2
268	-5.771	-50.13	C	6,4	7,05	25,6	70	566,4	65	26,3	<0,5	<0,05	3,70	<2,2
268	-5.7709	-50.13	E	5,8	7,09	23,5	79	425,7	77	6,0	<0,5	<0,05	6,60	<2,2
246	-5.755	-50.054	C	5,7	7,09	27,5	67	394,4	65	27,3	<0,5	<0,05	5,80	<2,2
246	<u>-5.755</u>	<u>-50.054</u>	<u>C</u>	<u>5,7</u>	<u>7,09</u>	<u>27,5</u>	<u>67</u>	<u>394,4</u>	<u>51</u>	<u>26,0</u>	<u><0,5</u>	<u><0,05</u>	<u>7,20</u>	<u><2,2</u>
246	-5.7551	-50.054	E	7,6	6,96	25,0	73	340,7	139	26,4	<0,5	0,05	8,39	<2,2

Tabela A1- Continuação

			LD VMP	0,1 >5	-- 6 - 9	-- -	1 -	-- -	5 500	0,1 100	0,5 250	0,05 1,4	0,5 250	2,2 10
Mb	Lat	Long	Est	OD	pH	Temperatura	CE	Eh	STD	Turbidez	SO₄²⁻	F⁻	Cl⁻	NO₃⁻
271	-5.7815	-50.088	C	5,0	6,81	37,0	39	574,1	52	32,8	<0,5	<0,05	1,89	3,65
271	-5.7815	-50.088	E	7,2	7,20	23,5	34	370,2	67	16,2	<0,5	<0,05	2,26	<2,2
242	-5.7351	-50.33	C	7,7	7,04	25,4	53	509,1	60	16,9	0,74	<0,05	1,92	<2,2
242	-5.7353	-50.33	E	7,0	7,56	30,4	19	227,5	49	2,6	0,81	<0,05	2,86	<2,2
243	-5.7255	-50.318	C	5,9	5,09	22,8	25	570,1	20	16,1	<0,5	<0,05	1,21	<2,2
243	-5.7254	-50.318	E	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
212	-5.7074	-50.304	C	7,7	7,71	25,4	54	503,8	69	19,6	0,84	<0,05	1,95	<2,2
212	-5.7072	-50.304	E	6,7	7,75	30,7	19	253,5	42	2,4	58,40	0,07	2,73	<2,2
199	-5.7119	-50.164	C	4,9	6,27	26,1	48	512,3	50	7,3	<0,5	<0,05	6,31	<2,2
199	-5.7118	-50.164	E	5,1	6,49	24,0	42	323,4	56	4,9	<0,5	<0,05	4,86	<2,2
209	-5.7182	-50.091	C	5,1	6,56	26,4	37	588,2	28	37,6	1,18	<0,05	2,88	<2,2
209	-5.7181	-50.091	E	7,7	6,85	24,3	31	358,0	47	19,9	<0,5	<0,05	3,03	<2,2
214	-5.7142	-50.073	C	5,1	6,69	27,4	43	450,1	44	42,0	7,16	<0,05	3,31	3,55
214	-5.7142	-50.073	E	8,1	7,48	24,7	41	366,4	58	18,4	<0,5	<0,05	3,33	<2,2
214	-5.7142	-50.073	E	8,1	7,48	24,7	41	366,4	56	18,0	<0,5	<0,05	3,18	<2,2
200	-5.663	-50.332	C	6,1	7,52	26,3	52	149,1	69	16,1	<0,5	<0,05	3,55	<2,2
200	-5.663	-50.332	E	6,3	7,17	29,2	71	276,2	57	35,5	1,43	0,06	5,93	<2,2
213	-5.6663	-50.319	C	5,2	7,68	26,2	45	150,5	49	17,5	0,60	<0,05	3,71	<2,2
213	-5.6662	-50.319	E	5,9	7,22	27,4	72	261,0	57	41,2	<0,5	0,06	3,84	<2,2
208	-5.6694	-50.305	C	6,2	7,27	27,5	48	154,1	53	29,7	0,80	<0,05	3,51	<2,2
208	-5.6689	-50.307	E	5,7	7,20	29,0	75	268,4	62	35,4	0,54	<0,05	3,58	<2,2
205	-5.6636	-50.268	C	3,4	5,97	26,9	12	141,1	12	3,3	<0,5	<0,05	1,44	<2,2
205	-5.6636	-50.268	E	5,7	7,32	30,5	13	251,8	65	12,1	0,70	0,11	4,37	<2,2
189	-5.6491	-50.149	C	4,3	5,93	27,0	27	585,6	32	13,5	<0,5	<0,05	1,78	<2,2
189	-5.6491	-50.149	E	4,0	5,60	25,5	16	328,9	26	6,7	<0,5	<0,05	1,53	<2,2

Tabela A1- Continuação

				LD	0,1	--	--	1	--	5	0,1	0,5	0,05	0,5	2,2
				VMP	>5	6 - 9	-	-	-	500	100	250	1,4	250	10
Mb	Lat	Long	Est	OD	pH	Temperatura	CE	Eh	STD	Turbidez	SO ₄ ²⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	
207	-5.6894	-50.12	C	5,4	6,63	26,3	35	564,3	40	79,4	<0,5	<0,05	2,60	<2,2	
207	-5.6895	-50.12	E	6,7	7,07	25,4	46	379,5	91	20,2	<0,5	<0,05	5,20	<2,2	
203	-5.6592	-50.063	C	6,2	7,24	26,3	47	150,3	52	14,3	0,83	<0,05	2,88	2,26	
203	-5.6595	-50.064	E	5,9	7,71	28,7	31	316,8	33	7,8	0,56	0,10	3,45	<2,2	
206	-5.6628	-50.06	C	5,5	7,19	26,0	41	147,6	50	43,4	<0,5	<0,05	3,24	<2,2	
206	-5.6628	-50.06	E	5,4	7,65	25,6	27	299,6	57	33,6	<0,5	<0,05	5,11	<2,2	
167	-5.6132	-50.446	C	6,3	7,55	26,5	25	148,2	50	19,7	<0,5	<0,05	3,87	<2,2	
167	-5.6072	-50.44	E	5,5	7,32	28,6	67	262,6	66	44,6	<0,5	<0,05	3,55	<2,2	
161	-5.6179	-50.378	C	5,4	7,08	25,1	51	152,5	63	16,1	<0,5	<0,05	3,61	<2,2	
161	-5.6179	-50.378	E	5,9	6,83	23,9	55	289,0	61	13,1	<0,5	<0,05	2,37	2,44	
166	-5.6151	-50.405	C	5,9	7,63	26,5	50	147,9	48	17,1	<0,5	<0,05	3,83	<2,2	
166	-5.6152	-50.405	E	4,7	7,06	27,6	68	248,5	57	55,1	<0,5	<0,05	3,78	<2,2	
177	-5.6194	-50.385	C	6,2	7,02	26,0	52	150,8	68	18,8	<0,5	<0,05	3,68	<2,2	
177	-5.6195	-50.384	E	5,6	7,12	28,3	71	267,8	60	44,1	<0,5	0,11	3,37	<2,2	
180	-5.6292	-50.365	C	6,1	7,26	26,2	52	149,6	55	14,9	<0,5	0,06	4,32	<2,2	
180	-5.6293	-50.365	E	5,9	7,24	29,6	71	278,6	60	41,0	<0,5	0,10	3,53	<2,2	
191	-5.6146	-50.338	C	5,6	7,12	25,4	27	479,2	36	23,1	<0,5	<0,05	1,94	<2,2	
191	-5.6216	-50.341	E	3,5	6,65	25,9	23	351,4	33	15,2	<0,5	<0,05	1,10	<2,2	
183	-5.6263	-50.222	C	6,8	7,43	27,1	48	152,2	57	15,2	1,06	<0,05	2,86	<2,2	
183	-5.6267	-50.223	E	5,3	7,56	30,5	12	244,6	45	7,1	1,10	<0,05	3,26	<2,2	
198	-5.6438	-50.157	C	5,2	7,18	25,8	31	148,3	39	21,4	<0,5	<0,05	1,93	<2,2	
198	-5.6439	-50.157	E	5,9	7,29	26,0	84	245,6	58	18,7	<0,5	0,07	2,85	<2,2	
171	-5.6244	-50.131	C	5,5	6,80	26,6	55	376,2	40	17,5	<0,5	<0,05	5,75	<2,2	
171	-5.6244	-50.131	E	7,3	7,16	25,0	34	344,6	54	8,5	<0,5	<0,05	5,91	<2,2	
171	<u>-5.6244</u>	<u>-50.131</u>	<u>E</u>	<u>7,3</u>	<u>7,16</u>	<u>25,0</u>	<u>34</u>	<u>344,6</u>	<u>56</u>	<u>9,7</u>	<u><0,5</u>	<u><0,05</u>	<u>5,95</u>	<u><2,2</u>	

Tabela A1- Continuação

			LD	0,1	--	--	1	--	5	0,1	0,5	0,05	0,5	2,2
			VMP	>5	6 - 9	-	-	-	500	100	250	1,4	250	10
Mb	Lat	Long	Est	OD	pH	Temperatura	CE	Eh	STD	Turbidez	SO₄²⁻	F⁻	Cl⁻	NO₃⁻
196	-5.6419	-50.047	C	5,3	7,18	25,9	62	341,0	49	6,6	<0,5	<0,05	3,97	<2,2
196	-5.6419	-50.047	E	5,9	7,26	23,9	38	281,7	60	27,7	0,73	<0,05	3,69	<2,2
197	-5.6394	-50.031	C	5,7	7,12	26,1	47	149,5	50	23,8	<0,5	<0,05	4,66	<2,2
197	-5.6394	-50.031	E	5,6	7,68	26,4	44	271,3	59	24,9	<0,5	0,07	7,82	<2,2
153	-5.6175	-49.985	C	4,3	6,66	27,1	39	281,5	42	9,3	<0,5	<0,05	4,42	<2,2
153	-5.6175	-49.985	E	5,4	6,19	27,1	28	297,7	41	6,7	<0,5	<0,05	4,47	<2,2
107	-5.5638	-50.499	C	6,3	7,23	26,0	50	142,2	53	18,0	<0,5	0,08	4,05	<2,2
107	-5.5638	-50.499	E	6,0	6,81	28,4	35	222,3	52	43,6	<0,5	0,07	3,61	<2,2
156	-5.5926	-50.513	C	5,2	7,15	22,7	34	320,7	58	16,9	0,61	<0,05	1,64	<2,2
156	-5.5925	-50.513	E	5,2	6,68	25,9	19	221,1	34	7,7	1,11	<0,05	1,56	<2,2
157	-5.5988	-50.512	C	5,2	7,21	25,6	28	367,2	59	10,8	<0,5	<0,05	1,55	<2,2
157	-5.5989	-50.512	E	4,4	6,78	24,9	21	223,2	29	7,2	0,55	<0,05	1,80	<2,2
141	-5.5751	-50.475	C	6,0	7,12	26,1	53	147,5	50	18,6	<0,5	0,08	4,13	<2,2
141	-5.575	-50.475	E	6,5	7,03	28,8	34	221,8	54	44,6	<0,5	0,07	3,71	<2,2
149	-5.5915	-50.451	C	6,9	7,18	26,1	52	147,6	50	18,2	<0,5	<0,05	3,90	<2,2
149	<u>-5.5914</u>	<u>-50.451</u>	C	<u>6,9</u>	<u>7,18</u>	<u>26,1</u>	<u>52</u>	<u>147,6</u>	<u>51</u>	<u>18,4</u>	<u><0,5</u>	<u><0,05</u>	<u>3,89</u>	<u><2,2</u>
149	-5.5932	-50.452	E	6,4	6,88	29,5	34	222,6	61	42,1	<0,5	0,06	3,69	<2,2
150	-5.5798	-50.467	C	5,4	7,05	24,9	25	141,3	25	12,9	<0,5	<0,05	1,58	<2,2
150	-5.579	-50.466	E	5,7	6,72	26,4	21	221,6	16	26,3	0,80	<0,05	1,68	<2,2
111	-5.5856	-50.418	C	3,5	7,38	23,8	63	480,2	65	7,8	<0,5	0,07	3,69	<2,2
111	-5.5853	-50.418	E	7,0	7,28	23,4	40	394,9	38	14,6	<0,5	0,08	3,95	<2,2
110	-5.5821	-50.296	C	2,2	6,39	25,5	33	466,5	45	5,6	<0,5	<0,05	1,95	<2,2
110	-5.5821	-50.296	E	6,6	6,76	24,3	23	345,3	56	11,7	<0,5	<0,05	1,96	<2,2
60	-5.5654	-50.228	C	3,9	6,76	27,0	53	481,1	62	11,1	<0,5	<0,05	4,18	<2,2
60	-5.5654	-50.228	E	6,4	7,48	24,5	30	357,5	54	23,5	<0,5	<0,05	4,46	<2,2

Tabela A1- Continuação

Mb	Lat	Long	LD	0,1	--	--	1	--	5	0,1	0,5	0,05	0,5	2,2
			VMP	>5	6 - 9	-	-	-	500	100	250	1,4	250	10
			Est	OD	pH	Temperatura	CE	Eh	STD	Turbidez	SO ₄ ²⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
90	-5.5585	-50.07	C	3,9	6,60	22,2	23	565,0	40	18,6	<0,5	<0,05	3,14	<2,2
90	-5.5586	-50.069	E	6,4	6,44	26,4	15	336,4	35	9,8	<0,5	<0,05	2,49	<2,2
152	-5.5882	-49.995	C	5,3	6,45	25,3	60	522,9	84	2,5	29,70	0,06	3,19	<2,2
152	-5.588	-49.995	E	2,8	6,51	27,1	33	263,0	66	9,1	<0,5	<0,05	3,19	<2,2
103	-5.5332	-50.544	C	5,9	7,80	25,5	42	109,6	59	17,8	<0,5	<0,05	2,23	<2,2
103	-5.5335	-50.542	E	6,0	6,84	27,6	62	232,4	44	28,3	<0,5	0,07	2,44	<2,2
104	-5.5367	-50.53	C	6,5	7,86	26,0	53	110,5	52	17,4	1,18	<0,05	3,96	<2,2
104	-5.5365	-50.53	E	5,9	6,79	28,0	67	225,7	49	41,5	<0,5	0,07	3,76	<2,2
37	-5.5278	-50.464	C	5,6	6,84	24,1	50	498,4	43	6,0	<0,5	0,05	3,49	<2,2
37	-5.5279	-50.464	E	6,2	7,14	24,5	32	312,4	47	18,0	<0,5	0,07	3,42	<2,2
78	-5.5144	-50.434	C	2,0	6,30	24,0	48	465,0	51	10,7	<0,5	<0,05	2,22	<2,2
78	-5.5144	-50.434	E	2,8	6,38	24,4	42	230,9	29	11,8	<0,5	0,06	2,01	<2,2
65	-5.524	-50.171	C	3,7	6,25	24,8	46	496,3	39	17,3	<0,5	<0,05	8,46	<2,2
65	-5.5239	-50.171	E	5,2	6,40	27,4	33	267,0	41	24,1	<0,5	<0,05	8,37	<2,2
70	-5.542	-50.107	C	4,2	6,45	24,7	31	542,4	29	14,4	<0,5	<0,05	3,87	<2,2
70	-5.5471	-50.11	E	7,1	6,76	27,0	20	305,0	39	10,0	<0,5	<0,05	3,85	<2,2
77	-5.5304	-50.123	C	4,9	6,53	23,8	48	513,3	25	20,1	<0,5	<0,05	8,77	<2,2
77	-5.5304	-50.123	E	6,2	6,84	26,0	33	307,0	44	7,7	<0,5	0,08	10,30	<2,2
89	-5.5185	-49.968	C	6,3	6,81	26,3	81	525,2	54	8,9	<0,5	0,08	4,13	<2,2
89	-5.5184	-49.968	E	6,8	7,19	27,3	34	432,9	68	31,3	5,36	<0,05	4,02	3,37
54	-5.4961	-50.557	C	5,7	7,88	26,5	42	115,6	64	12,1	<0,5	<0,05	2,99	2,21
54	-5.4884	-50.565	E	5,7	6,81	28,8	34	222,9	41	52,2	0,57	0,07	2,76	<2,2
72	-5.5089	-50.552	C	5,2	6,91	23,7	62	418,8	78	8,4	1,53	<0,05	4,95	<2,2
72	-5.5089	-50.553	E	7,9	7,21	26,3	33	417,1	50	26,7	<0,5	0,09	4,22	<2,2

Tabela A1- Continuação

			LD	0,1	--	--	1	--	5	0,1	0,5	0,05	0,5	2,2
			VMP	>5	6 - 9	-	-	-	500	100	250	1,4	250	10
Mb	Lat	Long	Est	OD	pH	Temperatura	CE	Eh	STD	Turbidez	SO₄²⁻	F⁻	Cl⁻	NO₃⁻
86	-5.4998	-50.513	C	2,1	6,67	24,1	63	365,7	83	4,9	<0,5	<0,05	2,49	<2,2
86	-5.4998	-50.513	E	2,7	6,68	24,2	44	377,5	68	8,3	<0,5	0,06	2,05	<2,2
100	-5.5103	-50.4	C	1,0	6,78	24,2	76	469,3	86	9,1	<0,5	<0,05	3,24	<2,2
100	-5.5103	-50.4	E	1,4	6,70	24,3	51	243,7	62	12,3	<0,5	0,05	3,40	<2,2
75	-5.4975	-50.106	C	2,2	6,66	26,0	45	463,8	35	14,1	<0,5	<0,05	3,90	<2,2
75	-5.4973	-50.106	E	6,4	6,78	29,6	20	333,0	41	7,7	<0,5	<0,05	3,69	<2,2
52	-5.4634	-50.149	C	3,0	7,17	25,0	41	463,3	23	7,0	<0,5	<0,05	5,24	<2,2
52	-5.4635	-50.149	E	5,9	7,19	24,9	24	385,8	38	11,4	0,62	<0,05	4,51	<2,2

Tabela A2- Resultados analíticos dos elementos químicos das amostras e duplicatas de águas superficiais da sub-bacia do médio rio Itacaiúnas, por período de amostragem.

	LD	0,001	1	1	0,001	1	1	1	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	1	10	5	1	1	1	1	1
	VMP	-	500	700	-	50	50	-	-	-	-	0,1	-	25	100	-	-	-	-	100	180
Mb	Est	Al	B	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Rb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
453	C	0,03	<1	9,58	5,65	<1	<1	2,68	1,13	0,59	4,19	0,10	2,35	<1	<10	<5	<1	9,14	1,66	<1	<1
453	E	0,04	<1	9,26	8,47	<1	<1	2,04	0,76	0,59	5,54	0,06	2,79	<1	10	11,8	2,78	8,48	2,77	<1	14,7
452	C	0,03	3,54	10,9	3,14	<1	<1	2,64	0,50	0,74	2,41	0,02	2,51	<1	<10	<5	3,73	6,7	1,62	<1	11,9
452	E	0,03	<1	11	2,59	<1	<1	2,00	0,20	0,62	2,10	0,02	2,17	<1	<10	<5	3,03	6,11	2,41	<1	12,9
457	C	0,04	<1	7,36	0,99	<1	<1	1,23	0,25	0,27	0,95	0,06	1,05	<1	<10	<5	<1	3,58	1,17	<1	1,54
457	E	0,02	<1	7,08	1,78	<1	<1	1,26	0,19	0,67	1,95	0,03	1,78	<1	<10	<5	1,03	5,78	1,9	<1	7,23
471	C	0,02	<1	6,83	1,11	<1	<1	<1	0,13	0,16	0,91	0,01	1,17	<1	<10	<5	<1	4,1	0	<1	7,67
471	E	0,02	<1	7,75	1,40	<1	<1	1,09	0,14	0,45	1,51	0,01	1,88	<1	<10	6,32	1,98	5,91	1,3	<1	3,8
472	C	0,04	<1	8,28	1,42	<1	<1	1,85	0,26	0,30	1,04	0,07	1,16	<1	<10	<5	1,18	3,98	1,37	<1	18,4
472	E	0,02	<1	7,4	1,34	<1	<1	1,24	0,18	0,44	1,43	0,01	1,76	<1	10	10,1	3,06	5,58	1,71	<1	3
431	C	0,07	<1	15,4	1,15	<1	<1	3,34	0,72	0,58	1,62	0,03	1,33	<1	10	<5	<1	3,89	1,83	<1	2,97
431	E	0,05	<1	11,4	1,28	<1	<1	2,57	0,59	0,61	1,37	0,02	1,27	1,61	<10	9,91	<1	3,79	2,11	<1	6,52
432	C	0,04	1,12	10,1	0,56	<1	<1	6,22	0,33	0,24	0,71	0,05	0,71	<1	<10	6,16	<1	2,61	0	<1	6
432	E	0,03	<1	7,66	0,81	<1	<1	1,83	0,21	0,44	1,03	0,03	0,99	<1	<10	6,32	4,67	2,95	4,01	<1	5,87
385	C	0,03	18,90	54,2	1,96	<1	<1	<1	0,25	3,65	3,83	0,01	3,82	<1	<10	5,21	2,33	16,1	4,73	<1	9,83
385	E	0,07	<1	44,5	1,32	<1	<1	1,56	0,16	3,04	3,66	0,04	5,25	<1	10	<5	1,85	28,7	2,37	1,04	4,42
391	C	0,23	5,06	37,6	2,05	<1	1,43	4,53	2,56	1,14	1,10	0,08	1,89	<1	30	5,07	<1	8,83	4,96	1,72	30,1
391	E	0,06	<1	21,2	1,57	<1	<1	2,87	1,03	0,80	1,05	0,04	1,82	<1	10	<5	7,28	7	1,89	<1	6,48
392	C	0,05	<1	13,8	0,97	<1	<1	3,71	0,66	0,53	1,31	0,02	1,07	<1	<10	<5	<1	5,42	1,1	<1	<1
392	E	0,06	<1	10,6	1,53	<1	<1	3,23	0,41	0,65	1,86	0,01	1,36	<1	<10	10,1	2,87	5,16	2,68	<1	12,8
408	C	0,07	4,28	34	1,68	<1	<1	1,15	3,96	0,98	0,87	0,03	2,04	<1	20	5,73	<1	8,08	1,52	1,1	26,9
408	E	0,03	<1	28,6	0,82	<1	<1	<1	2,39	0,14	0,72	0,03	1,73	<1	20	<5	2,62	7,82	1,31	<1	8,58

Nota: Número de amostras analisadas: 95 (Período chuvoso), 94 (Período de estiagem); Fe, Mn, Al, Ca, Mg, Na, K estão mg/L, os demais estão em µg/L; LD = Limite de detecção; Sublinhado: Duplicata da amostra. **Vermelho**: Valor em desconformidade com o valor máximo permitido (VMP) pela Resolução CONAMA 357/2005- Classe II. Mb: microbacia. Lat: latitude. Long: Longitude. Est:estação. C: chuvosa. E: Estiagem. '-' Não dispõe de VMP. '--' Não detém limite de detecção. '---': Não amostrado (ponto seco).

Tabela A2- Continuação

	LD	0,001	1	1	0,001	1	1	1	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	1	10	5	1	1	1	1	1
	VMP	-	500	700	-	50	50	-	-	-	-	0,1	-	25	100	-	-	-	-	100	180
Mb	Est	Al	B	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Rb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
410	C	0,09	<1	12,60	0,80	<1	<1	4,18	0,85	0,50	0,86	0,07	0,85	<1	<10	7,37	<1	3,95	1,77	<1	<1
410	E	0,03	<1	9,48	1,23	<1	<1	1,75	0,52	0,59	1,17	0,03	1,27	1,12	<10	<5	1,26	3,88	2,44	<1	6,76
403	C	0,03	<1	82,50	3,12	1,44	<1	<1	4,92	1,83	1,87	0,13	4,14	<1	70	6,25	2,57	27,90	2,67	<1	4,22
403	E	0,04	<1	63,70	2,21	1,40	<1	<1	3,77	1,26	1,40	0,12	4,57	<1	60	<5	5,61	22,30	3,46	<1	33,50
415	C	0,65	5,04	31,80	1,88	1,43	2,43	7,39	4,87	1,27	1,16	0,05	1,61	<1	50	5,27	<1	8,19	14,60	4,78	28,90
415	E	0,07	<1	18,30	1,08	<1	<1	2,10	1,37	0,51	0,84	0,03	1,19	<1	20	<5	2,84	5,37	2,42	<1	4,89
376	C	2,55	10,60	67,50	4,27	1,19	62,00	108,00	2,04	2,27	2,94	0,10	5,24	35,70	40	6,74	2,69	49,50	7,82	1,78	14,20
376	E	0,07	<1	45,20	1,38	<1	<1	1,60	0,22	3,09	3,71	0,07	5,22	<1	10	<5	2,37	29,70	3,00	1,19	3,25
371	C	0,33	13,20	64,70	5,12	<1	2,41	2,48	2,11	2,45	2,96	0,04	6,08	3,35	40	6,60	2,76	49,20	7,94	1,18	57,20
371	E	0,07	<1	43,50	1,30	<1	<1	1,58	0,17	2,93	3,66	0,04	5,00	<1	10	<5	1,66	28,90	2,43	1,03	3,79
372	C	0,18	15,00	10,20	1,57	<1	6,73	4,29	0,56	0,65	1,44	0,08	1,82	3,85	<10	<5	2,74	5,60	2,76	<1	13,40
372	E	0,02	<1	7,75	1,68	<1	<1	1,36	0,20	0,65	2,01	0,03	1,83	<1	<10	6,03	2,63	7,63	1,68	<1	3,24
334	C	0,16	5,70	48,20	3,04	<1	<1	5,23	2,53	1,43	2,20	0,07	4,45	<1	50	<5	1,76	16,80	4,76	1,86	9,98
334	E	0,04	<1	65,40	4,78	2,29	<1	2,62	0,89	3,20	4,03	0,29	4,85	<1	40	5,50	2,23	30,90	2,53	1,15	5,43
354	C	0,29	6,18	53,40	2,85	<1	<1	1,61	1,31	1,55	1,90	0,03	3,51	<1	40	5,48	1,28	39,00	6,16	1,22	1,88
354	E	0,04	<1	28,90	1,42	<1	<1	1,41	0,18	2,02	2,97	0,04	3,76	<1	<10	9,30	2,28	20,70	2,13	<1	2,85
339	C	0,22	6,13	58,40	3,09	<1	<1	1,30	1,30	1,48	1,77	0,03	3,48	<1	40	5,93	4,35	39,20	6,12	1,04	9,13
339	E	0,04	<1	3,01	1,38	<1	<1	1,40	0,13	2,08	3,07	0,03	3,89	<1	10	<5	2,17	21,80	2,08	<1	3,27
350	C	0,05	<1	10,60	0,58	<1	<1	3,65	0,25	0,70	0,91	0,00	1,21	<1	<10	<5	<1	3,96	<1	<1	<1
350	E	0,04	<1	11,70	1,07	<1	<1	3,24	0,27	0,84	1,15	0,01	1,77	1,70	<10	7,63	1,18	4,22	2,10	<1	9,90
351	C	0,68	4,98	45,30	2,46	1,30	2,56	8,59	2,41	1,32	1,26	0,09	2,63	<1	30	5,84	2,51	11,10	5,08	2,55	23,60
351	E	0,11	<1	25,20	1,38	<1	<1	3,71	1,06	0,82	1,06	0,03	1,91	<1	20	<5	2,45	8,17	2,80	<1	6,01
341	C	0,21	6,15	100	3,97	<1	2,03	2,54	3,60	3,15	1,97	0,09	7,00	<1	30	12,40	1,60	22,80	4,37	1,44	15,10
341	E	0,04	<1	68,60	2,16	<1	<1	<1	1,17	2,57	1,34	0,04	5,80	<1	20	6,86	2,16	17,80	2,90	<1	28,60

Tabela A2- Continuação

	LD	0,001	1	1	0,001	1	1	1	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	1	10	5	1	1	1	1	1
	VMP	-	500	700	-	50	50	-	-	-	-	0,1	-	25	100	-	-	-	-	100	180
Mb	Est	Al	B	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Rb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
342	C	0,14	7,01	48,50	4,08	<1	1,31	3,56	2,64	3,37	2,24	0,10	6,47	1,37	20	8,35	<1	17,60	5,46	1,00	19,10
342	E	0,06	<1	32,00	1,74	<1	<1	1,56	0,95	1,82	1,50	0,03	4,81	<1	10	<5	2,43	10,60	3,18	<1	7,34
<u>342</u>	<u>E</u>	<u>0,06</u>	<u><1</u>	<u>33,70</u>	<u>1,95</u>	<u><1</u>	<u><1</u>	<u>1,73</u>	<u>0,99</u>	<u>1,80</u>	<u>1,56</u>	<u>0,03</u>	<u>4,93</u>	<u><1</u>	<u>20</u>	<u><5</u>	<u>3,02</u>	<u>10,80</u>	<u>4,02</u>	<u><1</u>	<u>31,30</u>
331	C	0,18	5,81	45,00	3,61	1,28	1,64	3,42	3,04	2,10	1,95	0,16	3,78	2,41	30	9,60	4,75	18,80	3,77	1,43	24,00
<u>331</u>	<u>C</u>	<u>0,16</u>	<u>5,85</u>	<u>45,60</u>	<u>3,41</u>	<u><1</u>	<u>1,65</u>	<u>3,03</u>	<u>3,13</u>	<u>2,17</u>	<u>2,03</u>	<u>0,15</u>	<u>3,96</u>	<u>1,93</u>	<u>30</u>	<u>5,91</u>	<u>1,56</u>	<u>19,20</u>	<u>3,85</u>	<u>1,38</u>	<u>17,50</u>
331	E	0,05	1,36	33,50	<0,001	<1	<1	1,20	1,39	1,46	2,07	0,06	4,26	<1	<10	<5	1,95	14,10	2,17	<1	1,70
281	C	0,42	34,70	29,40	8,35	1,42	<1	34,40	1,69	13,70	4,09	0,09	12,70	1,55	30	6,64	<1	29,20	12,20	3,39	<1
281	E	0,03	<1	23,20	9,88	<1	<1	5,95	0,26	7,00	6,92	0,03	10,00	<1	<10	<5	2,97	11,30	1,33	<1	33,70
306	C	0,09	<1	16,20	3,55	<1	<1	3,62	0,73	0,71	2,51	0,03	2,40	<1	<10	8,82	<1	13,30	2,75	<1	1,73
<u>306</u>	<u>C</u>	<u>0,09</u>	<u><1</u>	<u>20,60</u>	<u>3,89</u>	<u><1</u>	<u><1</u>	<u>4,41</u>	<u>1,01</u>	<u>0,83</u>	<u>2,90</u>	<u>0,04</u>	<u>2,75</u>	<u><1</u>	<u>10</u>	<u>8,49</u>	<u><1</u>	<u>15,40</u>	<u>3,99</u>	<u>1,31</u>	<u><1</u>
306	E	0,05	<1	16,60	2,99	<1	<1	4,13	0,66	1,96	2,04	0,02	2,05	<1	20	7,63	5,33	11,00	3,15	1,01	13,70
305	C	0,10	4,72	39,00	7,12	1,38	3,22	1,62	3,05	1,70	3,72	0,16	5,97	1,86	40	5,30	1,76	38,30	4,05	2,23	18,90
305	E	0,08	<1	32,00	6,33	<1	<1	<1	1,25	1,05	4,57	0,09	7,40	<1	<10	<5	5,54	32,10	3,26	1,18	14,40
330	C	0,16	4,98	59,70	3,68	1,51	2,77	3,16	3,69	2,03	1,74	0,13	4,93	<1	40	5,10	3,01	25,20	4,30	1,64	22,30
330	E	0,05	1,42	39,30	2,39	<1	<1	1,18	1,52	1,49	1,57	0,04	4,91	<1	<10	<5	1,73	16,60	3,02	<1	1,46
307	C	0,17	5,23	46,20	4,52	<1	3,00	7,68	2,32	2,80	2,35	0,05	5,60	1,34	20	18,70	1,49	15,30	4,76	1,33	22,70
<u>307</u>	<u>C</u>	<u>0,15</u>	<u>4,71</u>	<u>46,60</u>	<u>4,40</u>	<u><1</u>	<u>3,02</u>	<u>8,04</u>	<u>2,25</u>	<u>2,74</u>	<u>2,30</u>	<u>0,05</u>	<u>5,27</u>	<u>1,35</u>	<u>20</u>	<u>16,40</u>	<u>1,43</u>	<u>14,80</u>	<u>4,62</u>	<u>1,35</u>	<u>24,00</u>
307	E	0,05	<1	32,80	2,15	<1	<1	2,03	1,14	2,40	1,94	0,02	3,59	<1	20	<5	3,95	10,70	2,78	<1	11,70
312	C	0,10	4,22	59,60	5,27	2,31	2,96	1,45	5,00	1,44	2,12	0,29	5,50	2,13	30	7,18	1,29	47,30	2,84	2,07	33,10
312	E	0,05	<1	37,30	2,80	<1	1,13	<1	2,25	0,73	1,61	0,10	5,22	5,03	10	<5	<1	32,40	1,62	<1	1,15
272	C	0,32	3,75	51,40	6,19	1,22	1,98	<1	2,84	1,80	3,58	0,20	5,21	<1	50	8,90	<1	44,50	7,36	3,36	4,72
272	E	0,08	<1	47,20	10,40	<1	<1	<1	1,11	1,30	7,05	0,10	12,00	<1	<10	<5	1,10	62,00	3,42	<1	<1
270	C	3,16	209,00	4,09	9,22	<1	<1	5,58	0,24	35,60	0,11	0,02	29,00	<1	10	62,90	2,01	56,00	3,03	10,60	8,39
270	E	3,68	499,00	9,39	24,40	<1	1,29	17,50	0,44	86,90	1,46	0,02	86,60	<1	20	6,52	3,52	94,20	6,50	16,60	6,24

Tabela A2- Continuação

	LD	0,001	1	1	0,001	1	1	1	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	1	10	5	1	1	1	1	1
	VMP	-	500	700	-	50	50	-	-	-	-	0,1	-	25	100	-	-	-	-	100	180
Mb	Est	Al	B	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Rb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
276	C	1,29	103,00	40,20	20,60	2,77	<1	44,20	0,45	26,90	5,07	0,85	24,20	<1	30	49,40	2,03	52,00	5,83	5,13	16,50
276	E	0,07	<1	20,80	3,12	<1	<1	3,48	0,85	1,28	2,40	0,05	2,38	1,02	30	<5	3,88	11,10	3,36	1,20	6,51
258	C	0,37	<1	49,00	4,38	<1	1,52	3,62	2,05	2,18	2,45	0,05	4,08	2,55	50	6,72	3,12	37,60	7,58	2,05	8,90
258	E	0,07	<1	40,90	2,30	<1	<1	1,75	0,34	2,30	3,57	0,01	4,84	<1	10	12,10	<1	23,40	2,13	<1	<1
263	C	0,30	1,71	63,70	3,77	<1	1,50	3,00	1,64	2,51	2,61	0,05	4,33	2,62	40	<5	<1	49,70	7,09	2,06	<1
263	E	0,05	<1	40,80	2,34	<1	<1	1,36	0,33	2,28	3,55	0,01	4,70	<1	10	11,60	<1	23,50	1,50	<1	<1
259	C	0,14	<1	26,30	1,77	<1	1,45	2,33	1,67	0,82	1,03	0,05	2,02	1,67	20	7,17	1,73	8,61	4,66	1,50	9,49
259	E	0,07	<1	35,30	2,19	<1	<1	1,59	0,92	2,31	1,79	0,01	2,04	<1	20	<5	<1	11,10	1,60	<1	4,24
255	C	0,34	4,19	33,00	3,07	1,30	3,37	55,30	2,27	0,67	1,26	0,04	4,74	17,70	30	5,19	<1	21,10	5,81	3,63	42,40
255	E	0,12	<1	30,20	2,44	<1	1,19	1,07	1,75	0,65	1,18	0,03	3,49	1,15	30	<5	1,77	22,20	2,11	3,00	2,61
260	C	0,08	<1	55,30	2,62	<1	1,31	2,40	1,79	2,10	1,58	0,07	4,12	<1	40	8,54	3,27	18,30	4,05	1,04	4,60
260	E	0,06	2,05	51,40	3,22	<1	<1	1,74	1,23	2,87	2,08	0,04	5,86	<1	20	5,16	1,45	17,60	2,90	<1	1,34
253	C	0,25	<1	38,40	2,10	<1	<1	4,23	2,52	0,73	1,42	0,09	2,55	<1	30	<5	12,40	13,60	4,85	2,45	14,50
253	E	0,07	<1	16,90	1,32	<1	<1	<1	0,99	0,66	1,22	0,04	2,60	<1	20	<5	2,03	10,70	1,92	<1	13,90
257	C	0,16	4,71	27,80	1,77	<1	1,13	1,05	2,63	0,52	1,02	0,06	2,68	<1	30	5,92	<1	15,10	2,74	1,60	15,00
257	E	0,06	<1	24,10	1,36	<1	<1	<1	1,36	0,58	1,13	0,04	2,65	<1	10	<5	<1	14,10	1,27	<1	2,86
268	C	0,23	4,12	33,50	6,76	1,23	1,99	<1	2,26	1,18	4,84	0,16	5,71	2,53	30	<5	2,52	38,70	6,47	2,26	9,36
268	E	0,04	1,44	30,20	8,87	<1	<1	<1	0,72	0,85	6,93	0,07	9,64	<1	<10	<5	1,81	46,40	3,28	<1	<1
246	C	0,16	10,10	61,00	6,42	<1	<1	<1	2,49	2,42	3,51	0,10	4,99	1,45	30	7,76	<1	48,10	3,54	1,77	19,60
246	E	0,16	9,66	59,90	6,57	<1	<1	<1	2,41	2,35	3,33	0,10	4,83	1,45	30	7,34	<1	46,10	3,45	1,72	22,60
246	C	0,08	<1	69,40	5,57	1,07	<1	<1	1,63	1,45	3,38	0,15	7,47	<1	30	<5	1,56	41,90	4,49	2,15	5,91
271	E	0,20	2,50	41,70	3,40	<1	1,36	<1	2,42	1,57	1,77	0,05	3,21	<1	40	9,56	<1	24,60	2,99	2,07	5,22
271	C	0,14	<1	36,10	3,16	<1	<1	1,35	1,61	1,17	2,33	0,06	4,95	<1	10	<5	1,52	22,60	4,17	1,01	33,90
242	E	0,30	1,37	50,70	4,47	<1	1,60	3,48	2,03	2,16	2,43	0,05	4,15	2,43	50	<5	1,56	38,90	7,29	1,99	7,18
242	C	0,04	4,84	33,00	1,75	<1	<1	1,64	0,40	3,09	4,12	0,02	6,01	<1	<10	<5	5,20	23,30	2,59	<1	12,90

Tabela A2- Continuação

	LD	0,001	1	1	0,001	1	1	1	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	1	10	5	1	1	1	1	1
	VMP	-	500	700	-	50	50	-	-	-	-	0,1	-	25	100	-	-	-	-	100	180
Mb	Est	Al	B	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Rb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
243	C	0,19	<1	28,70	1,86	<1	1,84	1,08	2,06	0,50	0,68	0,05	2,53	1,72	30	6,18	2,14	16,80	3,71	2,91	6,25
243	E	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
212	C	0,26	<1	44,50	3,98	<1	1,41	3,17	1,91	1,99	2,20	0,04	3,73	2,26	50	5,58	1,32	36,30	6,66	1,86	5,11
212	E	0,05	4,58	32,70	1,64	<1	1,06	1,88	0,42	3,14	4,05	0,03	6,01	<1	<10	<5	4,54	23,10	2,67	<1	11,70
199	C	0,05	<1	47,10	4,11	<1	<1	<1	2,10	1,21	2,00	0,11	3,31	<1	20	<5	<1	33,60	1,70	1,58	22,00
199	E	0,03	<1	54,80	3,55	<1	<1	<1	1,06	0,86	2,33	0,19	4,00	<1	10	<5	2,53	38,90	2,25	<1	23,80
209	C	0,22	3,54	42,20	3,47	<1	1,46	<1	2,21	1,66	1,81	0,05	2,99	<1	30	5,62	<1	33,80	2,74	2,06	1,47
209	E	0,17	<1	42,90	2,98	<1	<1	<1	1,42	0,56	1,68	0,09	3,23	<1	20	<5	<1	26,60	2,64	1,52	1<1
214	C	0,30	8,85	47,70	3,61	<1	2,00	1,45	2,18	2,16	1,93	0,02	3,28	1,41	60	9,36	<1	29,20	5,32	2,51	19,40
214	E	0,17	<1	39,90	3,09	<1	<1	<1	1,47	0,89	2,00	0,05	4,14	<1	30	<5	<1	23,80	3,75	1,63	3,25
214	C	0,17	<1	39,70	3,13	<1	<1	<1	1,53	0,90	2,08	0,06	4,15	<1	20	<5	<1	25,10	3,83	1,71	3,35
200	E	0,17	<1	107,00	4,06	<1	<1	1,63	2,63	2,57	2,30	0,09	5,80	<1	70	11,30	2,95	58,60	4,26	1,90	9,75
200	C	0,28	7,66	88,80	2,78	<1	<1	<1	1,71	2,63	1,86	0,08	4,05	<1	50	7,88	2,89	44,20	4,15	1,87	5,82
213	E	0,13	<1	88,90	3,55	<1	<1	<1	2,05	2,12	1,98	0,08	4,97	<1	70	9,62	2,22	47,10	3,48	1,80	13,40
213	C	0,35	6,46	101,00	3,20	<1	1,08	<1	1,95	2,99	2,13	0,10	4,70	<1	40	11,50	2,80	50,40	5,10	2,23	6,39
208	E	0,20	<1	98,90	3,47	<1	1,39	1,02	2,42	2,30	2,06	0,10	5,19	<1	70	12,00	2,82	50,60	4,05	2,14	7,77
208	C	0,22	6,90	92,70	3,09	<1	<1	<1	1,59	2,80	2,01	0,07	4,38	<1	50	12,00	1,93	46,60	3,96	1,80	7,79
205	E	0,08	<1	44,10	1,46	<1	<1	<1	1,59	0,59	0,41	0,02	2,07	<1	30	<5	3,32	15,10	2,37	<1	57,30
205	C	0,10	<1	47,60	2,13	<1	<1	1,88	0,90	2,02	2,25	0,04	3,82	<1	30	6,68	2,19	26,90	2,64	1,18	4,30
189	E	0,10	<1	13,50	1,43	<1	<1	<1	1,44	0,82	0,51	0,01	1,23	<1	40	<5	<1	14,10	2,40	<1	18,70
189	C	0,06	<1	24,50	1,06	<1	<1	<1	1,07	0,57	0,75	0,07	1,64	<1	20	8,41	2,54	20,20	2,42	<1	6,56
207	E	0,65	5,50	47,30	3,13	<1	3,53	<1	2,32	1,94	1,48	0,04	2,08	2,31	70	<5	<1	28,90	10,80	3,75	2,27
207	C	0,13	<1	61,40	3,32	<1	1,22	<1	1,59	1,49	2,35	0,10	4,54	<1	20	<5	<1	34,30	2,91	1,57	3,73
203	E	0,21	<1	71,40	3,53	<1	<1	2,56	1,98	2,04	2,47	0,05	4,83	1,19	50	7,35	2,54	42,20	5,13	1,91	<1
203	C	0,09	7,06	63,10	3,19	<1	<1	3,42	0,84	2,54	3,16	0,06	5,46	<1	10	<5	<1	39,30	2,34	<1	<1

Tabela A2- Continuação

	LD	0,001	1	1	0,001	1	1	1	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	1	10	5	1	1	1	1	1
	VMP	-	500	700	-	50	50	-	-	-	-	0,1	-	25	100	-	-	-	-	100	180
Mb	Est	Al	B	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Rb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
206	C	0,20	<1	50,90	3,41	1,10	<1	1,69	2,14	1,58	2,34	0,10	4,77	1,18	50	5,29	2,82	32,40	4,60	2,62	15,60
206	E	0,24	4,36	64,40	5,33	<1	1,48	3,86	2,19	2,71	3,54	0,09	6,92	<1	30	<5	<1	46,60	3,47	2,84	2,59
167	C	0,13	1,74	131,00	4,55	<1	<1	<1	2,97	2,92	2,44	0,10	6,84	<1	70	10,80	<1	72,00	2,92	1,44	4,75
167	E	0,31	7,02	94,20	2,95	<1	<1	<1	1,82	2,87	1,89	0,09	4,00	<1	60	<5	3,72	44,70	5,07	2,05	5,85
161	C	0,13	<1	11<1	4,16	<1	<1	1,31	3,15	2,70	2,27	0,09	5,64	<1	80	9,88	3,28	63,80	3,95	1,63	41,90
161	E	0,07	6,50	72,50	2,37	<1	<1	<1	2,26	1,15	1,42	0,10	5,46	<1	50	<5	2,16	34,70	3,06	1,03	6,48
166	C	0,13	2,77	126,00	4,60	<1	<1	<1	3,04	2,78	2,36	0,10	6,75	<1	70	10,10	<1	71,00	3,33	1,47	7,64
166	E	0,40	7,07	104,00	3,01	1,04	1,20	<1	2,11	3,12	1,99	0,12	4,30	<1	80	11,80	4,89	48,10	6,01	2,48	5,08
177	C	0,15	<1	102,00	4,25	<1	<1	1,36	2,47	2,50	2,20	0,09	5,68	<1	80	9,84	3,46	56,70	4,36	1,68	35,40
177	E	0,29	6,38	106,00	3,24	<1	<1	<1	1,96	3,19	2,20	0,10	4,78	<1	40	<5	2,21	52,10	4,59	2,18	6,15
180	C	0,16	<1	104,00	4,54	<1	1,39	1,47	2,95	2,61	2,32	0,10	5,99	<1	80	9,71	10,50	55,10	3,91	2,09	17,50
180	E	0,31	8,31	99,10	2,90	<1	<1	<1	1,75	2,83	1,97	0,09	4,28	<1	50	9,62	4,40	47,70	5,26	2,04	5,01
191	C	0,31	3,33	48,00	3,30	<1	<1	<1	4,18	2,89	1,10	0,08	1,89	<1	30	<5	<1	37,40	6,90	1,23	15,40
191	E	0,07	<1	87,30	2,28	1,77	<1	1,18	2,82	0,51	1,33	0,15	3,42	1,22	40	6,13	3,38	42,30	3,16	<1	10,50
183	C	0,22	<1	78,00	3,82	<1	<1	3,38	1,96	2,39	2,82	0,05	5,62	1,39	50	7,63	4,52	47,20	5,18	1,93	12,50
183	E	0,06	<1	46,30	2,18	<1	<1	1,65	0,71	1,92	2,24	0,03	3,65	<1	30	<5	2,49	27,50	2,10	<1	5,57
198	C	0,12	<1	46,10	2,41	1,40	1,25	1,61	2,11	1,18	1,76	0,13	3,41	2,23	40	<5	4,92	23,20	3,01	1,94	9,91
198	E	0,17	<1	41,00	2,52	2,85	1,82	1,65	1,39	2,28	2,24	0,05	4,04	<1	30	10,60	2,69	22,70	3,21	1,46	4,27
171	C	0,08	6,28	84,70	3,50	<1	<1	<1	2,05	1,67	2,25	0,49	4,44	<1	20	7,20	<1	32,70	3,33	<1	9,34
171	E	0,06	<1	67,50	2,81	<1	<1	<1	0,73	1,80	2,00	0,14	4,31	<1	<10	9,91	<1	24,20	3,10	<1	5,16
<u>171</u>	<u>E</u>	<u>0,06</u>	<u><1</u>	<u>66,40</u>	<u>2,82</u>	<u><1</u>	<u><1</u>	<u><1</u>	<u>0,75</u>	<u>1,80</u>	<u>1,92</u>	<u>0,14</u>	<u>4,19</u>	<u><1</u>	<u><10</u>	<u>10,10</u>	<u><1</u>	<u>23,20</u>	<u>3,75</u>	<u><1</u>	<u>5,94</u>
196	C	0,02	<1	50,70	4,67	<1	<1	<1	1,62	1,68	3,72	0,14	4,85	<1	30	6,85	<1	35,80	1,57	<1	13,40
196	E	0,15	<1	57,00	3,84	3,15	1,29	1,18	2,37	1,64	3,39	0,26	4,78	1,08	60	7,63	<1	28,80	5,20	2,35	10,70
197	C	0,14	<1	84,00	4,17	<1	<1	<1	2,15	1,88	2,73	0,14	5,44	<1	30	6,32	3,73	45,60	3,99	1,59	17,50
197	E	0,14	1,07	116,00	6,11	<1	2,47	2,95	2,46	4,01	4,07	0,13	7,90	1,45	30	<5	<1	67,80	3,69	1,98	18,00

Tabela A2- Continuação

	LD	0,001	1	1	0,001	1	1	1	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	1	10	5	1	1	1	1	1
	VMP	-	500	700	-	50	50	-	-	-	-	0,1	-	25	100	-	-	-	-	100	180
Mb	Est	Al	B	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Rb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
153	C	0,01	2,88	45,30	3,77	1,98	<1	38,90	2,03	1,60	1,94	0,31	3,11	1,08	<10	5,35	<1	36,60	<1	<1	3,62
153	E	0,04	<1	32,20	1,89	<1	<1	<1	0,88	0,61	1,32	0,08	2,93	<1	<10	<5	1,96	21,80	2,64	<1	4,40
107	C	0,13	1,93	136,00	5,29	<1	<1	<1	3,09	3,02	2,48	0,10	7,05	<1	90	10,70	<1	74,50	2,60	1,27	55,70
107	E	0,18	<1	78,10	2,28	<1	<1	<1	1,20	2,35	1,35	0,07	3,05	<1	70	9,07	4,75	35,20	5,95	1,56	2,85
156	C	0,11	1,89	51,60	2,09	<1	<1	<1	1,71	0,82	1,21	0,13	3,79	<1	40	<5	2,92	25,40	2,00	1,11	7,94
156	E	0,04	<1	35,00	2,17	<1	<1	<1	0,47	0,99	1,25	0,06	1,03	<1	40	17,10	2,32	19,30	1,51	<1	34,20
157	C	0,09	<1	41,70	1,99	<1	<1	<1	1,41	0,70	1,51	0,06	2,91	<1	20	<5	<1	18,60	1,83	1,03	8,36
157	E	0,04	<1	26,00	1,78	<1	<1	<1	0,47	0,86	1,54	0,02	1,24	<1	30	<5	1,85	13,20	1,89	<1	35,00
141	C	0,09	<1	99,70	4,33	1,33	<1	<1	2,58	2,57	2,08	0,09	5,64	<1	80	11,10	<1	52,50	<1	1,61	23,60
141	E	0,21	<1	95,50	2,85	<1	<1	<1	1,60	2,89	1,71	0,09	3,85	<1	60	9,88	2,60	42,90	5,06	2,05	35,10
149	C	0,18	<1	94,90	3,86	1,07	<1	<1	2,50	2,47	1,99	0,09	5,43	<1	70	10,40	<1	49,80	5,23	<1	<1
149	E	0,19	<1	95,80	3,83	1,08	<1	<1	2,47	2,47	1,99	0,08	5,50	<1	80	10,30	<1	50,10	<1	<1	<1
149	C	0,21	<1	92,60	3,08	<1	1,01	<1	1,49	2,85	1,75	0,09	3,80	1,94	50	<5	3,24	42,50	5,53	1,97	48,00
150	E	0,11	8,75	48,00	2,26	<1	<1	<1	1,67	0,77	1,29	0,09	3,69	<1	30	<5	<1	26,80	1,77	<1	12,50
150	C	0,11	<1	38,10	2,24	<1	1,23	2,30	0,87	1,18	1,45	0,06	1,20	2,63	30	<5	3,02	20,70	2,32	1,28	4,13
111	E	0,07	4,37	153,00	7,79	1,50	1,33	1,94	4,03	3,15	4,27	0,19	5,36	2,01	60	<5	<1	112,00	3,90	1,54	14,80
111	C	0,08	<1	14<1	4,22	1,15	<1	1,14	2,35	1,59	2,87	0,11	5,69	<1	40	<5	3,23	65,60	3,07	1,16	13,10
110	E	0,06	3,05	117,00	3,79	1,32	1,21	<1	4,19	2,24	2,04	0,05	2,83	1,75	50	<5	<1	57,80	5,81	1,43	15,40
110	C	0,07	<1	139,00	3,46	1,40	10,40	3,82	3,48	1,11	1,87	0,10	3,79	1,09	40	<5	2,73	61,10	3,01	1,27	19,20
60	E	0,18	3,60	102,00	6,07	1,26	1,14	<1	3,03	2,56	3,19	0,25	4,95	1,82	30	<5	<1	57,60	4,29	1,96	29,20
60	C	0,11	<1	107,00	3,20	1,87	<1	1,25	3,38	1,47	2,24	0,28	5,01	1,32	30	6,62	3,51	47,80	4,08	4,49	5,68
90	E	0,08	2,80	31,30	2,97	1,43	1,40	<1	4,38	1,58	1,16	0,16	2,28	1,23	10	<5	<1	24,50	<1	<1	35,90
90	C	0,07	<1	31,40	1,24	<1	<1	<1	1,22	1,00	0,92	0,08	2,12	<1	<10	17,10	2,08	16,20	2,86	<1	5,68
152	E	0,04	3,95	64,50	6,72	<1	1,01	<1	1,83	1,73	2,60	0,03	3,69	<1	20	<5	<1	73,10	<1	<1	38,70
152	C	0,06	<1	99,10	4,02	2,97	<1	<1	2,95	1,28	2,16	0,72	4,83	<1	20	<5	<1	69,20	2,53	<1	6,50

Tabela A2- Continuação

	LD	0,001	1	1	0,001	1	1	1	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	1	10	5	1	1	1	1	1
	VMP	-	500	700	-	50	50	-	-	-	-	0,1	-	25	100	-	-	-	-	100	180
Mb	Est	Al	B	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Rb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
103	C	0,11	1,27	93,20	3,94	<1	<1	<1	2,37	2,49	2,09	0,09	4,85	<1	80	<5	2,56	44,50	2,54	1,11	4,30
103	E	0,09	<1	97,80	3,15	1,11	<1	1,21	0,84	3,32	1,72	0,09	3,69	<1	60	6,82	2,28	52,40	3,85	2,29	2,76
104	C	0,09	2,12	114,00	4,71	<1	<1	<1	3,08	3,04	2,40	0,12	6,57	<1	80	6,68	3,62	57,20	3,03	<1	10,30
104	E	0,07	<1	116,00	3,03	<1	<1	1,22	1,31	3,80	1,90	0,10	4,48	<1	60	6,65	1,54	53,20	4,43	2,24	3,39
37	C	0,03	4,13	114,00	7,10	1,51	1,14	<1	3,43	2,10	3,18	0,20	4,34	1,48	40	<5	<1	83,00	<1	1,20	69,50
37	E	0,10	<1	114,00	3,12	2,05	<1	<1	2,81	1,45	2,30	0,20	4,42	<1	40	<5	4,31	48,80	4,92	1,69	4,06
78	C	0,04	2,24	169,00	4,61	6,86	<1	<1	4,12	1,71	2,41	0,43	3,24	2,42	40	<5	<1	85,90	1,02	<1	95,20
78	E	0,14	<1	195,00	3,83	8,89	<1	<1	5,81	0,56	2,07	0,52	3,47	2,21	30	<5	2,43	70,60	2,19	<1	8,52
65	C	0,04	3,51	51,90	2,87	1,83	<1	<1	3,03	2,33	2,22	0,52	4,29	1,58	20	6,14	<1	27,70	<1	<1	10,80
65	E	0,09	<1	57,30	1,45	2,05	<1	<1	2,10	1,72	1,93	0,28	5,05	1,06	10	<5	<1	19,80	2,83	<1	7,64
70	C	0,22	3,07	44,20	2,47	1,20	1,25	<1	2,56	1,75	1,73	0,15	3,01	1,64	10	<5	<1	29,30	6,95	1,11	10,70
70	E	0,08	<1	48,50	1,16	1,09	<1	<1	0,75	1,17	1,29	0,09	3,14	1,46	0	6,25	<1	16,60	2,66	<1	4,17
77	C	0,26	3,83	46,90	4,78	1,99	1,61	<1	3,20	2,59	2,82	0,43	4,71	1,93	20	6,18	<1	34,10	4,05	1,32	31,70
77	E	0,10	<1	48,20	2,77	1,30	1,69	1,98	1,83	1,74	2,51	0,15	5,52	1,22	<10	9,88	2,77	25,60	4,58	<1	8,82
89	C	0,09	4,64	74,30	7,30	<1	1,34	<1	3,20	3,01	3,83	0,13	5,37	1,38	80	5,87	<1	93,70	5,04	1,55	27,00
89	E	0,16	<1	69,90	2,93	<1	<1	<1	1,80	1,57	2,46	0,08	5,64	<1	50	12,00	<1	50,60	3,54	1,76	8,33
54	C	0,05	2,13	117,00	3,51	<1	<1	<1	2,51	2,69	1,64	0,10	4,39	<1	60	6,60	3,07	47,20	1,47	<1	3,01
54	E	0,59	<1	145,00	2,68	1,25	<1	<1	1,84	4,14	1,57	0,10	3,71	<1	60	5,29	<1	56,30	20,60	2,63	5,24
72	C	0,09	5,24	118,00	7,60	<1	1,02	<1	3,65	4,27	2,92	0,11	6,51	<1	80	8,21	<1	95,80	<1	1,63	73,20
72	E	0,28	<1	132,00	3,47	<1	1,26	<1	2,76	3,22	2,07	0,12	5,20	<1	60	<5	5,11	53,90	6,25	2,03	6,11
86	C	0,04	3,52	176,00	9,15	<1	<1	1,91	1,34	1,96	3,21	0,05	4,13	1,60	30	<5	<1	10<1	<1	<1	225,00
86	E	0,05	<1	207,00	5,48	1,67	1,66	<1	3,09	1,59	3,23	0,16	6,65	1,16	60	6,68	2,14	101,00	3,50	<1	6,50
100	C	0,01	2,82	199,00	8,44	4,89	<1	<1	4,80	2,30	4,67	0,83	5,29	1,90	40	<5	<1	124,00	<1	<1	2,96
100	E	0,03	<1	193,00	5,40	3,99	<1	<1	3,79	1,47	3,31	0,52	5,97	<1	30	6,52	1,99	79,40	1,77	<1	15,90

Tabela A2- Continuação

	LD	0,001	1	1	0,001	1	1	1	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	1	10	5	1	1	1	1	1
	VMP	-	500	700	-	50	50	-	-	-	-	0,1	-	25	100	-	-	-	-	100	180
Mb	Est	Al	B	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Rb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
75	C	0,05	2,69	63,20	3,18	<1	1,25	<1	4,34	2,18	2,13	0,18	2,56	1,21	20	<5	<1	43,90	<1	1,19	3,48
75	E	0,03	<1	61,20	2,06	<1	<1	<1	1,75	1,23	1,82	0,16	3,68	<1	<10	<5	<1	36,10	1,99	<1	3,78
52	C	0,05	4,08	59,00	3,77	1,07	<1	<1	2,82	2,18	2,52	0,12	3,22	<1	20	<5	<1	40,20	1,08	1,16	6,74
52	E	0,07	<1	49,00	2,68	1,39	<1	<1	1,46	1,05	1,69	0,15	3,83	<1	20	10,40	<1	28,70	3,36	<1	41,90

APÊNDICE B- Resultados do cálculo de precisão das análises de águas superficiais da sub-bacia do médio Rio Itacaiúnas

Tabela B1 - Precisão das análises de amostras duplicatas para os parâmetros físico-químicos e do ânion cloreto, medidos durante o período chuvoso.

Parâmetro	Desvio analítico em %					
	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	D ₅	D ₆
Sólidos Totais Dissolvidos (STD)	24,14	72,34	13,04	-12,24	-1,98	18,80
Turbidez	4,88	2,94	0,39	20,03	-1,09	4,22
Cloreto (Cl ⁻)	-21,54	1,49	3,02	-5,13	0,26	-4,26

Nota: D_{1 a 6} = Duplicatas de análises de água; Vermelho = valores fora do intervalo de $\pm 15\%$.

Tabela B2 - Precisão das amostras duplicatas para os elementos químicos medido durante o período chuvoso.

Elemento	Desvio analítico em %				
	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	D ₅
Al	3,10	8,80	8,75	-1,85	-1,63
B	4,45	-0,69	10,46	**	**
Ba	1,82	-1,32	-0,86	-23,91	-0,94
Ca	-2,31	5,70	2,69	-9,14	0,78
Cr	**	-0,61	-0,66	**	**
Cu	**	12,09	-4,58	-19,68	**
Fe	3,27	-2,92	3,06	-31,65	1,21
K	2,94	-3,28	2,17	-14,79	0
Mg	5,26	-4,02	2,15	-14,42	0
Mn	0,81	5,71	-0,99	-36,65	3,38
Na	3,26	-4,65	6,07	-13,59	-1,28
Ni	0	22,12	-0,74	**	**
P	0	0	0	*	-13,33
Rb	5,56	47,58	13,11	3,81	0,97
Sn	**	101,11	4,11	**	**
Sr	4,25	-2,11	3,32	-14,63	-0,60
Ti	2,58	-2,10	2,99	-36,80	*
V	2,87	3,56	-1,49	*	**
Zn	-14,22	31,33	-5,57	*	**

Nota: D_{1 a 6} = Duplicatas de análises de água; ‘**’ = concentração da amostra ou da duplicata abaixo limite de detecção; ‘***’ = concentração da amostra e duplicata foram menores que o limite de detecção; Vermelho = valores fora do intervalo de $\pm 15\%$.

Tabela B3- Precisão das análises de amostras duplicatas para os parâmetros físico-químicos e do ânion cloreto, medidos durante o período de estiagem.

Parâmetro	Desvio analítico em %		
	D ₁	D ₂	D ₃
Sólidos Totais Dissolvidos (STD)	-59,09	3,51	-3,64
Turbidez	2,97	2,20	-13,07
Cloreto (Cl ⁻)	-3,46	4,61	-0,67

Nota: D_{1 a 3} = Duplicatas de análises de água; Vermelho = valores fora do intervalo de $\pm 15\%$.

Tabela B4- Precisão das análises de amostras duplicatas para metal total medidos durante o período de estiagem.

Elemento	Desvio analítico em %		
	D ₁	D ₂	D ₃
Al	-10,51	0,60	5,32
Ba	-5,18	0,50	1,64
Ca	-11,38	-1,29	-0,36
Cu	-10,33	**	**
Fe	-4,22	-4,00	-3,37
K	1,10	-0,34	0
Mg	-3,92	-3,92	4,08
Mn	-1,91	-5,86	-0,72
Na	-2,46	-0,24	2,82
P	-66,67	40,00	**
Rb	**	**	-1,90
Sn	-21,65	**	**
Sr	-1,87	-5,32	4,22
Ti	-23,33	-2,11	-18,98
V	**	-4,79	**
Zn	-124,02	-3,03	-14,05

Nota: D_{1 a 3} = Duplicatas de análises de água; ‘*’ = concentração da amostra ou da duplicata abaixo limite de detecção; ‘**’ = concentração da amostra e duplicata foram menores que o limite de detecção; Vermelho = valores fora do intervalo de $\pm 15\%$.

APÊNDICE C- Gráficos EDA e Quantil-Quantil (Q-Q) dos elementos químicos.

Figura C1- EDA plots e Q-Q plots: a) Ba; b) B, não normalizado e log normalizado.

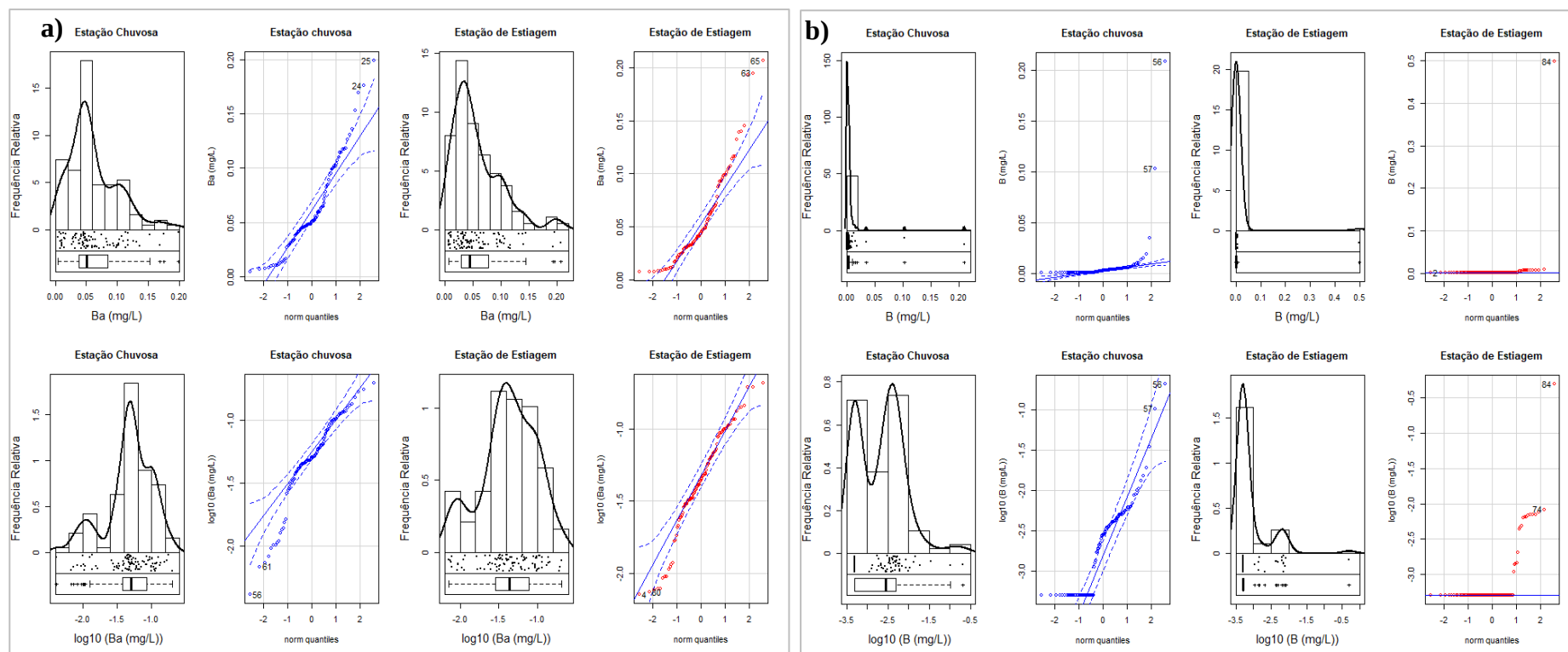


Figura C2- EDAPlots e Q-Q plots do Cu não normalizado e log normalizado

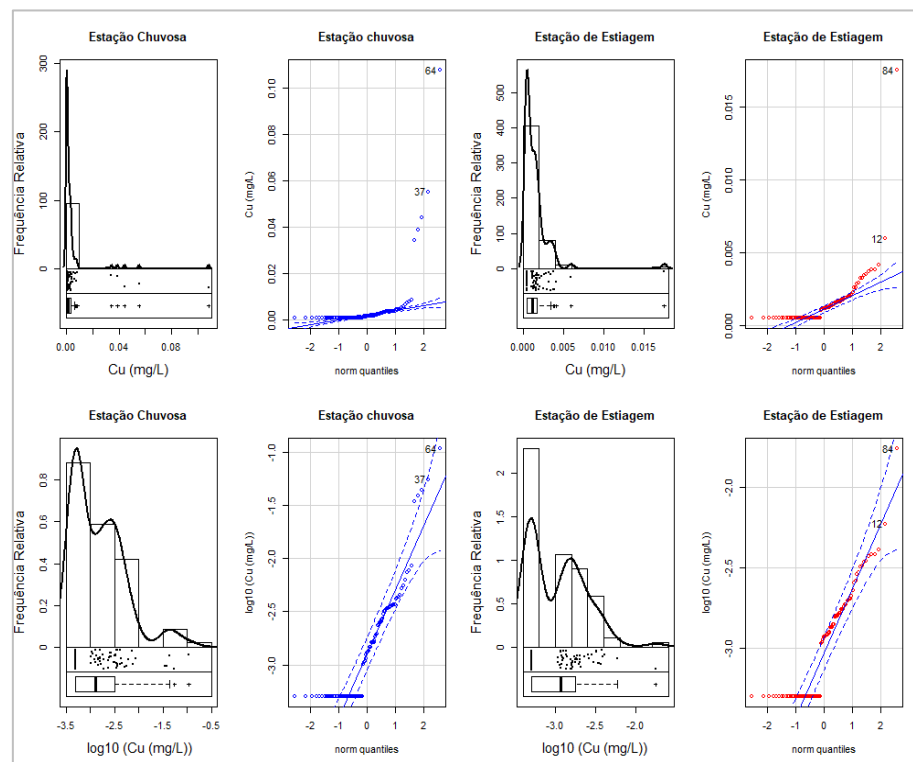


Figura C3- EDAPlots e Q-Q plots: a) Mn; b) V, não normalizado e log normalizado

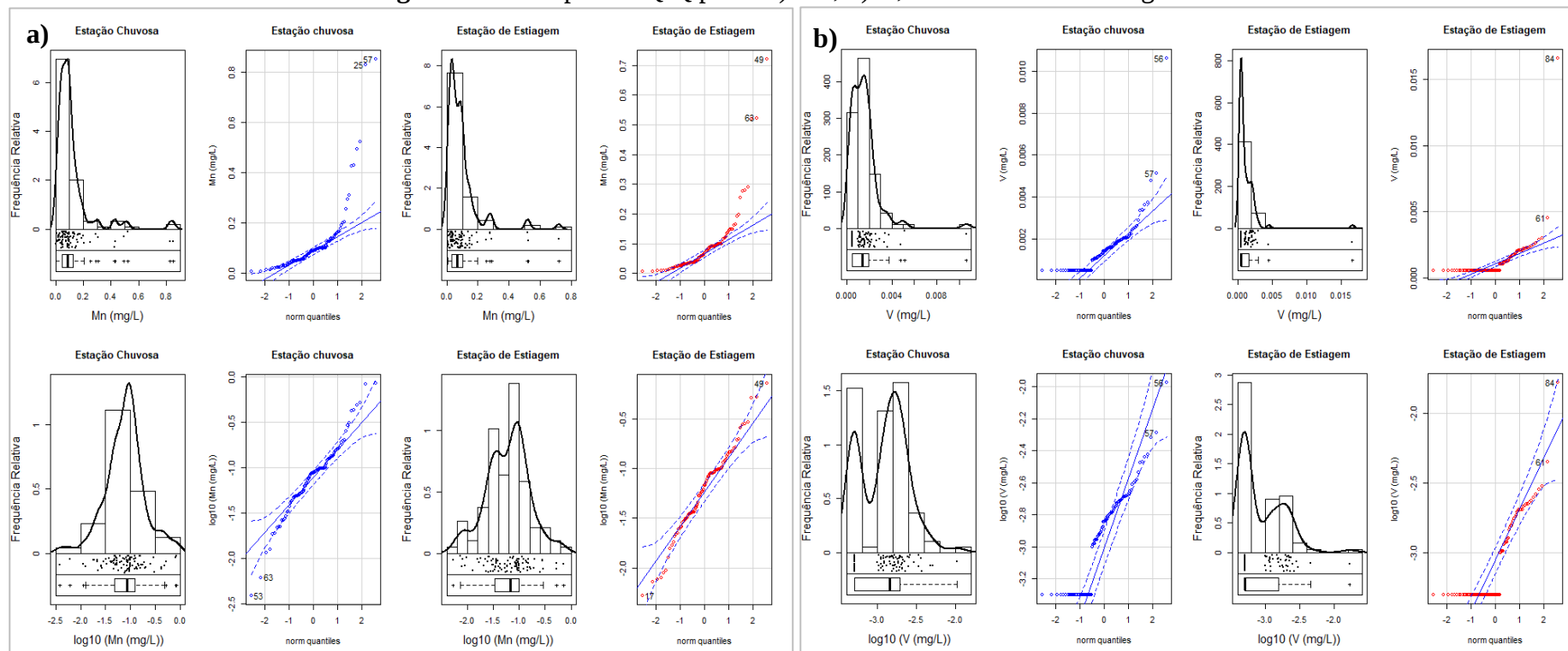


Figura C4-EDAprlots e Q-Q plots: a) Zn; b) Sn, não normalizado e log normalizado.

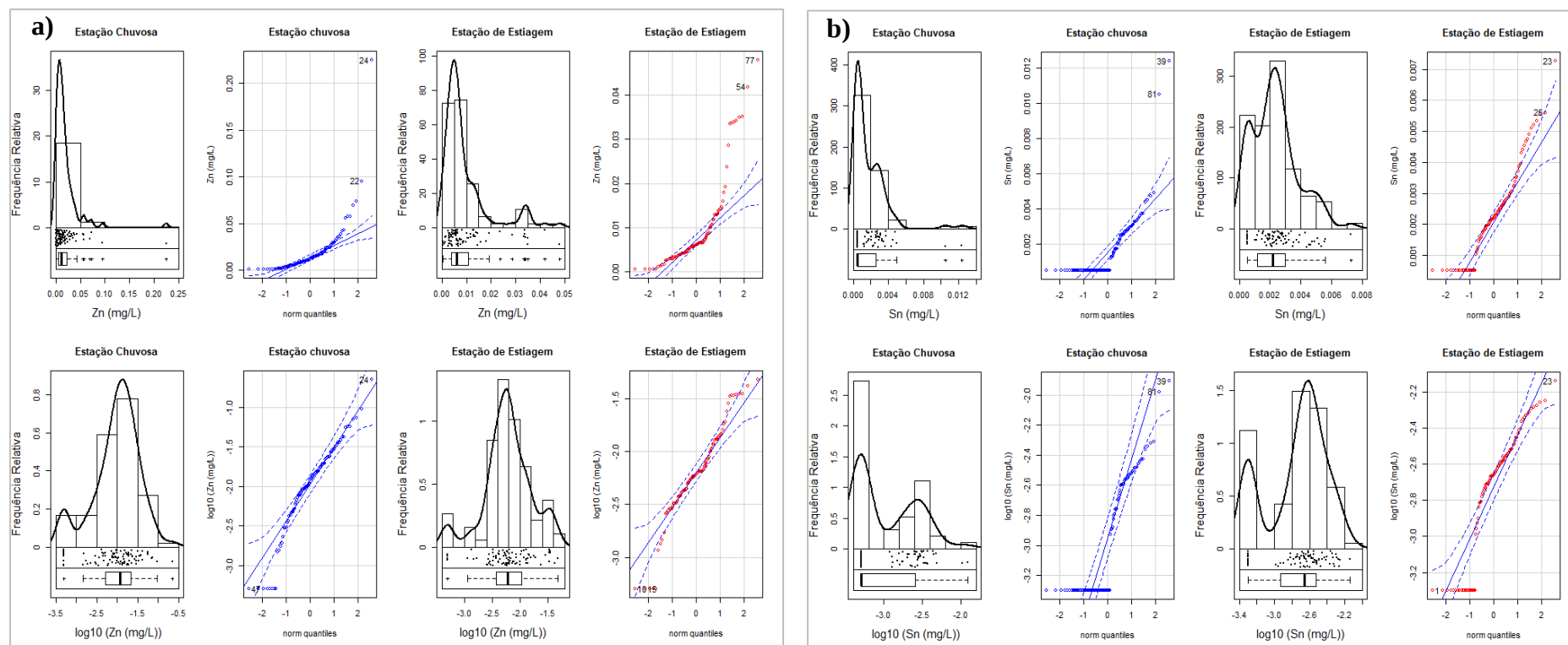


Figura C5- EDAPlots e Q-Q plots: a) Al; b) Ca, não normalizado e log normalizado

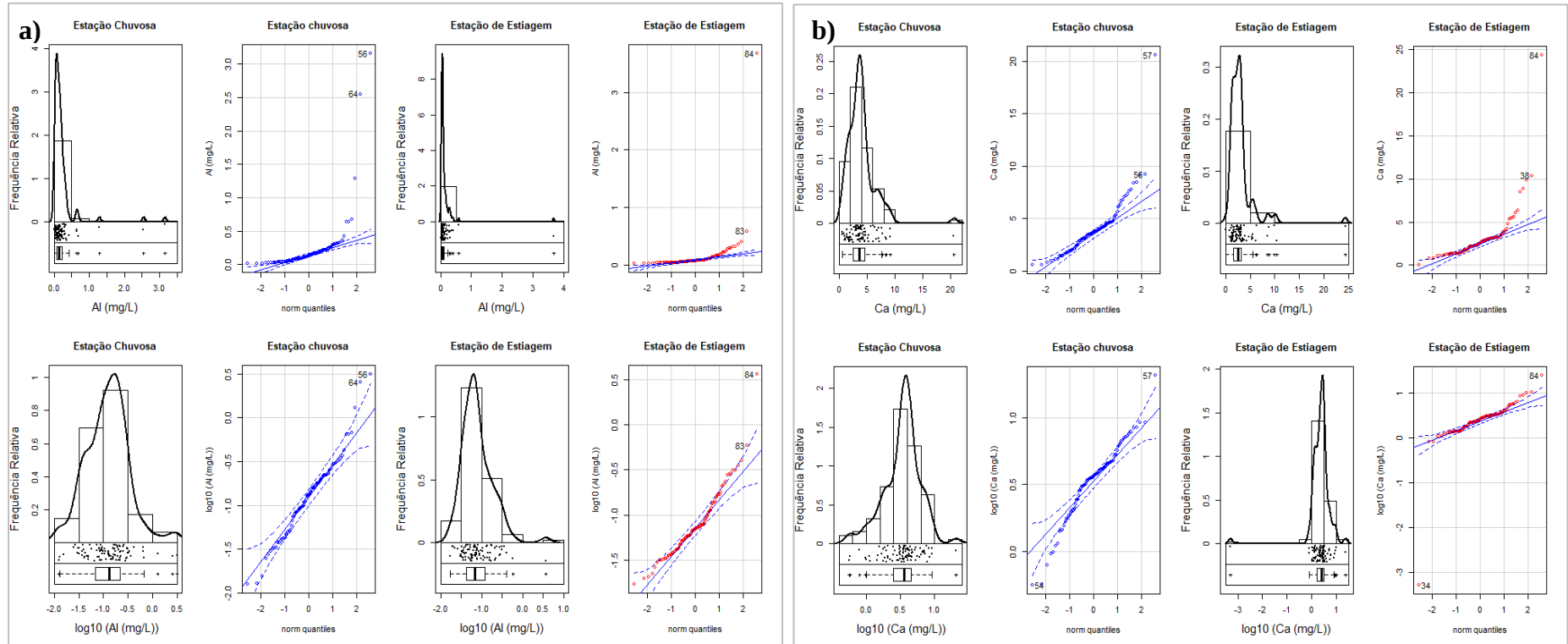


Figura C6- EDAPlots e Q-Q plots: a) Sr; b) Mg, não normalizado e log normalizado

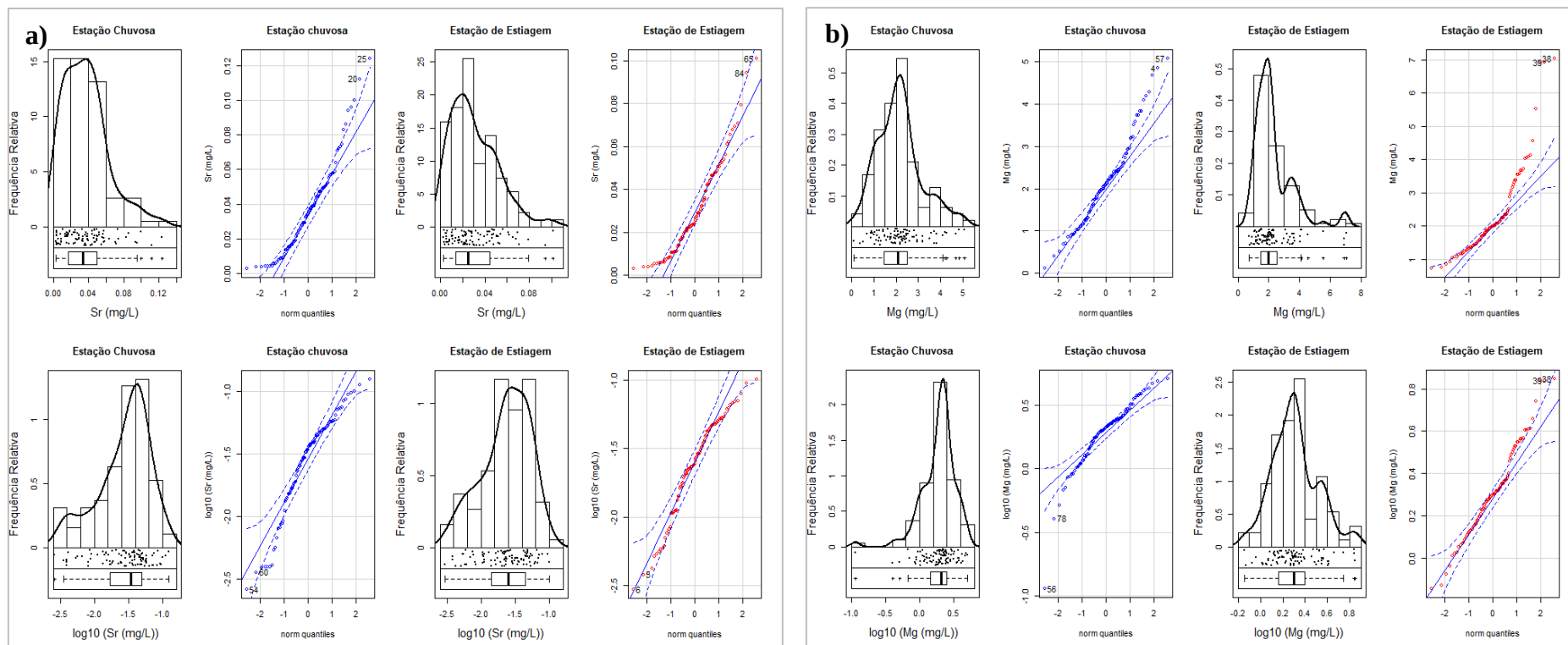


Figura C7- EDAPlots e Q-Q plots do K e Rb não normalizado e log normalizado

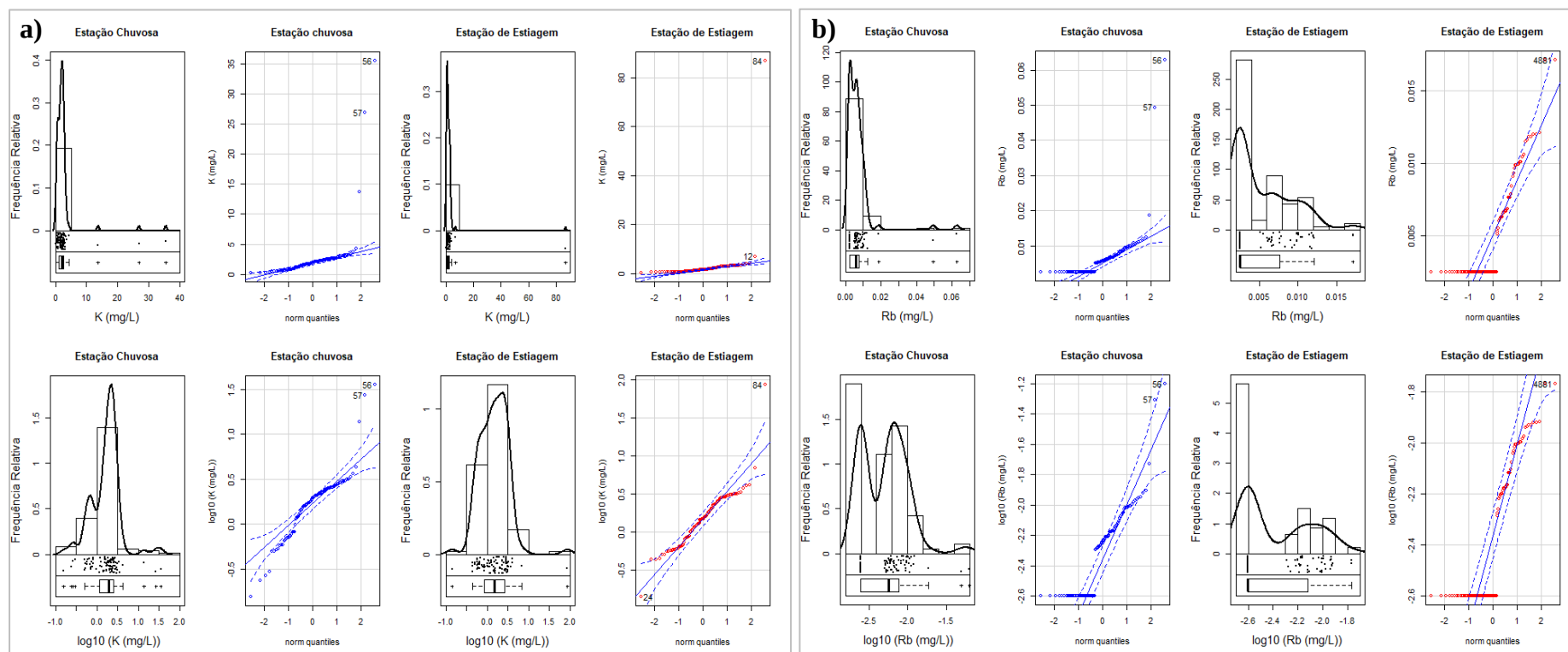


Figura C8- EDA e Q-Q: a) Na; b) Ti, não normalizado e log normalizado

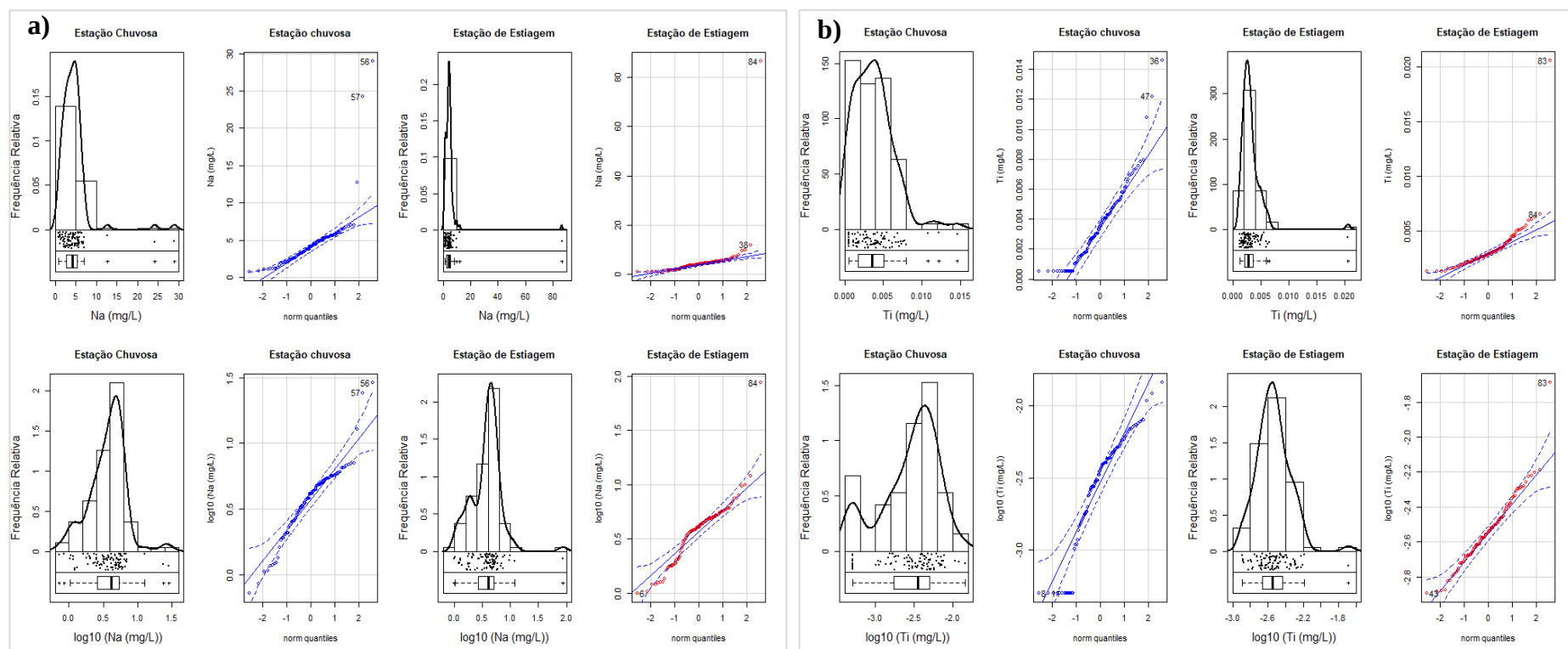
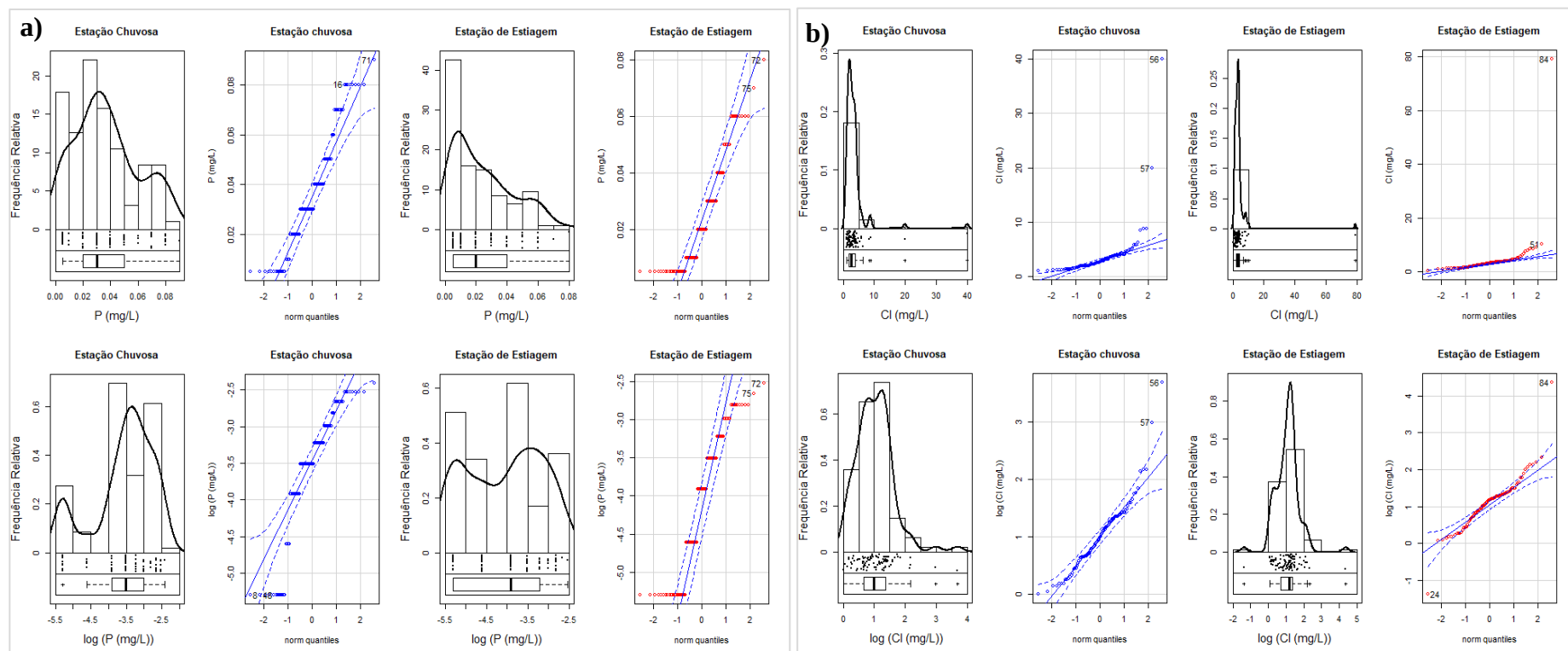


Figura C9- EDA e Q-Q: a) P; b) Cl^- , não normalizado e log normalizado



APÊNDICE D- Gráficos EDA e Quantil-Quantil (Q-Q) dos parâmetros físico-químicos

Figura D1- EDA e Q-Q: a) Temperatura; b) OD.

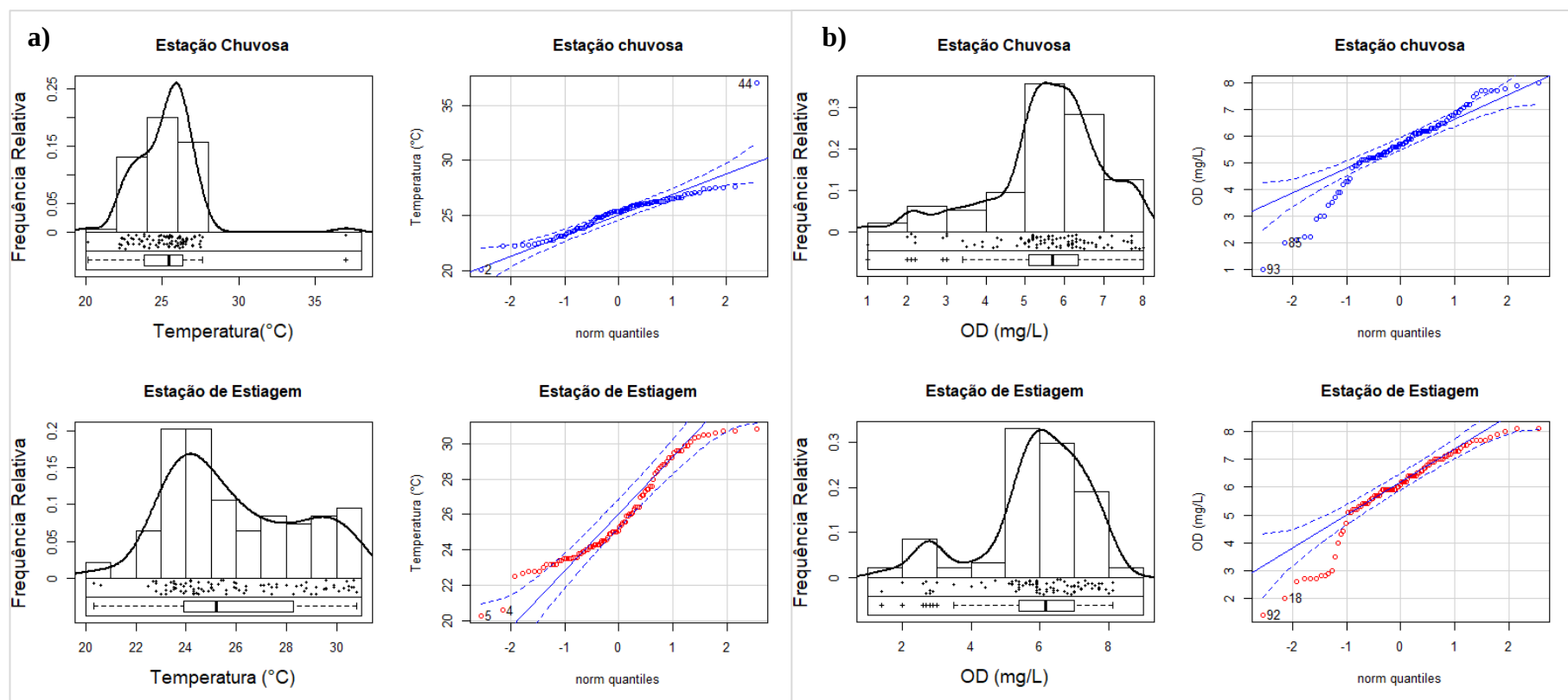


Figura D2- EDA e Q-Q: a) Turbidez; b) STD

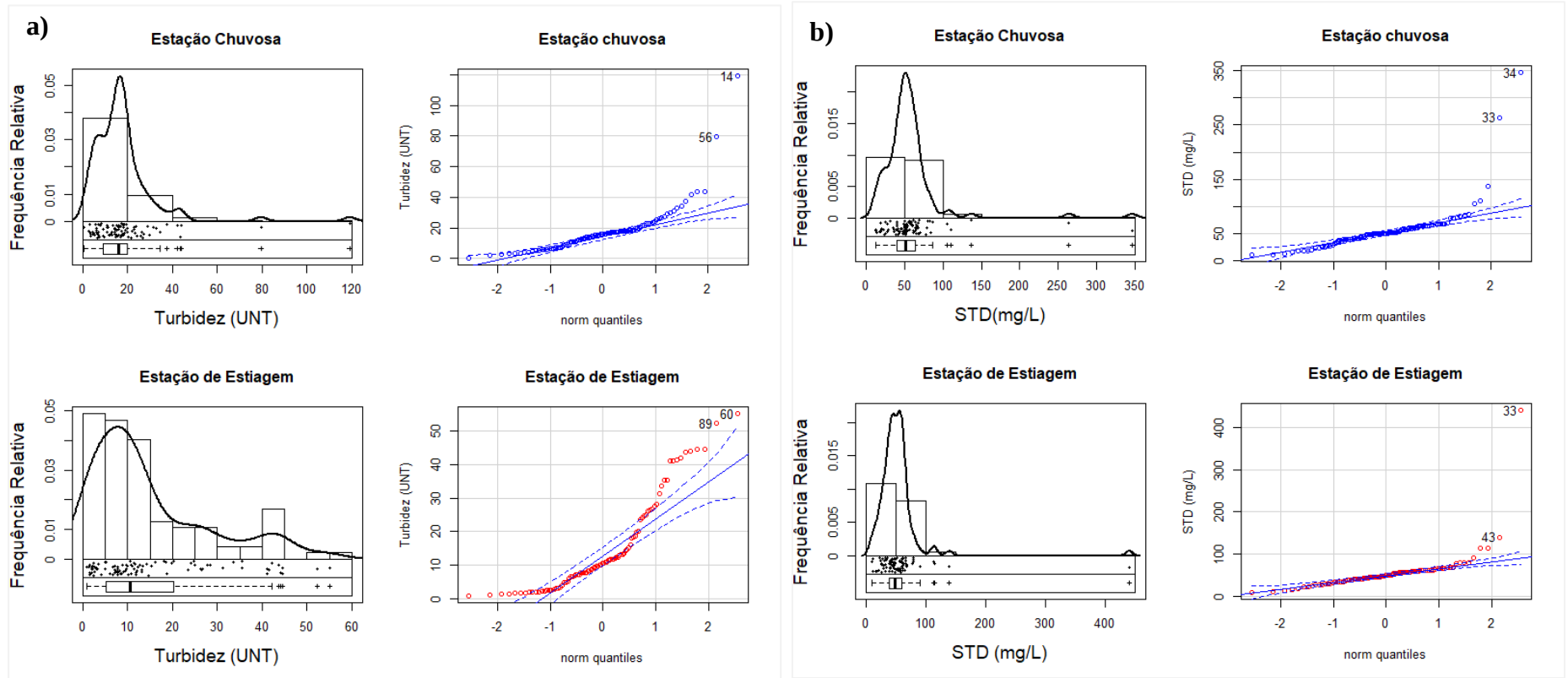


Figura D3- EDA e Q-Q: a) Eh; b) pH.

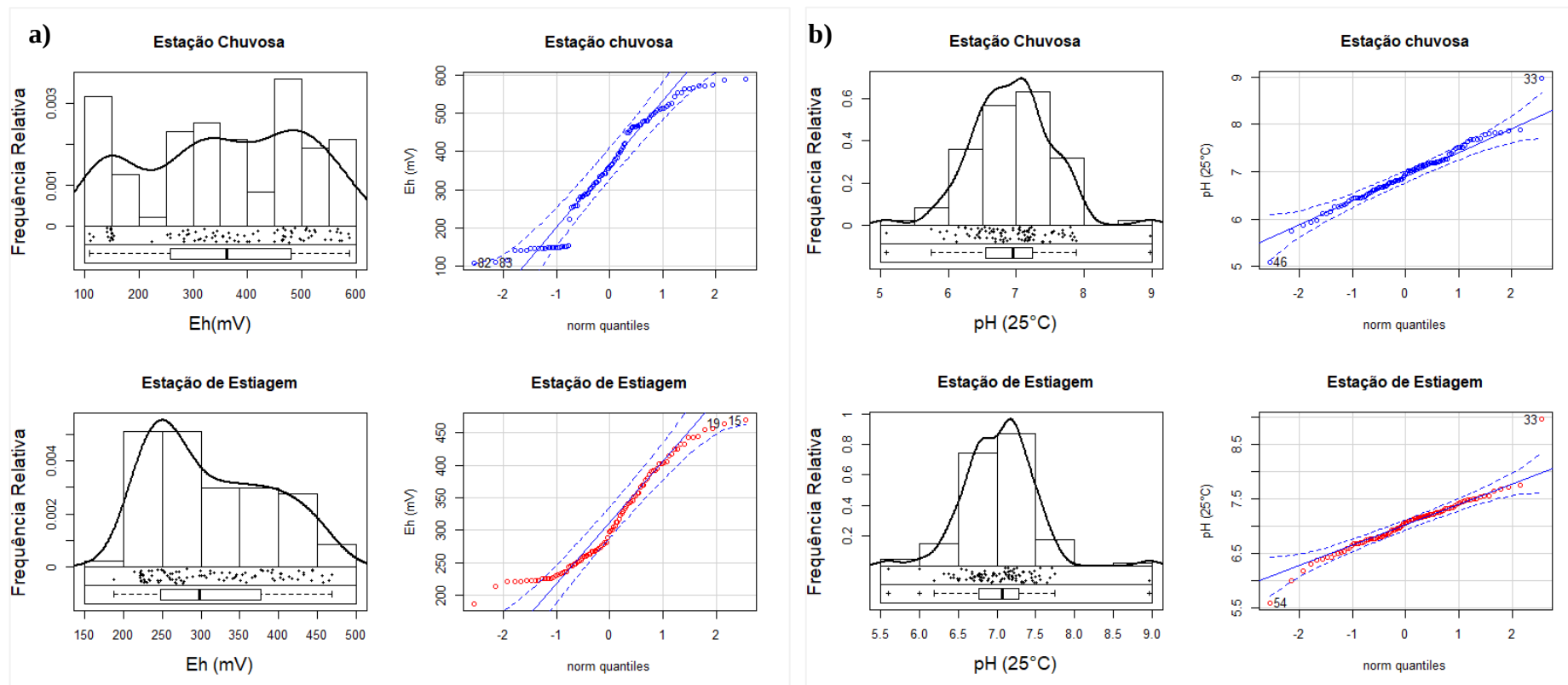
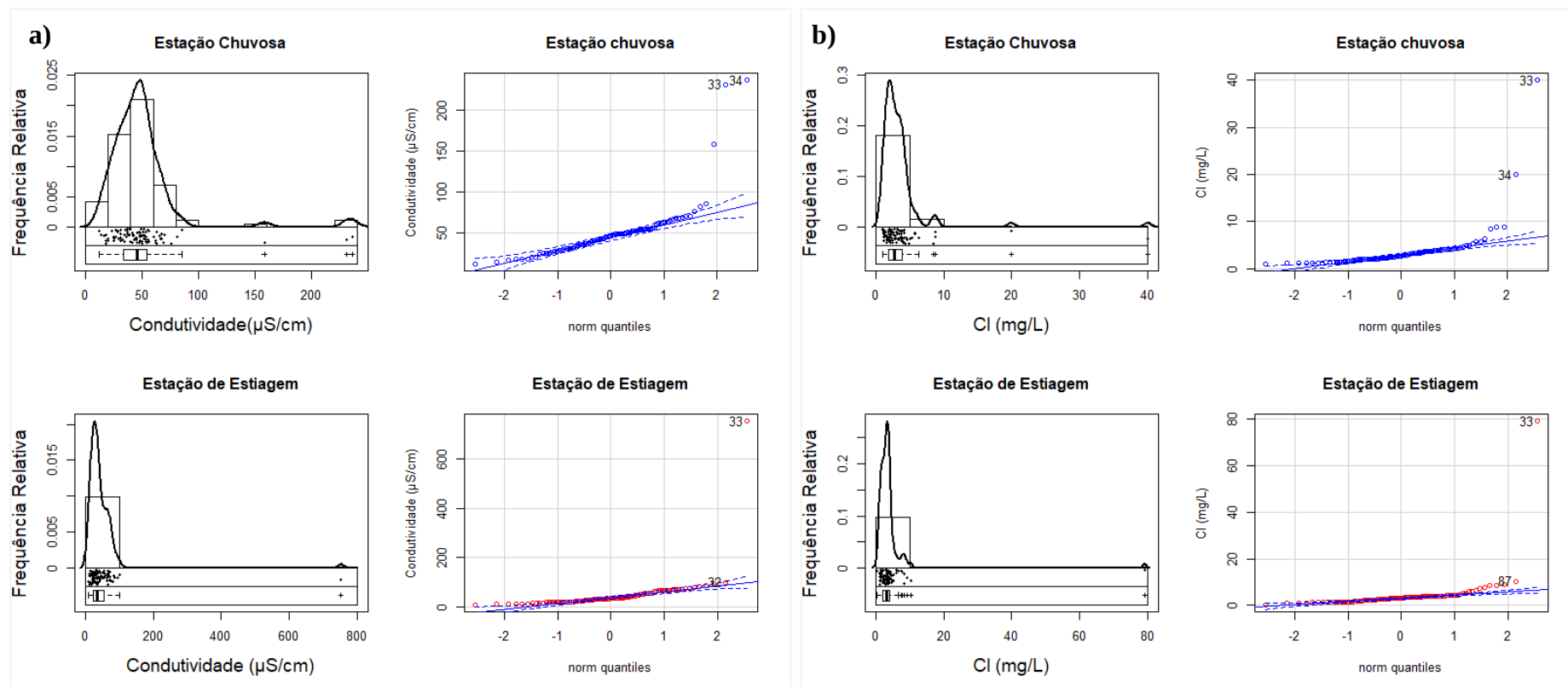


Figura D4- EDA e Q-Q: a) condutividade elétrica; b) Cl^-



**APÊNDICE E- Mapas da distribuição espacial dos elementos químicos Sr, Ca, Mg, K, Na, Ti, Zn, Rb, B, Sn e
P**

Figura E1- Mapa de distribuição espacial do Sr

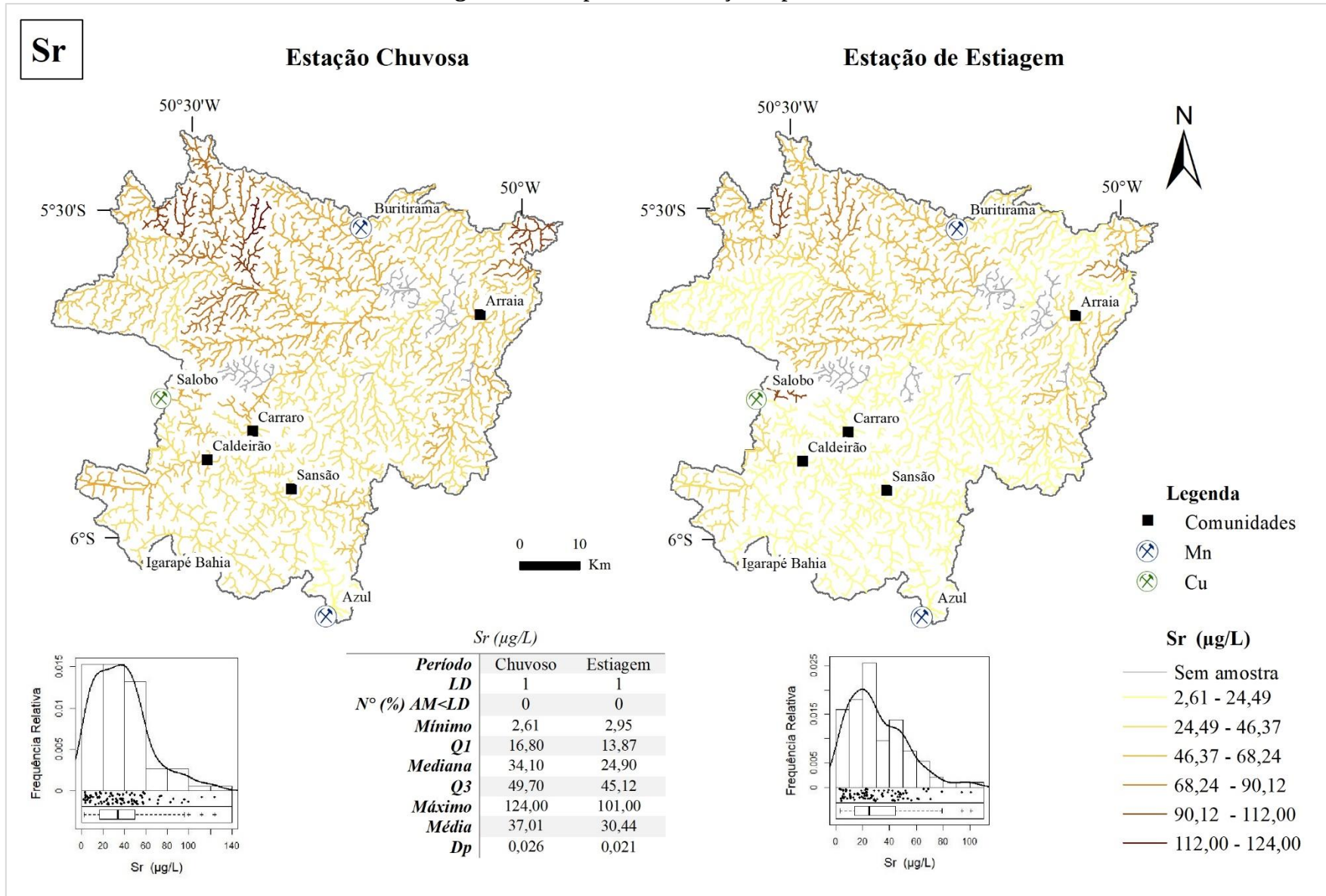


Figura E2- Mapa de distribuição espacial do Ca

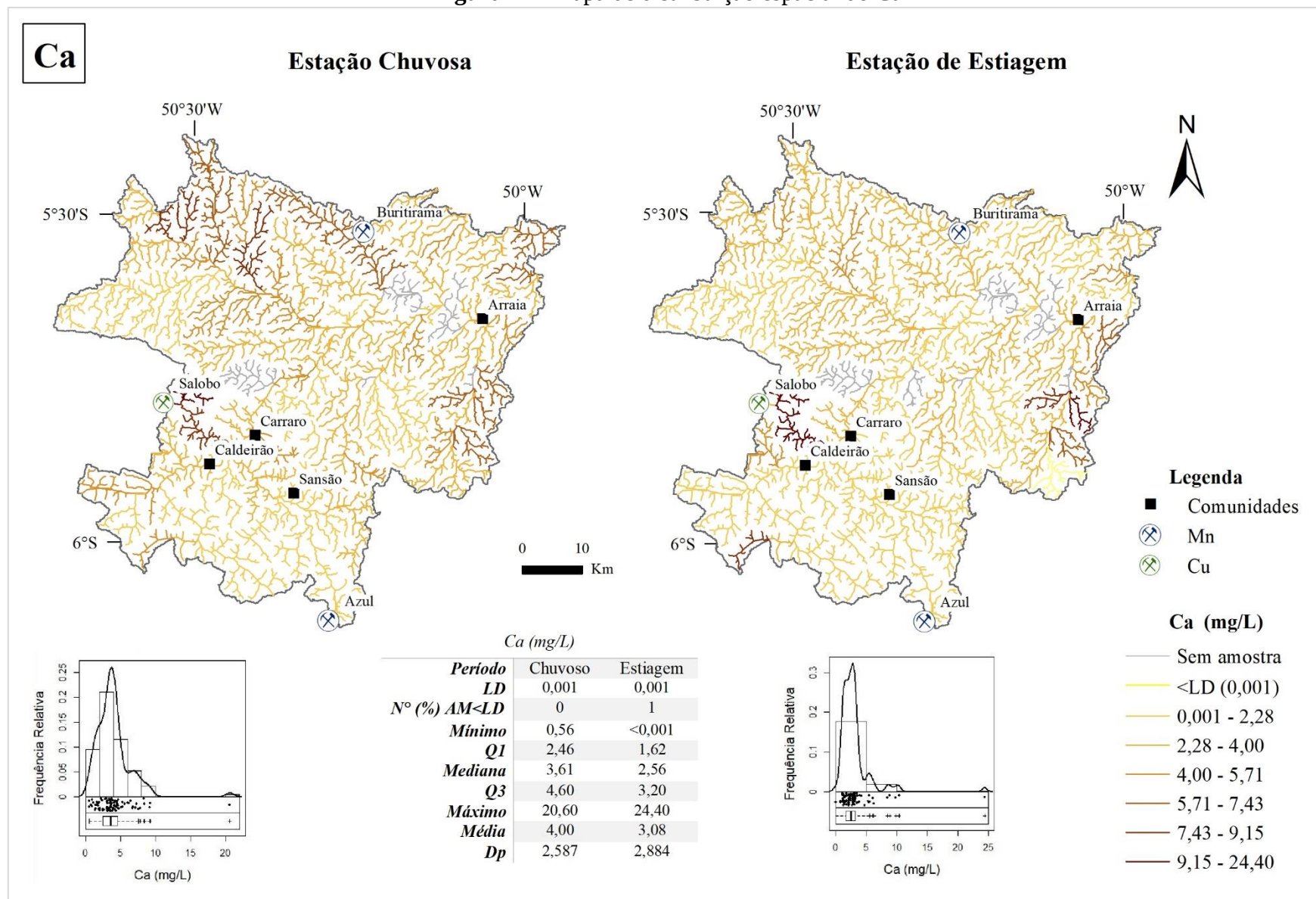


Figura E3- Mapa de distribuição espacial do Mg

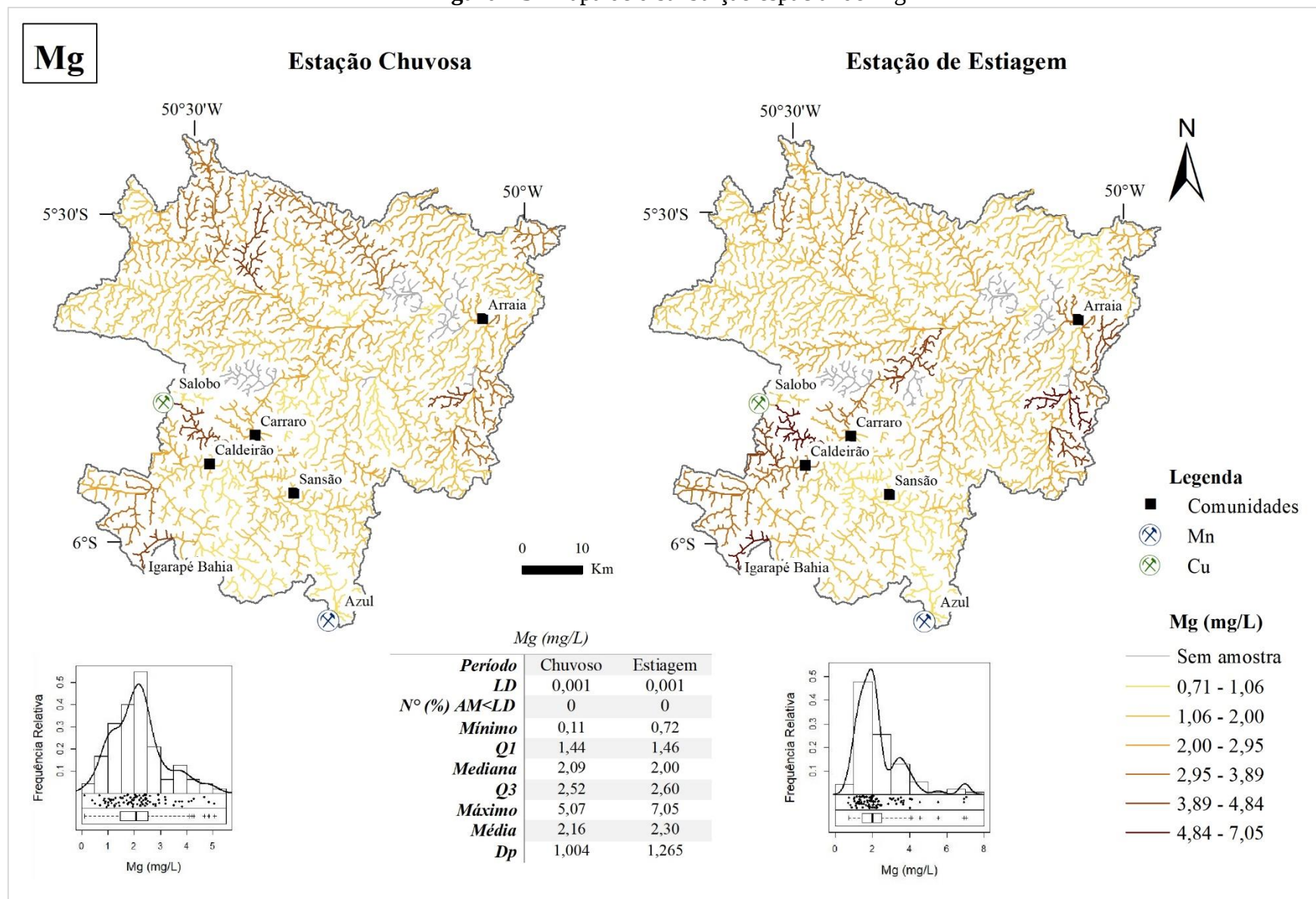


Figura E4- Mapa de distribuição espacial do K

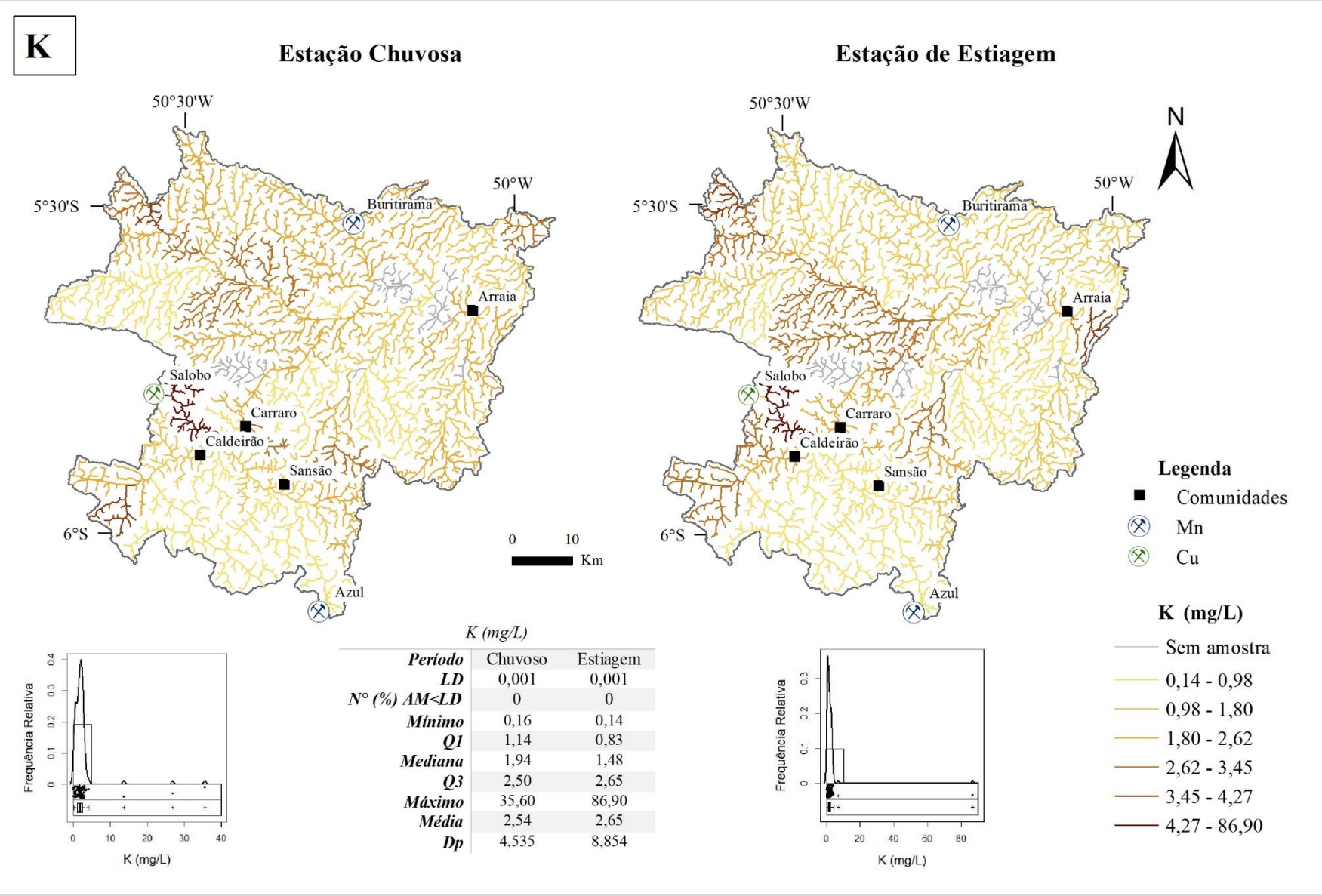


Figura E5- Mapa de distribuição espacial do Na

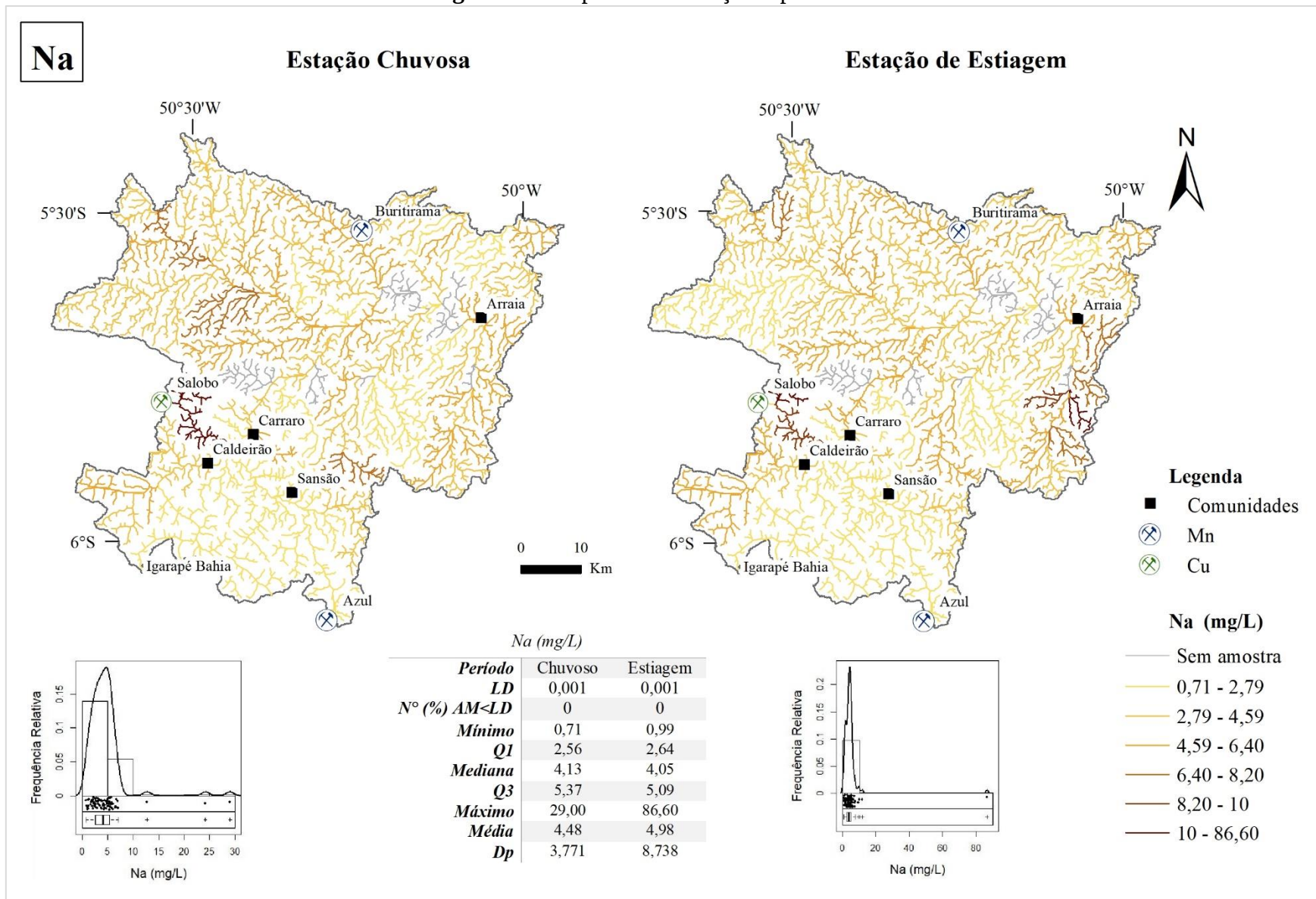


Figura E6- Mapa de distribuição espacial do Ti

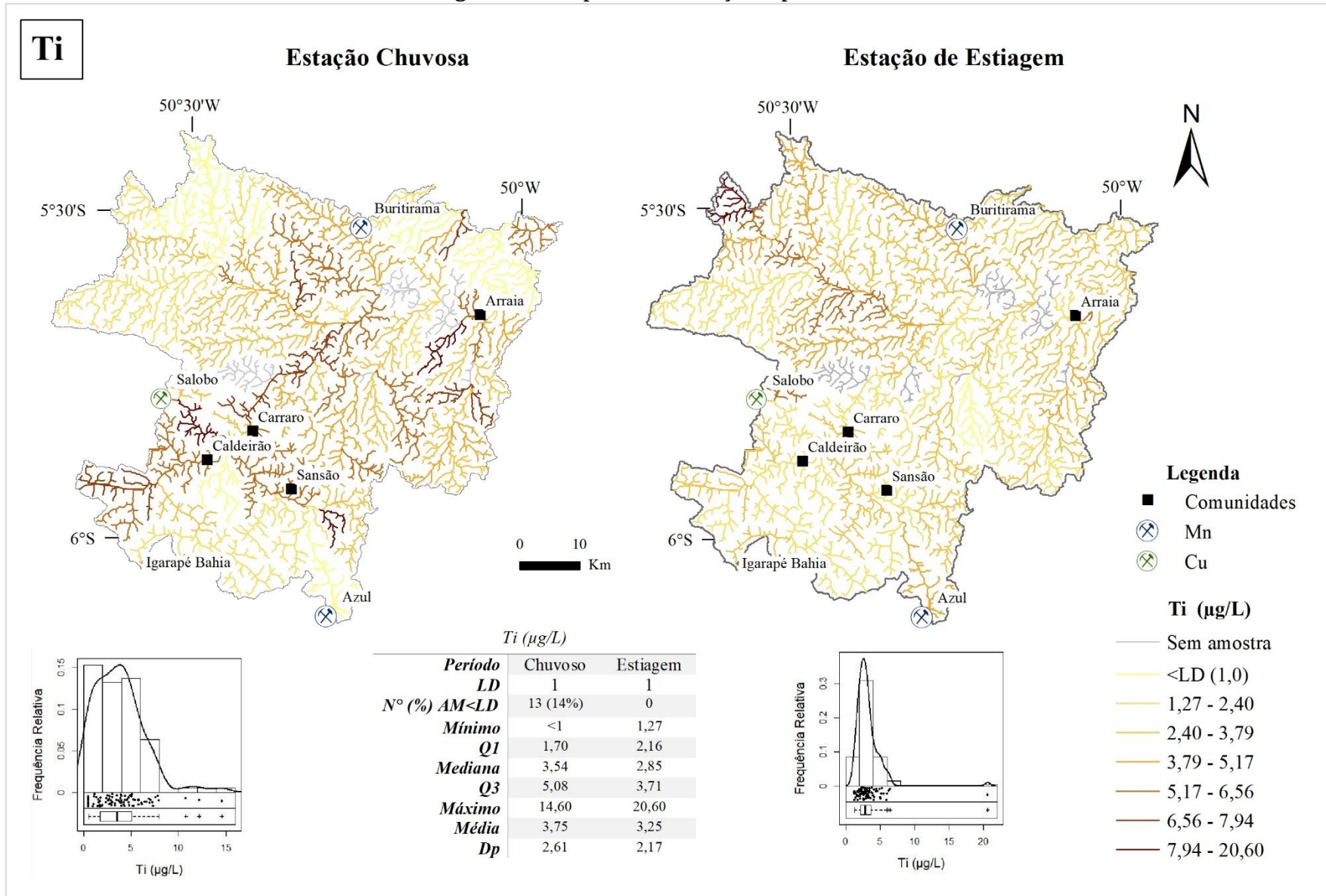


Figura E7- Mapa de distribuição espacial do Zn

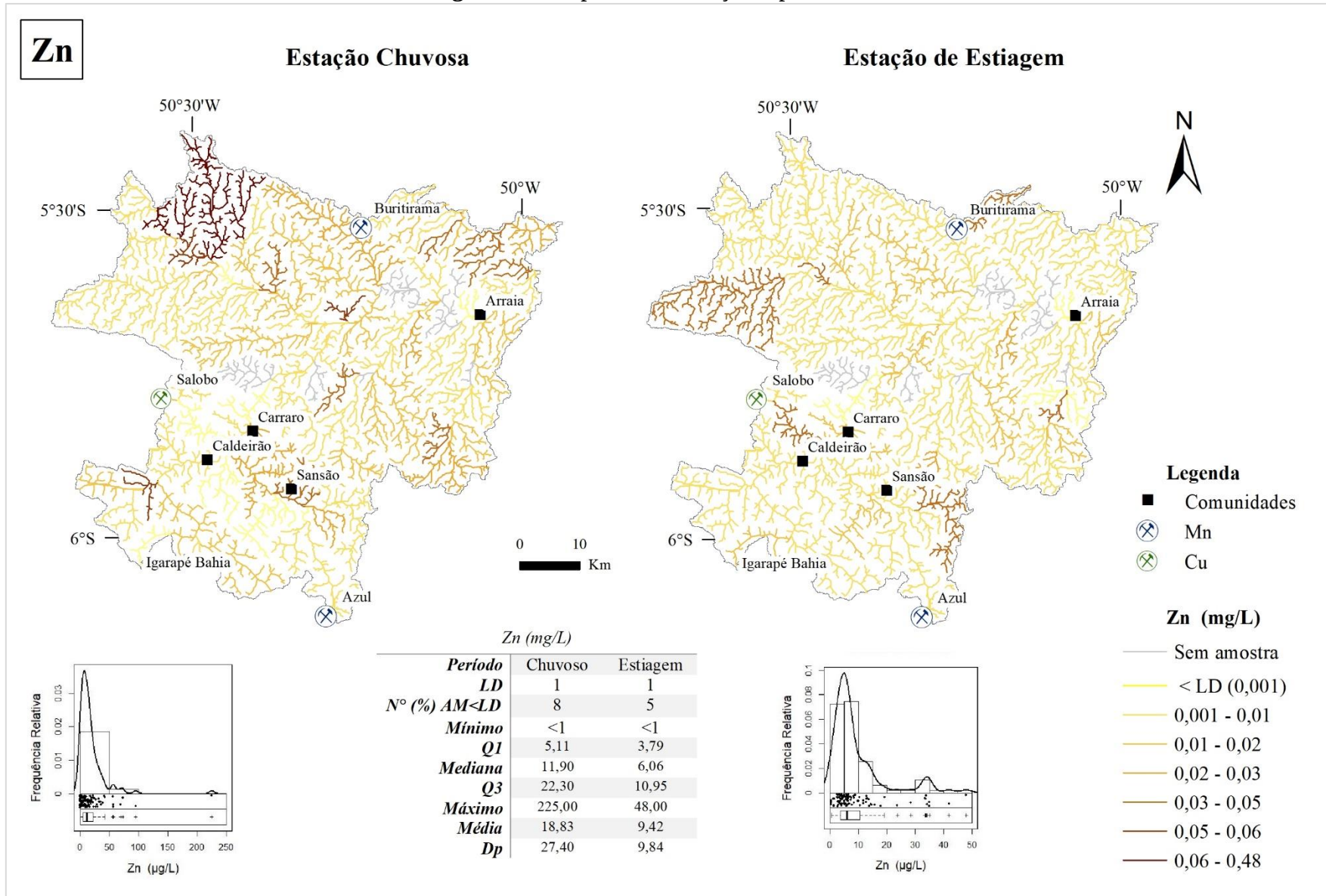


Figura E8- Mapa de distribuição espacial do Rb

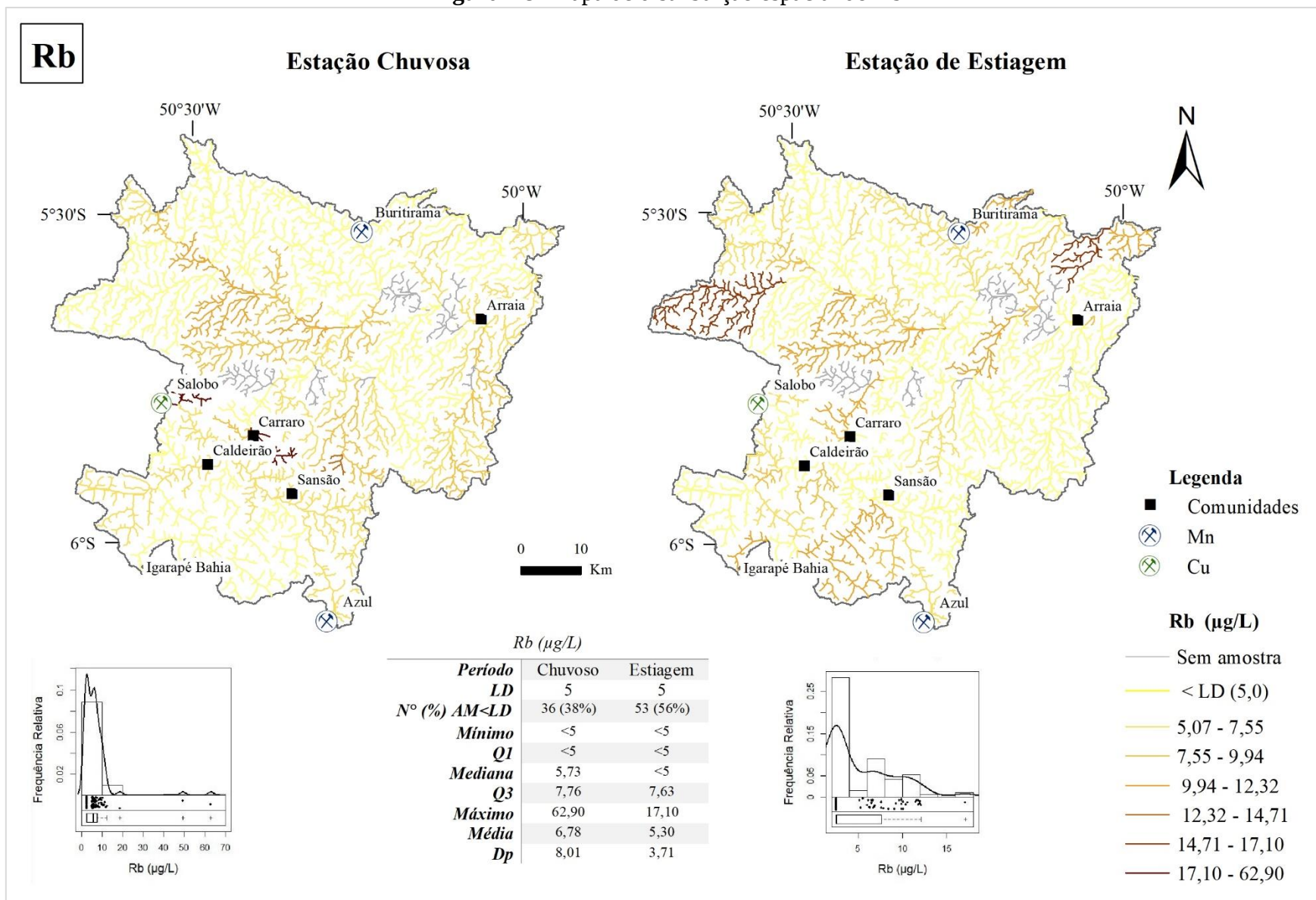


Figura E9- Mapa de distribuição espacial do B

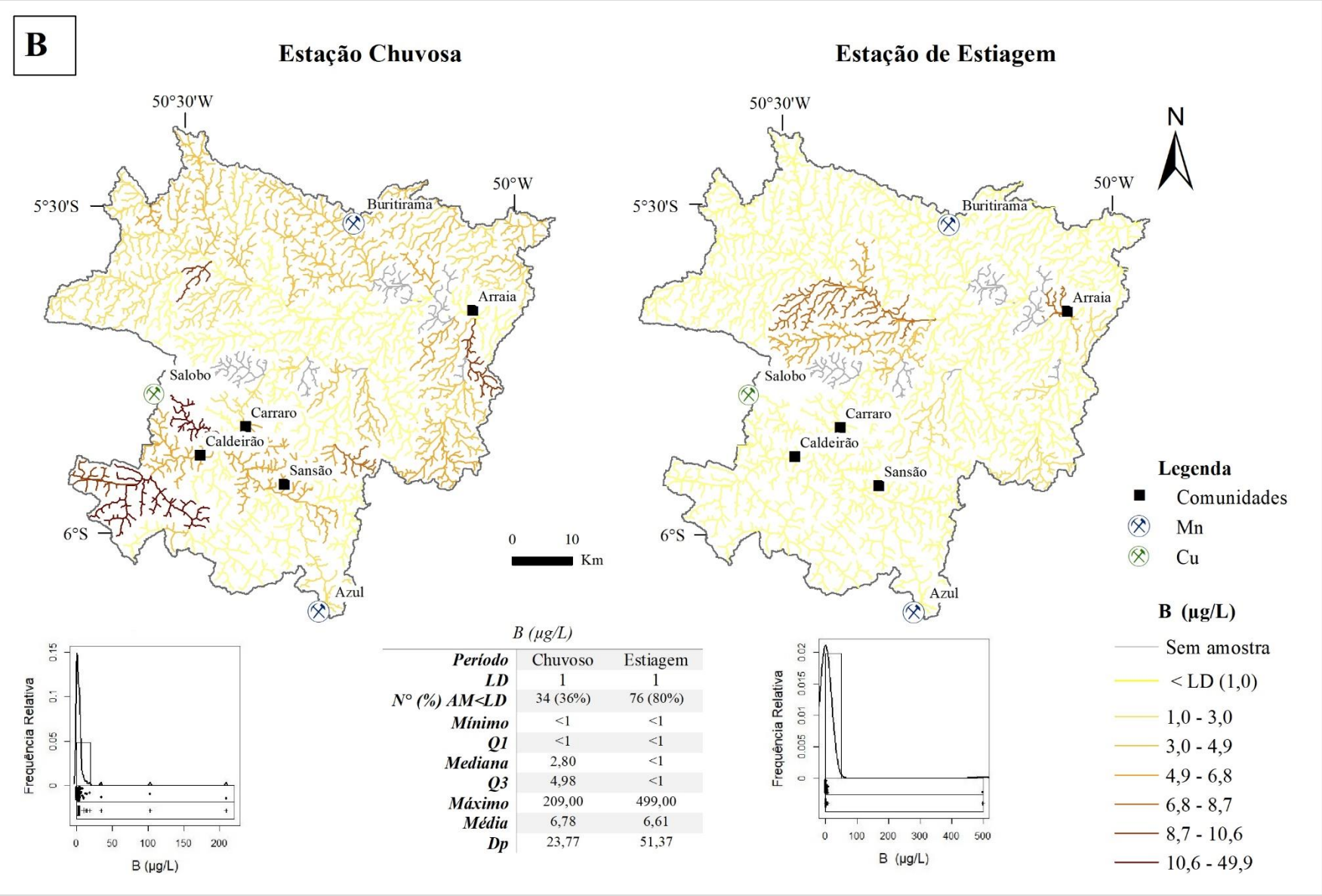


Figura E10- Mapa de distribuição espacial do Sn

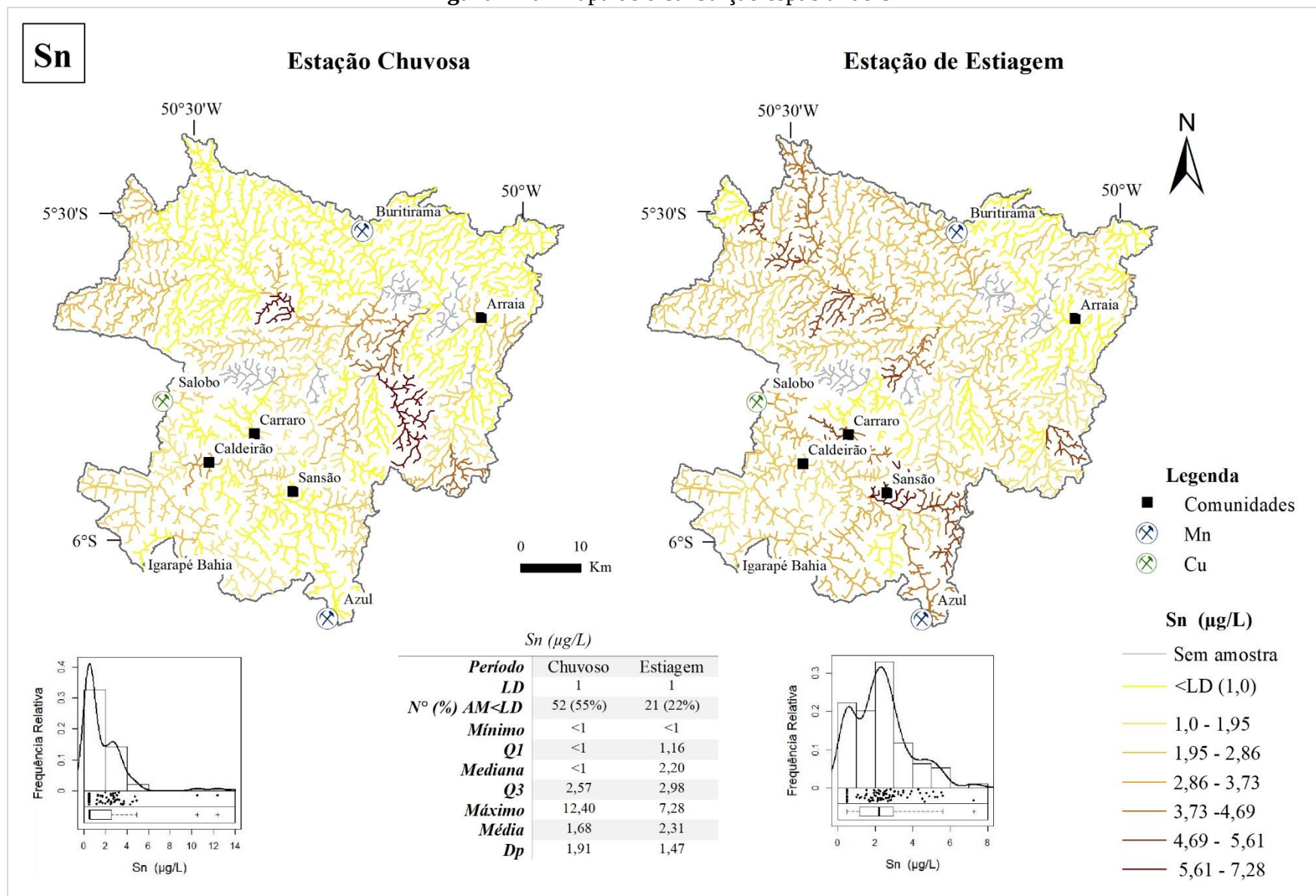
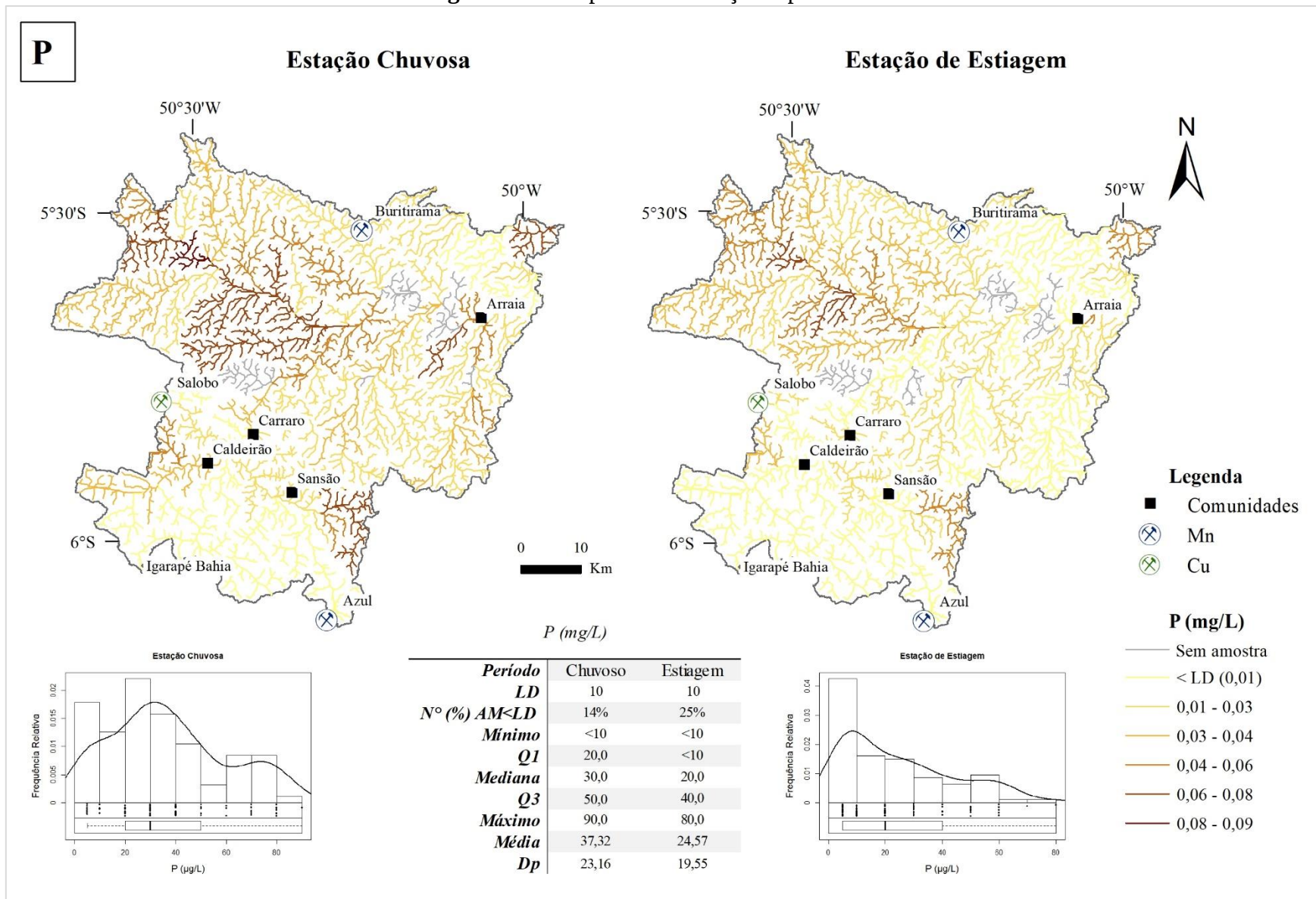


Figura E11- Mapa de distribuição espacial do Sn



APÊNDICE F- Valores do Índice da Qualidade Química da Água- IQQA.

Tabela F1-Valores do IQQA da sub-bacia do médio Itacaiúnas, por estação de amostragem.

Mb	Latitude	Longitude	Estação	IQQA	Mb	Latitude	Longitude	Estação	IQQA
37	-5.52781824	-50.46445177	Chuvosa	25,90	213	-5.66629835	-50.31921342	Chuvosa	32,60
37	-5.52785229	-50.46445625	Seca	25,19	213	-5.66621784	-50.31904939	Seca	29,10
52	-5.46341982	-50.14868163	Chuvosa	27,49	214	-5.71416312	-50.07327447	Chuvosa	34,08
52	-5.46349632	-50.14871302	Seca	103,06	214	-5.71415562	-50.07328302	Seca	24,03
54	-5.49607918	-50.55719917	Chuvosa	33,61	242	-5.73512651	-50.32991828	Chuvosa	23,92
54	-5.4884277	-50.56547566	Seca	30,78	242	-5.73527571	-50.32972852	Seca	22,15
60	-5.56542525	-50.22846851	Chuvosa	29,13	246	-5.75499443	-50.05421519	Chuvosa	27,16
60	-5.56538397	-50.22841436	Seca	26,45	246	-5.75513529	-50.05427437	Seca	24,91
65	-5.52395741	-50.171110041	Chuvosa	31,05	253	-5.76356518	-50.19625727	Chuvosa	26,72
65	-5.52390893	-50.171110821	Seca	27,92	253	-5.76342701	-50.1963084	Seca	24,23
70	-5.54197031	-50.10658671	Chuvosa	27,49	255	-5.7430529	-50.24923828	Chuvosa	25,76
70	-5.54713504	-50.11027427	Seca	21,32	255	-5.74306137	-50.24922696	Seca	24,65
72	-5.50890758	-50.55241984	Chuvosa	30,06	257	-5.78347354	-50.22007797	Chuvosa	27,48
72	-5.508936	-50.55250173	Seca	26,17	257	-5.78348754	-50.22021155	Seca	20,48
75	-5.49751473	-50.10619766	Chuvosa	30,39	258	-5.74284788	-50.37270413	Chuvosa	23,56
75	-5.49725426	-50.10611334	Seca	22,71	258	-5.74306709	-50.37263984	Seca	24,76
77	-5.53040096	-50.12280649	Chuvosa	27,65	259	-5.74431689	-50.35964177	Chuvosa	28,28
77	-5.53043129	-50.12280342	Seca	22,77	259	-5.74454254	-50.35995131	Seca	28,44
78	-5.51443582	-50.43357552	Chuvosa	34,00	260	-5.77965755	-50.25317643	Chuvosa	25,65
78	-5.51443616	-50.43359346	Seca	31,33	260	-5.77967427	-50.25318447	Seca	22,46
86	-5.49978183	-50.51286849	Chuvosa	31,63	263	-5.75960953	-50.38798439	Chuvosa	24,74
86	-5.4997584	-50.51285508	Seca	32,57	263	-5.76093272	-50.38796228	Seca	24,46
89	-5.51847175	-49.96826422	Chuvosa	29,88	268	-5.77098203	-50.12975525	Chuvosa	25,41
89	-5.51842423	-49.96828401	Seca	29,59	268	-5.77093753	-50.12972508	Seca	23,69
90	-5.55853503	-50.06955676	Chuvosa	26,59	270	-5.77969234	-50.52327194	Chuvosa	107,49
90	-5.55862723	-50.06930639	Seca	23,84	270	-5.77761007	-50.52337906	Seca	180,78

Nota: Mb: microbacia. IQQA: índice da qualidade química da água. **Negrito:** IQQA péssimo. **Negrito:** IQQA ruim.

Tabela F1- Continuação.

Mb	Latitude	Longitude	Estação	IQQA	Mb	Latitude	Longitude	Estação	IQQA
100	-5.51030958	-50.40043264	Chuvosa	33,87	271	-5.78147601	-50.0882111	Chuvosa	33,46
100	-5.51034135	-50.40042048	Seca	32,23	271	-5.78147236	-50.08829651	Seca	21,69
103	-5.53317696	-50.5435673	Chuvosa	33,12	272	-5.78967598	-50.06840693	Chuvosa	29,80
103	-5.53349078	-50.54168732	Seca	29,05	272	-5.78962355	-50.06837885	Seca	24,50
104	-5.53665466	-50.52993363	Chuvosa	33,11	276	-5.78062302	-50.53937836	Chuvosa	133,77
104	-5.5365435	-50.53043875	Seca	30,61	276	-5.77924722	-50.53724223	Seca	26,16
107	-5.56379249	-50.49892042	Chuvosa	30,53	281	-5.8470279	-50.45017445	Chuvosa	53,67
107	-5.56381265	-50.49898115	Seca	30,43	281	-5.84711901	-50.45018393	Seca	43,12
110	-5.58208927	-50.29637969	Chuvosa	33,59	305	-5.83012059	-50.09188271	Chuvosa	26,21
110	-5.58211877	-50.29641967	Seca	24,49	305	-5.83015835	-50.0920107	Seca	20,83
111	-5.5855626	-50.41752434	Chuvosa	32,58	306	-5.83221632	-50.4282251	Chuvosa	21,51
111	-5.5852865	-50.41767228	Seca	24,76	306	-5.83315652	-50.42774532	Seca	23,04
141	-5.57506756	-50.47464542	Chuvosa	29,43	307	-5.82915927	-50.41027006	Chuvosa	23,64
141	-5.57502511	-50.47466164	Seca	28,33	307	-5.82911372	-50.41029353	Seca	23,83
149	-5.5914788	-50.45109051	Chuvosa	27,45	312	-5.82261669	-50.11800743	Chuvosa	27,18
149	-5.59321733	-50.45154481	Seca	28,36	312	-5.82262382	-50.11803609	Seca	20,50
150	-5.5797899	-50.46692619	Chuvosa	23,80	330	-5.85803598	-50.11750359	Chuvosa	24,56
150	-5.57897732	-50.46640928	Seca	25,76	330	-5.85802638	-50.11751977	Seca	19,10
152	-5.58823199	-49.9950817	Chuvosa	28,67	331	-5.88187985	-50.10210335	Chuvosa	25,86
152	-5.58801682	-49.99516041	Seca	30,61	331	-5.88186665	-50.10211106	Seca	19,96
153	-5.6174531	-49.9853499	Chuvosa	26,36	334	-5.8734487	-50.52205575	Chuvosa	30,63
153	-5.61748059	-49.98537521	Seca	27,12	334	-5.8747961	-50.51829276	Seca	32,79
156	-5.59258471	-50.51330343	Chuvosa	25,82	339	-5.8753988	-50.47201325	Chuvosa	27,16
156	-5.59245152	-50.51343368	Seca	26,46	339	-5.87542767	-50.47198123	Seca	30,17
157	-5.59880379	-50.51226391	Chuvosa	24,90	341	-5.89553837	-50.27910844	Chuvosa	28,92
157	-5.59885839	-50.51228947	Seca	25,87	341	-5.8955455	-50.27910358	Seca	24,92
161	-5.61792815	-50.37812152	Chuvosa	29,50	342	-5.8863942	-50.23758256	Chuvosa	27,58
161	-5.61793498	-50.37801147	Seca	27,83	342	-5.88643076	-50.23748618	Seca	20,29
166	-5.61511408	-50.40471378	Chuvosa	31,66	350	-5.89855653	-50.47553751	Chuvosa	22,10
166	-5.6151684	-50.40467408	Seca	33,25	350	-5.89850158	-50.47557053	Seca	21,90

Tabela F1- Continuação.

Mb	Latitude	Longitude	Estação	IQQA	Mb	Latitude	Longitude	Estação	IQQA
167	-5.61321739	-50.44589139	Chuvosa	30,37	351	-5.87972281	-50.425001	Chuvosa	30,82
167	-5.60720678	-50.43991399	Seca	31,99	351	-5.87956091	-50.42517208	Seca	27,85
171	-5.62440287	-50.13116676	Chuvosa	25,67	354	-5.88443168	-50.53247284	Chuvosa	24,27
171	-5.62443192	-50.13121429	Seca	20,81	354	-5.88450863	-50.53231262	Seca	29,10
177	-5.61936992	-50.38454583	Chuvosa	28,46	371	-5.91077399	-50.56244661	Chuvosa	26,41
177	-5.61950224	-50.38440402	Seca	29,57	371	-5.91085209	-50.56244548	Seca	30,66
180	-5.62921633	-50.36463994	Chuvosa	29,96	372	-5.91098957	-50.55387402	Chuvosa	23,17
180	-5.6292562	-50.36455792	Seca	30,62	372	-5.91068531	-50.55394895	Seca	25,16
183	-5.62630733	-50.22200373	Chuvosa	27,77	376	-5.91752658	-50.59288122	Chuvosa	29,84
183	-5.6266753	-50.22277138	Seca	28,38	376	-5.91770704	-50.59427982	Seca	31,47
189	-5.64907128	-50.14938659	Chuvosa	32,86	385	-5.9209668	-50.58512938	Chuvosa	25,83
189	-5.64913437	-50.14933877	Seca	32,77	385	-5.91982774	-50.58416756	Seca	31,13
191	-5.61455481	-50.33811042	Chuvosa	25,20	391	-5.92331369	-50.37671671	Chuvosa	22,88
191	-5.62160294	-50.3408477	Seca	29,34	391	-5.92342509	-50.37672233	Seca	60,88
196	-5.641941	-50.04710667	Chuvosa	26,18	392	-5.94605925	-50.38716199	Chuvosa	26,90
196	-5.64194787	-50.04710591	Seca	28,46	392	-5.94592933	-50.38721588	Seca	20,87
197	-5.63935958	-50.03061485	Chuvosa	25,96	403	-5.93905642	-50.29218455	Chuvosa	36,64
197	-5.63935946	-50.03057605	Seca	30,64	403	-5.93910243	-50.29218136	Seca	29,92
198	-5.64378904	-50.15687247	Chuvosa	26,72	408	-5.94467275	-50.31727787	Chuvosa	27,28
198	-5.64391787	-50.15653996	Seca	27,35	408	-5.94468094	-50.31725114	Seca	24,76
199	-5.7118993	-50.16384219	Chuvosa	29,04	410	-5.95450108	-50.33276956	Chuvosa	22,27
199	-5.71184683	-50.16393959	Seca	25,95	410	-5.95445133	-50.3327771	Seca	19,87
200	-5.66297325	-50.33218592	Chuvosa	30,88	415	-5.94925589	-50.30316442	Chuvosa	31,55
200	-5.66296322	-50.33221817	Seca	29,05	415	-5.94923934	-50.30317239	Seca	21,40
203	-5.65921754	-50.0630887	Chuvosa	28,27	431	-5.98664983	-50.34597642	Chuvosa	24,13
203	-5.65948889	-50.06363251	Seca	27,44	431	-5.98666362	-50.34599528	Seca	20,79
205	-5.66355022	-50.26840442	Chuvosa	31,88	432	-5.96523151	-50.32537848	Chuvosa	24,88
205	-5.66363119	-50.26836477	Seca	27,44	432	-5.96512581	-50.32535207	Seca	20,92
206	-5.6628207	-50.06046005	Chuvosa	28,94	452	-5.98777887	-50.49827275	Chuvosa	23,41
206	-5.6628265	-50.06040032	Seca	30,08	452	-5.98788855	-50.49814048	Seca	23,00

Tabela F1-Continuação.

Mb	Latitude	Longitude	Estação	IQQA	Mb	Latitude	Longitude	Estação	IQQA
207	-5.68943064	-50.11977039	Chuvosa	33,41	453	-6.00930603	-50.58464575	Chuvosa	19,77
207	-5.68948491	-50.11981792	Seca	23,67	453	-6.00930775	-50.5845657	Seca	24,21
208	-5.6694398	-50.30548294	Chuvosa	29,83	457	-5.99256853	-50.49664362	Chuvosa	28,16
208	-5.66893261	-50.30659262	Seca	29,92	457	-5.99254331	-50.49666024	Seca	21,04
209	-5.71817801	-50.09074319	Chuvosa	28,88	471	-6.00328397	-50.49168608	Chuvosa	25,95
209	-5.71810482	-50.09084406	Seca	21,34	471	-6.00327231	-50.49169648	Seca	18,95
212	-5.70742261	-50.30434292	Chuvosa	28,29	472	-6.00226284	-50.48992186	Chuvosa	49,58
212	-5.70715652	-50.30392215	Seca	27,49	472	-6.00249338	-50.49027666	Seca	17,72
243	-5.72545506	-50.31820558	Chuvosa	34,12					