

RITA APARECIDA DUTRA FONSECA

**ANÁLISE ESPACIAL E TEMPORAL DE DADOS FÍSICOS E QUÍMICOS
DE ÁGUAS SUPERFICIAIS, DAS SUB-BACIAS DO RIO TURVO SUJO
E DO RIBEIRÃO SÃO BARTOLOMEU, POR QUIMIOMETRIA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2012**

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV

T

F676a
2012

Fonseca, Rita Aparecida Dutra, 1973-

Análise espacial e temporal de dados físicos e químicos de águas superficiais, das sub-bacias do rio Turvo Sujo e do ribeirão São Bartolomeu, por quimiometria / Rita Aparecida Dutra Fonseca. – Viçosa, MG, 2012.

v, 140f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Efraim Lázaro Reis.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 136-140

1. Água. 2. Quimiometria. 3. Análise espacial (Estatística). 4. Análise multivariada. 5. São Bartolomeu, Ribeirão (MG). 6. Turvo Sujo, Rio (MG). 7. Água - Teor de elementos traços. I. Universidade Federal de Viçosa.
II. Título.

CDD 22.ed. 553.7

RITA APARECIDA DUTRA FONSECA

**ANÁLISE ESPACIAL E TEMPORAL DE DADOS FÍSICOS E QUÍMICOS
DE ÁGUAS SUPERFICIAIS, DAS SUB-BACIAS DO RIO TURVO SUJO
E DO RIBEIRÃO SÃO BARTOLOMEU, POR QUIMIOMETRIA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 17 de fevereiro de 2012.



Antônio Augusto Neves



Antônio Teixeira de Matos



César Reis
(Coorientador)



Paulo Henrique Fidêncio



Efraim Lázaro Reis
(Orientador)

SUMÁRIO

RESUMO	v
ABSTRACT	vi
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	5
2.1. Águas Naturais	5
2.2. Critérios e Padrões de Qualidade das Águas	6
2.2.1. Metais Pesados	7
2.2.2. Substâncias Húmicas	9
2.2.2.1. Complexação por Substâncias Húmicas	11
2.3. Determinações Voltamétricas e Capacidade de Complexação	14
2.4. Métodos Quimiométricos	19
2.4.1. Análise das Componentes Principais (PCA)	19
2.4.2. Análise por Agrupamento Hierárquico (HCA)	22
2.4.3. Redes Neurais de Kohonen - Mapas Auto Organizáveis (SOM).	24
3. Material e Métodos	28
3.1. Sítios de Amostragem	28
3.2. Coleta e Preparo das Amostras	34
3.2.1. Análises Complementares	34
3.2.1.1. Parâmetros Físico-químicos	34
3.2.1.2. Quantificação dos Elementos Químicos	35
3.2.1.2.1. Espectrometria de Absorção Atômica	35
3.2.1.2.2. Espectrometria de Emissão Atômica	35
3.2.2. Capacidade de Complexação das Amostras por Voltametria de Redissolução Anódica com Pulso Diferencial	35
3.2.2.1. Determinação dos Parâmetros das Análises Voltamétricas	35
3.2.2.2. Analisador Voltamétrico	35
3.2.2.3. Titulações Voltamétricas	37
3.2.2.4. Aquisição e Tratamento dos Dados Voltamétricos	37
3.2.2.5. Determinação da Capacidade de Complexação da Amostra e da Constante de Estabilidade Condicional dos Complexos	40
3.3. Preparo dos Dados Gerais para as Análises Quimiométricas	40
3.3.1. Análises Quimiométricas	41

3.3.1.1. Análise das Componentes Principais (PCA) dos Dados	41
3.3.1.2. Análise por Agrupamento Hierárquico (HCA) dos Dados	42
3.3.1.3. Análise por Mapas Auto Organizáveis (SOM) dos Dados	42
4. Resultados e Discussão	44
4.1. Caracterização das Amostras de Água	44
4.1.1. Quantificação dos Elementos Químicos	44
4.1.2. Análises Físicas e Químicas	54
4.2. Capacidade de Complexação das Amostras	64
4.2.1. Determinação dos Parâmetros das Análises Voltamétricas	64
4.2.2. Titulações Voltamétricas das Amostras	65
4.2.3. Determinação da Capacidade de Complexação e da Constante de Estabilidade Condicional dos Complexos	67
4.3. Avaliação Quimiométrica Temporal e Espacial dos dados	78
4.3.1. Análise Temporal dos Dados	78
4.3.1.1. Análise das Componentes Principais (PCA) dos Dados.	78
4.3.1.2. Análise por Agrupamento Hierárquicos (HCA) dos Dados	85
4.3.1.3. Análise por Mapas Auto Organizáveis (SOM) dos Dados	89
4.3.1.4. Análise Temporal Global dos Dados	100
4.3.2. Análise Espacial dos Dados	104
4.3.2.1. Análise das Componentes Principais (PCA) e Análise por Agrupamentos Hierárquicos (HCA) dos dados	104
4.3.2.2. Análise por Mapas Auto Organizáveis (SOM) dos dados	104
4.3.2.3. Análise Espacial Global dos Dados	128
5. Conclusões	136
Referências	137

RESUMO

FONSECA, Rita Aparecida Dutra, D.Sc. Universidade Federal de Viçosa, Fevereiro de 2012. **Análise espacial e temporal de dados físicos e químicos de águas superficiais, das sub bacias do rio Turvo Sujo e do ribeirão São Bartolomeu, por quimiometria.** Orientador: Efraim Lázaro Reis. Coorientadores: César Reis e Rafael Kopschitz Xavier Bastos.

Este trabalho teve como objetivo analisar a variação espacial e temporal de dados físicos e químicos de águas superficiais coletadas em 23 pontos, sendo 15 pontos ao longo da sub-bacia do Rio Turvo Sujo e 8 pontos ao longo da sub-bacia do Ribeirão São Bartolomeu, da zona da mata mineira durante nove meses de amostragem. Os dados físico-químicos foram obtidos: pela quantificação de alguns metais pesados em forma de traço por espectrometria de absorção e emissão atômica; pela determinação da capacidade de complexação e constante de estabilidade condicional do complexo da matéria orgânica dissolvida frente ao cobre por voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial e obtenção de parâmetros relevantes à qualidade das águas superficiais. A análise exploratória dos resultados obtidos foi realizada aplicando métodos quimiométricos como: a análise de componentes principais (PCA), que objetiva-se reduzir a dimensão do conjunto de dados original mantendo o máximo de informação possível; a análise por agrupamento hierárquico (HCA) tem por finalidade organizar as amostras em grupos baseando-se na similaridade entre as amostras de mesmo grupo e na dissimilaridade entre amostras de grupos diferentes, calculando as distâncias euclidianas entre cada amostra e a aplicação de rede de Kohonen - mapas auto organizáveis(SOM) tem como principal característica a formação de um mapa topográfico, em um espaço bidimensional, dos padrões de entrada no qual as localizações espaciais das amostras na grade são indicativas das características estatísticas intrínsecas contidas nos padrões de entrada. Podendo, assim, estabelecer modelos de comportamentos sazonais e locais desta bacia hidrográfica.

ABSTRACT

FONSECA, Rita Aparecida Dutra, D.Sc. Universidade Federal de Viçosa, February, 2012. **Spatial and temporal analysis of chemical and physical data of surface waters, of the sub basins of the Turvo Sujo river and São Bartolomeu stream, by chemometrics.** Adviser: Efraim Lázaro Reis. Co-advisers: César Reis and Rafael Kopschitz Xavier Bastos.

This study aims to analyze the spatial and temporal variation of physical and chemical data of surface water collected at 23 local points where 15 of them along the sub-basin of the Turvo Sujo river and 8 along the sub-basin of the São Bartolomeu stream. The sampling was collected during nine months in the region known as Zona da Mata Mineira at the Minas Gerais state, Brasil. The physical-chemical data were analyzed for: the quantification of heavy metals in trace form by absorption spectrometry and atomic emission; determination of the capacity of complexation of the organic by the conditional constant stability in the presence of copper using stripping analysis of anodic voltammetry with differential pulse, and to obtain relevant parameters concerning the quality of surface waters. The exploratory analysis of the chemical data was performed applying chemometric methods as Principal Component Analysis (PCA), which aims reduction of the size of the original data set keeping as much information as possible; the Hierarchical Cluster Analysis (HCA) which has the purpose of organizing the samples into groups based on similarities between samples of the same group and dissimilarities between samples from different groups. The Euclidean distances are calculated between each sample and the application of the Kohonen network – Self Organizing Maps (SOM) – has the main characteristic of forming a two-dimensional topographic map of the standard input pattern in which samples of spatial locations in the grid are indicative of the intrinsic statistical characteristics from the standard input pattern. In this way models of seasonal and local behavior of this watershed basin can thus be established.

1. INTRODUÇÃO

Todas as formas de vida existentes na Terra dependem da água. Do total da água disponível no planeta, mais de 97% é água salgada, inadequada para dessedentação e para a maioria dos usos agrícolas. Dos 3% restantes, somente 0,01% são provenientes de rios e lagos que são as principais fontes de água superficial potável, o restante, está em mananciais subterrâneos, geleiras e nas calotas polares. Assim, como se trata de um bem tão escasso, torna-se necessário, cada vez mais, entender os tipos de processos químicos que ocorrem em águas naturais (BAIRD, 2002).

A água contém, naturalmente, uma gama de substâncias dissolvidas em concentrações que variam em relação ao tempo e ao local, muitas delas necessárias, como suporte ao crescimento, à reprodução e à vida dos seres aquáticos. Os metais presentes em águas superficiais podem estar em suspensão, solúveis ou na forma coloidal. As partículas em suspensão e as coloidais podem ser constituídas de metais individuais, o que é raro, ou de misturas nas formas de hidróxidos, óxidos, silicatos, sulfetos ou outros compostos. Os metais solúveis apresentam-se como íons simples ou complexos, quelatos organometálicos não-ionizados ou complexados. A quantidade de cada uma dessas formas é função da carga superficial do sedimento, do pH e da composição orgânica e inorgânica da água. O pH e o potencial de oxirredução controlam a solubilização ou aglomeração e, dessa forma, a subsequente sedimentação dos metais e a sua ligação. Uma variação do pH e do potencial de oxirredução em águas naturais pode alterar o grau de complexação do metal na solução e, portanto, torná-lo mais biodisponível (PEREIRA, 1995).

Os metais ocorrem nos corpos d'águas devido a despejos, decorrentes principalmente de processos industriais, na forma de substâncias químicas orgânicas e/ou inorgânicas. A poluição por metais pesados representa grave problema ambiental devido aos efeitos tóxicos e à eventual acumulação destes elementos químicos ao longo da cadeia alimentar, resultante de sua solubilidade e mobilidade.

Estudos de especiação química tornaram-se importantes na geoquímica, toxicologia e em campos ambientais dentre outras razões, para o entendimento do comportamento e destino dos metais em ambientes aquáticos (TONIETTO & GRASSI, 2011). Complexos entre metais e substâncias húmicas são importantes no estudo de metais pesados em águas. Estes complexos são espécies típicas, já que, ácidos húmicos e fúlvicos são a matéria orgânica predominante e que ocorrem naturalmente em águas. Os metais pesados na forma de traços exibem diferentes comportamentos geoquímicos (interação, transporte e destino de metais) e efeitos biológicos (biodisponibilidade, acumulação e toxicidade) (HIRAIDE, 1992). Metais pesados têm um papel importante no meio ambiente devido a sua não-biodegradabilidade (GUTHRIEA et. al., 2005). Para entender os fatores que controlam as concentrações de metais em águas naturais, sua reatividade química, biodisponibilidade e toxicidade, é necessário que se conheça a forma em que o metal se encontra, se ele está presente em solução ou em forma de partículas. Em geral, as espécies não complexadas e inorgânicas são intensamente mais tóxicas para a vida aquática (SARATHY & ALLEN, 2005).

A capacidade de complexação (CC) mede a habilidade de compostos presentes em águas naturais para complexar metais pesados, tornando estas espécies químicas menos tóxicas que as não complexadas. Procedimentos experimentais, diferentes em sua complexidade de manipulação, foram propostos para medir a capacidade de complexação de águas naturais. Estes podem ser agrupados em métodos químicos, baseados em técnicas físico-químicas como determinações de solubilidade e titulações complexométricas, e métodos biológicos. Em águas naturais a capacidade de complexação pode ser determinada através de curvas de titulações com um cátion satisfatório, como o cobre. A medida da concentração de íons livres durante a titulação é normalmente determinada por voltametria de redissolução anódica (ASV de "Anodic Stripping Voltammetry"), com detecção por pulso diferencial, por não necessitar de muitas etapas de preparação da amostra; o que aumentaria o risco de contaminação e alteração das características químicas e por

possibilita a detecção das espécies metálicas em concentrações normalmente presentes no ambiente (TONIETTO & GRASSI, 2011).

Através de adequados tratamentos dos dados da titulação (BORGES et al., 2005; GUIBAUD et al., 2004) valores da capacidade de complexação e da constante de estabilidade condicional de reações entre substâncias húmicas e metais titulados são normalmente determinados.

Estudos ambientais, por meio de análises químicas, geram grande número de dados analíticos que correspondem à composição química das amostras. Surgindo a necessidade de técnicas que permitam a análise dos mesmos. Assim, a quimiometria é uma ótima ferramenta estatística que apresenta métodos multivariados que consideram a correlação de vários resultados analisados simultaneamente, permitindo a extração de uma quantidade maior de informações frente a métodos univariados (BORGES et al., 2007). Dentre outros métodos, torna-se importante destacar a análise de componentes principais (PCA de “Principal Component Analysis”), a análise por agrupamento hierárquico (HCA de “Hierarchical cluster analysis”) e a análise por mapas auto organizáveis (SOM de “Self-Organizing Map”) de Kohonen.

A aplicação da PCA visa, principalmente, reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados original, preservando a maior quantidade de informação possível. Essa redução é obtida por meio do estabelecimento de novas variáveis ortogonais entre si, denominadas componentes principais (PCs). Organizadas em ordem decrescente de importância, as PCs são combinações lineares das variáveis originais. Os gráficos obtidos representam as amostras em um sistema cartesiano onde os eixos são as PCs (CORREIA & FERREIRA, 2007).

A utilização da HCA busca ordenar as amostras em grupos, baseando-se na similaridade entre as amostras de mesmo grupo, calculando-se, na maioria das vezes, a distância euclidiana e na dissimilaridade entre membros de grupos diferentes. A representação gráfica obtida é denominada dendrograma, um gráfico bidimensional independentemente do número de variáveis do conjunto de dados (CORREIA & FERREIRA, 2007)

PCA e HCA permitem a visualização gráfica de todo o conjunto de dados, mesmo quando o número de amostras e variáveis é elevado. A aplicação desses algoritmos tem como objetivo principal aumentar a compreensão do conjunto de dados, examinando a presença ou a ausência de agrupamentos naturais entre as amostras. Ambos são exploratórios ou não superviosinados, visto que nenhuma informação com relação à identidade das amostras é levada em consideração (CORREIA & FERREIRA, 2007).

O uso dos Mapas Auto Organizáveis de Kohonen ou simplesmente redes de Kohonen tem como principal característica a formação de um mapa topográfico dos padrões de entrada, no qual as localizações espaciais dos neurônios na grade são indicativas das características estatísticas intrínsecas contidas nos padrões de entrada. Sua topologia possui duas camadas, na qual todas as unidades de entrada encontram-se conectadas a todas as unidades de saída através de conexões sinápticas, e esta camada de saída é organizada na forma de uma grade (em geral de duas dimensões).

Conforme citado, anteriormente, a rede de Kohonen utiliza regras de aprendizado competitivo. Neste sentido, os neurônios de uma camada competem entre si pelo privilégio de permanecerem ativos, de tal forma que o neurônio com maior atividade, ou seja, o neurônio vencedor (BMU de “Best Matching Unit”) seja o principal participante do processo de aprendizado.

Neste trabalho, objetivou-se analisar as variações espacial e temporal de dados físico-químicos de águas naturais da sub-bacias do Rio Turvo Sujo e Ribeirão São Bartolomeu, monitoradas durante nove meses e aplicando-se métodos quimiométricos como a análise de componentes principais (PCA), a análise por agrupamento hierárquico (HCA) e os mapas auto organizáveis (SOM) de Kohonen.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ÁGUAS NATURAIS

Todas as formas de vida existentes na Terra dependem da água. Do total da água disponível no planeta, mais de 97% é água salgada, inadequada para dessedentação e para a maioria dos usos agrícolas. Dos 3% restantes, somente 0,01% são provenientes de rios e lagos que são as principais fontes de água superficial potável, o restante, está em mananciais subterrâneos, geleiras e nas calotas polares. Assim, como se trata de um bem tão escasso, torna-se necessário, cada vez mais, entender os tipos de processos químicos que ocorrem em águas naturais (BAIRD, 2002).

Boa parte da água doce disponível na Terra encontra-se no subsolo, sendo que a metade encontra-se a profundidades que excedem a um quilômetro. À medida que se aprofunda no solo, sob a camada inicial de solo úmido, a camada seguinte encontrada é a *zona de aeração* ou *insaturada*, onde as partículas de solo estão cobertas com um filme de água, mas existe ar entre as partículas. À maior profundidade, está a *zona saturada*, em que a água deslocou o ar. A água dessa camada é chamada de lençol de água subterrâneo; ele constitui 0,6% do suprimento total de água mundial (figura 1). A principal fonte das águas subterrâneas são as chuvas que caem sobre a superfície, uma pequena parte das quais se infiltra até atingir a zona saturada. A parte superior da zona saturada é chamada *lençol freático*. Em alguns locais, ele ocorre exatamente na superfície do solo, um fenômeno que dá lugar a pântanos. Quando o lençol freático repousa sobre o solo, encontramos lagos e água corrente. Se a água subterrânea está contida em solo composto por rochas porosas, como arenito, ou rochas altamente fraturadas, como pedregulhos ou areia, e se as águas mais profundas estão em contato com uma camada de argila ou rochas impermeáveis, então se constitui um reservatório permanente – uma espécie de lago subterrâneo – denominado *aquífero*. Essa água subterrânea pode ser extraída mediante a perfuração de poços, e é o principal suprimento de água para consumo humano. As águas

subterrâneas têm sido consideradas tradicionalmente como forma pura de água. Devido à sua filtração através do solo e ao longo tempo de permanência no subsolo, ela contém uma quantidade muito menor de matéria orgânica natural e muito menos microorganismos causadores de doenças que as águas de lagos e rios, embora este último ponto possa ser uma concepção errônea de acordo com evidências recentes (BAIRD, 2002).

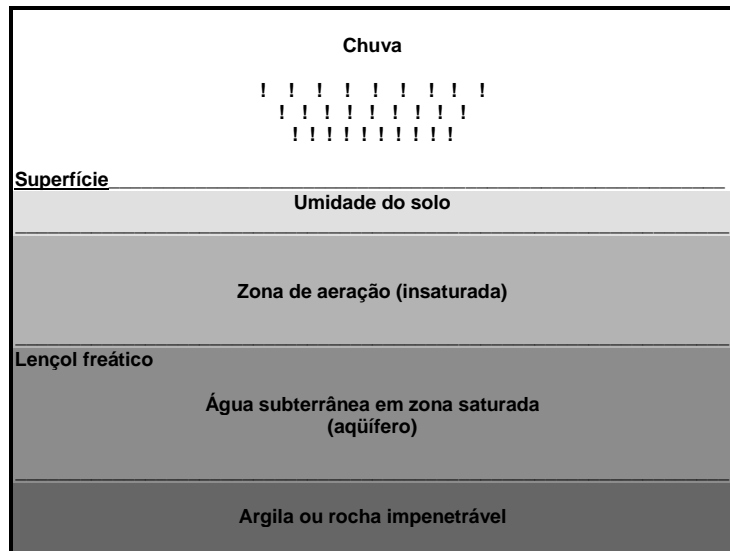


Figura 1. Águas subterrâneas em relação às regiões do solo, adaptada (BAIRD, 2002).

2.2. CRITÉRIOS E PADRÕES DE QUALIDADE DA ÁGUA

Os parâmetros físicos indicativos da qualidade das águas são a condutividade elétrica, sólidos totais, sólidos dissolvidos, sólidos em suspensão, cor, turbidez, alcalinidade total, alcalinidade bicarbonato, dureza de cálcio, dureza de magnésio e os químicos, a acidez, oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio, demanda química de oxigênio, série de nitrogênio (orgânico, amoniacal, nitrato e nitrito), fósforo total, cloreto, ferro, potássio, sódio, sulfeto, magnésio, manganês, alumínio, zinco, bário, cádmio, boro, arsênio, níquel, chumbo, cobre, crômio, selênio e mercúrio.

Embora muitos metais pesados tenham um papel importante na vida do ser humano, em termos ambientais, os metais não são biodegradáveis e tendem a se acumular na natureza. Um dos primeiros grupos de organismos

afetados por esta acumulação são as bactérias que vivem no meio aquático. Muitas delas são resistentes a altas concentrações de metais pesados. No entanto, outros organismos são mais suscetíveis a esses metais e através da cadeia alimentar, peixes podem ser contaminados e, conseqüentemente, pessoas e animais que se sucedem na cadeia alimentar. Sendo assim, é de extrema importância o monitoramento dos metais pesados no ambiente, seja aquático, terrestre ou na atmosfera.

Os metais ocorrem nos corpos d'água, devido a despejos decorrentes principalmente de processos industriais, na forma de substâncias químicas orgânicas e/ou inorgânicas.

A seguir, serão feitas breves considerações sobre os metais mais utilizados como indicadores de qualidade das águas e cujos padrões encontram-se estabelecidos na legislação brasileira.

Quadro 1. Substâncias potencialmente prejudiciais (concentrações máximas), para a classe 3, segundo Resolução CONAMA 357 (2005).

Parâmetro	Concentração (mg L⁻¹)
Alumínio	0,200
Antimônio	0,005
Arsênio	0,033
Bário	1,000
Cádmio	0,001
Chumbo	0,033
Cobre	0,013
Crômio	0,050
Mercúrio	0,001
Selênio	0,050
Vanádio	0,100
Ferro	0,300
Sódio	200,0
Zinco	5,000

Classe 3 destina-se: a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; c) à pesca amadora; d) à recreação de contato secundário e e) à dessedentação de animais.

2.2.1. METAIS PESADOS

A poluição por metais pesados representa grave problema ambiental, devido aos efeitos tóxicos e à eventual acumulação destes elementos químicos ao longo da cadeia alimentar, resultantes da solubilidade e mobilidade dos mesmos.

Em termos ambientais, a definição de metal pesado é frequentemente aplicada quando há conotações de toxicidade, incluindo nesses grupos também metais com densidade específica menor que 5 g cm^{-3} , como Be, Al e alguns semi-metais como As, Se e Sb. A classificação biológica dos metais pesados tem sido baseada somente na toxicidade dos metais. Muitos metais pesados são considerados elementos essenciais e podem ser macro ou micronutrientes para os seres vivos. A toxicidade de um metal também está diretamente relacionada à concentração, pois elementos considerados essenciais, quando em doses mais elevadas podem ser letais (FAVARON, 2004).

A preocupação com a presença dos metais pesados no meio ambiente é se deve aos inúmeros problemas toxicológicos que podem causar aos seres humanos. A toxicidade de um metal ou composto metálico está relacionada diretamente aos níveis de concentrações máximas toleradas num organismo. Basicamente, a toxicidade do metal pode ser manifestada de forma aguda ou crônica. Fala-se em toxicidade aguda quando em um curto período de tempo, consegue-se abranger todos os efeitos nocivos do agente tóxico, através de uma ou mais doses administradas. A toxicidade aguda pode ser avaliada em animais usando testes padrões e estabelecendo-se o valor da DL_{50} , que é a dose letal da substância tóxica que ocasiona a morte de 50% dos animais de experimentação, em um curto período de tempo, por exemplo, 48 ou 96 horas. Embora os testes de toxicidade aguda possam ser usados para avaliar riscos de uma simples exposição a um agente tóxico em concentrações elevadas, existe grande preocupação ambiental com relação aos efeitos que os metais pesados possam causar quando ocorre exposição durante um longo período, mesmo quando em baixas concentrações. Os estudos de toxicidade crônica avaliam estes casos, embora seja difícil manter as condições necessárias em

laboratórios para estes testes, tendo em vista que esses estudos envolvem períodos que podem variar de 1 a 5 anos (FAVARON, 2004).

Os estudos de toxicidade de metais pesados realizados em animais, sejam por toxicidade aguda ou crônica, não podem ser extrapolados diretamente ao homem. Aparentemente, a susceptibilidade de algumas espécies à toxicidade dos metais diferem consideravelmente, como é o caso da alta tolerância de ovelhas e porcos ao Cu. A maior parte dos estudos de toxicidade em humanos é proveniente de estudos epidemiológicos, geralmente através de evidências de incidentes onde ocorreu à exposição de grupos de pessoas a um tipo de agente tóxico ou, no caso, metal pesado (FAVARON, 2004).

2.2.2 SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

Substâncias húmicas são formadas através da decomposição de plantas e de tecidos de animais por processos químicos, microbiológicos e biológicos que tendem a produzir estruturas químicas complexas e indefinidas. São os componentes orgânicos principais de sedimentos e solos e aparecem em águas, solos, sedimentos marinhos e de lagos e outros depósitos naturais, em baixas concentrações. As estruturas observadas dependem da origem do material e do pH no qual elas se formaram (CARTER et al., 1992).

Substâncias húmicas contêm uma variedade de grupos funcionais (-COOH, -OH, -NH₂ etc.) que podem formar quelatos estáveis com íons metálicos, diminuindo assim suas toxicidades (por exemplo, cobre) e, ou, aumentar a sua disponibilidade biológica (por exemplo, ferro) (LUBAL et al., 2000). A força do ligante como também as concentrações deles são importantes porque ligantes que se ligam ao cobre muito fracamente serão ineficazes na redução de sua toxicidade. Estes dois parâmetros, isto é, constante de estabilidade condicional de ligantes orgânicos de ocorrência natural e as concentrações destes ligantes determinam a capacidade de complexação (JIN & GOGAN, 2000).

De acordo com citação de Guimarães (2000), as substâncias húmicas têm sido classificadas em três grupos químicos com base na resistência à degradação e à solubilidade em ácidos e álcalis:

1. Ácidos fúlvicos, os de massa molar mais baixa e de cor mais clara, solúveis em ácidos e álcalis e mais suscetíveis ao ataque microbiano.
2. Ácidos húmicos, com massa molar e cor, intermediárias, são solúveis em álcalis, porém insolúveis em ácidos, com resistência intermediária quanto à degradação.
3. Humina, com massa molar elevada e de cor escura, insolúvel tanto em ácidos quanto em álcalis, sendo mais resistente aos ataques microbianos.

A respeito das diferenças físicas e químicas, esses três grupamentos de materiais apresentam algumas semelhanças qualitativas, como a capacidade de adsorção e de liberação de cátions. Por conseguinte, todos eles são considerados, sob a terminologia geral, de húmus. Assim, húmus é uma mistura complexa e muito resistente de substâncias amorfas e coloridas, de cor castanha ou castanho-escura, que foram modificadas a partir dos tecidos originais ou sintetizadas por organismos do solo (LAMIM, 1995).

Substâncias húmicas estão sempre presentes no ambiente e os pesquisadores ambientais aquáticos chegaram a negligenciar a importância delas, mas perceberam que essas substâncias podem constituir 95 % do total da matéria orgânica dissolvida em sistemas aquáticos e, frequentemente, suas quantidades são iguais ou maiores que as concentrações de íons inorgânicos presentes. Em muitos casos elas agem como um sistema de proteção principal, que tem implicações sérias para acidificação de lagos e rios. Um fator de grande interesse para o químico é a interação entre estas substâncias e outros elementos ou compostos.

Todos os grupos funcionais presentes nas substâncias húmicas lhes dão grande potencialidade na interação com a biosfera. As substâncias húmicas influenciam fortemente no transporte, deposição, biodisponibilidade,

bioacumulação e controle de pesticidas orgânicos, afetando sua degradação e fitotoxicidade (GUGGENBERGER & KAISER, 2003).

O húmus, por ser um colóide orgânico eletronegativo, adsorve nutrientes como ferro, cálcio, magnésio, zinco e outros. A adsorção é um fenômeno físico-químico, em que ocorre uma retenção eletrostática do nutriente na superfície do colóide orgânico (GUIMARÃES, 2000).

Segundo Dick et al. (1999), a localização ambiental das substâncias húmicas pode modificar fortemente suas características químicas e físicas, em consequência das condições diversificadas da humificação.

2.2.2.1. COMPLEXAÇÃO POR SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

Especiação química se tornou uma área importante e desafiadora na geoquímica, toxicologia e em campos ambientais (GARNIER et al., 2004; MENDONÇA et al., 2004; PLAZAA et al., 2005). Complexos entre metais e substâncias húmicas são importantes no estudo de metais pesados em águas. Estes complexos são espécies típicas, já que, ácidos húmicos e fúlvicos são a matéria orgânica predominante e que ocorrem naturalmente em águas. Os metais pesados, na forma de traços, são encontrados em águas em diversas formas físico-químicas, incluindo íons hidratados, complexos inorgânicos e orgânicos e partículas coloidais; estão também presentes em formas adsorvidas ou incluídas em colóides heterogêneos e partículas suspensas. Então, estas espécies químicas exibem diferentes comportamentos geoquímicos (interação, transporte e destino de metais) e efeitos biológicos (biodisponibilidade, acumulação e toxicidade) (HIRAIDE, 1992). Metais pesados têm papel importante no ambiente, devido a sua não-biodegradabilidade (GUTHRIEA et. al., 2005). Para entender os fatores que controlam as concentrações de metais em águas, sua reatividade química, biodisponibilidade e toxicidade, é necessário que se conheça a forma em que o metal se encontra, se ele está presente em solução ou em forma de partículas. Em geral, as espécies não complexadas e inorgânicas são intensamente mais tóxicas para a vida aquática (SARATHY & ALLEN, 2005).

A capacidade de complexação (CC) mede a habilidade de compostos presentes em águas superficiais para complexar metais pesados, tornando estas espécies químicas menos tóxicas que as não complexadas.

Vários procedimentos experimentais, diferentes em sua complexidade de manipulação, foram propostos para medir a capacidade de complexação de águas superficiais. Estes podem ser agrupados em métodos químicos, baseados em técnicas físico-químicas, como determinações de solubilidade e titulações complexométricas, e métodos biológicos. Em águas superficiais, a capacidade de complexação pode ser determinada através de curvas de titulações com um cátion satisfatório. A medida da concentração de íons livres durante a titulação é normalmente determinada por voltametria de redissolução anódica (ASV).

Através de adequados tratamentos dos dados da titulação (BORGES et al., 2005; GUIBAUD et al., 2004), valores da capacidade de complexação e da constante de estabilidade condicional de reações entre substâncias húmicas e metais titulados são normalmente determinados.

A tendência de reação entre íons metálicos e ligantes pode ser prevista a partir das constantes de equilíbrio das várias espécies possíveis de serem formadas. O número destas espécies vai depender das características do elemento central e do ligante e também da concentração dos mesmos.

Águas superficiais podem conter uma gama de substâncias dissolvidas em concentrações que variam em relação ao tempo e ao local, muitas delas necessárias, como suporte ao crescimento, à reprodução e à vida dos seres aquáticos. Os metais em águas superficiais podem estar em suspensão, solúveis ou na forma coloidal. As partículas em suspensão e as coloidais podem ser constituídas de metais individuais, o que é raro, ou de misturas nas formas de hidróxidos, óxidos, silicatos, sulfetos ou outros compostos. Os metais solúveis apresentam-se como íons simples ou complexos, quelatos organometálicos não-ionizados ou complexados. A quantidade de cada uma dessas formas é função da carga do sedimento, do pH e da composição orgânica e inorgânica da água. O pH e o potencial de oxirredução controlam a

solubilização ou aglomeração e, dessa forma, a subsequente sedimentação dos metais e a sua ligação. Uma variação do pH e do potencial de oxirredução em águas naturais pode alterar o grau de complexação do metal na solução e, portanto, torná-lo mais biodisponível (PEREIRA, 1995).

A concentração de traços de íons metálicos em solo é influenciada por vários fatores inclusive formação de complexos, troca iônica, absorção, precipitação e dissolução de sais etc. As forças responsáveis pelas reações de adsorção incluem: forças físicas, ligação de hidrogênio, ligações hidrofóbicas, atrações eletrostáticas, reações de coordenação, dentre outras.

Segundo Jordão et al. (1990), substâncias húmicas de solos e sedimentos influenciam a solubilidade de íons metálicos presentes na solução do solo e em águas superficiais através de sua peculiar capacidade de adsorção de cátions, que é altamente dependente da concentração hidrogeniônica do meio e da força iônica. Também Christopher et al. (2004) relataram que a constante de estabilidade do complexo metal-matéria orgânica é dependente do pH e da força iônica.

A reatividade química das substâncias húmicas é comumente atribuída aos grupos carboxílicos, em particular àqueles localizados em posição orto ou meta de grupos fenólicos, e ainda, à contribuição de grupos funcionais tais como $-NH_2$ e $-SH$. Nutrientes como Ca, Mg e K interagem com as substâncias húmicas, predominantemente, por via eletrostática, enquanto metais de transição bivalentes (Zn e Cd) ligam-se de forma variada, geralmente mecanismos de complexação. Sob certas circunstâncias, a concentração desses metais pode ser reduzida em níveis não-tóxicos por complexação. Isto é particularmente verdade quando o complexo formado apresenta baixa solubilidade, como no caso de ácidos húmicos e outros ligantes de alto peso molecular.

Quando o pH do meio contendo o complexo metal-substância húmica é muito baixo, há competição do metal com os íons H^+ em solução pelos sítios ativos das macromoléculas. Com o aumento do pH esta competição vai diminuindo e os metais vão sendo mais facilmente retidos até atingir os níveis

de adsorção máxima. Em valores de pH mais altos, ocorre a solubilização da matéria orgânica, aumentando, conseqüentemente, as concentrações dos metais em solução (CHRISTOPHER et al., 2004; CAO et al., 2004).

Ácidos húmicos têm maior afinidade por cobre e chumbo comparativamente a zinco e cádmio. O elemento retido em maior proporção por suspensões de ácidos húmicos, a valores intermediários de pH, é o cobre (JORDÃO, 1990). Valores de constantes de estabilidade diminuem na seguinte ordem: $Cu > Ba > Pb > Cd > Ca$ (LUBAL et al., 1998).

É importante determinar tanto a concentração dos ligantes como a estabilidade dos complexos. Isto é atualmente determinado através de titulações com um íon metálico, medindo-se a concentração do íon metálico livre após cada adição com métodos de detecção que têm que ter limites de detecção satisfatórios. Por exemplo, no caso de águas superficiais, técnicas como potenciometria podem ser insuficientemente sensíveis, enquanto voltametria de redissolução anódica é usada amplamente (PESAVENTO & ALBERTI, 2000; JIN & GOGAN, 2000).

2.3. DETERMINAÇÕES VOLTAMÉTRICAS E CAPACIDADE DE COMPLEXAÇÃO

A voltametria de redissolução é um método eficiente para análises de traços e análises de especiação, possui alta sensibilidade e seletividade. Isto se deve ao fato que o analito é acumulado antes de realizar a determinação e tanto a acumulação quanto a determinação, são monitoradas.

Na voltametria de redissolução, uma reação eletroquímica entre o analito (ou um complexo do analito) com o eletrodo de trabalho deve ocorrer antes da varredura e aquisição de corrente. Devido a essa reação, o analito pode ser pré-concentrado no eletrodo de trabalho. Como consequência, um aumento da magnitude da corrente medida é obtido, com diminuição significativa dos limites de detecção alcançados para estas espécies químicas. A análise voltamétrica por redissolução possui duas variantes, a catódica e a anódica.

Em amostras de água contendo um único ligante L, que forma com metal M um complexo ML com estequiometria 1:1, se M é adicionado na amostra em pequenos incrementos e, depois de cada adição, a concentração em equilíbrio do metal livre (M) presente em solução é determinada, uma curva de titulação é obtida. Há um aumento da concentração de ML como resultado da complexação do metal livre com ligantes. Uma mudança marcante na inclinação da curva de titulação acontece quando a concentração do metal for equivalente à do ligante. Além deste ponto, a capacidade de complexação do metal pelo ligante está saturada e a inclinação da parte superior da curva de titulação é idêntica à inclinação da curva de titulação obtida quando nenhum ligante estiver presente (por exemplo, uma porção de amostra irradiada por luz ultravioleta). A forma global da curva de titulação indica a extensão e a natureza da complexação da amostra (VAN ELTEREN et al., 2003).

Segundo Guibaud et al. (2004), diferentes tratamentos algébricos e gráficos dos dados da titulação para avaliação dos parâmetros de complexação do metal podem ser usados. Uma proposta é que o complexo formado entre Cu(II)-matéria orgânica durante a titulação seja de 1:1. Tem-se então a equação simplificada da reação:



Com uma constante de formação condicional:

$$K = \frac{[\text{CuL}]}{[\text{Cu}] \cdot [\text{L}]} \quad (2)$$

Em que :

- [L] é a concentração da matéria orgânica dissolvida capaz de formar complexos inertes com Cu(II), e
- [Cu] é o Cu(II) não-complexado, que inclui todas as espécies lábeis de Cu(II) detectáveis pela técnica usada, isto é, íons aquosos e complexos inorgânicos.

Conforme está ilustrado na Figura 2, a curva de titulação tem duas retas de inclinações bem definidas: a primeira corresponde à complexação do metal livre com o ligante até o ponto em que a concentração do metal é equivalente à

do ligante, conforme a equação (1); a segunda indica a presença de excesso de Cu(II) depois do ponto final. A interseção de ambas as retas define a capacidade de complexação, isto é, a concentração de Cu(II) capaz de formar complexos inertes com a matéria orgânica dissolvida presente na água. O valor de K pode ser obtido através das inclinações das duas retas da curva de titulação e da CC, de acordo com a expressão:

$$K = \frac{m_b - m_a}{m_a \cdot CC} \quad (3)$$

Sendo que:

- m_b e m_a são as inclinações correspondentes à segunda e à primeira parte da curva de titulação, respectivamente, e
- CC a capacidade de complexação determinada anteriormente e expressada em mol L⁻¹.

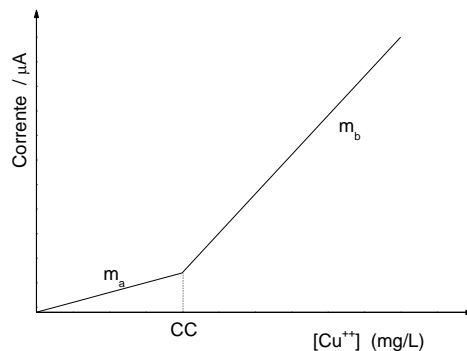


Figura 2. Modelo de curva de titulação do Cu(II) com um ligante

Os valores de K e de CC podem ser obtidos pela transformação da equação 2 (TUROCZY & SHERWOOD, 1997), no qual, o termo $[Cu]/([Cu]_t - [Cu])$ é colocado em gráfico contra $[Cu]$. Esta transformação também permite a detecção da presença de complexos de Cu(II)-matéria orgânica de estequiometria maior que 1:1.

Desta forma, a concentração do ligante pode ser determinada através da transformação de Van den Berg/Ruzic (TUROCZY & SHERWOOD, 1997).

Assumindo que somente complexos 1:1 são formados, tem-se a seguinte relação:

$$\frac{[M]}{[ML]} = \left(\frac{1}{C_L}\right) \cdot [M] + \left(\frac{1}{K \cdot C_L}\right) \quad (4)$$

Em que [M] é a concentração do íon metálico não complexado, [ML] é a concentração do complexo metal-ligante, C_L é a concentração total do ligante e K é a constante de estabilidade condicional do complexo metal-ligante. Quando se constrói o gráfico [M]/[ML] vs. [M], obtém-se uma equação de reta cujos coeficientes angular e linear são os valores de $(C_L)^{-1}$ e $(K \cdot C_L)^{-1}$, respectivamente, os quais fornecem a concentração do ligante e a constante de estabilidade condicional.

Bryan et al. (2002) investigaram que cobre é comumente usado em titulações de amostras de águas superficiais, porque forma complexos mais estáveis com ligantes orgânicos do que o cádmio.

O cobre livre começa a se apresentar em valores de pH menores que 5; para valores de pH mais altos que 5, a curva de complexação tende a se tornar saturada para todas as concentrações de ácidos húmicos. Isto significa que todos os possíveis sítios de ligação estão ocupados, forma-se o complexo monoprótico (ácido húmico-metal) na estequiometria de 1:1. A complexação depende da estrutura da molécula, do tamanho da molécula e da distribuição estatística de cada fração em solução de ácido húmico.

É importante notar que as constantes de estabilidade derivadas de procedimentos de titulações de metais são condicionais e dependem de determinados parâmetros da amostra (isto é, pH fixo, força iônica, composição do íon principal e concentração de metais competidores). Elas não são verdadeiras constantes termodinâmicas. Os valores de constantes de estabilidades obtidos são somente aplicáveis estritamente em cima das quantidades de metais usadas na titulação. A concentração de ligante também é uma medida condicional. A titulação com um metal de interesse pode conduzir a dissociação de complexos mais fracos formados pelo ligante com outros metais. Esta pode ser uma consideração importante nos estudos de

toxicidade, nas quais metais não complexados podem produzir efeitos tóxicos semelhantes aos produzido pelo metal em estudo.

Conhecer as constantes de estabilidade da interação metal-substâncias húmicas é muito importante para predizer a propriedade de complexação e para a explicação do transporte de íons metálicos no ambiente (LUBAL et al., 2000; PAGNANELLI et al., 2004).

Morrison e Florence (1989) compararam várias técnicas para medidas da capacidade de complexação de cobre com ligantes orgânicos naturais e sintéticos em águas frescas. Eles verificaram que análises por voltametria de redissolução anódica com eletrodos de mercúrio de gota suspensa, ou eletrodos de filmes finos de mercúrio, apresentaram valores de mais de uma ordem de magnitude abaixo dos valores obtidos por outras técnicas. Uma suposta explicação, amplamente aceita é a de que a voltametria de redissolução anódica mede a concentração do metal lábil em vez de somente o metal livre. Então, muitos resultados obtidos por medida de voltametria de redissolução anódica dependem da natureza dos ligantes no sistema.

Também foi sugerido, que complexos metálicos podem se dissociar durante o período de acumulação do metal no eletrodo de mercúrio e ele contribuirá na corrente de redissolução e, conseqüentemente, para uma superestimação da concentração de íons metálicos livres, indicando que a dissociação do complexo poderia acontecer na camada de difusão, perto do eletrodo (VARNEY et al., 1984).

O que acontece, portanto, é que durante o passo de pré-concentração não somente o íon metálico livre é depositado, mas também a fração resultante da dissociação do complexo. A labilidade eletroquímica é medida pela suscetibilidade do complexo para contribuir na corrente de deposição do metal. Depende de vários fatores, como a constante de dissociação do complexo, os coeficientes de difusão do metal e do complexo e da escala de tempo do experimento (PRESA et al., 1997). Um modelo ilustrando o processo de dissociação do complexo é mostrado na Figura 5.

Diferenças, em medidas voltamétricas, de concentrações de vários ligantes são freqüentemente atribuídas à adsorção de substâncias húmicas na superfície do eletrodo, também pode ser devido a valores de coeficientes de difusão incorretos usados em cálculos de especiação. Conforme já foi dito, o coeficiente de difusão de complexos metais-substâncias húmicas é função do pH e, em certas faixas de pH, a mobilidade de espécies húmicas aumenta com o aumento de pH. A técnica de voltametria de redissolução anódica é afetada pela adsorção de ligantes orgânicos poliméricos no eletrodo de gota de mercúrio, que pode agir como uma superfície hidrofóbica para se unir à matéria orgânica não polar (BUFFLE, 1990; SCARANO e BRAMANTI, 1993; PINHEIRO et al., 1994).

2.4. MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS

A quimiometria consiste, essencialmente, na aplicação de modelos matemáticos e técnicas estatísticas para apresentar solução a problemas químicos, a fim de definir ou selecionar as condições de trabalho para obtenção do máximo de informações a partir da análise dos dados químicos (BRUNS & FAIGLE, 1985).

As áreas de atuação da quimiometria envolvem o reconhecimento de padrões, a otimização e planejamento experimental para misturas e a calibração multivariada.

2.4.1. ANÁLISE DAS COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

A Análise das Componentes Principais (PCA) é uma ferramenta quimiométrica que pode ser utilizada na visualização de propriedades de amostras. Comumente, é empregada para identificação de grupos distintos, na seleção de amostras e na construção de modelos para calibração multivariada. O objetivo da PCA é reduzir o número de variáveis envolvidas na modelagem, através de combinação linear estabelecida entre os dados (GELADI, 1986, REIS et al., 1992; EGREJA-FILHO et al., 1999).

Segundo Bergner e Albano (1993), a PCA é uma ferramenta útil e eficiente para mostrar variações em dados multivariados, permitindo, muitas vezes, a detecção de conjuntos de amostras ou conjunto de variáveis similares, ambos de origem desconhecida. Liberato et al. (1995) afirmam que é um dos métodos mais frequentemente utilizados na extração e interpretação de informação de dados multivariados. Foi originalmente descrita por Karl Pearson em 1901 e, posteriormente, consolidada por Hotelling em 1931 e 1936, com o propósito particular de analisar estruturas de correlações. Por volta de 30 anos depois, esta análise foi introduzida na química por Malinowski, com o nome de “Análise de fatores” e, a partir da década seguinte, várias aplicações foram desenvolvidas.

Esta análise tem importantes aplicações em química tais como análise de misturas, reconhecimento de padrões e calibração multivariada. A primeira destas aplicações busca determinar o número de componentes presentes em uma amostra desconhecida. A aplicação desta técnica no reconhecimento de padrões faz uso dos autovetores ou pesos (“loadings”) e dos autovalores ou escores (“scores”), indexando diferenças entre classes (REIS, 1997).

A PCA é um método em que os dados químicos multivariados podem ser arranjados na forma de uma matriz, onde objetos são dispostos em linhas e variáveis em colunas. Os objetos frequentemente são compostos químicos e as variáveis valores de concentração, pH, picos cromatográficos entre outros. O conjunto de dados consiste de muitas variáveis que podem ser absorvâncias a diferentes comprimentos de onda na região do UV/Visível ou infravermelho, ou quantidades de diferentes constituintes em amostras sob análise. Assim, os dados consistem em n medidas de diferentes propriedades (variáveis) executadas sobre m amostras (objetos), de modo que a matriz de dados D (Figura 4) é formada por mxn elementos (m linhas correspondentes as amostras e n colunas correspondentes as variáveis):

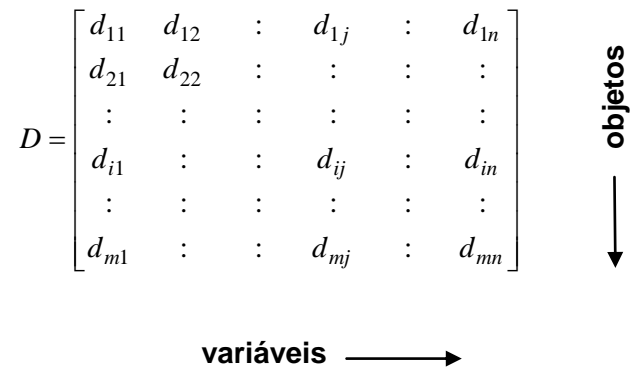


Figura 3. Esquema da matriz de dados

A j -ésima variável é representada por um vetor coluna. O i -ésimo objeto, ou seja, uma amostra qualquer, é representado por um vetor linha chamado vetor resposta e pode ser descrito como um ponto no espaço n -dimensional.

A matriz pode ser representada graficamente tanto no espaço das linhas como no espaço das colunas. O espaço das linhas é formado com linhas da matriz como eixos. Para n colunas, o espaço das linhas consiste em colocar, em gráfico, n pontos (cada ponto correspondendo a uma coluna). A matriz no espaço das colunas é aquela no qual as colunas formam os eixos e as linhas, os pontos tridimensionais.

A derivação das componentes principais é feita da seguinte maneira: considerando um conjunto de dados onde $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_p$ são as p variáveis, a primeira Componente Principal é dada pela combinação linear de todas elas, com um peso \mathbf{a}_p a cada uma respectivamente, como abaixo:

$$CP_1 = a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_px_p \quad (5)$$

A segunda Componente Principal é a combinação linear, ortogonal a primeira Componente Principal, sujeita à mesma restrição, dos escores não correlacionados com os escores de maior variação. Sucessivamente, as Componentes Principais de maiores ordens são derivadas no mesmo caminho, com a requisição de serem ortogonais a todas as outras Componentes Principais anteriores.

A PCA consiste essencialmente em reescrever as coordenadas das amostras em outro sistema de eixo mais conveniente para a análise de dados.

Ou seja, as n -variáveis originais geram, através de suas combinações lineares, n -componentes principais, cuja principal característica, além da ortogonalidade e independência entre si, é que são obtidas em ordem decrescente de máxima variância, ou seja, a primeira componente principal detém mais informação estatística que a segunda componente principal, que por sua vez tem mais informação estatística que a terceira componente principal e assim por diante.

Este método permite a redução da dimensionalidade dos pontos representativos das amostras pois, embora a informação estatística presente nas n -variáveis originais seja a mesma dos n -componentes principais, é comum obter em apenas 2 ou 3 das primeiras componentes principais mais que 90% desta informação. O gráfico da primeira componente principal *versus* a segunda componente principal fornece uma disposição dos dados (estatisticamente) para observação dos pontos no espaço n -dimensional.

Considerando a observação de duas variáveis num certo número de objetos e a sua representação no plano onde a correlação entre x e y não seja completa, como na Figura 5, pode-se considerar uma mudança de eixos, e determinar as novas coordenadas dos pontos no novo eixo. Neste caso, pode-se constatar que a informação adicional, relativa ao eixo CP2, é diminuta relativamente à CP1. Ou seja, considerando apenas uma variável CP1, reduz-se a dimensão do espaço sem grande perda de informação.

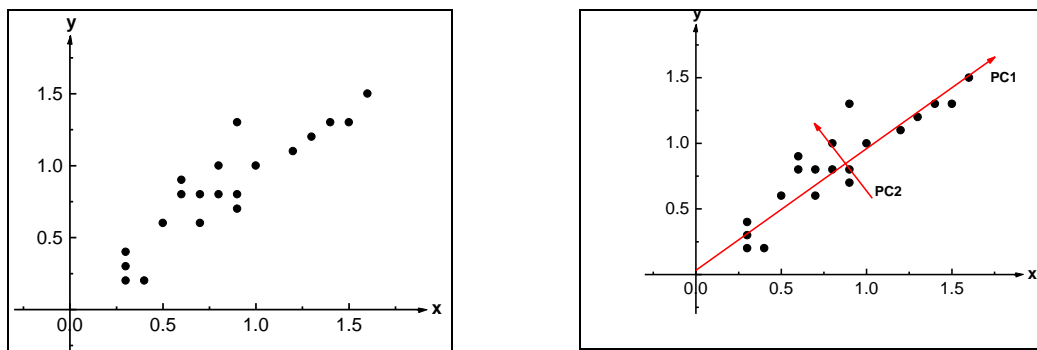


Figura 4. Transformação das variáveis originais em novos eixos ortogonais (GUIMARÃES, 2000).

A partir da posição espacial dos dados, podem ser calculadas as distâncias entre os mesmos, e a partir destas, avaliadas as medidas de similaridade e dissimilaridade entre os pontos. Cada ponto pode, assim, ser agrupado aos pontos de maiores proximidades espaciais ou pode ser excluído de um determinado grupo, dado seu distanciamento. É possível, ainda, em função da observação da direção de máximo espalhamento dos pontos, determinar quais são as variáveis, ou qual a composição de variáveis que melhor explica a variância dos dados.

2.4.2. ANÁLISE POR AGRUPAMENTO HIERÁRQUICO (HCA)

A Análise de Agrupamento (Cluster Analysis) ou Análise de Agrupamento Hierárquico (Hierarchical Cluster Analysis – HCA) constitui metodologia numérica multivariada com o objetivo de propor estruturas classificatórias ou de reconhecimento de existência de grupos. Ou seja, obter um esquema que possibilite reunir, um conjunto de n unidades amostrais que foi medido segundo p variáveis, em um número de grupos tal que exista homogeneidade dentro e heterogeneidade entre os grupos (FERREIRA, 2008).

Como no processo de agrupamento deseja-se obter informações relativas a combinações de pares de amostras, o número de estimativas de medidas de similaridade é relativamente grande, tornando-se inviável o reconhecimento de grupos homogêneos através da observação visual dessas estimativas. Então, torna-se necessário o uso de métodos de agrupamentos. Uma vez que existem vários tipos desses métodos, o método a ser adotado deve ser adequado ao objetivo e realidade amostral, pois cada método pode levar a diferentes padrões de agrupamentos. Torna-se importante destacar os métodos hierárquicos, nos quais as amostras são reunidas em grupos e o processo repete-se em diferentes níveis até formar uma estrutura em forma de árvore, forma gráfica denominada dendrograma (BORGES et al., 2007).

Os métodos hierárquicos podem ser subdivididos em dois tipos: aglomerativos, onde ocorrem sucessivas fusões das n amostras formando $n-1$, $n-2$ etc grupos, até formar um único grupo; e divisivos, partindo-se de um único

grupo e por sucessivas divisões obtém-se 2, 3 etc grupos. A caracterização do processo hierárquico faz-se através da união de dois agrupamentos numa certa etapa, produzindo um dos agrupamentos da etapa superior (FERREIRA, 2008).

O processo básico de todos os métodos aglomerativos de agrupamento, inicia-se com o cálculo de uma matriz de proximidade existente entre as amostras no espaço e finaliza-se com a construção do dendrograma, onde aparecem as sucessivas fusões das amostras, atingindo-se um estágio no qual todas as amostras estão em um único grupo (FERREIRA, 2008).

O cálculo da proximidade entre os grupos pode ser realizado utilizando-se três métodos ou algoritmos; o qual se baseia na medida de similaridade entre as amostras num conjunto de dados, utilizando-se na maioria das vezes, a distância euclidiana, conforme equação 1 (BORGES et al., 2007).

$$d_{rs} = \sqrt{\sum_{i=1}^m (x_{ri} - x_{si})^2}$$

Em que d_{rs} corresponde à distância entre as amostras r e s , e d_{\max} representa a distância entre qualquer par de amostras, na qual é informado o índice de similaridade, conforme equação abaixo (BORGES et al., 2007):

$$S_{rs} = 1 - \frac{d_{rs}}{d_{\max}}$$

*Método do vizinho mais próximo ou método do encadeamento simples (FERREIRA, 2008).

Inicialmente, cada amostra constitui um grupo, de acordo com a proximidade, as amostras mais próximas são agrupadas. Ou seja, uma amostra a ser agrupada, apresenta uma distância a este agrupamento igual à sua menor distância em relação aos membros do agrupamento.

Dados dois agrupamentos R e S , o coeficiente de distância entre eles é obtido por

$$d_{RS} = \min d_{rs}, \text{ com } \begin{cases} r \in R \\ s \in S \end{cases}$$

*Método do vizinho mais distante (FERREIRA, 2008)

Baseia-se na maior distância entre as amostras para formar os grupos. Ou seja, a maior similaridade significa o par de amostras mais distantes, tornando esse método oposto ao do vizinho mais próximo. Assim, o coeficiente de distância entre dois agrupamentos R e S é dado por

$$d_{RS} = \max d_{rs}, \text{ com } \begin{cases} r \in R \\ s \in S \end{cases}$$

*Método do centróide (média) (BORGES et al., 2007; FERREIRA, 2008).

O método do centróide é realizado da mesma forma que o do vizinho mais próximo e mais distante, com exceção de que a distância entre os grupos é tomada como a média da distância entre as duas amostras de cada grupo. Tal método é definido pela equação:

$$d_{ab \rightarrow c} = \frac{\sqrt{(n_a + n_c)d_{ac}^2 + (n_b + n_c)d_{bc}^2 - n_c d_{ab}^2}}{n_a + n_b + n_c}$$

Onde n_i corresponde ao número de amostras no grupo i .

2.4.3. REDES NEURAIS DE KOHONEM – MAPAS AUTO-ORGANIZÁVEIS (SOM)

As redes neurais artificiais podem ser definidas como sendo um conjunto de métodos matemáticos e algoritmos computacionais que tem o objetivo de imitar o comportamento de uma rede neural biológica na maneira de organizar, processamento da informação e aquisição de conhecimento do cérebro humano (FIDÊNCIO, 2001).

Um neurônio artificial, também denominado de percéptron, é formado pelos dendritos, que são os terminais de entrada através dos quais as informações são introduzidas ao neurônio; pelo corpo central, onde ocorre o processamento dos dados; e pelos axônios, que são os terminais de saída, pelos quais as informações são transmitidas para o neurônio vizinho (SILVA et al., 2008).

A arquitetura típica de uma rede neural é formada por uma camada de entrada, cujo número de neurônios corresponde ao número de variáveis de entrada, chamadas variáveis independentes, uma camada intermediária, no

qual os dados são processados, e uma camada de saída, na qual o número de neurônios depende da quantidade de respostas monitoradas, também denominadas de variáveis dependentes (SILVA et al., 2008).

As redes neurais permitem estimar as relações entre uma ou mais variáveis de entrada e uma ou muitas variáveis de saída. As variáveis de entrada estão relacionadas às medidas instrumentais e as variáveis de saída às propriedades de interesse monitoradas, sejam concentrações ou alguma propriedade físico-química (SILVA et al., 2008).

A transmissão de sinais entre neurônios ocorre do seguinte modo: pelos dendritos do neurônio ocorre a entrada do sinal, que passa pelo corpo celular e em seguida é transmitido para outros neurônios através do axônio. A passagem do sinal de um neurônio para os dendritos de outro neurônio é chamada de sinapse. Sinapses representam barreiras que modulam o sinal que é trocado através delas e a quantidade de sinal trocado depende de um parâmetro denominado de intensidade de sinapse ou peso (FIDENCIO, 2001).

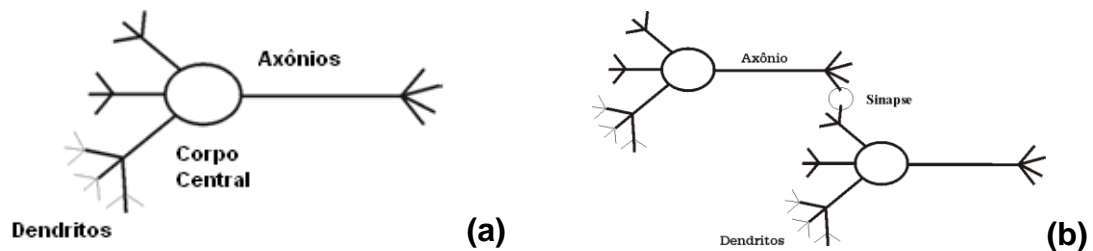


Figura 5. Estrutura simplificada de um neurônio artificial(a) e uma conexão sinapse (b)

Os Mapas Organizáveis de Kohonen ou simplesmente redes de Kohonen tem como principal característica a formação de um mapa topográfico dos padrões de entrada, no qual as localizações espaciais dos neurônios na grade são indicativas das características estatísticas intrínsecas contidas nos padrões de entrada. Sua topologia possui duas camadas, na qual todas as unidades de entrada encontram-se conectadas a todas as unidades de saída através de conexões sinápticas e esta camada de saída é organizada na forma de uma grade (em geral de duas dimensões).

Conforme citado anteriormente, a rede de Kohonen utiliza regras de aprendizado competitivo. Neste sentido, os neurônios de uma camada competem entre si pelo privilégio de permanecerem ativos, de tal forma que o neurônio com maior atividade, ou seja, o neurônio vencedor (BMU) seja o principal participante do processo de aprendizado.

O algoritmo responsável pela formação do mapa consiste de quatro etapas, sendo a primeira a inicialização do mapa, seguido de três processos essenciais que são o processo competitivo, o processo cooperativo e a adaptação sináptica. Uma breve descrição dos mesmos pode ser visualizada abaixo:

- Competição: para cada padrão de entrada, os neurônios da grade calculam seus respectivos valores de uma função discriminante. Esta função discriminante fornece a base para a competição entre os neurônios. O neurônio particular com o maior valor da função discriminante é declarado vencedor da competição.
- Cooperação: o neurônio vencedor determina a localização espacial de uma vizinhança topológica de neurônios excitados, fornecendo, assim, a base para a cooperação entre os neurônios vizinhos.
- Adaptação sináptica: permite que os neurônios excitados aumentem seus valores individuais da função discriminante em relação ao padrão de entrada através de ajustes adequados aplicados a seus pesos sinápticos. Este processo pode ser decomposto em duas fases, uma fase de ordenação seguida por uma fase de convergência. A ideia é fazer uma ordenação topológica dos vetores de pesos na primeira fase, e na segunda fase, realizar uma sintonia fina do mapa de característica produzindo, assim, uma quantização estatística acurada do espaço de entrada.

As etapas citadas acima formam a base para o algoritmo SOM e um resumo do mesmo pode ser visualizado nos passos abaixo:

- Passo 1: Inicialização da taxa de aprendizagem, raio topológico, função de vizinhança, número de iterações e da matriz de pesos sinápticos com valores aleatórios (entre 0 e 1).

- Passo 2: Calcular as distâncias dos dados com a matriz de pesos, de modo a encontrar o neurônio vencedor $i(x)$ no passo de tempo n usando o critério da distância euclidiana mínima:

$$i(x)_j = \arg \min_j \|x(n) - w_j\|, j=1,2,\dots,l \quad (6)$$

Em que $x(n)$ é a entrada ao neurônio j no instante n e l é o número de neurônios na grade.

Passo 3: Atualizar os vetores de pesos sinápticos de todos os neurônios usando a seguinte equação de atualização:

$$w_j(n+1) = w_j(n) + \eta(n) h_{j,i(x)}(n) (x(n) - w_j(n)) \quad (7)$$

Em que $\eta(n)$ é o parâmetro da taxa de aprendizagem e $h_{j,i(x)}$ é a função de vizinhança centrada em torno do neurônio vencedor $i(x)$. Torna-se importante ressaltar que, para ocorrer a convergência do mapa, é necessário reduzir o grau de vizinhança relativo ao neurônio vencedor (BMU) ao longo do treinamento.

Passo 4: Retorne ao passo 2 e repita o processo até que um critério de parada seja alcançado.

Durante o processo iterativo do treinamento e devido à atualização da vizinhança, os vetores de pesos sinápticos tendem a seguir a distribuição dos vetores de entrada, conduzindo a uma ordenação topológica do mapa. Assim, neurônios adjacentes tenderão a ter vetores de pesos sinápticos similares, ocorrendo, desta forma, assim os agrupamentos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Sítios de amostragem

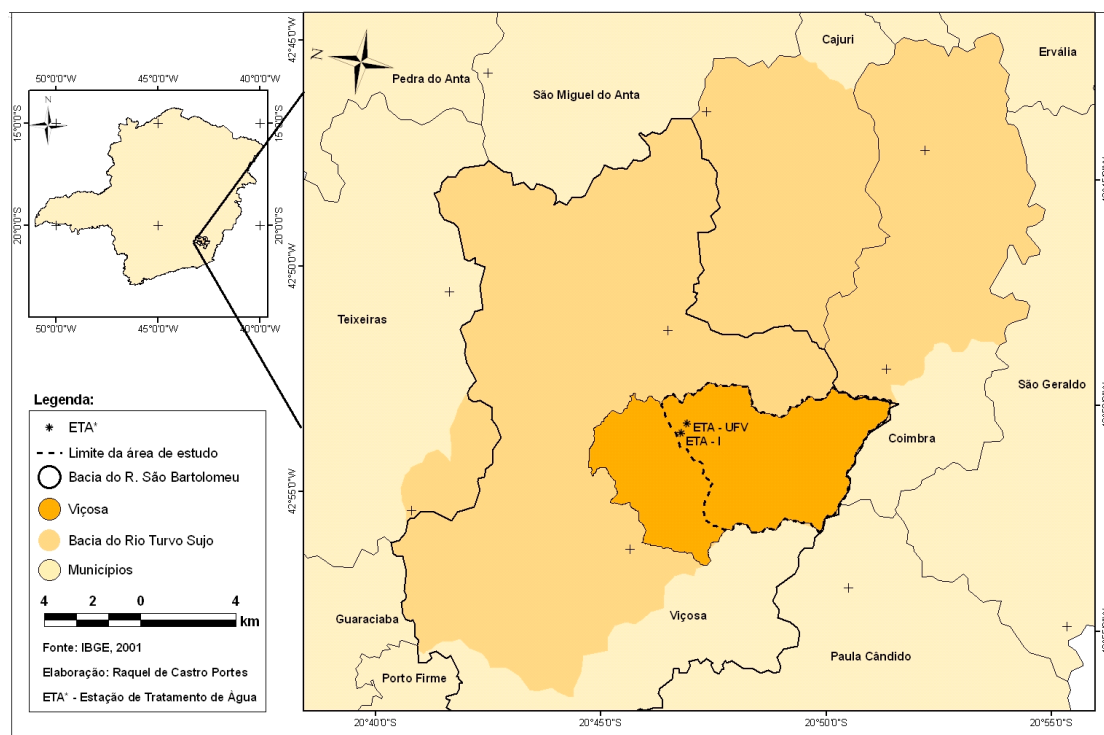


Figura 7a. Localização do município de Viçosa, destacando as sub-bacias hidrográficas do Ribeirão São Bartolomeu e do Rio Turvo Sujo.

A amostragem foi feita em 23 locais, sendo 8 pontos da sub-bacia do Ribeirão São Bartolomeu, localizada na região norte da cidade de Viçosa (Figuras 8 e 9) e 15 pontos da sub-bacia do Rio Turvo que atravessa as cidades de Coimbra, Cajuri e Viçosa (Figuras 10 e 11), situadas ao norte da Zona da Mata do Estado de Minas Gerais (Figura 7a e 7b).

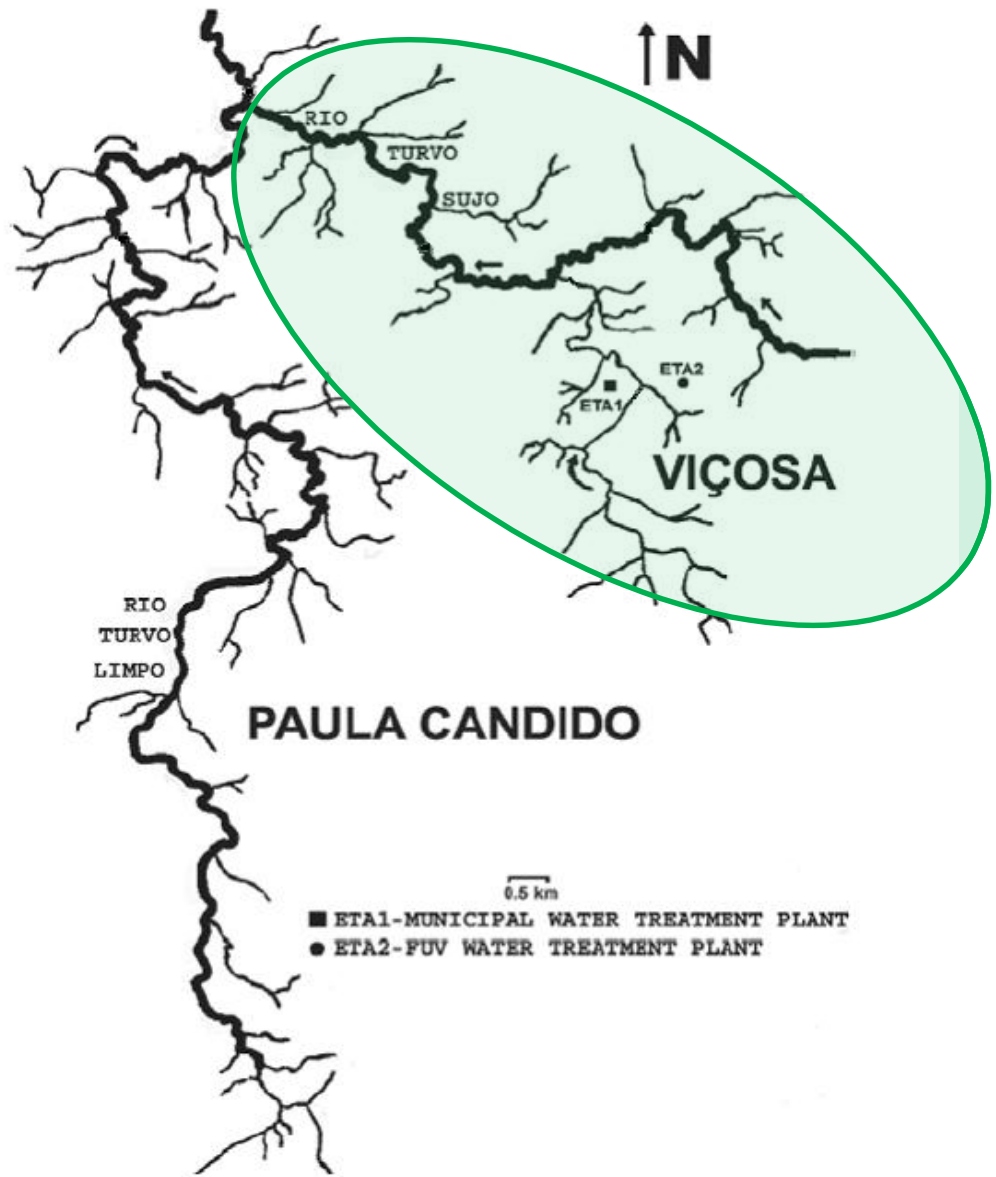


Figura 7b. Localização da sub-bacias dos rios Turvo Sujo e Ribeirão São Bartolomeu

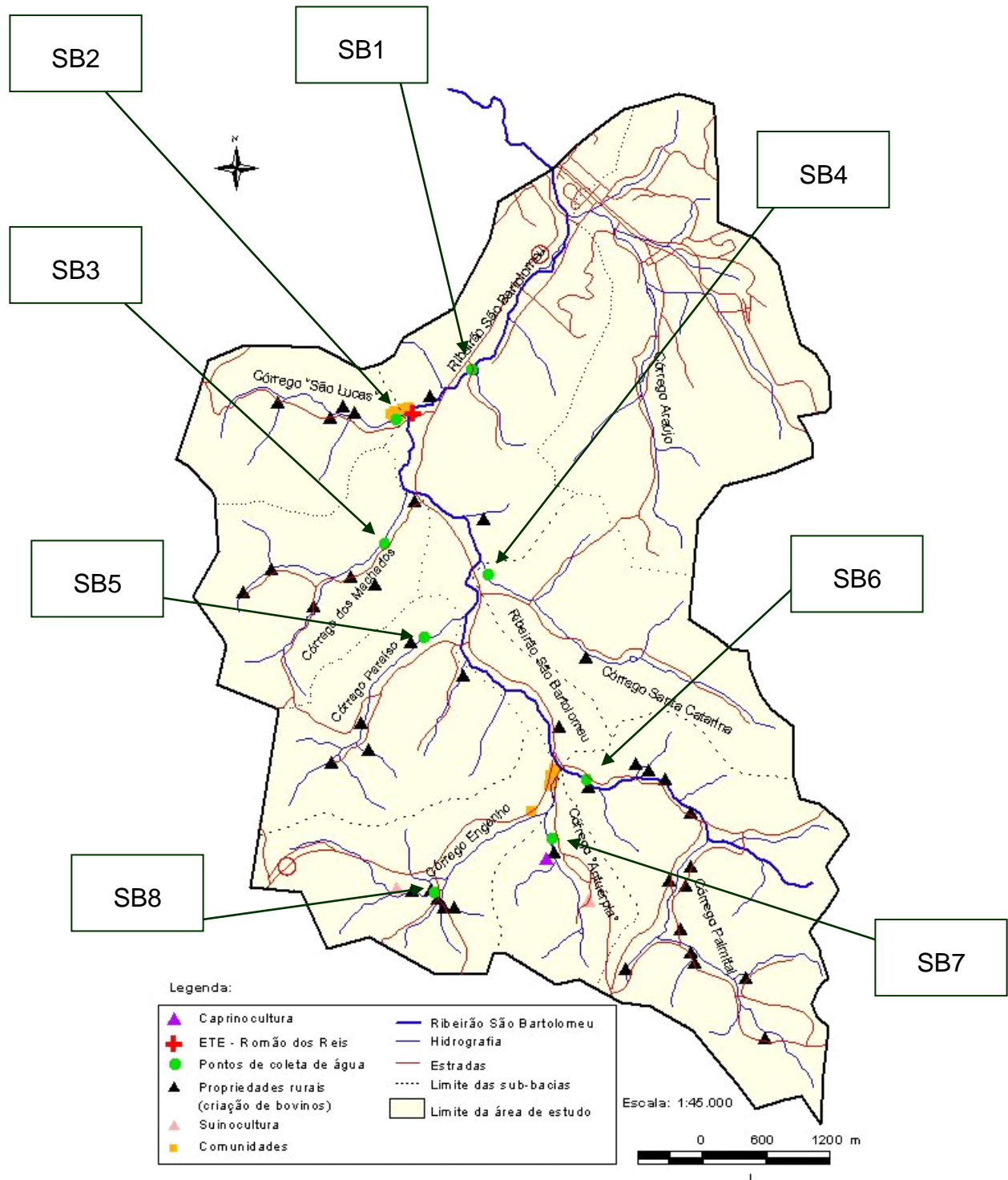


Figura 8. Localização dos pontos de amostragem da bacia do Ribeirão São Bartolomeu.



Figura 9. Ilustração dos pontos de amostragem na bacia hidrográfica do Ribeirão São Bartolomeu.

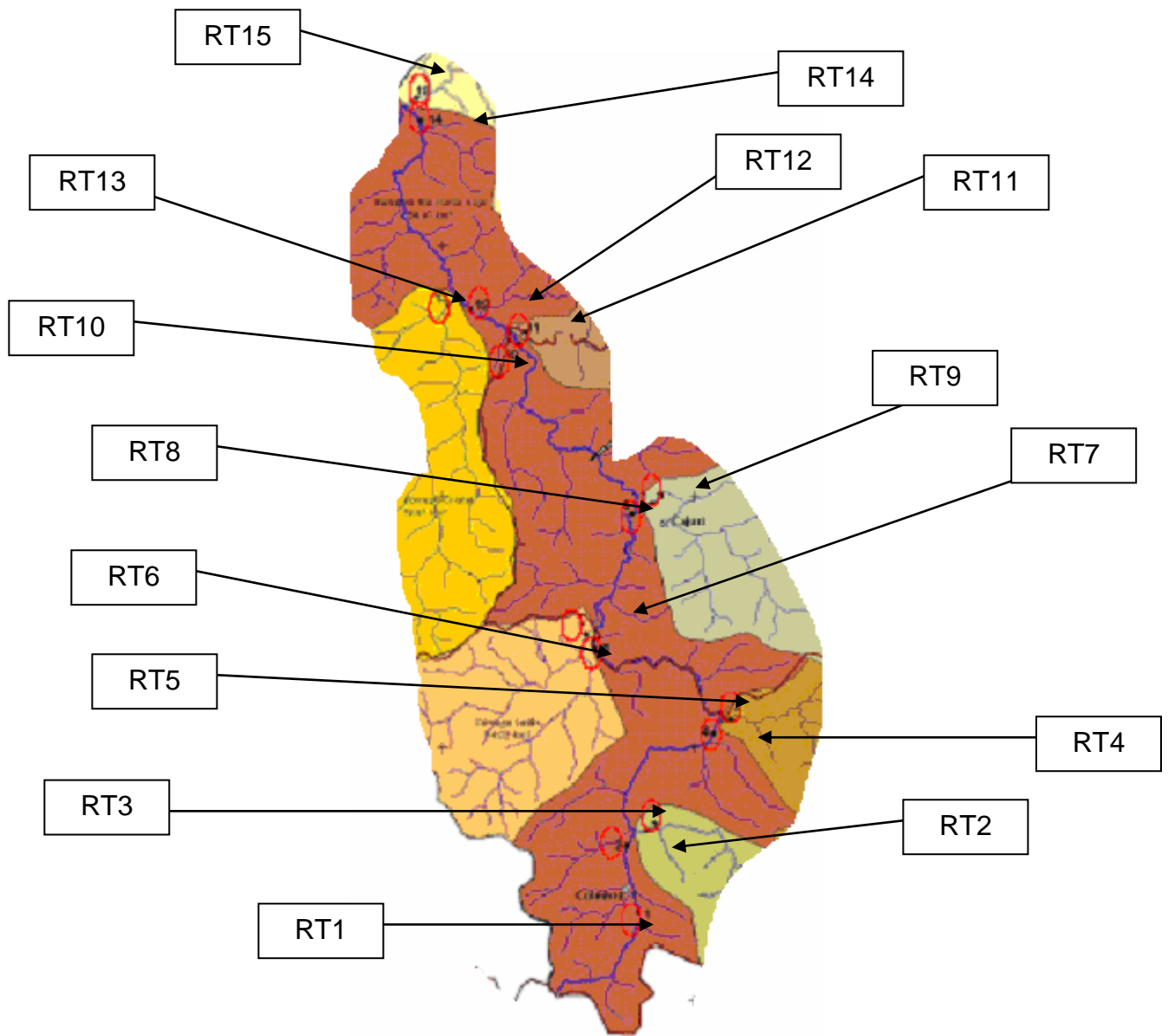


Figura 10. Localização dos pontos de amostragem da bacia do Rio Turvo Sujo.



Figura 11. Ilustração dos pontos de amostragem na bacia hidrográfica do Rio Turvo Sujo.

3.2. Coleta e preparo das amostras

Em cada sítio foi coletado 1,0 L de amostra, usando garrafas de polietileno etiquetadas, as mesmas foram enxaguadas várias vezes com a água amostrada, no processo denominado “ambientação” e imersas a ± 30 cm de profundidade e no leito do curso d’água. Em locais de difícil acesso, usou-se o frasco coletor constituído por um frasco de polietileno amarrado a um bastão, cuja amostra era imediatamente transferida às garrafas, após fazer a ambientação nas mesmas. Em seguida, as garrafas eram armazenadas em caixas de isopor contendo gelo até o processo de filtração. As coletas foram realizadas no período de nove meses, período este compreendido pelos meses de fevereiro a outubro de 2008.

As amostras foram filtradas a vácuo com membranas de acetato de celulose de 5 cm de diâmetro e porosidade de 0,45 μm . Em seguida, uma parte do filtrado foi titulada e o restante foi acidulado com HNO_3 até $\text{pH} < 2,0$ e armazenado a 4 °C em refrigerador, sendo que 100 mL da parte acidulada foram usados na determinação das concentrações de metais como Al, Cr, Cu, Cd, Pb, Mn, Fe e Zn por espectrometria de absorção atômica (chama) e os elementos Na, As, Ba e Se por espectrometria de emissão atômica (plasma).

3.2.1. Análises complementares

3.2.1.1. Parâmetros físicos e químicos

Foram feitas as quantificações dos parâmetros pH, Sólidos suspensos totais, Demanda Química de Oxigênio, Cor, Turbidez, Oxigênio Dissolvido, Fósforo, Nitrogênio Amoniacal, NTK e Nitrogênio Orgânico.

A quantificação realizada em campo, após calibração do equipamento, foi o parâmetro pH. A preservação das amostras, o transporte para o laboratório, bem como a estocagem foram feitos considerando as recomendações de métodos oficiais. As quantificações dos parâmetros citados anteriormente foram feitas em tempo hábil, antes de haver alterações das características originais

das amostras e seguindo recomendações das normas laboratoriais de métodos oficiais (ABNT,1987; Clescerl, 1998 e CETESB, 1993).

3.2.1.2. Quantificação dos elementos químicos

3.2.1.2.1. Espectrometria de absorção atômica

As determinações das concentrações dos metais Al, Fe, Mn, Cr, Cu, Cd, Pb, Zn, para efeito de comparação, foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção atômica VARIAN, modelo SpectrAA-200.

3.2.1.2.2. Espectrometria de emissão atômica

As determinações das concentrações dos elementos Na, As, Ba e Se, para efeito de comparação, foram realizadas em um espectrofotômetro de massa com plasma acoplado indutivamente, da marca Perkin Elmer, modelo Optima 3300 DV.

3.2.2. Capacidade de complexação das amostras por voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial

3.2.2.1. Determinação dos parâmetros voltamétricos

Os parâmetros de análise foram obtidos a partir da determinação e otimização dos mesmos, realizados por CUSTÓDIO (2001). Após alguns testes das condições já estabelecidas, podem-se chegar às melhores condições para o atual conjunto de amostras. Obtendo, assim, os parâmetros amostrais como o volume da amostra a ser titulado; o tipo, a concentração, o número e volume de cada adição da solução titulante e o tipo, valor de pH, volume e concentração do eletrólito de suporte, e também os instrumentais como o tempo de desoxigenação longo e curto, o de equilíbrio, o de deposição e de condicionamento, o potencial inicial, final e deposição e condicionamento, a altura do pulso (amplitude) e o incremento de varredura.

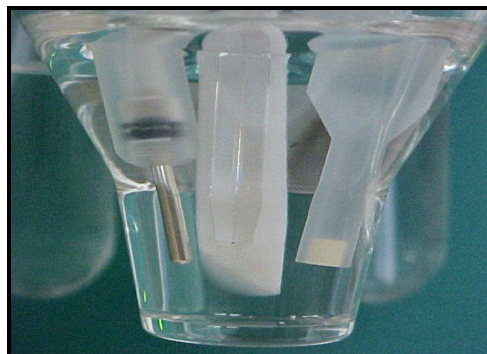
3.2.2.2. Analisador Voltamétrico

As determinações foram realizadas em um analisador voltamétrico VA Computrace, modelo 797, da Metrohm (Figura 12 (a) e (e)). Utilizando o

eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE) como eletrodo de trabalho, como eletrodo de referência o eletrodo prata/cloreto de prata e um eletrodo de platina como auxiliar (Figura 12 (b)).



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 12.(a) Instrumento voltamétrico 797 VA Computrace; (b) Conjunto de eletrodos; (c) e (d) medidor de pH adaptado e (e) Montagem completa do sistema.

3.2.2.3. Titulações voltamétricas

As amostras de água depois de filtradas foram tituladas com soluções de cobre 2,5 µg/mL, utilizando-se como técnica a voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial. Tendo como objetivo a determinação da capacidade de complexação da matéria orgânica dissolvida nessas amostras frente ao cobre.

Na cela voltamétrica foram adicionados 10 mL de água deionizada e 2,5 mL de eletrólito de suporte (ácido acético / acetato de sódio 0,1 mol L⁻¹ e pH = 4,72) para varredura do branco. Após lavagem da cela voltamétrica, foram adicionados 10 mL de amostra e 2,5 mL de eletrólito de suporte ocorrendo a varredura da amostra. Em seguida, foram feitas sequencialmente dez adições de 25 µL de solução de cobre 2,5 µg/mL, com o auxílio de uma micropipeta.

3.2.2.4. Aquisição e tratamento dos dados voltamétricos

Os dados voltamétricos foram registrados através do programa do polarógrafo Methrom, modelo 797 VA Computrace. Estes dados foram processados com o próprio programa do aparelho e também por programas comerciais que operam dentro do ambiente Windows, como o Origin versão 6.1.

O arquivo de dados adquirido no formato ASCII apresenta informações textuais e numéricas. Além de várias informações sobre condições experimentais o arquivo apresenta os dados numéricos dispostos em duas colunas. Na primeira, a faixa de potencial é sempre repetida para cada voltamograma obtido, enquanto os dados de corrente são informados na segunda coluna.

Cada conjunto de dados referentes a um voltamograma é separado por uma informação alfa-numérica. Desta forma, é possível ler este arquivo de dados em programas variados. O programa Origin, da Microcal, como exemplo, permite ler estes arquivos e os mesmos podem ser trabalhados na forma matricial e, posteriormente, apresentados globalmente na forma gráfica, que é o objetivo.

Para uma visualização gráfica dos dados de uma titulação voltamétrica, na qual são feitas várias adições micro volumétricas sucessivas de um agente titulante, é necessária uma disposição destes dados obtidos em arquivo no formato matricial numérico. Nesta disposição, o número de linhas deve estar de acordo com a faixa de potencial explorada, tendo em vista o potencial inicial e final e o número de pontos para cada voltamograma. Além disto, o número de colunas deverá estar em consonância com o número de adições micro volumétricas do titulante. Desta forma, a seqüência de tarefas executadas no programa Origin, tem como proposta facilitar esta alteração do arquivo de dados, para apresentação gráfica dos voltamogramas.

O arquivo é aberto no Origin como um conjunto de dados no formato ASCII, o cabeçalho constante no arquivo, enviado pelo potenciostato, é eliminado automaticamente nesta etapa. Posteriormente, marca-se a primeira coluna, que contém os dados de potencial referentes à faixa correspondente aos potenciais inicial e final, que são salvos na memória. Na seqüência, a primeira coluna (potenciais) é eliminada, ficando apenas a coluna com os dados de correntes dos vários voltamogramas. O arquivo é convertido em matriz e o comando *Expand Columns* é acionado, informando-se o ponto de corte na coluna única dos valores de corrente, relativos a cada voltamograma. Em seguida, a matriz ativa é convertida em uma planilha e a mesma é transposta. Os dados de potencial, mantidos na memória, são colados em uma coluna vazia e esta é nomeada como coluna X. O número de colunas será o número de voltamogramas mais a coluna de potencial. Em seguida, todas as colunas são marcadas, sendo feito o gráfico com todos os voltamogramas.

A seqüência de tarefas executadas no programa Origin facilita a alteração do arquivo de dados alfanuméricos para um arquivo numérico, permitindo visualizar, a partir deste arquivo de dados numérico, todos os voltamogramas (Figura 13).

[Measurement parameters begin]
 DP - Differential Pulse
 Initial purge time (s) : 600
 Conditioning cycles :
 Start potential (V) : 0.000
 End potential (V) : 0.000
 No. of cycles : 0
 Hydrodynamic (measurement) : No
 Cleaning potential (V) : 0.150
 Cleaning time (s) : 0.000
 Deposition potential (V) : -0.300
 Deposition time (s) : 60.000
 Sweep
 Equilibration time (s) : 30.000
 Start potential (V) : -0.300
 End potential (V) : 0.150
 Voltage step (V) : 0.001
 Voltage step time (s) : 0.400
 Sweep rate (V/s) : 0.002
 Pulse amplitude (V) : 0.050
 Pulse time (s) : 0.040
 Cell off after measurement : Yes
 [Measurement parameters end]

VR = 1-1
 591

-0.29999	2.8656e-9
-0.29922	2.8473e-9
-0.29846	2.8717e-9
-0.29770	2.8748e-9
-0.29694	2.8992e-9
.	.
+0.14709	1.1734e-9
+0.14786	1.1997e-9
+0.14862	1.2265e-9
+0.14938	1.2506e-9
+0.15015	1.2885e-9



-0.29999	2.8656e-9	2.9786e-009	3.2166e-009	3.1220e-009
-0.29922	2.8473e-9	2.9847e-009	3.2136e-009	3.1556e-009
-0.29846	2.8717e-9	2.9664e-009	3.2258e-009	3.1952e-009
-0.29770	2.8748e-9	2.9847e-009	3.2380e-009	3.2074e-009
-0.29694	2.8992e-9	3.0228e-009	3.1403e-009	3.2197e-009
.
+0.14709	1.1734e-9	1.1734e-008	1.4444e-008	1.5973e-008
+0.14786	1.1997e-9	1.1997e-008	1.4783e-008	1.6333e-008
+0.14862	1.2265e-9	1.2265e-008	1.5045e-008	1.687e-008
+0.14938	1.2506e-9	1.2506e-008	1.5500e-008	1.7368e-008
+0.15015	1.2885e-9	1.2885e-008	1.5836e-008	1.7844e-008

VR = 2-1
 591

-0.29999	2.9786e-9
-0.29922	2.9847e-9
-0.29846	2.9664e-9
-0.29770	2.9847e-9
-0.29694	3.0228e-9
.	.
+0.14709	1.1734e-8
+0.14786	1.1997e-8
+0.14862	1.2265e-8
+0.14938	1.2506e-8
+0.15015	1.2885e-8

VR = 3-1
 591

-0.29999	3.2166e-9
-0.29922	3.2136e-9
-0.29846	3.2258e-9
-0.29770	3.2380e-9
-0.29694	3.1403e-9
.	.
+0.14709	1.4444e-8
+0.14786	1.4783e-8
+0.14862	1.5045e-8
+0.14938	1.5500e-8
+0.15015	1.5836e-8

VR = 4-1
 591

-0.29999	3.1220e-9
-0.29922	3.1556e-9
-0.29846	3.1952e-9
-0.29770	3.2074e-9
-0.29694	3.2197e-9
.	.
+0.14709	1.5973e-8
+0.14786	1.6333e-8
+0.14862	1.687e-8
+0.14938	1.7368e-8
+0.15015	1.7844e-8

Figura 13. Rearranjo da matriz de dados obtida no Analisador Voltamétrico. Destacado em azul estão os parâmetros voltamétricos, em verde está a faixa de potencial comum a todas as varreduras voltamétricas e em amarelo estão os valores de corrente para cada varredura voltamétrica.

Estes voltamogramas foram usados no cálculo da capacidade de complexação do cobre pela matéria orgânica e da constante de estabilidade condicional do complexo aplicando o método de Pardo et al. (1994).

3.2.2.5. Determinação da capacidade de complexação da amostra e da constante de estabilidade condicional dos complexos

Os valores de capacidade de complexação e constante de estabilidade condicional foram determinados utilizando-se a curva de titulação, obtida a partir da construção de um gráfico dos valores máximos de corrente dos voltamogramas versus concentração de cobre(II) adicionado. Tal curva apresentou duas retas de inclinações bem definidas. A determinação do ponto de interseção dessas duas retas definiu o valor da capacidade de complexação para cada amostra. O valor da constante de estabilidade condicional (K) foi determinado através das inclinações das duas retas da curva de titulação e o valor de CC, conforme a equação:

$$K = \frac{m_b - m_a}{m_a \cdot CC} \quad (8)$$

Em que, m_b e m_a são as inclinações da segunda e primeira reta da curva de titulação, respectivamente (Pardo et al., 1994).

3.3. Preparo dos dados gerais para as análises quimiométricas

Após obtenção dos dados voltamétricos, dos físicos, dos químicos, da capacidade de complexação e constante de estabilidade condicional dos complexos, os mesmos foram dispostos em matrizes de dados com os valores das leituras das amostras nos 23 sítios de amostragem, no período de 9 meses.

Em seguida, as matrizes de dados foram transferidas para o ambiente MatLab 8.0. Neste ambiente, os dados foram pré-processados de acordo com a necessidade para tratamento dos mesmos.

3.3.1. Análises quimiométricas

3.3.1.1. Análise das Componentes Principais (PCA) dos dados

A Análise de Componentes Principais foi executada com o pacote PLS_ToolBox[®], dentro do qual se utilizou o programa PCAGUI, que opera no ambiente MatLab.

Os dados foram arranjados na forma de matriz com 23 linhas, representando as 15 amostras do Rio Turvo Sujo e 8 do Ribeirão São Bartolomeu e 24 colunas representando as variáveis analisadas, obtendo-se 9 matrizes do tipo 23:24, referentes aos nove meses de coleta, para proceder-se a análise temporal dos dados (Fig. 14a).

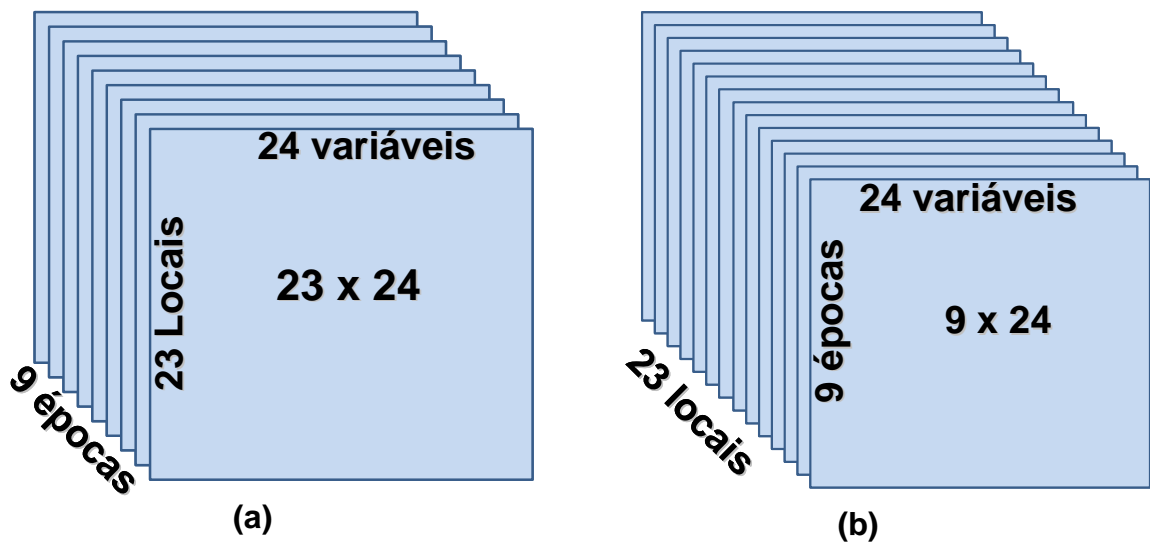


Figura 14. Esquema das disposições matriciais dos dados dos 23 locais nos 9 meses de coleta (a) e das 9 épocas de coleta nos 23 locais de amostragem (b).

Para a análise espacial dos dados, os mesmos foram organizados em uma matriz com 9 linhas, representando os nove meses de coleta e 24 colunas representando as variáveis analisadas, obtendo assim 23 matrizes do tipo 9:24 referentes aos locais de amostragem (Fig. 14b).

Para a análise temporal e espacial global, os dados foram dispostos em uma matriz do tipo 207:24, onde as 207 linhas são referentes a todas as amostras de água coletadas em 23 locais e 9 épocas e as 24 colunas as variáveis analisadas.

Os dados foram autoescalados para média zero e variância unitária, de tal forma que todas as variáveis tivessem o mesmo peso.

3.3.1.2. Análise por Agrupamento Hierárquico (HCA) dos Dados

A Análise por Agrupamento Hierárquico foi executada com o pacote PLS_ToolBox[®], dentro do qual se utilizou o programa CLUSTER, que opera no ambiente MatLab.

Os dados foram organizados em uma matriz com 23 linhas, representando as 15 amostras do Rio Turvo Sujo e 8 do Ribeirão São Bartolomeu e 24 colunas representando as variáveis analisadas, obtendo-se 9 matrizes do tipo 23:24, referentes aos nove meses de coleta.

O tipo de pré-processamento da matriz de dados (23:24) foi o autoescalamento para que todas as variáveis tivessem o mesmo peso.

3.3.1.3. Análise por Mapas Auto Organizáveis (SOM) dos dados

Foram realizadas análises para obtenção dos mapas auto organizáveis a partir do pacote SOM_ToolBox[®], dentro do qual se utilizou o programa SOM_GUI, que opera no ambiente MatLab. Além deste programa foram utilizadas outras rotinas para organização dos dados.

Os dados foram organizados na forma de matrizes para as análises temporal, espacial e global, tal como mencionado para a análise de componentes principais (PCA). Diferenciando-se apenas na primeira linha e na última coluna, onde a matriz de dados apresenta informações alfa-numéricas identificando as variáveis e as amostras, respectivamente.

Os dados foram autoescalados para média zero e variância unitária, para dar o mesmo peso a todas as variáveis.

Para a obtenção dos mapas Auto Organizáveis de Kohonen, foram feitos cálculos para otimização do tamanho único ideal dos mapas, a partir do cálculo dos valores do erro topológico e do erro quantitativo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização das amostras de água

4.1.1. Quantificação dos elementos químicos

Foram feitas análises dos elementos químicos Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Na, Pb, Zn, As, Ba e Se nos 15 locais ao longo da sub-bacia do Rio Turvo Sujo (RT1, RT2, RT3, RT4, RT5, RT6, RT7, RT8, RT9, RT10, RT11, RT12, RT13, RT14 e RT15) e 8 locais da sub-bacia do Ribeirão São Bartolomeu (SB1, SB2, SB3, SB4, SB5, SB6, SB7 E SB8). Os valores encontrados são apresentados nos quadros 2 a 10 e se encontram dentro dos valores permitidos pela legislação. Vale destacar que as análises de cádmio apresentaram valores de concentração em desacordo com os valores permitidos pela legislação. Tais valores deveriam ser reavaliados com o objetivo de esclarecer as causas dos mesmos, se são laboratoriais ou temporais ou sazonais.

Os teores encontrados para esses elementos tanto nos 15 sítios de amostragem da sub-bacia do Rio Turvo Sujo, quanto nos 8 sítios da sub-bacia do Ribeirão São Bartolomeu, mostram que a poluição dessas sub-bacias, em termos desses elementos, pode ser desconsiderada, dado que os valores se encontram em níveis muito abaixo do limite permitido pela legislação e em muitos casos as concentrações se encontram próximo do limite de quantificação das metodologias.

Apesar das concentrações desses elementos encontrarem-se próximas do limite de quantificação das metodologias analíticas utilizadas, esses valores contribuíram para a formação de grupamentos nas análises quimiométricas utilizando as ferramentas PCA, HCA e SOM, mesmo que as variações sejam mínimas.

Quadro 2. Resultados das análises de metais por espectrofotometria por absorção atômica e emissão atômica, das amostras de água do Rio Turvo Sujo (RT) e Ribeirão São Bartolomeu (SB), referentes ao mês de fevereiro.

FEVEREIRO	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Pb	Zn	As	Ba	Se
RT1	ND (*)	0,0087	0,0288	ND	0,0390	0,0122	2,9240	0,0191	0,0028	0,0328	0,0422	0,0284
RT2	ND	0,0072	ND	0,0051	0,6478	ND	10,0400	0,0274	0,0022	0,0124	0,0418	0,0071
RT3	ND	0,0076	ND	0,0042	0,1692	ND	2,3930	0,0294	0,0007	0,0369	0,0335	0,0268
RT4	ND	0,0096	ND	0,0015	0,1999	ND	3,4490	0,0165	0,0028	0,0136	0,0357	0,0015
RT5	ND	0,0093	ND	0,0056	0,1028	ND	2,3560	0,0291	0,0004	0,0100	0,0341	0,0222
RT6	ND	0,0083	ND	0,0027	0,0138	0,0047	3,1640	0,0307	0,0004	0,0000	0,0346	0,0220
RT7	ND	0,0134	ND	0,0072	0,1924	0,0012	5,9210	0,0374	0,0057	0,0102	0,0273	0,0139
RT8	ND	0,0143	0,0019	0,0094	0,1996	0,0237	3,4350	0,0260	0,0070	0,0002	0,0325	0,0003
RT9	ND	0,0144	ND	0,0084	0,0417	ND	3,6120	0,0313	0,0028	ND	0,0391	0,0174
RT10	ND	0,0117	ND	0,0105	0,1726	ND	3,0270	0,0261	0,0026	ND	0,0363	0,0208
RT11	ND	0,0164	0,0149	0,0088	0,1322	ND	2,1670	0,0372	0,0042	0,0177	0,0353	0,0129
RT12	ND	0,0169	ND	0,0101	0,1791	ND	3,0730	0,0154	0,0036	ND	0,0368	0,0178
RT13	0,0942	0,0209	ND	0,0092	0,1219	ND	3,1860	0,0272	0,0083	ND	0,0432	0,0169
RT14	0,2896	0,0199	ND	0,0098	0,1534	ND	2,9900	0,0186	0,0045	ND	0,0374	ND
RT15	0,1685	0,0200	ND	0,0121	0,1408	0,1022	2,4950	0,0310	0,0057	0,0190	0,0332	0,0221
SB1	ND	0,0197	ND	0,0145	0,0599	ND	3,2490	0,0227	0,0059	ND	0,0398	0,0128
SB2	ND	0,0218	0,0137	0,0123	0,1271	ND	2,2400	0,0283	0,0073	ND	0,0313	0,0025
SB3	ND	0,0217	ND	0,0080	0,1590	0,0032	2,5980	0,0311	0,0073	ND	0,0463	0,0004
SB4	0,1673	0,0178	ND	0,0098	0,1496	0,1749	2,9320	0,0295	0,0076	0,0013	0,0511	ND
SB5	0,2587	0,0188	ND	0,0127	0,0623	0,2620	2,3730	0,0285	0,0114	0,0091	0,0594	0,0000
SB6	0,1229	0,0217	ND	0,0119	0,6390	0,4257	2,1810	0,0132	0,0084	0,0069	0,0429	0,0130
SB7	0,2777	0,0189	ND	0,0138	0,1488	ND	3,6410	0,0324	0,0050	ND	0,0454	0,0125
SB8	0,2496	0,0181	ND	0,0186	0,0619	0,0067	2,5200	0,0221	0,0055	ND	0,0446	0,0142

Todas as variáveis com unidades estão em mg/L.

(*) ND – Não detectado.

Quadro 3. Resultados das análises de metais por espectrofotometria por absorção atômica e emissão atômica, das amostras de água do Rio Turvo Sujo (RT) e Ribeirão São Bartolomeu (SB), referentes ao mês de março.

MARÇO	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Pb	Zn	As	Ba	Se
RT1	0,0540	0,0184	0,0084	0,0074	0,1394	0,0480	13,3740	0,0327	0,0430	ND	0,0279	0,0076
RT2	ND	0,0029	ND	ND	0,1276	0,0259	5,3990	ND	0,0040	ND	0,0259	0,0114
RT3	ND	0,0026	ND	ND	0,2212	0,0246	3,3840	0,0029	0,0120	ND	0,0254	0,0027
RT4	ND	0,0005	ND	ND	0,1582	0,0276	4,1580	ND	0,0040	ND	0,0325	0,0106
RT5	ND	0,0055	ND	ND	0,0966	0,0395	4,4480	ND	0,3940	ND	0,0337	0,0045
RT6	ND	0,0040	ND	ND	0,0948	0,0345	3,2560	0,0051	0,0420	ND	0,0359	0,0133
RT7	0,4914	0,0070	ND	ND	0,1291	0,0330	4,4290	0,0019	0,0250	ND	0,0287	0,0052
RT8	0,1707	0,0067	ND	ND	0,1089	0,0309	3,9300	0,0130	0,0270	0,0011	0,0296	ND
RT9	ND	0,0031	ND	ND	0,1074	0,0382	3,3810	0,0037	0,0810	0,0000	0,0329	-0,0001
RT10	0,0409	0,0064	ND	ND	0,1450	0,0425	3,0310	0,0195	0,0260	ND	0,0375	0,0123
RT11	0,1068	0,0090	ND	ND	0,0941	0,0442	2,7960	0,0231	0,0450	ND	0,0281	0,0012
RT12	0,0872	0,0115	ND	ND	0,1238	0,0378	4,1170	0,0150	0,0400	ND	0,0353	0,0002
RT13	0,1335	0,0115	ND	ND	0,1934	0,0431	5,4190	0,0236	0,0460	0,0001	0,0340	0,0019
RT14	0,4629	0,0139	ND	ND	0,1344	0,0517	2,9690	0,0328	0,0340	0,0011	0,0379	0,0043
RT15	0,2229	0,0088	ND	ND	0,0873	0,1080	2,9200	0,0306	0,0520	0,0015	0,0274	0,0006
SB1	1,2776	0,0174	ND	ND	0,2242	0,0590	7,5080	0,0376	0,0740	ND	0,0350	0,0059
SB2	0,5425	0,0171	ND	ND	0,1161	0,0506	4,3520	0,0376	0,0830	0,0086	0,0305	ND
SB3	0,9960	0,0188	ND	ND	0,3027	0,0619	7,7480	0,0427	0,1110	ND	0,0442	0,0072
SB4	0,9873	0,0204	ND	ND	0,3242	0,0660	6,9530	0,0367	0,0790	0,0033	0,0389	ND
SB5	1,4026	0,0215	ND	ND	0,2116	0,0548	11,1070	0,0404	0,2530	ND	0,0379	0,0117
SB6	1,3735	0,0215	ND	ND	0,2020	0,0588	4,2960	0,0555	0,0690	0,0036	0,0301	0,0074
SB7	1,5721	0,0168	ND	ND	0,1807	0,0699	5,1400	0,0670	0,0850	0,0010	0,0382	ND
SB8	1,2990	0,0260	ND	ND	0,1441	0,0636	5,4470	0,0686	0,0790	ND	0,0376	ND

Todas as variáveis com unidades estão em mg/L.

(*) ND – Não detectado.

Quadro 4. Resultados das análises de metais por espectrofotometria por absorção atômica e emissão atômica, das amostras de água do Rio Turvo Sujo (RT) e Ribeirão São Bartolomeu (SB), referentes ao mês de abril.

ABRIL	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Pb	Zn	As	Ba	Se
RT1	ND	0,0233	0,0050	0,0204	0,1169	0,0174	3,2660	0,0728	0,0720	ND	0,0260	ND
RT2	ND	0,0145	ND	ND	0,3260	0,0871	10,7240	0,0484	0,0270	ND	0,0257	ND
RT3	ND	0,0147	0,0414	ND	0,0552	0,0218	2,7180	0,0565	0,0400	ND	0,0244	ND
RT4	ND	0,0158	ND	ND	0,1499	ND	19,4410	0,0431	0,1220	ND	0,0259	ND
RT5	ND	0,0215	0,0009	ND	0,0395	0,0210	2,8810	0,0405	0,0390	ND	0,0279	ND
RT6	ND	0,0196	ND	ND	0,0805	0,0097	3,8870	0,0504	0,0200	ND	0,0267	ND
RT7	ND	0,0244	ND	ND	0,0847	ND	9,8910	0,0594	0,1840	ND	0,0249	ND
RT8	ND	0,0247	ND	ND	0,0939	ND	4,1580	0,0587	0,0210	ND	0,0266	ND
RT9	ND	0,0242	ND	ND	0,0334	ND	4,5130	0,0770	0,0510	ND	0,0286	0,0010
RT10	ND	0,0271	0,0075	ND	0,1619	ND	3,9010	0,0556	0,0400	ND	0,0281	ND
RT11	ND	0,0284	ND	ND	0,0646	ND	2,8360	0,0786	0,0290	ND	0,0273	0,0036
RT12	ND	0,0320	ND	ND	0,1285	ND	4,2910	0,0655	0,0280	ND	0,0291	ND
RT13	ND	0,0301	0,0066	ND	0,0748	0,0070	4,0030	0,0627	0,0710	ND	0,0301	0,0009
RT14	0,7538	0,0316	ND	ND	0,0961	ND	12,8140	0,0507	0,0830	ND	0,0289	ND
RT15	0,7283	0,0347	ND	ND	0,0850	0,0311	3,0810	0,0618	0,0290	ND	0,0245	ND
SB1	0,7556	0,0362	ND	ND	0,0509	0,0378	3,3290	0,0689	0,0220	ND	0,0323	ND
SB2	1,2479	0,0351	ND	ND	0,0274	0,0161	3,1390	0,0589	0,0220	ND	0,0268	ND
SB3	1,5229	0,0437	ND	ND	0,1356	0,0681	3,4100	0,0691	0,0290	ND	0,0347	ND
SB4	2,4562	0,0495	ND	ND	0,1861	0,1088	3,5880	0,0626	0,0220	ND	0,0345	ND
SB5	2,9015	0,0446	ND	ND	0,0389	0,2052	3,4160	0,0709	0,0430	ND	0,0366	ND
SB6	3,1201	0,0477	0,0028	ND	0,0230	0,2480	2,8000	0,0757	0,0440	ND	0,0313	ND
SB7	3,6847	0,0503	ND	ND	0,0477	0,0047	3,9910	0,0718	0,0450	ND	0,0332	ND
SB8	4,0897	0,0534	0,0032	ND	0,0222	0,4162	3,2640	0,0714	0,0830	ND	0,0337	ND

Todas as variáveis com unidades estão em mg/L.

(*) ND – Não detectado.

Quadro 5. Resultados das análises de metais por espectrofotometria por absorção atômica e emissão atômica, das amostras de água do Rio Turvo Sujo (RT) e Ribeirão São Bartolomeu (SB), referentes ao mês de maio.

MAIO	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Pb	Zn	As	Ba	Se
RT1	0,7378	0,0299	ND	ND	0,0399	0,0151	3,4250	0,0562	0,0460	ND	0,0230	ND
RT2	ND	0,0174	ND	ND	0,0612	0,0007	12,8140	0,0559	0,0270	ND	0,0227	ND
RT3	ND	0,0204	ND	ND	0,0260	ND	2,7480	0,0641	0,0270	ND	0,0504	ND
RT4	ND	0,0220	ND	ND	0,0378	ND	3,9490	0,0601	0,0190	ND	0,0573	ND
RT5	ND	0,0241	ND	ND	0,0203	ND	2,7980	0,0541	0,0160	0,0606	0,0385	0,0132
RT6	ND	0,0260	ND	ND	0,0390	ND	3,9040	0,0682	0,0900	ND	0,0326	ND
RT7	ND	0,0222	ND	ND	0,1259	ND	9,3750	0,0638	0,0440	ND	0,0219	ND
RT8	ND	0,0267	ND	ND	0,0596	ND	4,9230	0,0834	0,0200	ND	0,0263	0,0041
RT9	ND	0,0267	ND	ND	0,0080	ND	4,2740	0,0746	0,0270	0,0224	0,0627	ND
RT10	ND	0,0302	ND	ND	0,0304	ND	4,1710	0,0639	0,0510	0,0070	0,0652	ND
RT11	ND	0,0287	ND	ND	0,0252	ND	3,0460	0,0905	0,0330	ND	0,0549	ND
RT12	ND	0,0316	ND	ND	0,0519	ND	3,9250	0,0854	0,0430	ND	0,0505	ND
RT13	ND	0,0347	ND	ND	0,0139	ND	3,4060	0,0761	0,0460	ND	0,0525	ND
RT14	ND	0,0360	ND	ND	0,0399	ND	4,4220	0,0897	0,0620	ND	0,0528	ND
RT15	ND	0,0313	ND	ND	0,0118	ND	2,8380	0,0785	0,0380	ND	0,0365	ND
SB1	ND	0,0363	ND	ND	0,0180	ND	4,1060	0,0869	0,1520	0,0003	0,0525	ND
SB2	ND	0,0334	ND	ND	0,0079	ND	3,2740	0,0775	0,0500	0,0022	0,0386	ND
SB3	ND	0,0312	ND	ND	0,1002	ND	3,4930	0,0913	0,0640	0,0033	0,0629	ND
SB4	ND	0,0325	ND	ND	0,0736	ND	3,7470	0,0799	0,0680	0,0123	0,0528	ND
SB5	ND	0,0328	ND	ND	0,0093	ND	3,3020	0,0936	0,1000	ND	0,0645	ND
SB6	0,2775	0,0379	ND	ND	0,0242	0,0169	2,7910	0,0617	0,1100	0,0002	0,0463	0,0008
SB7	ND	0,0358	ND	ND	0,0298	ND	6,0950	0,0700	0,2900	ND	0,0620	0,0056
SB8	ND	0,0368	ND	ND	0,0117	0,0256	3,4160	0,0620	0,1330	0,0115	0,0509	ND

Todas as variáveis com unidades estão em mg/L.

(*) ND – Não detectado.

Quadro 6. Resultados das análises de metais por espectrofotometria por absorção atômica e emissão atômica, das amostras de água do Rio Turvo Sujo (RT) e Ribeirão São Bartolomeu (SB), referentes ao mês de junho.

JUNHO	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Pb	Zn	As	Ba	Se
RT1	0,0450	0,0307	0,0073	0,0046	0,0618	0,0350	3,5260	0,1199	0,0610	ND	0,0489	ND
RT2	ND	0,0202	ND	ND	0,3951	0,0730	18,1610	0,0546	0,0740	ND	0,0448	0,0038
RT3	ND	0,0196	ND	ND	0,0154	0,0373	3,6290	0,0432	0,0680	ND	0,0391	ND
RT4	ND	0,0150	ND	ND	0,0163	ND	4,2040	0,0395	0,0510	ND	0,0415	0,0042
RT5	ND	0,0132	ND	ND	0,0424	ND	3,5000	0,0527	0,0820	ND	0,0461	ND
RT6	ND	0,0153	ND	ND	0,0760	ND	4,4460	0,0395	0,0580	ND	0,0501	0,0016
RT7	ND	0,0187	ND	ND	0,0808	0,0033	11,3080	0,0523	0,1080	0,0019	0,0319	ND
RT8	ND	0,0211	ND	ND	0,1228	ND	4,7520	0,0533	0,0690	ND	0,0552	ND
RT9	ND	0,0180	ND	ND	0,0282	ND	4,5160	0,0650	0,0800	ND	0,0511	0,0072
RT10	ND	0,0186	ND	ND	0,0291	ND	4,0760	0,0764	0,0690	ND	0,0520	ND
RT11	ND	0,0262	ND	ND	0,0064	ND	3,2690	0,0716	0,0770	0,0036	0,0483	0,0041
RT12	ND	0,0254	ND	ND	0,0290	ND	4,9830	0,0763	0,0820	0,0004	0,0471	ND
RT13	ND	0,0226	ND	ND	0,0362	0,0139	3,6180	0,0825	0,2080	ND	0,0575	ND
RT14	ND	0,0237	ND	ND	0,0312	ND	4,1160	0,0827	0,0990	ND	0,0544	0,0054
RT15	ND	0,0230	ND	ND	ND	ND	10,8550	0,0770	0,0700	ND	0,0371	ND
SB1	ND	0,0231	ND	ND	0,0217	ND	3,8530	0,0851	0,1030	ND	0,0563	ND
SB2	ND	0,0284	ND	ND	ND	ND	3,3870	0,1009	0,1170	0,0051	0,0591	ND
SB3	ND	0,0246	ND	ND	0,0692	ND	4,1700	0,0881	0,2060	ND	0,1069	ND
SB4	ND	0,0289	ND	ND	0,0488	0,0898	4,0080	0,0736	0,1080	ND	0,0647	ND
SB5	ND	0,0277	ND	ND	ND	ND	3,9960	0,0950	0,1440	ND	0,0571	ND
SB6	ND	0,0297	ND	ND	0,0081	0,0724	3,0380	0,0855	0,1340	ND	0,0513	ND
SB7	ND	0,0294	ND	ND	0,0170	0,0052	4,2840	0,0924	0,1860	ND	0,0585	ND
SB8	ND	0,0333	ND	ND	ND	0,1097	4,3560	0,1019	0,1810	ND	0,0554	ND

Todas as variáveis com unidades estão em mg/L.

(*) ND – Não detectado.

Quadro 7. Resultados das análises de metais por espectrofotometria por absorção atômica e emissão atômica, das amostras de água do Rio Turvo Sujo (RT) e Ribeirão São Bartolomeu (SB), referentes ao mês de julho.

JULHO	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Pb	Zn	As	Ba	Se
RT1	4,3296	0,0285	ND	0,0263	0,0021	0,0398	3,6120	0,1014	0,0840	ND	0,0496	ND
RT2	4,1417	0,0028	ND	0,0030	0,0655	0,0212	15,7860	0,0483	0,0110	ND	0,0807	ND
RT3	4,3050	ND	ND	ND	ND	0,0156	2,8750	0,1531	ND	0,0040	0,0451	ND
RT4	4,5316	ND	ND	ND	ND	0,0053	4,7950	0,0459	ND	ND	0,0587	ND
RT5	4,7119	ND	ND	ND	0,0118	0,0420	2,8320	0,0312	ND	0,0003	0,0703	ND
RT6	4,8057	ND	ND	ND	0,0088	0,0221	3,8210	0,0355	ND	ND	0,0641	ND
RT7	5,1709	ND	ND	ND	0,0519	ND	13,3740	0,0398	ND	ND	0,0379	ND
RT8	NR(**)	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
RT9	5,2993	ND	ND	ND	ND	ND	4,2500	ND	ND	ND	0,1233	ND
RT10	5,2575	ND	ND	ND	ND	ND	4,4030	0,0362	0,0360	ND	0,1021	ND
RT11	5,4926	ND	ND	ND	0,0142	ND	2,9750	0,0310	0,0450	ND	0,0624	ND
RT12	5,5568	0,0021	ND	ND	0,0062	ND	3,8520	0,0306	0,0230	ND	0,0650	ND
RT13	5,5491	0,0028	ND	ND	ND	0,0697	3,5090	0,0101	0,0250	ND	0,0770	0,0015
RT14	5,6707	0,0011	ND	ND	0,0180	ND	3,7530	ND	0,0100	ND	0,0712	0,0032
RT15	6,0704	0,0007	ND	ND	ND	0,0166	3,9610	0,0142	0,0370	ND	0,0477	ND
SB1	5,9665	0,0023	ND	ND	ND	0,0533	3,9260	0,0235	0,0060	ND	0,0582	ND
SB2	5,8089	0,0030	ND	ND	0,0044	0,0016	4,2410	ND	0,0100	ND	0,0775	ND
SB3	5,7738	0,0076	ND	ND	0,0203	ND	3,5500	0,0049	0,0200	ND	0,2148	ND
SB4	6,2211	0,0060	ND	ND	0,0212	0,0776	3,7740	0,0045	0,0280	ND	0,0796	ND
SB5	6,1495	0,0052	ND	ND	ND	ND	3,2580	ND	0,0180	ND	0,0757	0,0041
SB6	6,0578	0,0091	ND	ND	0,0010	0,1051	2,9930	ND	0,0110	ND	0,0916	ND
SB7	5,9359	0,0086	ND	ND	0,0339	ND	4,0690	ND	0,0280	ND	0,0721	0,0033
SB8	5,9690	0,0066	ND	ND	0,0171	0,0097	4,4610	0,0031	0,0440	ND	0,1216	ND

Todas as variáveis com unidades estão em mg/L.

(*) ND – Não detectado.

(**) NR – Não realizado.

Quadro 8. Resultados das análises de metais por espectrofotometria por absorção atômica e emissão atômica, das amostras de água do Rio Turvo Sujo (RT) e Ribeirão São Bartolomeu (SB), referentes ao mês de agosto.

AGOSTO	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Pb	Zn	As	Ba	Se
RT1	0,6184	0,0198	0,1610	0,0296	0,0472	0,0076	3,7220	0,0466	0,0020	ND	0,1030	0,0080
RT2	0,2719	0,0227	0,0999	0,0340	0,1870	0,0730	19,3130	0,0613	0,1670	0,0080	0,0640	ND
RT3	0,2195	0,0249	0,0936	0,0323	0,0300	0,0040	2,8720	0,0642	0,0440	ND	0,0610	ND
RT4	0,1865	0,0261	0,0750	0,0619	0,0924	0,0015	7,0710	0,0670	0,0370	0,0160	0,0630	0,0200
RT5	0,2882	0,0258	0,0606	0,0604	0,0508	0,0103	3,5290	0,0674	0,1990	ND	0,0590	0,0640
RT6	0,1648	0,0275	0,0802	0,0603	0,0662	0,0007	3,7610	0,0637	0,0220	ND	0,0670	ND
RT7	0,2911	0,0297	0,1104	0,0375	0,0787	0,0086	16,3740	0,0753	0,0620	ND	0,0600	0,0120
RT8	0,1691	0,0298	0,0944	0,0348	0,0855	ND	5,6330	0,0747	0,0220	0,0030	0,0710	ND
RT9	0,2290	0,0301	0,0818	0,0375	0,0317	ND	5,1340	0,0682	0,0250	ND	0,0680	ND
RT10	0,2118	0,0309	0,0750	0,0578	0,0573	0,0009	4,6330	0,0788	0,0280	ND	0,0670	0,0460
RT11	0,3499	0,0324	0,0508	0,0624	0,0220	0,0010	3,1810	0,0765	0,0410	ND	0,0690	0,0220
RT12	0,2266	0,0335	ND	0,0244	0,0678	0,0027	5,0510	0,0715	0,0290	0,0120	0,0630	ND
RT13	0,2112	0,0351	ND	ND	0,0342	0,0608	4,3810	0,0878	0,0440	ND	0,0720	0,0070
RT14	0,1346	0,0355	ND	ND	0,0391	ND	4,6820	0,0832	0,0370	ND	0,0680	0,0330
RT15	0,0989	0,0369	ND	ND	0,0429	0,0049	2,9810	0,0881	0,0290	ND	0,0590	ND
SB1	0,1460	0,0369	ND	ND	0,0496	0,0020	3,9410	0,0814	0,0380	ND	0,0690	0,1090
SB2	0,0810	0,0355	ND	ND	0,0419	ND	3,3740	0,0937	0,0400	ND	0,0620	ND
SB3	0,1093	0,0349	ND	ND	0,1767	0,0029	3,6330	0,0873	0,0370	0,0050	0,0740	0,0060
SB4	0,0869	0,0374	ND	ND	0,0690	0,0326	3,5910	0,0977	0,0510	ND	0,0710	ND
SB5	0,0803	0,0370	ND	ND	0,0073	0,0044	3,4690	0,0861	0,0680	ND	0,0720	ND
SB6	0,0971	0,0385	ND	ND	0,0378	0,1001	2,9560	0,1111	0,0260	ND	0,0680	0,0400
SB7	ND	0,0430	ND	ND	0,0724	0,0037	3,9010	0,1029	0,0680	ND	0,0720	ND
SB8	ND	0,0426	ND	ND	0,0257	0,0030	3,7690	0,1020	0,0650	0,0160	0,0680	0,0810

Todas as variáveis com unidades estão em mg/L.

(*) ND – Não detectado.

Quadro 9. Resultados das análises de metais por espectrofotometria por absorção atômica e emissão atômica, das amostras de água do Rio Turvo Sujo (RT) e Ribeirão São Bartolomeu (SB), referentes ao mês de setembro.

SETEMBRO	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Pb	Zn	As	Ba	Se
RT1	ND	0,0288	ND	0,0118	0,0868	0,0007	4,2660	0,0696	0,0035	ND	0,0650	0,0410
RT2	ND	0,0139	ND	ND	0,5566	0,0009	23,4600	0,0420	0,0046	ND	0,0660	ND
RT3	ND	0,0111	ND	ND	0,1153	ND	3,2640	0,0412	0,0107	ND	0,0580	0,1090
RT4	ND	0,0076	ND	ND	0,1265	ND	5,3040	0,0392	ND	ND	0,0650	0,0420
RT5	ND	0,0114	ND	ND	0,0973	ND	2,9260	0,0532	ND	ND	0,0660	0,0120
RT6	ND	0,0100	ND	ND	0,1251	ND	4,0830	0,0373	ND	ND	0,0660	0,0530
RT7	ND	0,0075	ND	0,0082	0,1720	0,0879	25,8800	0,0507	ND	ND	0,0600	ND
RT8	ND	0,0025	ND	0,0003	0,1474	0,0010	5,7110	0,0323	ND	ND	0,0670	0,0230
RT9	ND	0,0041	ND	ND	0,0912	ND	5,9010	0,0332	ND	ND	0,0730	ND
RT10	ND	0,0031	ND	0,0034	0,1501	ND	5,1950	0,0470	ND	ND	0,0700	0,0350
RT11	ND	0,0056	ND	0,0013	0,0988	ND	3,5930	0,0475	0,0007	ND	0,0610	0,0430
RT12	ND	0,0085	ND	0,0054	0,1345	ND	5,2910	0,0678	ND	0,0280	0,0730	0,0850
RT13	ND	0,0066	ND	ND	0,1104	0,0609	5,0350	0,0738	ND	ND	0,0630	0,1050
RT14	ND	0,0068	ND	ND	0,1167	0,0004	4,8790	0,0478	ND	ND	0,0680	0,0960
RT15	ND	0,0064	ND	ND	0,1186	ND	3,1890	0,0555	ND	ND	0,0610	ND
SB1	ND	0,0074	ND	ND	0,1225	ND	4,4680	0,0658	ND	ND	0,0730	0,0790
SB2	ND	0,0110	ND	ND	0,1170	ND	3,6200	0,0803	0,0011	ND	0,0640	0,0130
SB3	ND	0,0142	ND	ND	0,1671	0,0111	4,2180	0,0739	ND	ND	0,0800	0,1260
SB4	ND	0,0115	ND	ND	0,1262	0,0038	3,8420	0,0590	ND	ND	0,0740	0,1040
SB5	ND	0,0139	ND	ND	0,0992	0,0043	3,8740	0,0593	0,0003	ND	0,0810	0,0120
SB6	ND	0,0136	ND	ND	0,1375	ND	7,2290	0,0774	0,0009	ND	0,0680	0,0660
SB7	ND	0,0153	ND	ND	0,2210	ND	4,1580	0,0524	ND	0,0030	0,0700	0,0450
SB8	ND	0,0177	ND	ND	0,0971	0,0470	4,7120	0,0589	0,0007	ND	0,0720	0,0410

Todas as variáveis com unidades estão em mg/L.

(*) ND – Não detectado.

Quadro 10. Resultados das análises de metais por espectrofotometria por absorção atômica e emissão atômica, das amostras de água do Rio Turvo Sujo (RT) e Ribeirão São Bartolomeu (SB), referentes ao mês de outubro.

OUTUBRO	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Pb	Zn	As	Ba	Se
RT1	ND	0,0182	0,0050	0,0399	0,0578	0,0370	4,2770	0,0858	0,1000	0,0600	0,0750	0,0520
RT2	ND	0,0094	ND	0,0060	2,2463	0,3447	11,548	0,0512	0,0300	ND	0,0690	0,0700
RT3	ND	0,0111	ND	ND	0,0784	0,0094	3,0020	0,0725	0,0000	ND	0,0530	ND
RT4	ND	0,0092	ND	0,0003	0,0355	0,0085	4,3480	0,0725	0,0110	ND	0,0720	0,0410
RT5	ND	0,0095	ND	ND	0,0341	0,0145	2,6330	0,0771	0,0120	ND	0,0680	0,0230
RT6	ND	0,0105	ND	ND	0,0176	0,0190	4,2600	0,0960	0,0110	ND	0,0710	ND
RT7	ND	0,0118	ND	0,0010	0,0202	0,1452	39,150	0,0847	0,0340	ND	0,0570	0,0110
RT8	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
RT9	ND	0,0118	ND	ND	0,0260	0,0163	3,8170	0,0985	0,1420	ND	0,0700	0,0131
RT10	ND	0,0128	ND	ND	0,0335	0,0172	4,1490	0,1038	0,0980	ND	0,0710	0,0670
RT11	ND	0,0145	ND	ND	0,0507	0,0185	3,0490	0,1066	0,0260	ND	0,0690	0,1700
RT12	ND	0,0149	ND	ND	0,0361	0,0152	4,1600	0,1056	0,0350	0,0250	0,0710	0,0580
RT13	ND	0,0155	ND	ND	0,0802	0,0298	4,4860	0,1101	0,0200	ND	0,0750	ND
RT14	ND	0,0160	ND	0,0140	0,1038	0,0199	4,3050	0,1149	0,0620	ND	0,0710	0,0250
RT15	ND	0,0200	ND	0,0053	0,1764	0,0242	3,1390	0,1029	0,0240	ND	0,0640	0,0440
SB1	ND	0,0206	ND	0,0082	0,0417	0,0201	3,6370	0,1239	0,0460	ND	0,0710	0,0920
SB2	ND	0,0217	ND	0,0108	0,0531	0,0290	3,0710	0,1187	0,0420	0,0310	0,0620	ND
SB3	ND	0,0217	ND	0,0063	0,1195	0,0299	3,8470	0,1425	0,2760	ND	0,0770	0,0050
SB4	ND	0,0232	ND	0,0040	0,0853	0,0222	3,3240	0,1216	0,0400	ND	0,0770	0,0220
SB5	ND	0,0228	ND	0,0077	0,0297	0,7786	3,5890	0,1296	0,0290	0,0320	0,0101	ND
SB6	ND	0,0232	ND	0,0079	0,0684	0,0586	2,9440	0,1251	0,0330	ND	0,0680	0,0860
SB7	ND	0,0272	ND	0,0049	0,0392	0,0360	3,5280	0,1381	0,0410	ND	0,0780	0,1320
SB8	ND	0,0259	ND	0,0019	0,0148	0,0817	3,2910	0,1369	0,0870	ND	0,0740	0,0100

Todas as variáveis com unidades estão em mg/L.

(*) ND – Não detectado.

(**) NR – Não realizado

4.1.2. Análises físicas e químicas

Foram feitas análises físico-químicas dos parâmetros DQO, SST, P, N-NH₃, N-NTK, N-Org, cor, TB, pH, OD, que são parâmetros normalmente determinados em monitoramentos de cursos d'água. Os valores encontrados estão dispostos nos quadros 11 a 17.

Vale salientar que os locais RT2 e RT7 apresentaram elevados valores de DQO, P, N-NH₃ e N-NTK para a maioria dos meses de amostragem, confirmando que são os dois pontos de amostragem mais impactados da sub-bacia do Rio Turvo Sujo. Através de estudos locais, ressalta-se que esses dois pontos apresentam como principal fonte de poluição, o lançamento de efluentes domésticos o que torna o ambiente redutor, e pode ser corroborado pelos valores de OD observados e as maiores concentrações de amônia. Essas concentrações altas de amônia indica um descarte recente de efluentes domésticos, uma vez que o nitrogênio orgânico presente neste, em decorrência das excretas humanas, pode ser rapidamente convertido à espécie amônia pela atividade microbiana (CAMPANHA et al., 2010).

Com relação ao fenômeno de eutrofização, onde o parâmetro fósforo é o nutriente limitante, os valores de concentração de fósforo apresentados nos quadros 11 a 19 mostram que os locais RTs da sub-bacia do Rio Turvo Sujo foram os que apresentaram eutrofizados com maior frequência durante os nove meses de coleta. Para avaliar o estado de eutrofização dos corpos hídricos, Campanha e colaboradores (2010) basearem-se em valores aproximados como: concentração de fósforo total menor que 0,01-0,02 mg L⁻¹ corresponde ao estado não eutrófico; concentração de fósforo total entre 0,02 e 0,05 mg L⁻¹ considera-se estado intermediário e representa estado eutrófico para concentrações maiores que 0,05 mg L⁻¹.

Quadro 11. Resultados das análises físico-químicas das amostras de água do Rio Turvo Sujo (RT) e Ribeirão São Bartolomeu (SB), referentes ao mês de fevereiro.

FEVEREIRO	DQO	SST	P	N-NH ₃	N-NTK	N-ORG	Cor	TB	pH	OD
RT1	25,3498	0,0000	0,1631	0,1269	0,2807	0,1539	160	19,700	6,73	2,00
RT2	41,7414	0,0000	0,8422	8,0194	10,030	2,0108	100	11,400	6,97	1,40
RT3	21,6331	0,0000	0,0477	0,0770	0,4164	0,3394	175	20,500	6,62	1,60
RT4	19,2506	0,0000	0,1133	0,0862	1,3090	1,2228	150	15,200	6,85	2,40
RT5	14,7715	0,0000	0,0335	0,0000	0,3375	0,3393	50	8,1400	7,05	4,20
RT6	15,4005	0,0000	0,0410	0,0244	0,3091	0,2847	100	12,200	6,85	4,10
RT7	29,8670	0,0000	0,4126	13,633	14,840	1,2076	90	11,100	7,21	3,90
RT8	17,2302	0,0000	0,0954	0,0000	0,5520	0,5520	80	10,200	6,99	2,40
RT9	14,6190	0,0000	0,0986	0,0901	0,6781	0,5881	45	9,2100	6,41	2,90
RT10	17,9545	0,0000	0,0836	0,0000	0,4794	0,4794	70	10,040	6,95	2,50
RT11	16,1438	0,0000	0,0432	0,0000	0,1577	0,1577	100	16,200	7,07	3,40
RT12	17,7258	0,0000	0,0887	0,0000	0,4479	0,4479	60	9,6600	6,21	3,60
RT13	18,5073	0,0000	0,0271	0,0000	0,2113	0,2113	50	4,4900	6,54	3,30
RT14	17,8211	0,0000	0,0783	0,0000	0,3343	0,3343	80	13,600	7,11	5,10
RT15	17,3255	0,0000	0,0410	0,0000	0,2113	0,2132	80	13,800	6,70	5,40
SB1	0,00000	0,0053	0,0702	0,5156	5,9330	5,4174	50	8,0200	6,33	2,80
SB2	0,00000	0,0017	0,0426	0,0000	0,6214	0,6214	20	3,3200	6,94	2,80
SB3	0,00000	0,0042	0,0370	0,0000	0,6056	0,6056	60	6,8400	6,09	2,70
SB4	0,00000	0,0015	0,0314	0,0231	0,8579	0,8348	60	6,7800	6,57	4,10
SB5	13,7232	0,0221	0,0558	0,0000	0,3659	0,3659	250	40,300	6,39	1,50
SB6	0,00000	0,0030	0,0113	0,0954	0,1104	0,0150	70	7,4400	6,70	3,90
SB7	5,16530	0,0052	0,0943	0,1663	0,3470	0,1807	100	11,900	5,80	3,30
SB8	8,06240	0,0345	0,2419	0,6286	1,1670	0,5385	100	20,100	5,74	2,90

Todas as variáveis, DQO (Demanda Química de oxigênio), SST (Sólidos Suspensos Totais), P (Fósforo), N-NH₃ (Nitrogênio Amoniacal), N-NTK (Nitrogênio Inorgânico), N-ORG (Nitrogênio Orgânico), OD (Oxigênio Dissolvido) estão em mg/L, TB (Turbidez) em uT e Cor em uC.

Quadro 12. Resultados das análises físico-químicas das amostras de água do Rio Turvo Sujo (RT) e Ribeirão São Bartolomeu (SB), referentes ao mês de março.

MARÇO	DQO	SST	P	N-NH ₃	N-NTK	N-ORG	Cor	TB	pH	OD
RT1	12,9395	0,0591	0,2612	0,0875	0,9620	0,8746	250	106,00	5,80	5,87
RT2	36,2104	0,3160	0,8090	0,6548	2,4729	1,8180	400	426,00	6,70	7,09
RT3	8,69370	0,0231	0,0678	0,0454	0,2586	0,2132	150	42,400	5,57	3,62
RT4	14,3548	0,1482	0,3691	0,2897	1,0030	0,7133	300	217,00	6,58	5,03
RT5	27,0921	0,4580	0,6408	0,1781	1,0440	0,8659	550	663,00	6,70	7,23
RT6	9,50250	0,1383	0,2904	0,1242	0,8012	0,6769	350	283,00	6,60	4,84
RT7	9,90680	0,0645	0,2626	0,6346	0,8895	0,2549	100	115,00	6,80	5,90
RT8	14,3548	0,1800	0,3023	0,1453	1,0251	0,8798	350	203,00	6,25	7,20
RT9	13,1417	0,1262	0,2856	0,1177	1,0787	0,9611	200	154,00	6,70	7,48
RT10	7,78390	0,1020	0,3375	0,5353	1,7790	1,2436	300	183,00	6,24	6,25
RT11	5,49930	0,0579	0,1319	0,0008	1,8294	1,8286	200	97,900	5,65	5,93
RT12	6,55060	0,0950	0,2267	0,0000	0,9683	0,9683	400	184,00	6,34	6,60
RT13	5,60040	0,0159	0,0817	0,1400	0,7318	0,5918	100	45,400	5,95	7,16
RT14	6,83370	0,1460	0,2829	0,2556	0,8264	0,5708	600	292,00	5,73	7,69
RT15	6,26760	0,1155	0,1924	0,0862	0,5394	0,4532	450	184,00	5,62	6,58
SB1	7,88500	0,0256	0,0844	0,1308	0,7160	0,5852	200	45,800	5,97	7,19
SB2	0,00000	0,0048	0,0225	0,1453	0,3312	0,1859	35	7,0800	6,08	6,89
SB3	7,11670	0,0100	0,0400	0,0967	0,4984	0,4017	120	17,900	6,14	5,61
SB4	6,57090	0,0225	0,0571	0,1242	0,8232	0,6990	240	53,400	6,42	6,16
SB5	0,00000	0,0038	0,0327	0,1269	0,6308	0,5040	70	10,400	6,86	5,16
SB6	5,43860	0,0140	0,0351	0,1295	0,9021	0,7726	180	36,200	6,02	8,00
SB7	7,68280	0,0138	0,1160	0,5866	0,7507	0,1641	160	31,100	6,84	4,54
SB8	6,46980	0,0082	0,0785	0,4999	0,8422	0,3423	100	16,600	6,76	4,37

Todas as variáveis, DQO (Demanda Química de oxigênio), SST (Sólidos Suspensos Totais), P (Fósforo), N-NH₃ (Nitrogênio Amoniacal), N-NTK (Nitrogênio Inorgânico), N-ORG (Nitrogênio Orgânico), OD (Oxigênio Dissolvido) estão em mg/L, TB (Turbidez) em uT e Cor em uC.

Quadro 13. Resultados das análises físico-químicas das amostras de água do Rio Turvo Sujo (RT) e Ribeirão São Bartolomeu (SB), referentes ao mês de abril.

ABRIL	DQO	SST	P	N-NH ₃	N-NTK	N-ORG	Cor	TB	pH	OD
RT1	10,8701	0,0131	0,0764	0,0000	0,0000	0,0000	100	13,10	6,14	3,220
RT2	27,2969	0,0256	0,4524	8,0855	6,5847	0,0000	125	27,70	7,10	6,410
RT3	12,2897	0,0200	0,0186	0,0000	0,0000	0,0000	150	24,20	7,58	6,930
RT4	12,8981	0,0162	0,0839	0,3758	0,4047	0,0289	120	17,00	7,82	1,740
RT5	5,57700	0,0105	0,0171	0,0375	0,0012	0,0000	50	12,20	7,73	10,79
RT6	6,20570	0,0064	0,0311	0,1267	0,0624	0,0000	75	13,60	6,95	1,600
RT7	15,9806	0,0168	0,2863	13,409	1,6887	0,0000	50	12,90	7,28	18,40
RT8	12,1274	0,0112	0,0576	0,8413	0,6738	0,0000	85	13,10	7,56	8,350
RT9	8,78120	0,0100	0,0810	0,4388	0,2366	0,0000	25	6,770	6,88	2,030
RT10	11,4379	0,0235	0,1149	0,3378	0,4292	0,0914	110	18,30	6,22	2,290
RT11	7,99030	0,0175	0,0210	0,0000	0,2519	0,2519	50	26,40	7,91	12,10
RT12	15,3317	0,0323	0,1692	0,4466	0,1388	0,0000	75	24,40	6,24	2,830
RT13	8,43650	0,0055	ND	0,0000	0,0000	0,0000	30	5,470	6,20	1,440
RT14	10,0994	0,0257	0,0873	0,0414	0,0000	0,0000	75	26,60	7,16	1,010
RT15	6,69240	0,0053	0,0025	0,0000	0,0000	0,0000	50	9,160	7,27	0,950
SB1	5,57700	0,0073	0,0215	0,0021	0,0000	0,0000	60	11,10	6,47	4,600
SB2	0,00000	0,0038	ND	0,0000	0,0000	0,0000	10	4,260	6,56	4,700
SB3	5,94200	0,0060	0,0035	0,0000	0,6982	0,6982	60	8,420	6,15	4,000
SB4	7,05740	0,0056	ND	0,0000	0,0165	0,0165	50	12,50	7,43	4,600
SB5	11,6407	0,0190	ND	0,0000	0,0868	0,0868	80	11,10	7,91	0,500
SB6	6,40850	0,0086	ND	0,0000	0,0000	0,0000	50	6,700	8,27	3,500
SB7	10,2617	0,0121	0,0152	0,4453	0,6829	0,2376	130	17,70	8,13	4,100
SB8	8,74070	0,0111	ND	0,4820	0,3803	0,0000	130	18,30	6,28	3,000

Todas as variáveis, DQO (Demanda Química de oxigênio), SST (Sólidos Suspensos Totais), P (Fósforo), N-NH₃ (Nitrogênio Amoniacal), N-NTK (Nitrogênio Inorgânico), N-ORG (Nitrogênio Orgânico), OD (Oxigênio Dissolvido) estão em mg/L, TB (Turbidez) em uT e Cor em uC.

(*) ND – Não detectado.

Quadro 14. Resultados das análises físico-químicas das amostras de água do Rio Turvo Sujo (RT) e Ribeirão São Bartolomeu (SB), referentes ao mês de maio.

MAIO	DQO	SST	P	N-NH ₃	N-NTK	N-ORG	Cor	TB	pH	OD
RT1	0,00000	0,0129	0,0514	0,0000	0,0000	0,0000	85	6,1700	5,50	6,11
RT2	41,5711	0,0222	0,9536	11,587	9,5011	0,0000	90	12,400	7,05	4,57
RT3	0,00000	0,0083	0,0059	0,0000	0,0000	0,0000	80	9,8100	6,63	6,43
RT4	0,00000	0,0117	0,0543	0,0000	0,0000	0,0000	100	10,900	6,40	5,14
RT5	0,00000	0,0104	0,0087	0,0000	0,0000	0,0000	40	6,6600	7,05	8,76
RT6	0,00000	0,0062	0,0329	0,0000	0,0000	0,0000	80	9,1300	6,36	8,03
RT7	12,9151	0,0101	0,3305	20,582	2,5312	0,0000	75	7,5100	7,43	6,14
RT8	0,00000	0,0074	0,0553	0,0000	0,0000	0,0000	75	8,9300	6,38	7,51
RT9	12,9748	0,0102	0,0496	0,0000	0,0000	0,0000	20	5,8200	6,11	5,05
RT10	11,9400	0,0127	0,0673	0,0000	0,0000	0,0000	55	9,7200	6,34	7,01
RT11	6,80580	0,0151	0,0116	0,0000	0,0000	0,0000	60	12,200	6,50	9,62
RT12	5,97000	0,0122	0,0426	0,0000	0,0000	0,0000	65	9,5900	6,66	6,65
RT13	0,00000	0,0088	0,0022	0,0000	0,0000	0,0000	30	4,5800	5,99	7,90
RT14	0,00000	0,0123	0,0413	0,0000	0,0000	0,0000	60	10,100	6,31	9,55
RT15	0,00000	0,0074	0,0033	0,0000	0,0000	0,0000	40	10,500	6,43	8,21
SB1	0,00000	0,0063	0,0295	0,0283	0,0000	0,0000	30	3,9500	7,17	7,41
SB2	0,00000	0,0048	0,0035	0,0000	0,0000	0,0000	15	2,1400	7,35	7,03
SB3	0,00000	0,0057	0,0069	0,0000	0,0000	0,0000	45	5,8200	6,69	8,01
SB4	0,00000	0,0409	0,0595	0,0000	0,0000	0,0000	90	46,000	6,30	9,11
SB5	0,00000	0,0167	0,0163	0,0000	0,0000	0,0000	30	2,2600	5,94	2,50
SB6	6,36800	0,0052	ND	0,0000	0,0000	0,0000	30	3,8100	6,00	7,30
SB7	0,00000	0,0085	0,0517	0,0768	0,0000	0,0000	90	10,400	5,97	7,62
SB8	0,00000	0,0143	0,0439	0,5909	0,0000	0,0000	60	5,0500	6,23	8,44

Todas as variáveis, DQO (Demanda Química de oxigênio), SST (Sólidos Suspensos Totais), P (Fósforo), N-NH₃ (Nitrogênio Amoniacal), N-NTK (Nitrogênio Inorgânico), N-ORG (Nitrogênio Orgânico), OD (Oxigênio Dissolvido) estão em mg/L, TB (Turbidez) em uT e Cor em uC.

(*) ND – Não detectado.

Quadro 15. Resultados das análises físico-químicas das amostras de água do Rio Turvo Sujo (RT) e Ribeirão São Bartolomeu (SB), referentes ao mês de junho.

JUNHO	DQO	SST	P	N-NH ₃	N-NTK	N-ORG	Cor	TB	pH	OD
RT1	5,5919	0,0132	0,1112	0,0000	0,2338	0,2338	120	23,100	6,51	7,020
RT2	101,45	0,0537	1,7516	10,184	14,227	4,0430	90	30,600	7,02	6,450
RT3	6,2088	0,0032	0,0450	0,0126	0,1102	0,0976	60	10,200	6,45	7,930
RT4	8,4177	-0,0007	0,1398	0,9685	0,6612	0,0000	70	13,500	6,53	7,380
RT5	0,0000	0,0217	0,0488	0,0000	0,0067	0,0067	40	13,600	7,10	36,31
RT6	6,2884	0,0017	0,0551	0,0716	0,0301	0,0000	65	9,9600	6,88	12,50
RT7	26,367	0,0027	0,6741	33,716	28,653	0,0000	60	11,200	7,38	9,320
RT8	8,0595	0,0182	0,0979	1,8510	0,2872	0,0000	55	8,6200	7,41	8,330
RT9	9,7311	0,0095	0,0968	0,3863	0,6078	0,2215	30	6,1600	7,01	6,220
RT10	7,8207	0,0101	0,1005	0,5096	0,2872	0,0000	60	10,200	7,59	7,420
RT11	0,0000	0,0130	0,0264	0,0000	0,1636	0,1636	50	17,100	6,79	7,670
RT12	9,3132	0,0078	0,0846	0,3142	0,3473	0,0331	60	13,300	6,28	21,77
RT13	0,0000	-0,0028	0,0031	0,0000	0,1503	0,1503	20	4,9100	6,59	26,71
RT14	7,7212	0,0180	0,0533	0,0467	0,1970	0,1504	60	9,9400	6,55	26,86
RT15	0,0000	0,0125	0,0071	0,0000	0,0000	0,0000	25	8,2500	6,88	35,26
SB1	0,0000	0,0035	0,0286	0,0850	0,1670	0,0820	28	4,3900	6,68	8,180
SB2	0,0000	0,0011	0,0126	0,0000	0,0167	0,0167	15	2,3700	6,83	8,140
SB3	0,0000	0,0009	0,0137	0,0000	0,1069	0,1069	30	4,5700	6,41	8,700
SB4	0,0000	0,0049	0,0198	0,0000	0,0868	0,0868	50	14,200	6,75	8,780
SB5	0,0000	0,0112	0,0259	0,0000	0,2004	0,2004	100	14,500	6,38	6,230
SB6	0,0000	0,0019	0,0028	0,0000	0,0000	0,0000	30	5,0000	6,26	8,260
SB7	0,0000	0,0061	0,0610	0,1286	0,3607	0,2321	50	9,6400	6,43	8,370
SB8	5,1342	0,0158	0,0679	1,1392	1,5529	0,4137	100	28,000	6,28	8,300

Todas as variáveis, DQO (Demanda Química de oxigênio), SST (Sólidos Suspensos Totais), P (Fósforo), N-NH₃ (Nitrogênio Amoniacal), N-NTK (Nitrogênio Inorgânico), N-ORG (Nitrogênio Orgânico), OD (Oxigênio Dissolvido) estão em mg/L, TB (Turbidez) em uT e Cor em uC.

Quadro 16. Resultados das análises físico-químicas das amostras de água do Rio Turvo Sujo (RT) e Ribeirão São Bartolomeu (SB), referentes ao mês de julho.

JULHO	DQO	SST	P	N-NH ₃	N-NTK	N-ORG	Cor	TB	pH	OD
RT1	NR	0,0039	0,0583	0,0965	0,22710	0,1306	60	7,3900	6,30	7,00
RT2	NR	0,0680	0,6735	6,9763	15,8295	8,8532	120	44,200	6,70	7,09
RT3	NR	0,0033	0,2033	0,0000	0,17700	0,1770	80	6,0500	7,58	6,93
RT4	NR	0,0140	0,0509	0,6017	0,92170	0,3200	100	9,0900	6,40	5,14
RT5	NR	0,0072	0,0278	0,0000	0,09350	0,0935	50	11,900	6,70	7,23
RT6	NR	0,0058	0,0344	0,2423	0,61110	0,3688	70	11,400	6,60	4,84
RT7	NR	0,0070	0,3991	25,195	25,8483	0,6530	65	9,7000	6,80	5,90
RT8	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
RT9	NR	0,0073	0,1483	0,6523	0,83160	0,1793	40	5,5900	5,90	6,10
RT10	NR	0,0107	0,0562	1,0106	0,48760	0,0000	70	14,900	6,90	7,20
RT11	NR	0,0144	0,0270	0,0000	0,01670	0,0167	75	10,900	5,65	5,93
RT12	NR	0,0085	0,0849	0,6442	0,34400	0,0000	80	10,600	6,24	5,40
RT13	NR	0,0069	0,0126	0,0000	0,06010	0,0601	50	6,4700	6,70	5,90
RT14	NR	0,0096	0,0525	0,4283	0,14030	0,0000	60	10,000	7,11	5,10
RT15	NR	0,0019	0,0073	0,0184	0,13690	0,1185	75	4,7600	6,70	5,40
SB1	NR	0,0017	0,0108	0,1102	0,11690	0,0066	25	4,4600	6,75	6,65
SB2	NR	0,0018	0,0020	0,0000	0,32730	0,3273	10	3,1700	6,78	7,80
SB3	NR	0,0024	0,0103	0,0000	0,11350	0,1135	40	5,0700	6,66	4,60
SB4	NR	0,0058	ND	0,0000	0,29050	0,2905	50	12,800	6,42	6,16
SB5	NR	0,0059	ND	0,0092	0,23040	0,2212	50	4,7200	6,20	6,50
SB6	NR	0,0019	ND	0,0000	0,21040	0,2104	25	3,1700	6,30	7,30
SB7	NR	0,0028	0,0360	0,0000	0,10350	0,1035	100	11,150	6,20	8,10
SB8	NR	0,0906	0,0275	1,1943	1,43600	0,2417	70	7,6500	6,38	6,23

Todas as variáveis, DQO (Demanda Química de oxigênio), SST (Sólidos Suspensos Totais), P (Fósforo), N-NH₃ (Nitrogênio Amoniacal), N-NTK (Nitrogênio Inorgânico), N-ORG (Nitrogênio Orgânico), OD (Oxigênio Dissolvido) estão em mg/L, TB (Turbidez) em uT e Cor em uC.

(*) ND – Não detectado.

(**) NR – Não realizado.

Quadro 17. Resultados das análises físico-químicas das amostras de água do Rio Turvo Sujo (RT) e Ribeirão São Bartolomeu (SB), referentes ao mês de agosto.

AGOSTO	DQO	SST	P	N-NH ₃	N-NTK	N-ORG	Cor	TB	pH	OD
RT1	11,1100	0,0147	0,0817	ND	ND	ND	55,0000	13,600	6,5000	7,5000
RT2	42,3796	0,0550	0,2299	0,3378	1,1568	0,8190	50,0000	51,900	7,1000	6,4100
RT3	ND	0,0035	0,0367	ND	ND	ND	50,0000	9,1400	6,6300	6,4300
RT4	6,58520	0,0083	0,1911	0,1621	ND	ND	50,0000	21,000	6,5800	5,0300
RT5	ND	0,0050	0,0135	ND	ND	ND	40,0000	8,2200	7,0500	8,5000
RT6	ND	0,0032	0,0642	ND	ND	ND	50,0000	11,000	6,2000	6,9000
RT7	33,9764	0,0128	0,2389	2,1553	2,4224	0,2671	55,0000	17,700	7,4300	6,1400
RT8	ND	0,0039	0,1005	0,8689	ND	ND	60,0000	10,200	7,0000	6,2000
RT9	5,81760	0,0093	0,1000	0,7482	ND	ND	30,0000	6,0500	7,2000	6,9000
RT10	8,18100	0,0158	0,0888	0,3732	ND	ND	90,0000	17,100	6,5000	5,9000
RT11	ND	0,5687	0,0203	ND	ND	ND	80,0000	21,700	6,7900	7,6700
RT12	6,22160	0,0139	0,0974	0,1791	ND	ND	50,0000	15,900	6,6600	6,6500
RT13	ND	0,0017	0,0089	ND	ND	ND	25,0000	3,4200	6,2000	6,5000
RT14	5,41360	0,0057	0,0461	ND	ND	ND	70,0000	9,2200	6,3100	9,5500
RT15	ND	0,0013	0,0124	ND	ND	ND	40,0000	6,0100	5,6200	6,5800
SB1	ND	0,0020	0,0230	ND	ND	ND	25,0000	3,7800	6,9000	6,7000
SB2	ND	0,0021	0,0108	ND	ND	ND	20,0000	2,6600	6,3000	8,2000
SB3	ND	0,0151	0,0121	ND	0,3528	0,6221	50,0000	10,900	6,7500	4,4000
SB4	ND	0,0073	0,0241	ND	ND	ND	50,0000	9,0400	7,0900	5,5000
SB5	ND	0,0174	0,0477	ND	ND	ND	33,0000	2,5800	6,4000	6,2300
SB6	ND	0,0061	0,0150	ND	ND	ND	50,0000	6,3400	6,7000	6,1000
SB7	ND	0,0064	0,0604	ND	ND	ND	60,0000	8,5200	6,1000	7,9000
SB8	8,64560	0,0203	0,0804	ND	ND	ND	125,0000	9,6300	6,2000	6,5000

Todas as variáveis, DQO (Demanda Química de oxigênio), SST (Sólidos Suspensos Totais), P (Fósforo), N-NH₃ (Nitrogênio Amoniacal), N-NTK (Nitrogênio Inorgânico), N-ORG (Nitrogênio Orgânico), OD (Oxigênio Dissolvido) estão em mg/L, TB (Turbidez) em uT e Cor em uC.

(*) ND – Não detectado.

Quadro 18. Resultados das análises físico-químicas das amostras de água do Rio Turvo Sujo (RT) e Ribeirão São Bartolomeu (SB), referentes ao mês de setembro.

SETEMBRO	DQO	SST	P	N-NH ₃	N-NTK	N-ORG	Cor	TB	pH	OD
RT1	7,27200	0,0123	0,0679	ND	ND	ND	50,0000	14,100	6,7200	6,1000
RT2	105,545	0,0407	0,1906	0,1713	0,0929	ND	125,0000	44,600	6,8900	2,0000
RT3	ND	0,0073	0,0493	ND	ND	ND	60,0000	11,000	6,8200	5,4000
RT4	5,55500	0,0054	0,2726	0,2512	ND	ND	100,0000	16,000	6,7400	2,6000
RT5	7,27200	0,0075	0,0203	0,0546	ND	ND	55,0000	7,0600	7,1700	6,8000
RT6	ND	0,0063	0,0554	0,3850	ND	ND	55,0000	7,0600	7,0100	6,3000
RT7	43,7936	0,0177	0,1629	0,8636	0,5607	ND	80,0000	25,100	7,5500	3,7000
RT8	ND	0,0009	0,0827	ND	ND	0,0889	55,0000	7,2300	6,7500	5,1000
RT9	ND	0,0109	0,1542	0,5266	ND	ND	30,0000	6,6600	6,8600	3,8000
RT10	ND	0,0169	0,0944	ND	ND	ND	40,0000	6,2100	7,1100	4,7000
RT11	ND	0,0104	0,0211	ND	ND	ND	60,0000	21,100	7,4800	7,4000
RT12	ND	0,0105	0,1134	ND	ND	ND	30,0000	9,1800	7,0300	5,3000
RT13	ND	0,0004	0,0124	ND	ND	0,1138	25,0000	3,5900	6,7600	6,2000
RT14	6,56500	0,2042	0,0522	ND	ND	0,0199	30,0000	7,0500	6,9800	7,0000
RT15	ND	0,0027	0,0169	ND	ND	ND	30,0000	5,9200	7,4000	7,2000
SB1	ND	0,0044	0,0384	ND	ND	ND	20,0000	3,2100	7,3200	5,4000
SB2	ND	0,0098	0,0296	ND	ND	ND	50,0000	18,300	7,6100	6,0000
SB3	ND	0,0099	0,0312	ND	ND	0,0430	50,0000	11,100	7,6600	5,0000
SB4	ND	0,0095	0,0286	ND	ND	ND	30,0000	12,200	8,1500	7,1000
SB5	ND	0,0216	0,0310	ND	ND	0,2235	10,0000	18,200	6,3600	2,0000
SB6	ND	0,0119	0,0217	ND	ND	0,1107	50,0000	14,800	6,9200	7,1000
SB7	ND	0,0031	0,0448	ND	ND	ND	40,0000	7,3300	6,7200	6,0000
SB8	ND	0,0113	0,0753	0,6446	ND	ND	15,0000	7,9600	6,6900	5,3000

Todas as variáveis, DQO (Demanda Química de oxigênio), SST (Sólidos Suspensos Totais), P (Fósforo), N-NH₃ (Nitrogênio Amoniacal), N-NTK (Nitrogênio Inorgânico), N-ORG (Nitrogênio Orgânico), OD (Oxigênio Dissolvido) estão em mg/L, TB (Turbidez) em uT e Cor em uC.

(*) ND – Não detectado.

Quadro 19. Resultados das análises físico-químicas das amostras de água do Rio Turvo Sujo (RT) e Ribeirão São Bartolomeu (SB), referentes ao mês de outubro.

OUTUBRO	DQO	SST	P	N-NH ₃	N-NTK	N-ORG	Cor	TB	pH	OD
RT1	ND	0,0202	0,0854	NR	0,3000	NR	75,0000	21,6000	6,2700	3,7000
RT2	ND	0,0174	0,1648	NR	8,3000	NR	70,0000	10,2000	6,9000	2,4000
RT3	ND	0,0103	0,0355	NR	0,2100	NR	80,0000	11,0000	6,2400	2,8000
RT4	ND	0,0099	0,1502	NR	1,1000	NR	20,0000	4,4400	6,6500	2,8000
RT5	ND	0,0150	0,0312	NR	0,3200	NR	35,0000	12,8000	6,9300	5,4000
RT6	ND	0,0105	0,0833	NR	0,2100	NR	55,0000	15,9000	6,8300	4,7000
RT7	ND	0,0372	0,3260	NR	10,430	NR	120,0000	33,2000	7,5800	3,3000
RT8	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
RT9	ND	0,0187	0,1032	NR	0,5100	NR	28,0000	6,8400	7,3500	3,2000
RT10	ND	0,0206	0,0411	NR	0,4500	NR	60,0000	18,1000	7,2100	4,1000
RT11	ND	0,0101	ND	NR	0,1500	ND	70,0000	17,9000	7,6100	5,6000
RT12	ND	0,0127	0,0087	NR	0,3000	NR	28,0000	20,1000	7,3000	3,9000
RT13	ND	0,0077	ND	NR	0,1100	NR	80,0000	14,0000	7,1800	4,4000
RT14	ND	0,0066	0,0671	NR	0,1500	NR	35,0000	11,2000	7,1800	4,8000
RT15	ND	0,0032	0,0195	NR	0,1200	NR	50,0000	7,0000	7,3800	5,7000
SB1	ND	0,0034	0,0302	NR	0,3000	ND	50,0000	6,5200	7,0700	5,1000
SB2	ND	NR	0,0100	NR	0,1500	NR	15,0000	8,9800	7,1200	5,3000
SB3	ND	NR	0,0352	NR	0,4300	NR	80,0000	13,6000	6,7500	4,4000
SB4	ND	NR	0,0195	NR	0,3100	NR	50,0000	9,3800	7,0800	5,7000
SB5	ND	NR	0,0729	NR	0,4600	ND	250,0000	35,3000	6,5700	1,5000
SB6	ND	NR	0,0132	NR	0,1300	NR	65,0000	9,3700	6,8500	5,7000
SB7	ND	NR	0,1584	NR	1,0000	NR	200,0000	42,3000	6,5500	1,3000
SB8	ND	NR	0,1133	NR	1,8900	NR	55,0000	35,4000	6,8700	5,0000

Todas as variáveis, DQO (Demanda Química de oxigênio), SST (Sólidos Suspensos Totais), P (Fósforo), N-NH₃ (Nitrogênio Amoniacal), N-NTK (Nitrogênio Inorgânico), N-ORG (Nitrogênio Orgânico), OD (Oxigênio Dissolvido) estão em mg/L, TB (Turbidez) em uT e Cor em uC.

(*) ND – Não detectado.

(**) NR – Não realizado

4.2. Capacidade de complexação das amostras

4.2.1. Determinação dos parâmetros voltamétricos

Após, realizados os testes com as condições já estabelecidas por CUSTÓDIO (2001), foram feitos outros ajustes necessários e as melhores condições estão expostas nas seguintes tabelas 2 e 3.

Quadro 20. Parâmetros amostrais utilizados nas titulações voltamétricas.

	Tipo	Volume	Concentração
Amostra	SB e RT	10 mL	----
Eletrólito de suporte	Ácido acético / acetado de sódio, pH=4,72	2,5 mL	0,1 mol L ⁻¹
Solução titulante	Solução de Cu(II)	10 adições de 25 µL	2,5 µg mL ⁻¹

Quadro 21. Parâmetros instrumentais utilizados nas titulações voltamétricas.

Parâmetros	Valores
Tempo de desoxigenação longo	300 s
Tempo de desoxigenação curto	120 s
Tempo de equilíbrio	30 s
Tempo de deposição	60 s
Tempo de condicionamento	0 s
Potencial inicial	-0,15 V
Potencial final	+0,15 V
Potencial deposição	-0,15 V
Potencial condicionamento	+0,15 V
Altura do pulso/amplitude	50 mV
Velocidade de varredura	2 mVs ⁻¹

4.2.2. Titulações voltamétricas das amostras

A Figura 15 apresenta exemplos de voltamogramas obtidos para a determinação de cobre na fração total dissolvida das amostras de água da sub-bacia do Rio Turvo sujo e Ribeirão São Bartolomeu objetivando a determinação da capacidade de complexação (CC) da matéria orgânica dissolvida nessas amostras frente ao cobre para avaliar a concentração de ligantes totais disponíveis e a constante de estabilidade condicional (K) dos complexos formados. Para essas determinações foi utilizada a técnica de voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial (DPASV), realizadas em um analisador voltamétrico VA Computrace, modelo 797, da Metrohm. A partir dos exemplos de voltamogramas, observa-se o perfil simétrico dos picos na maioria dos locais e meses de amostragem. Tal simetria não ocorre no exemplo dado de voltamograma da amostra RT2 referente ao mês de março. Mas essa simetria não ocorre para todo o período de amostragem, ou seja, os nove meses de coleta, pois trata-se de uma amostra coletada num local que recebe uma grande quantidade de efluente doméstico sem tratamento. Outra amostra que traz características semelhantes a RT2, é a RT7, o que as diferenciam é que RT7 é um local de amostragem localizado numa comunidade rural, recebendo uma carga menor de efluentes domésticos, mas recebe também efluentes agrícolas.

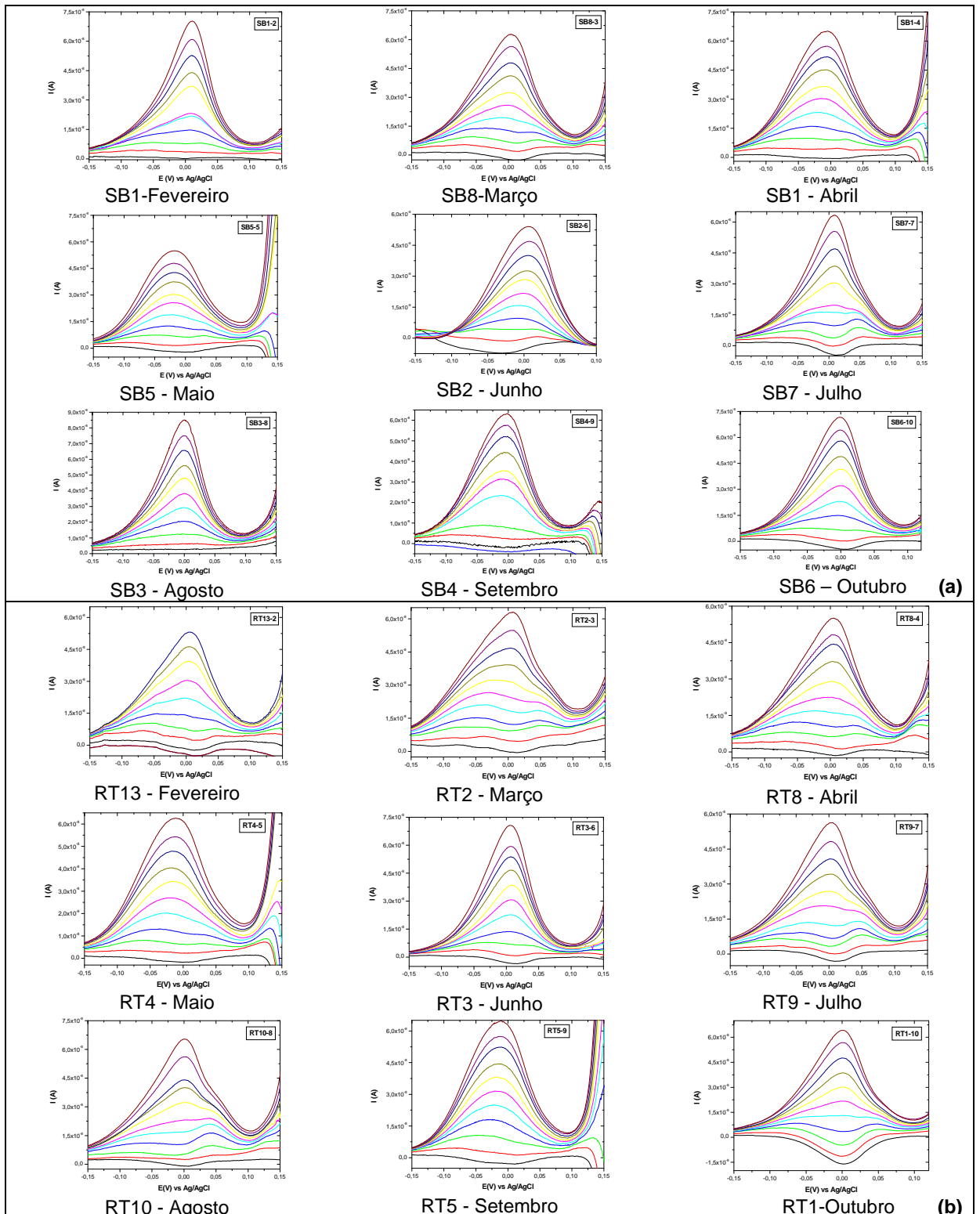
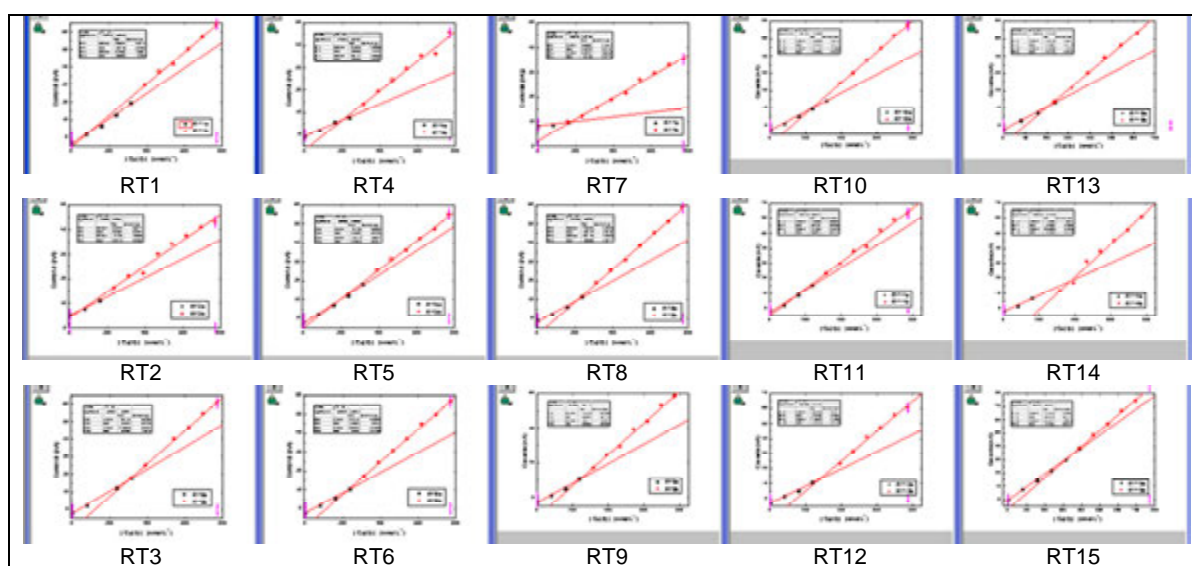


Figura 15. Exemplos de voltamogramas para amostras de água (a) do Ribeirão São Bartolomeu e (b) do Rio Turvo Sujo, referentes aos nove (9) meses de coleta.

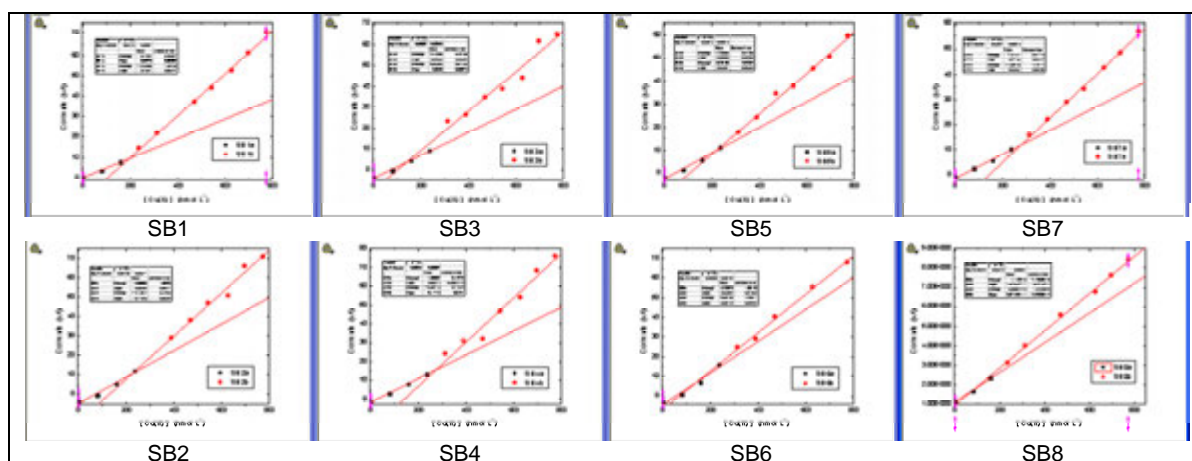
4.2.3. Determinação da capacidade de complexação e da constante de estabilidade condicional dos complexos

A partir dos voltamogramas das amostras, foram obtidas as curvas de titulação traçando-se os gráficos dos valores de corrente máxima em função da concentração de cobre(II) adicionado.

O gráfico apresentou dois conjuntos de pontos que foram submetidos a regressões lineares, dando duas retas de inclinações bem definidas (Figura 16 a 24).

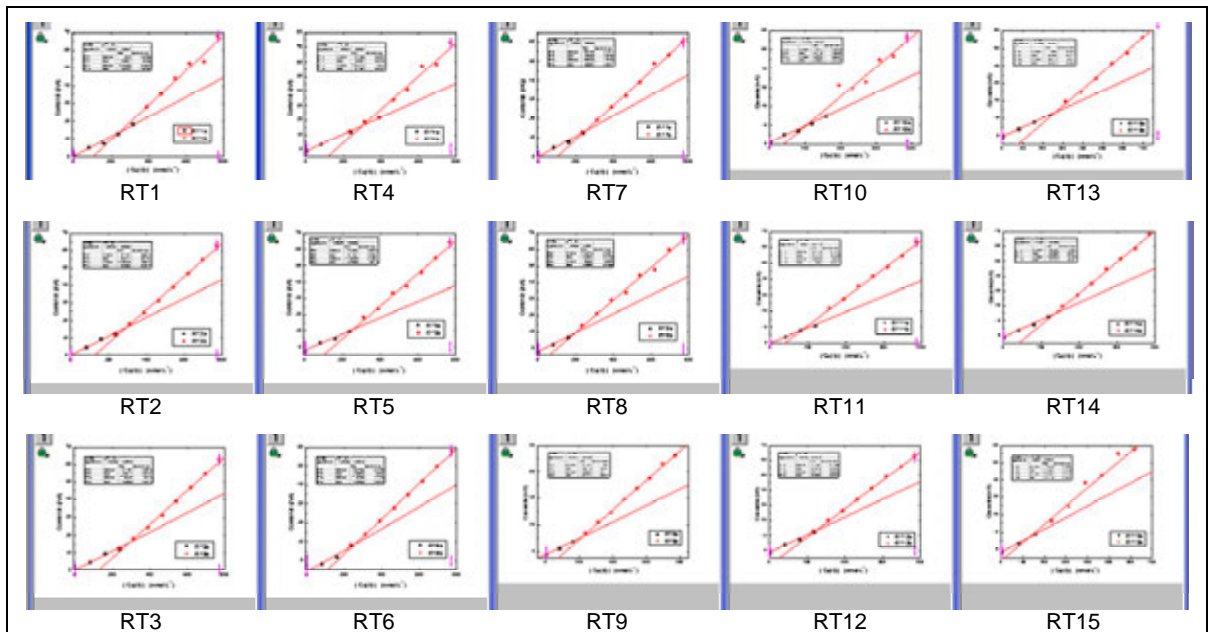


(a)

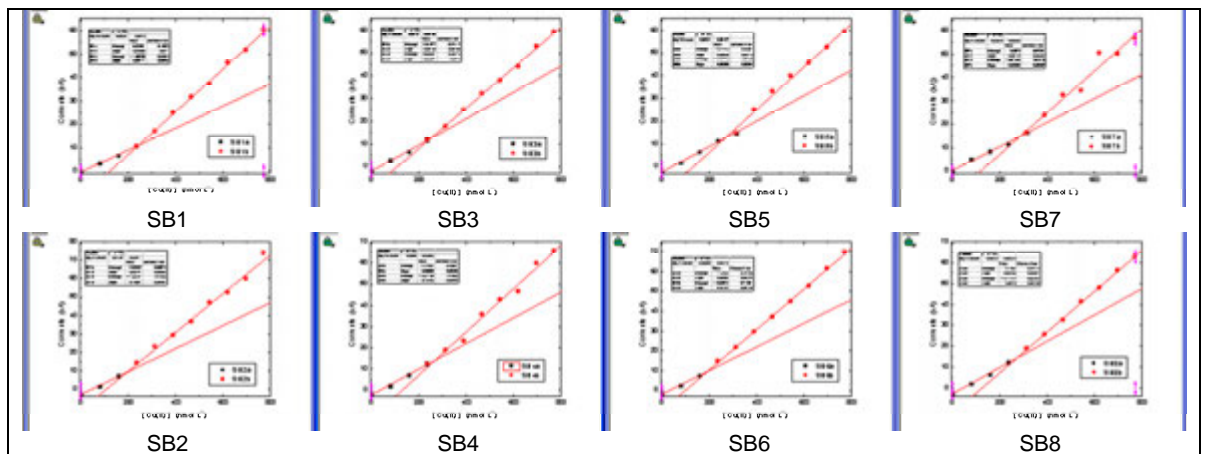


(b)

Figura 16. Perfil de capacidade de complexação dado pelas curvas de titulação voltamétrica das amostras do Rio Turvo Sujo (a) e do Ribeirão São Bartolomeu (b), referente ao mês de fevereiro.

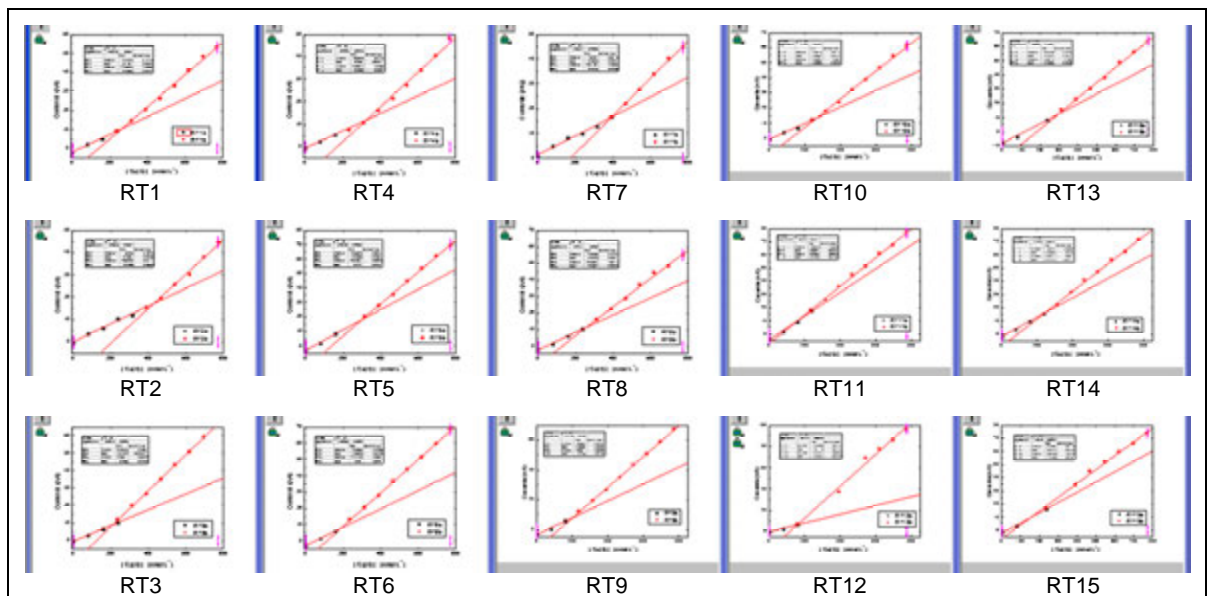


(a)

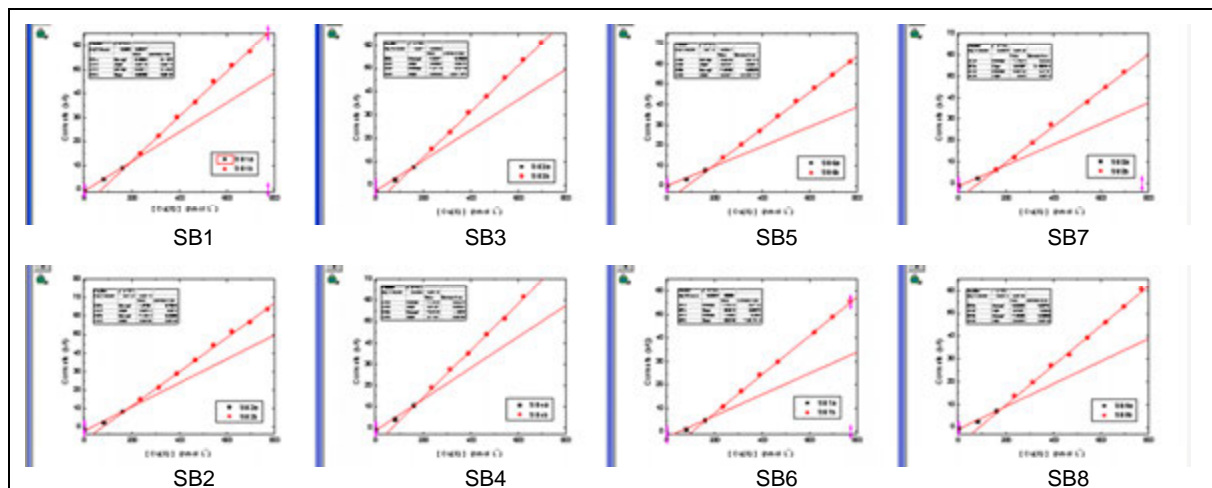


(b)

Figura 17. Perfil de capacidade de complexação dado pelas curvas de titulação voltamétrica das amostras do Rio Turvo Sujo **(a)** e do Ribeirão São Bartolomeu **(b)**, referente ao mês de março.

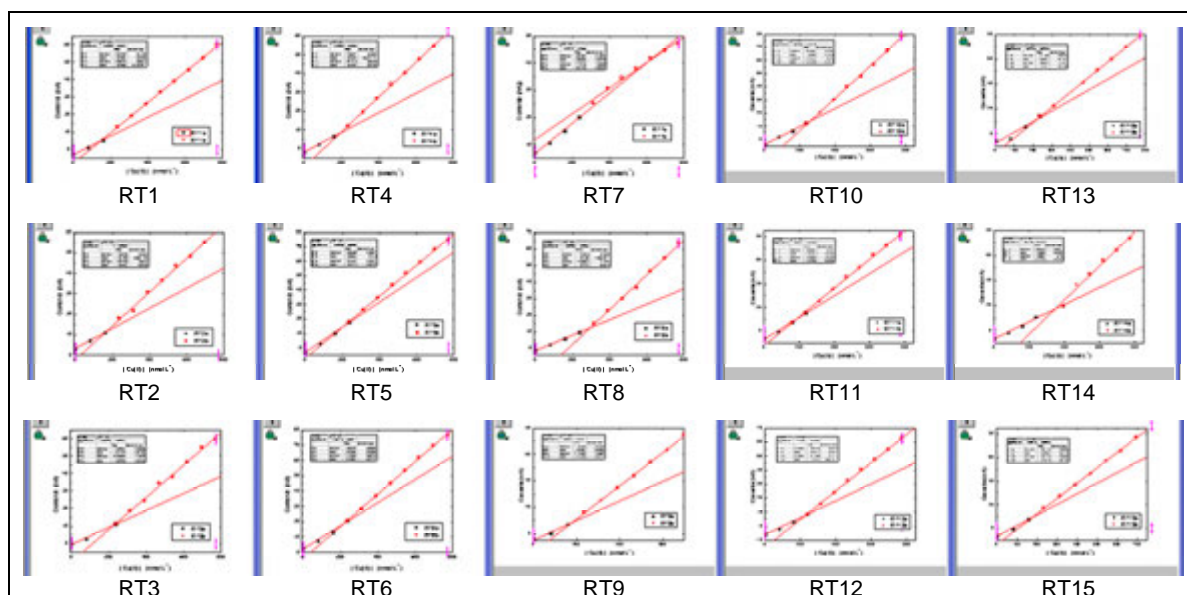


(a)

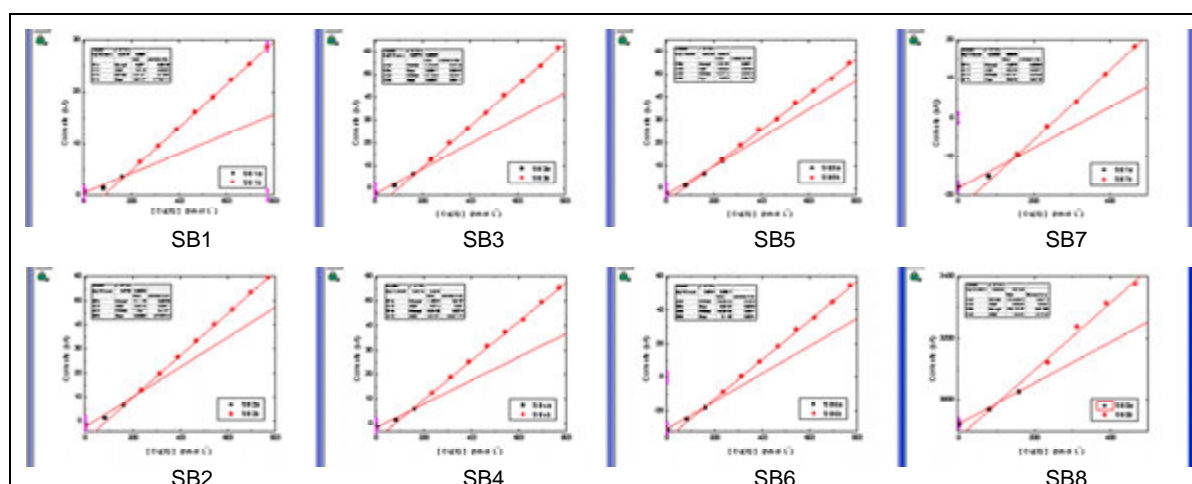


(b)

Figura 18. Perfil de capacidade de complexação dado pelas curvas de titulação voltamétrica das amostras do Rio Turvo Sujo **(a)** e do Ribeirão São Bartolomeu **(b)**, referente ao mês de abril.

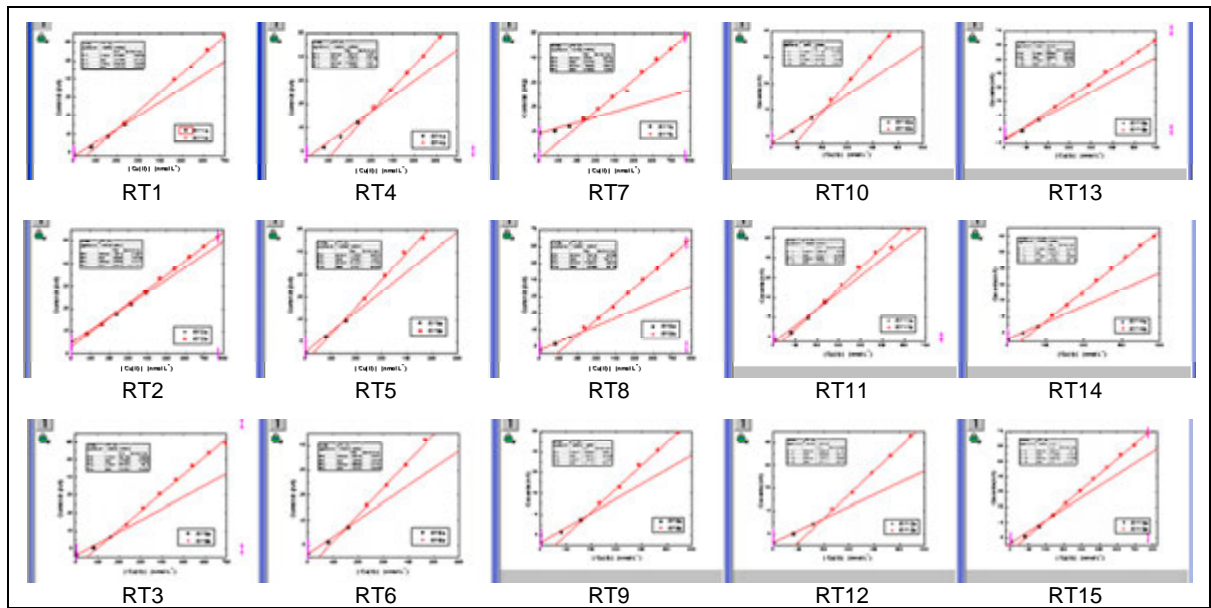


(a)

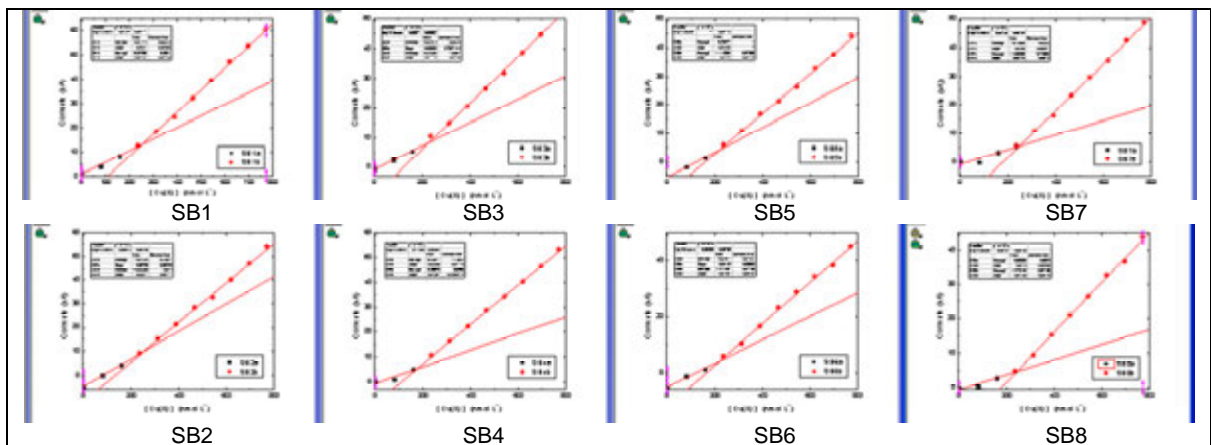


(b)

Figura 19. Perfil de capacidade de complexação dado pelas curvas de titulação voltamétrica das amostras do Rio Turvo Sujo **(a)** e do Ribeirão São Bartolomeu **(b)**, referente ao mês de maio.

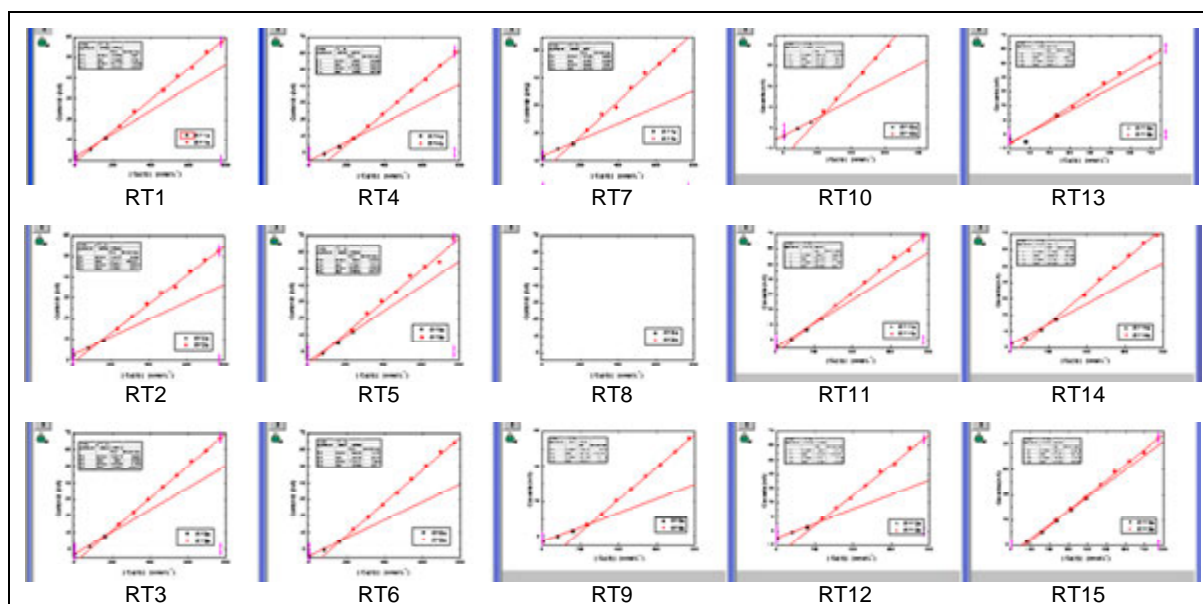


(a)

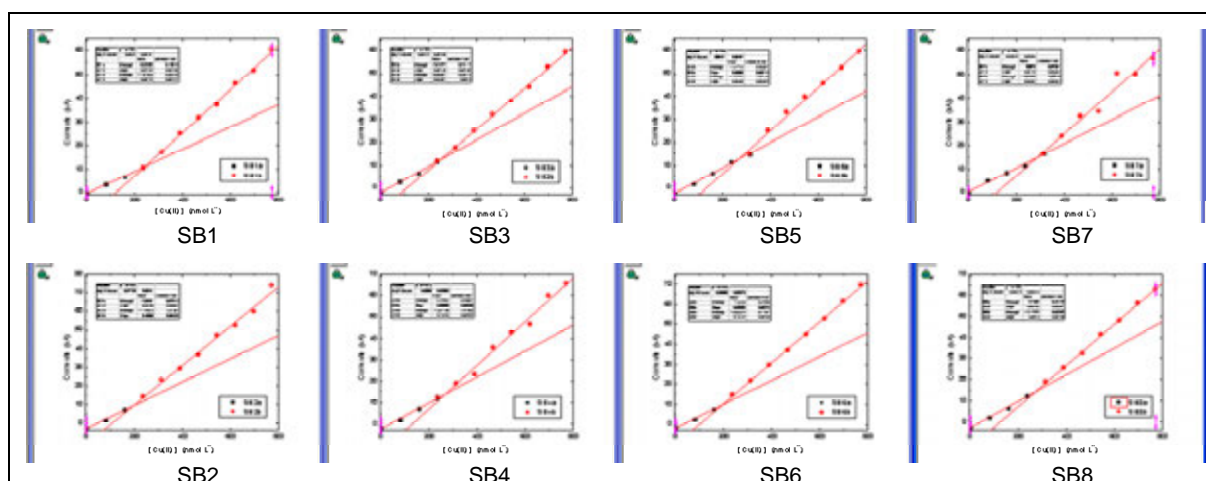


(b)

Figura 20. Perfil de capacidade de complexação dado pelas curvas de titulação voltamétrica das amostras do Rio Turvo Sujo **(a)** e do Ribeirão São Bartolomeu **(b)**, referente ao mês de junho.

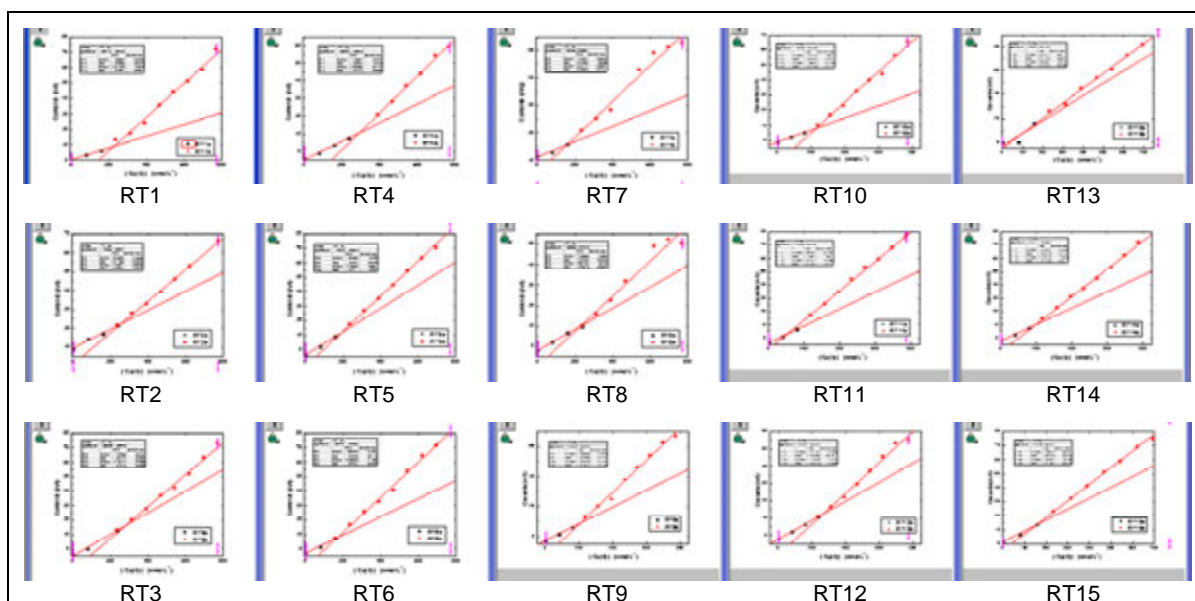


(a)

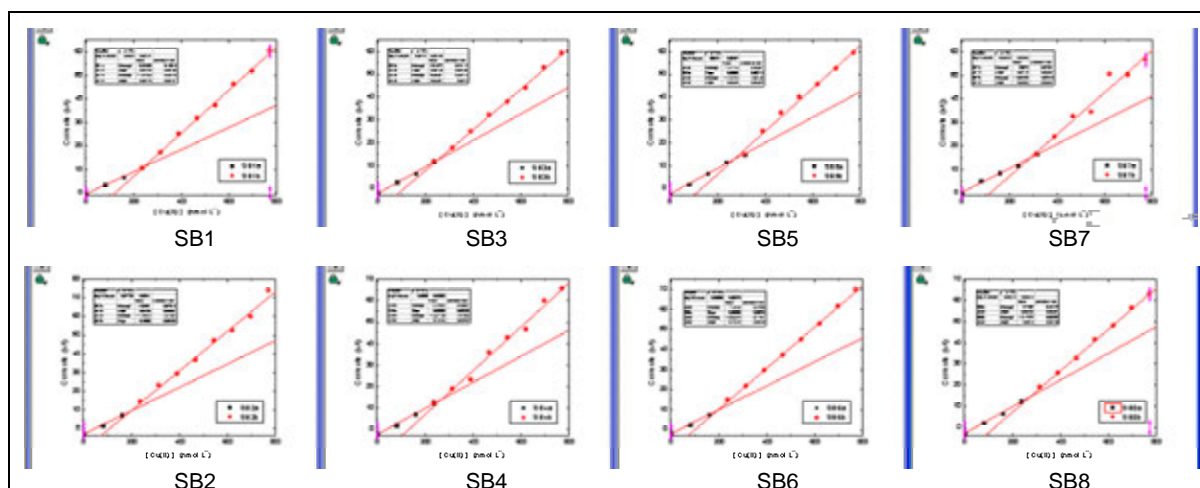


(b)

Figura 21. Perfil de capacidade de complexação dado pelas curvas de titulação voltamétrica das amostras do Rio Turvo Sujo **(a)** e do Ribeirão São Bartolomeu **(b)**, referente ao mês de julho.

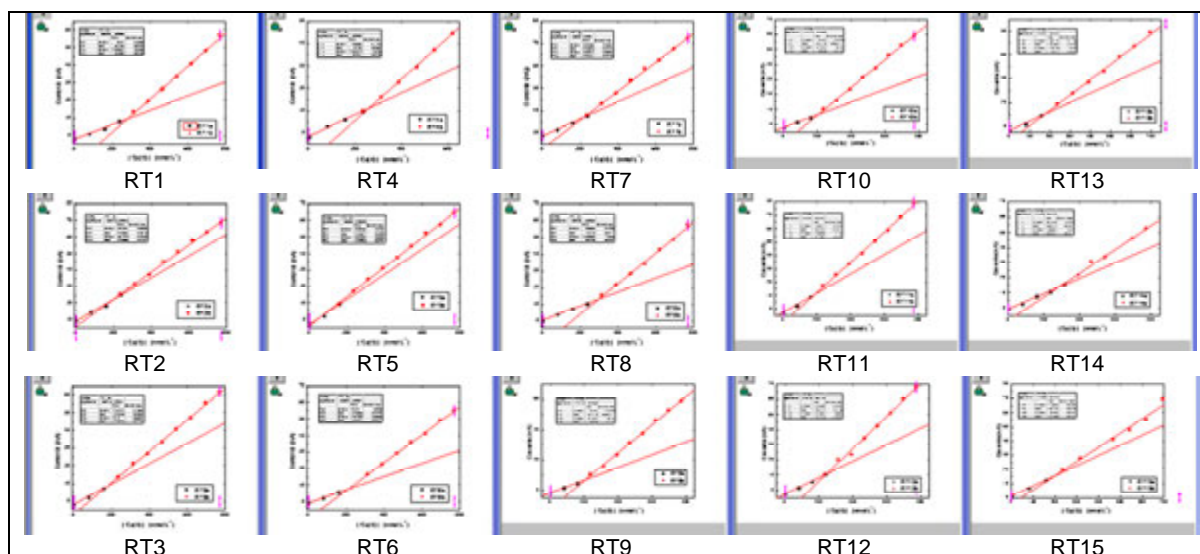


(a)

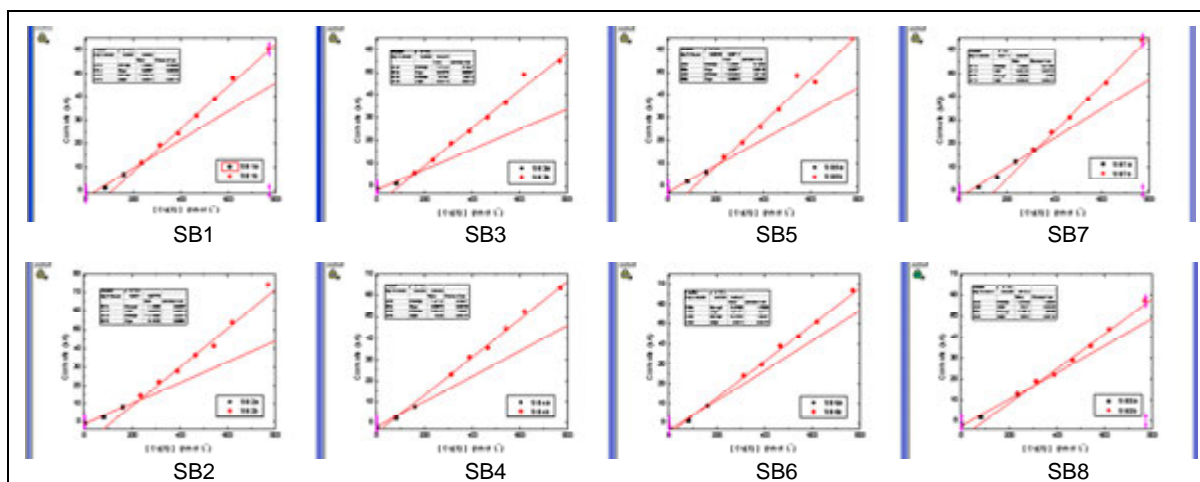


(b)

Figura 22. Perfil de capacidade de complexação dado pelas curvas de titulação voltamétrica das amostras do Rio Turvo Sujo **(a)** e do Ribeirão São Bartolomeu **(b)**, referente ao mês de agosto.

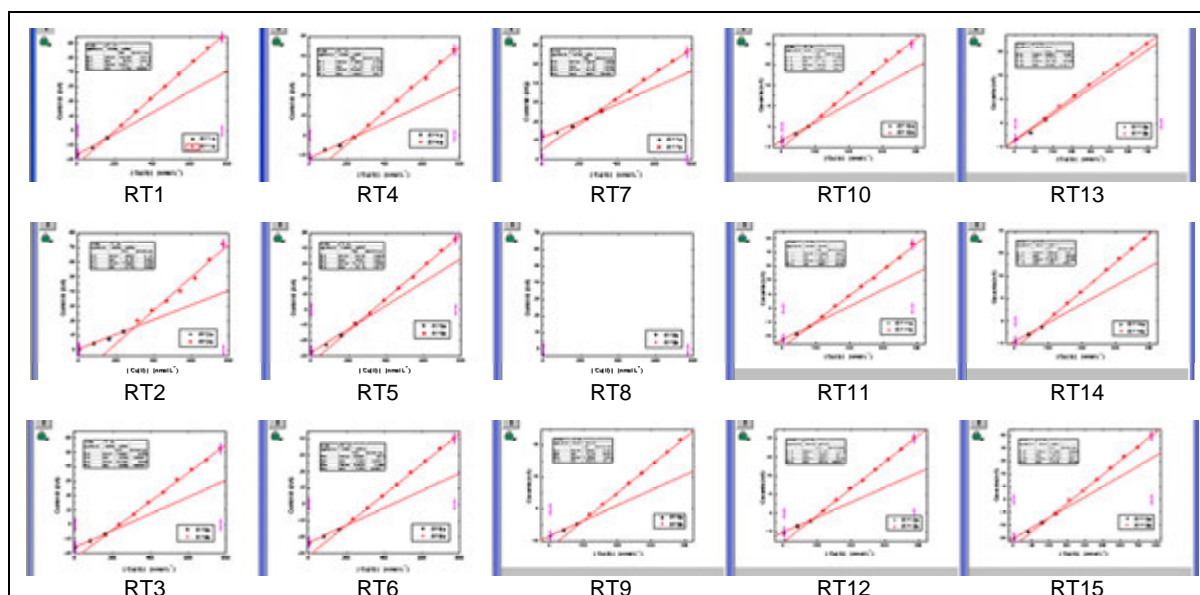


(a)

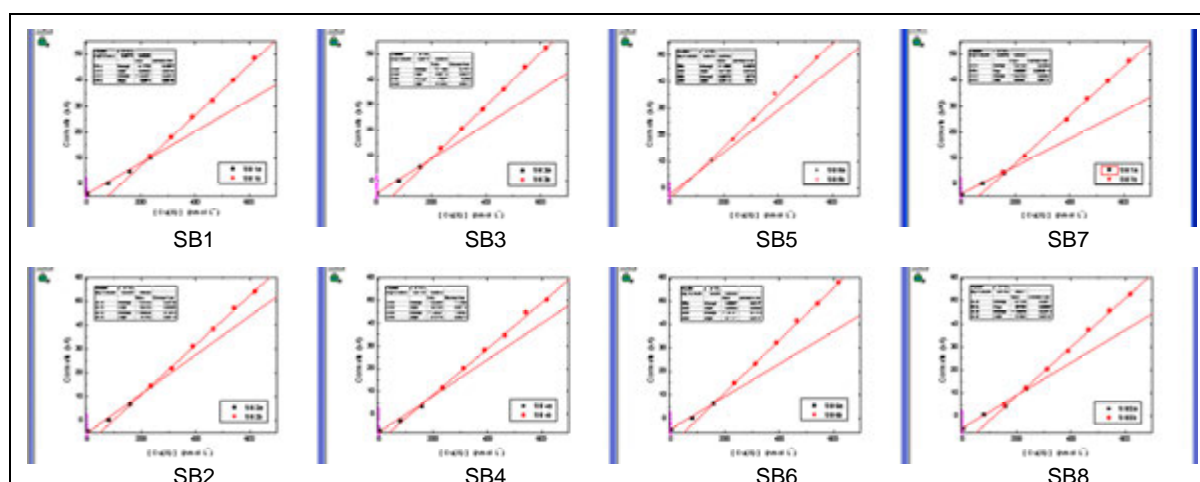


(b)

Figura 23. Perfil de capacidade de complexação dado pelas curvas de titulação voltamétrica das amostras do Rio Turvo Sujo **(a)** e do Ribeirão São Bartolomeu **(b)**, referente ao mês de setembro.



(a)



(b)

Figura 24. Perfil de capacidade de complexação dado pelas curvas de titulação voltamétrica das amostras do Rio Turvo Sujo **(a)** e do Ribeirão São Bartolomeu **(b)**, referente ao mês de outubro.

As Figuras 16 a 24 ilustram as curvas de titulação voltamétrica usadas nas determinações de todos os valores de capacidades de complexação e de constantes condicionais de estabilidade. Estes valores estão dispostos nos quadros 22 e 23 e estão de acordo com aqueles determinados para águas naturais, conforme Pardo et al. (1994) e Tonietto e Grassi (2011).

Quadro 22: Valores de capacidade de complexação e logaritmo dos valores da constante condicional de estabilidade para as amostras de água referentes aos meses fevereiro, março, abril, maio e junho, obtidas conforme Pardo et al. (1994) e Tonietto e Grassi (2011).

Amostra	Fevereiro		Março		Abril		Maio		Junho	
	CC	log K	CC	log K	CC	log K	CC	log K	CC	log K
RT1	104,981	6,383	243,280	6,494	263,421	6,484	146,307	6,638	204,431	6,256
RT2	59,448	6,778	293,468	6,414	429,672	6,336	164,920	6,617	225,638	5,767
RT3	297,621	6,214	293,468	6,414	212,789	6,781	227,034	6,596	163,212	6,542
RT4	200,859	6,619	303,791	6,501	325,708	6,483	193,723	6,608	297,440	6,230
RT5	189,498	6,009	256,749	6,596	301,684	6,281	202,241	6,082	135,768	6,426
RT6	228,169	6,433	254,429	6,386	187,235	6,641	215,125	6,268	149,833	6,577
RT7	173,455	7,339	248,444	6,429	393,575	6,375	222,791	6,037	244,765	6,892
RT8	210,808	6,453	194,708	6,566	257,053	6,411	295,350	6,626	223,129	6,659
RT9	243,267	6,398	218,526	6,573	203,691	6,605	178,329	6,593	183,210	6,510
RT10	230,082	6,451	206,701	6,577	265,112	6,440	254,453	6,492	209,623	6,579
RT11	146,850	6,126	167,573	6,687	155,343	6,131	180,117	6,242	197,951	6,055
RT12	273,774	6,429	246,091	6,392	156,315	7,229	225,971	6,472	197,849	6,698
RT13	210,224	6,445	264,465	6,517	297,382	6,283	221,928	6,284	107,885	6,399
RT14	373,868	6,437	267,341	6,487	240,841	6,243	344,844	6,456	181,969	6,653
RT15	342,216	5,781	128,937	6,657	153,563	6,356	175,970	6,406	205,109	6,224
SB1	195,778	6,759	243,841	6,584	190,563	6,440	174,246	6,834	251,070	6,552
SB2	225,548	6,438	195,349	6,543	183,143	6,371	209,696	6,291	254,600	6,229
SB3	134,375	6,733	247,000	6,335	160,059	6,514	183,460	6,541	223,667	6,650
SB4	273,852	6,496	269,927	6,396	177,111	6,439	145,157	6,659	174,435	6,903
SB5	213,781	6,427	267,105	6,405	184,054	6,604	181,570	6,136	217,593	6,460
SB6	144,750	6,135	192,070	6,579	183,024	6,669	161,150	6,419	221,813	6,536
SB7	144,750	6,472	284,868	6,418	171,459	6,681	144,793	6,696	251,273	6,925
SB8	148,669	6,390	269,057	6,315	163,514	6,640	100,769	6,805	245,540	6,966

Quadro 23: Valores de capacidade de complexação e logaritmo dos valores da constante condicional de estabilidade para as amostras de água referentes aos meses julho, agosto, setembro e outubro, obtidas conforme Pardo et al. (1994) e Tonietto e Grassi (2011).

Amostra	Julho		Agosto		Setembro		Outubro	
	CC	logK	CC	log K	CC	log K	CC	logK
RT1	126,892	6,436	225,718	6,917	281,478	6,663	154,786	6,575
RT2	134,930	6,688	256,284	6,419	198,856	6,101	299,308	6,626
RT3	166,948	6,438	279,226	6,230	178,402	6,486	185,680	6,572
RT4	243,769	6,424	293,935	6,526	259,472	6,546	246,895	6,533
RT5	115,835	6,362	192,779	6,421	65,242	6,411	244,556	6,180
RT6	167,206	6,692	169,519	6,741	211,156	6,725	195,643	6,587
RT7	164,501	6,846	157,238	6,926	221,681	6,491	267,531	6,277
RT8	NR	NR	226,837	6,462	296,541	6,601	NR	NR
RT9	250,165	6,703	203,880	6,646	205,359	6,765	195,605	6,615
RT10	227,914	6,671	229,429	6,830	205,359	6,765	160,572	6,493
RT11	174,360	6,181	104,880	6,841	187,303	6,487	166,455	6,525
RT12	223,284	6,687	263,749	6,371	242,629	6,603	164,414	6,680
RT13	76,403	6,338	94,060	6,318	177,612	6,560	58,784	7,094
RT14	183,271	6,478	194,359	6,548	279,161	6,282	137,013	6,591
RT15	274,148	5,552	151,060	6,539	199,876	6,305	201,628	6,281
SB1	244,114	6,584	244,114	6,584	247,767	6,298	233,667	6,402
SB2	196,698	6,540	194,885	6,551	223,918	6,592	216,273	6,094
SB3	246,206	6,339	244,633	6,346	159,795	6,744	194,167	6,436
SB4	269,927	6,396	267,966	6,405	181,325	6,629	182,048	6,159
SB5	267,105	6,405	266,404	6,408	211,051	6,511	184,014	6,352
SB6	196,643	6,551	194,788	6,563	172,411	6,247	164,714	6,561
SB7	284,868	6,418	287,135	6,408	322,316	6,279	172,500	6,633
SB8	269,343	6,314	269,343	6,314	291,263	6,008	207,114	6,377

4.3. Avaliação Quimiométrica Temporal e Espacial dos Dados

O emprego de ferramentas quimiométricas tem sido evidenciado em vários trabalhos na literatura para auxiliar a interpretação dos resultados do comportamento de parâmetros físico-químicos quantificados em um corpo aquático (CAMPANHA et al., 2010).

PCA, HCA e SOM permitem a visualização gráfica de todo o conjunto de dados, principalmente quando trata-se de um grande número de amostras e variáveis. Objetiva-se com a aplicação desses algoritmos, principalmente, uma melhor compreensão do conjunto de dados a partir de agrupamentos naturais entre as amostras pela análise de presença ou ausência de semelhanças. Todos são classificados como exploratórios ou não supervisionados, por não se ter consideração de nenhuma informação em relação à identidade das amostras (CORREIA et al., 2007).

Estas ferramentas (PCA, HCA e SOM) apresentam, por meio de seus gráficos, informações que expressam as interrelações que podem existir entre as variáveis, facilitando a interpretação multivariada do comportamento das amostras.

Na análise por SOM tem-se toda a informação do conjunto de dados original apresentada em seus mapas, aspecto vantajoso sobre a PCA que depende da porcentagem de variância acumulada explicada pelo par de componentes principais em questão. E também, a HCA não traz informação sobre as variáveis analisadas em sua representação gráfica.

4.3.1. Análise Temporal dos Dados

4.3.1.1. Análise das Componentes Principais (PCA) dos Dados

A aplicação da PCA objetiva-se reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados originais, preservando o máximo de informação possível. E também, identificar grupos de amostras com características parecidas e verificar as principais variáveis responsáveis pela formação desses grupos. Ou seja, faz-se o estudo de reconhecimento de padrões no qual procura-se relacionar a identidade de uma amostra com suas características químicas, neste caso.

Antes do processamento, todo o conjunto dos dados foi auto escalonado ao longo das variáveis, de tal forma que as variâncias das variáveis foram normalizadas, para variâncias unitárias e médias iguais a zero. O escalonamento das variáveis é importante desde que o algoritmo utiliza a métrica euclidiana para medir a distância entre os vetores. Se uma variável possuir um valor muito alto e outra variável um valor muito baixo, a primeira dominará quase completamente a organização dos resultados devido ao seu grande impacto na medida das distâncias. Assim é desejável que as variáveis sejam igualmente importantes. O procedimento de pré-processamento garante que todos os valores das variáveis possuam o mesmo nível de importância, fazendo com que os usuários sejam capazes de avaliar o peso de todas as variáveis em todas as amostras.

As análises das componentes principais dos dados amostrais referentes aos meses de amostragem mostraram relativa separação como pode ser visto nas Figuras 25 a 33.

Na Figura 25, temos o gráfico dos escores (a) PC1 versus PC2 com total de variância acumulada igual a 49,97%, para o mês de fevereiro. Observa-se a formação de três grupos, praticamente a separação dos locais amostrais da sub-bacia do Rio Turvo Sujo: amostras 1 a 15 e amostras 2 e 7 (locais impactados); e Ribeirão São Bartolomeu: amostras 16 a 23. E o gráfico dos pesos (b), onde pode-se relacionar as principais variáveis responsáveis pela formação de cada grupo formado. Assim, a formação do grupo das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu é caracterizada pelas variáveis Mn, Al, Ba, Cd, Cu, Zn e SST que estão destacadas no quadrado à direita; o grupo formado pelos locais impactados RT2 e RT7 (amostras 2 e 7) tem como principais responsáveis as variáveis Na, Fe, P, logK, N-NH₃, N-NTK e N-Org , as quais estão destacadas no retângulo inferior à esquerda; o terceiro grupo tem como responsáveis as demais variáveis que foram destacadas num retângulo maior.

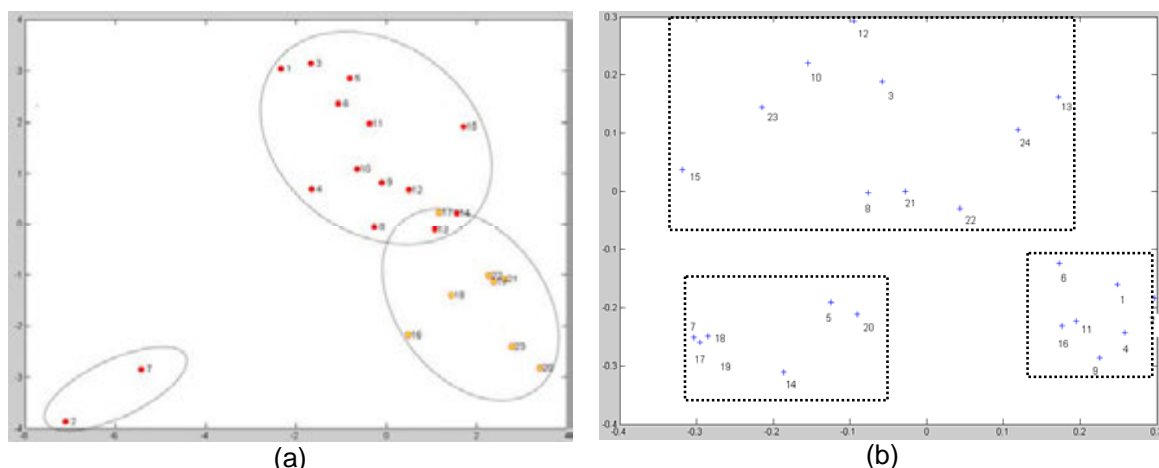


Figura 25. Gráficos dos escores (a) e dos pesos (b) da componente principal 1 (26,63%) versus a componente principal 2 (17,10%) para as amostras de água do rio Turvo Sujo e ribeirão São Bartolomeu, referentes ao mês de fevereiro.

Na Figura 26, temos o gráfico dos escores (a) PC1 versus PC2 com total de variância acumulada igual a 47,84% para o mês de março. Observa-se que pela CP1 houve a separação dos pontos amostrais da sub-bacia do ribeirão São Bartolomeu (em amarelo) dos pontos da sub-bacia do Rio Turvo Sujo (em vermelho). E o gráfico dos pesos (b), onde pode-se citar como principais variáveis responsáveis por esta separação os elementos químicos analisados As, Mn, Pb, Cd, Al, Fe, Ba e Na.

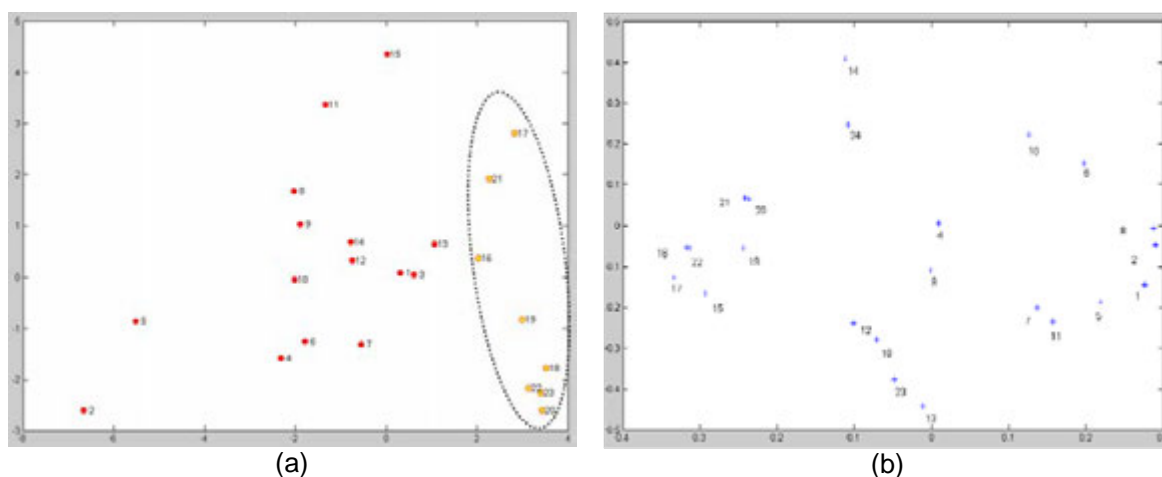


Figura 26. Gráficos dos escores (a) e dos pesos (b) da componente principal 1 (32,55%) versus a componente principal 2 (15,29%) para as amostras de água do rio Turvo Sujo e ribeirão São Bartolomeu, referentes ao mês de março.

No mês de abril, pode-se salientar que a distribuição das amostras apresenta-se semelhante ao mês de março como mostra a Figura 27(a). Porém, a Figura 27(b) traz a disposição das variáveis responsáveis pela caracterização das amostras e nota-se que difere das citadas referentes ao mês de março. Os gráficos (a) e (b) da Figura 27 apresenta PC1 versus PC2 com total de variância acumulada igual a 44,55%.

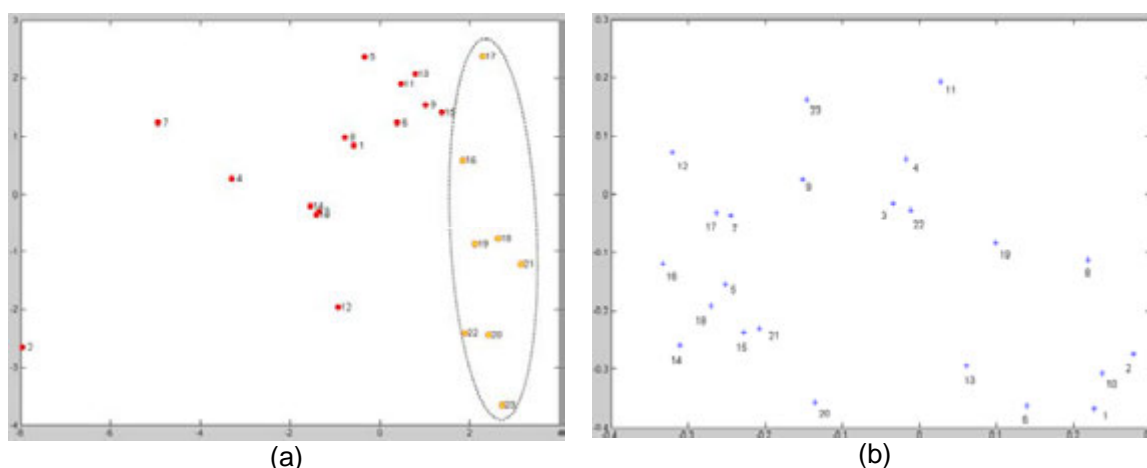


Figura 27. Gráficos dos escores (a) e dos pesos (b) da componente principal 1 (31,16%) versus a componente principal 2 (13,39%) para as amostras de água do rio Turvo Sujo e ribeirão São Bartolomeu, referentes ao mês de abril.

Na Figura 28 (a), nota-se que não houve distinção entre as amostras de água das sub-bacias do Rio Turvo Sujo e do Ribeirão São Bartolomeu. Mas, vale salientar que os pontos mais impactados da sub-bacia do Rio Turvo Sujo apresentam características bem discrepantes dos demais formando um grupo bem distinto, segundo PC1 com 29,12% da variância acumulada. A Figura 28 (b) mostra que tal discrepância se deve pelas variáveis Cr, Fe, P, CC, log K, DQO, SST, N-NH₃, N-NTK e N-Org. O que é entendido pelo fato dos pontos 2 e 7 serem poluídos com descarte de efluentes domésticos e por tratar-se de um período de estiagem no mês de maio .

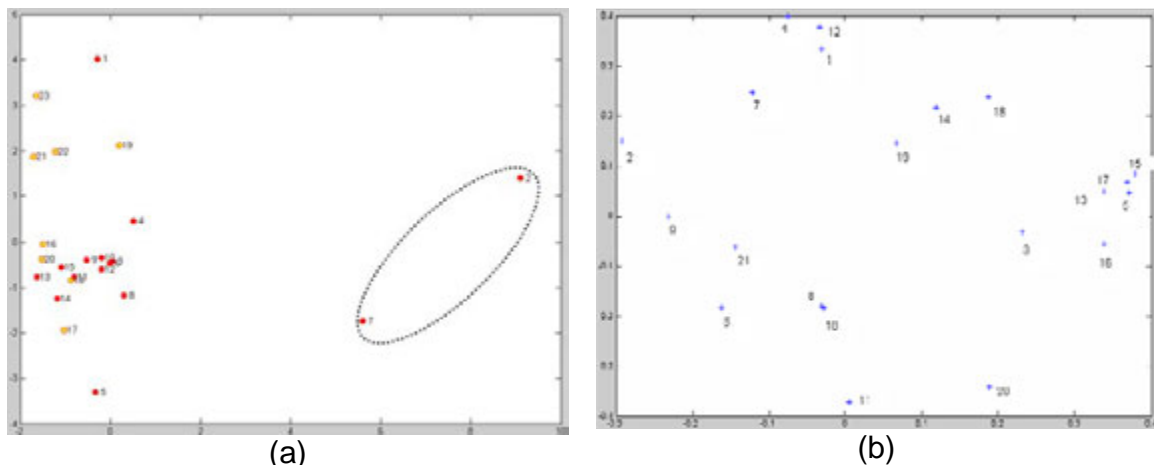


Figura 28. Gráficos dos escores (a) e dos pesos (b) da componente principal 1 (29,12%) versus a componente principal 2 (13,95%) para as amostras de água do rio Turvo Sujo e ribeirão São Bartolomeu, referentes ao mês de maio.

A porcentagem de variância acumulada é relativamente baixa tendo para o mês de junho um total de 46,75% de variância acumulada para PC1 e PC2.

As amostras 1 e 2 se destacam das demais neste tipo de análise o que está de acordo com a natureza destas amostras, como apresentado na Figura 29 (a). A amostra 1 (RT1) está situada numa região de baixa poluição por esgotos, enquanto a amostra 2 (RT2) está situada numa região de descarte de esgotos, e portanto em locais extremos às outras amostras. Pelo gráfico dos pesos (Figura 29b), pode-se relacionar as variáveis Al, Fé, DQO, SST e N-Org como as principais responsáveis pela caracterização da amostra 2 e para a amostra 1 seriam as variáveis Zn, Cd, Pb e Cu.

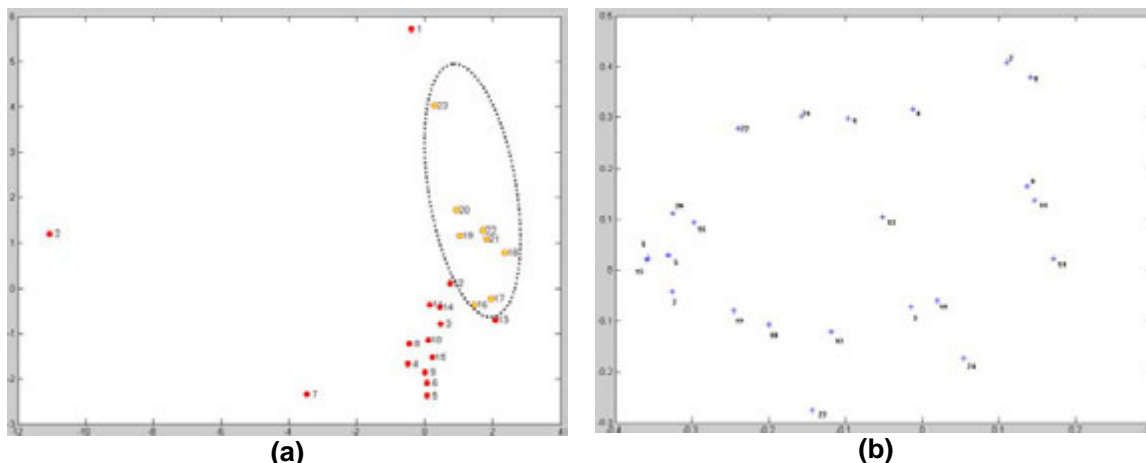


Figura 29. Gráficos dos escores (a) e dos pesos (b) da componente principal 1 (30,34%) versus a componente principal 2 (16,40%) para as amostras de água do rio Turvo Sujo e ribeirão São Bartolomeu, referentes ao mês de junho.

Na Figura 30(a), temos o gráfico dos escores PC1 versus PC2 com total de variância acumulada igual a 45,17%, para o mês de julho. Observa-se a formação de três grupos, praticamente a separação dos locais impactados à direita (amostras 2 e 7), segundo PC1 (30,33%); locais intermediários canto superior à esquerda e não impactados canto inferior à esquerda (amostras 1 e 3), segundo PC2 (14,84%). E o gráfico dos pesos Figura 30(b), onde pode-se relacionar as principais variáveis responsáveis pela formação de cada grupo formado, temos o primeiro grupo citado caracterizado pelas variáveis Cu, Mn, P, SST, DQO, CC, log K, N-NH₃, N-NTK e N-Org; o terceiro grupo citado tem como principais responsáveis as variáveis Cd, Fe, Pb, Zn, Turbidez e Cor; o segundo grupo tem como responsáveis as variáveis Al, Se, As e Ba.

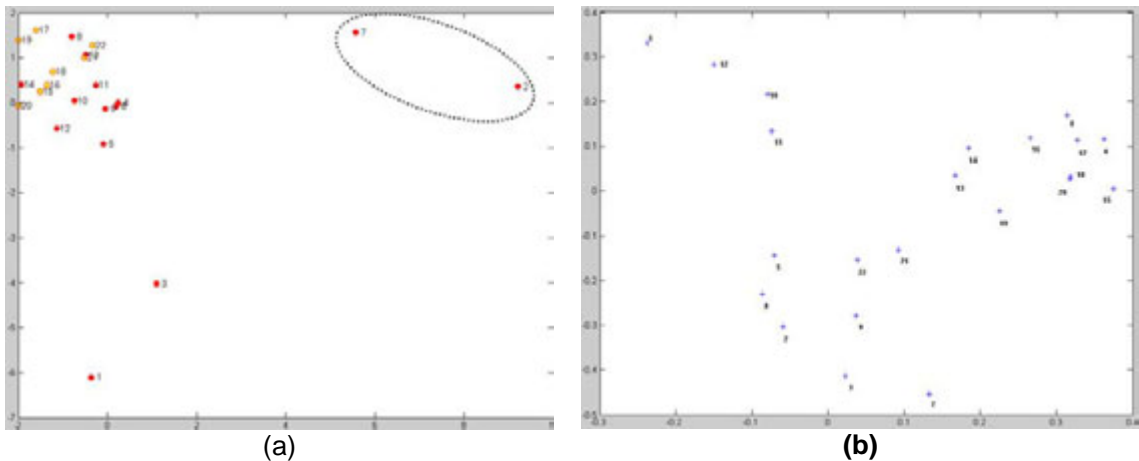


Figura 30. Gráficos dos escores (a) e dos pesos (b) da componente principal 1 (30,33%) versus a componente principal 2 (14,84%) para as amostras de água do rio Turvo Sujo e ribeirão São Bartolomeu, referentes ao mês de julho.

Pela Figura 31, nos gráficos (a) e (b) observa-se que no mês de agosto onde o total de variância acumulada para PC1 e PC2 é igual a 49,97% se repete a distribuição das amostras nos gráficos do mês de junho.

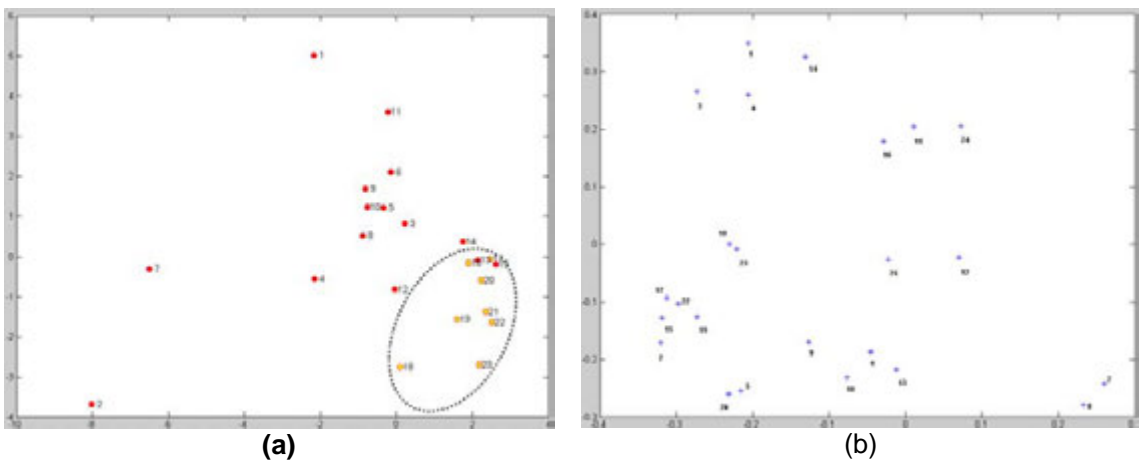


Figura 31. Gráficos dos escores (a) e dos pesos (b) da componente principal 1 (31,60%) versus a componente principal 2 (16,37%) para as amostras de água do rio Turvo Sujo e ribeirão São Bartolomeu, referentes ao mês de agosto.

No mês de setembro, segundo PC1 que explicou 27,50% da variância acumulada, as amostras 2 e 7 se destacam das demais neste tipo de análise o que está de acordo com a natureza destas amostras (Figura 32 (a)). As amostras 2 (RT2) e 7 (RT7) está situada numa região de descarte de efluentes

domésticos, enquanto que as demais amostras estão situadas numa região de menor intervenção humana. Pela PC2 com 11,27% da variância acumulada explicada houve uma separação entre as amostras 2 e 7 citadas anteriormente como formadoras de um mesmo grupo. Vale a pena ressaltar que a amostra 2 recebe efluentes domésticos de uma cidade, enquanto que a amostra 7 recebe efluentes domésticos de uma pequena comunidade rural e também efluentes agrícolas. Isso é confirmado pelo gráfico dos pesos (Figura 32 (b)) que indica como variáveis responsáveis pelo posicionamento da amostra 2 os parâmetros Cr, CC, N-NTK, N-NH₃ e N-Org e pela amostra 7 Fe, P, Cu, Cd e SST.

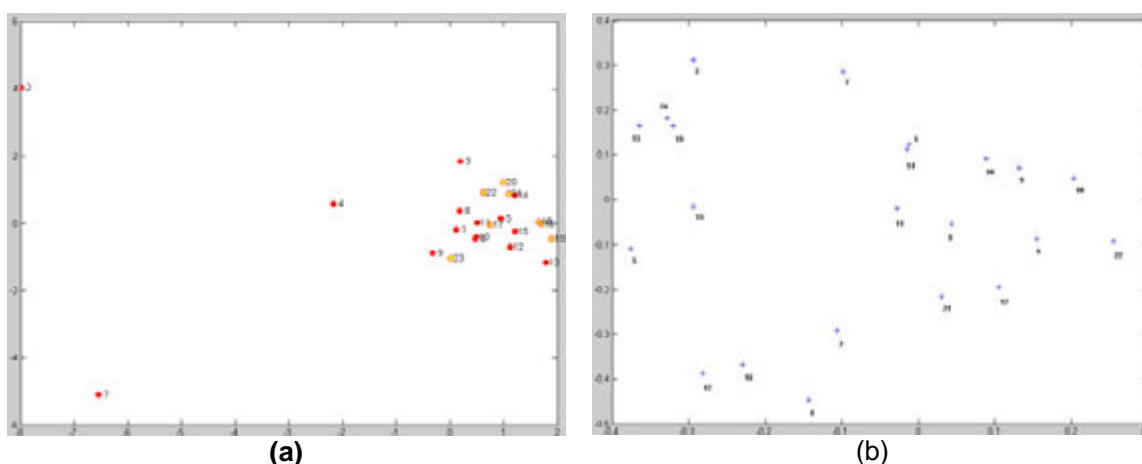


Figura 32. Gráficos dos escores (a) e dos pesos (b) da componente principal 1 (27,50%) versus a componente principal 2 (11,27%) para as amostras de água do rio Turvo Sujo e ribeirão São Bartolomeu, referentes ao mês de setembro.

A análise das componentes principais dos dados amostrais referentes ao mês de outubro mostrou-se semelhante ao mês de maio, onde houve a separação das amostras mais impactadas das demais. Com o gráfico de PC1 versus PC2 com total de variância acumulada de 43,58% podemos observar na Figura 33 (a) o gráfico dos escores tal separação e na Figura 33 (b) temos os pesos que infere as principais variáveis responsáveis pelo agrupamento das amostras impactadas que são DQO, SST, Mn, Cu, Se e log K. Observa-se que os parâmetros N-NH₃, N-Org e P, principalmente não foram diretamente responsáveis, isso deve-se ao fato de muita chuva antes da coleta.

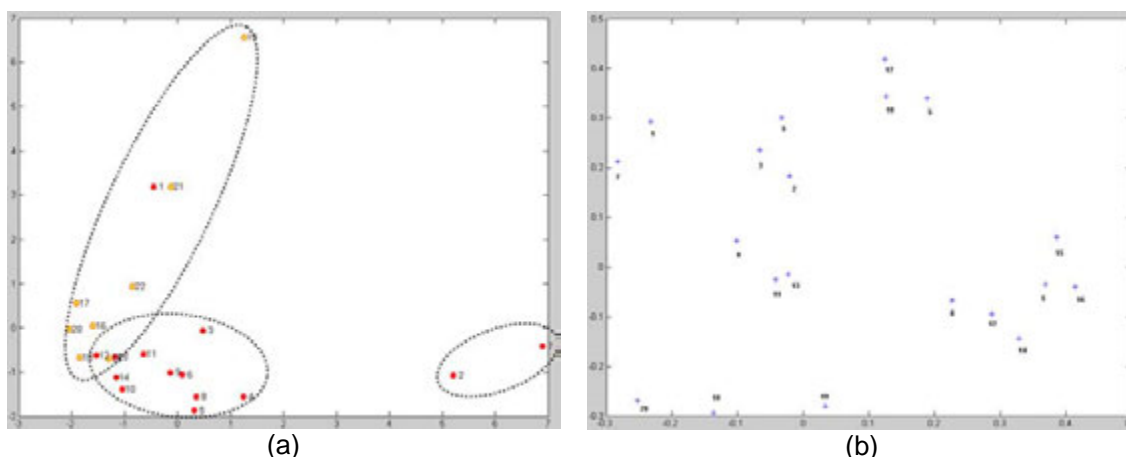


Figura 33. Gráficos dos escores (a) e dos pesos (b) da componente principal 1 (24,13%) versus a componente principal 2 (19,45%) para as amostras de água do rio Turvo Sujo e ribeirão São Bartolomeu, referentes ao mês de outubro.

4.3.1.2. Análise por Agrupamento Hierárquico (HCA) dos dados

A análise temporal dos dados aplicando HCA, teve como objetivo agrupar as amostras baseando-se na similaridade das amostras do mesmo grupo e na dissimilaridade entre as amostras de grupos diferentes. Os dados foram pré-processados por autoescalamento, os grupos foram formados baseando-se na técnica aglomerativa empregando o método do vizinho mais próximo. As Figuras 34 a 36 apresentam os dendrogramas resultantes das análises no período de amostragem, compreendido de fevereiro a outubro.

Na Figura 34(a), temos o dendrograma que é a representação gráfica da análise das amostras de água referentes ao mês de fevereiro. Observa-se, a formação de grupos distintos para as amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu e do Rio Turvo Sujo, com exceção das amostras 2 e 7 que formaram um terceiro grupo. O que vem confirmar o resultado da PCA.

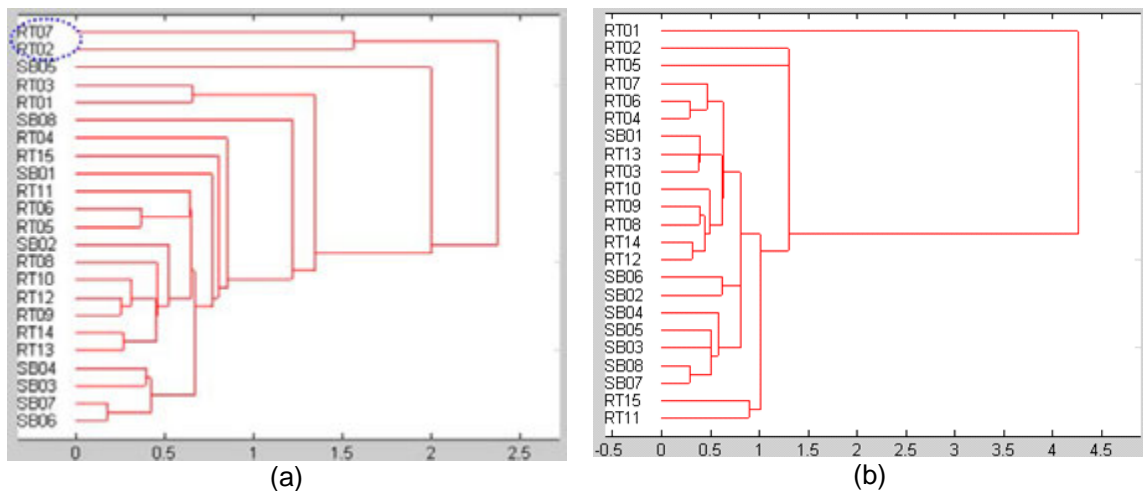


Figura 34. Dendrogramas da análise por agrupamentos hierárquico das amostras referentes aos meses (a) fevereiro e (b) março.

O dendrograma apresentado pela Figura 34(b), mostra a distribuição das amostras referentes ao mês de março, no qual pode-se observar que as amostras RT2 e RT7 não pertencem ao mesmo grupo e ainda que as amostras do Ribeirão São Bartolomeu estão separadas das amostras do Rio Turvo Sujo, com exceção da amostra SB1. O que mais uma vez confirma o resultado da PCA.

Na Figura 35, temos os dendrogramas referentes aos meses de abril a setembro. No mês de abril observa-se que as amostras RT2 e RT7 apresentam dissimilaridade, apesar das suas características conhecidas (Figura 35a). O dendrograma da Figura 35b, mostra que apesar das amostras RT2 e RT7 pertencerem a um mesmo agrupamento no gráfico dos escores da PCA, estão a uma distância considerável apresentando um grau de dissimilaridade. No mês de junho (Figura 35c), pode-se observar que o resultado obtido pela PCA foi confirmado, uma vez que as amostras RT2, RT7 e RT1 estão em grupos diferentes com um alto grau de dissimilaridades entre si e frente às demais. Pela Figura 35d, temos o reflexo do resultado da PCA, onde a HCA mostra a similaridade dentro de três grupos principais. Porém, esclarece que a partir do cálculo da distância entre as amostras podemos concluir que apesar da semelhança apresentada pelas amostras RT1 e RT3, elas trazem alguma dissimilaridade, assim como as amostras RT2 e RT7. No mês de agosto temos

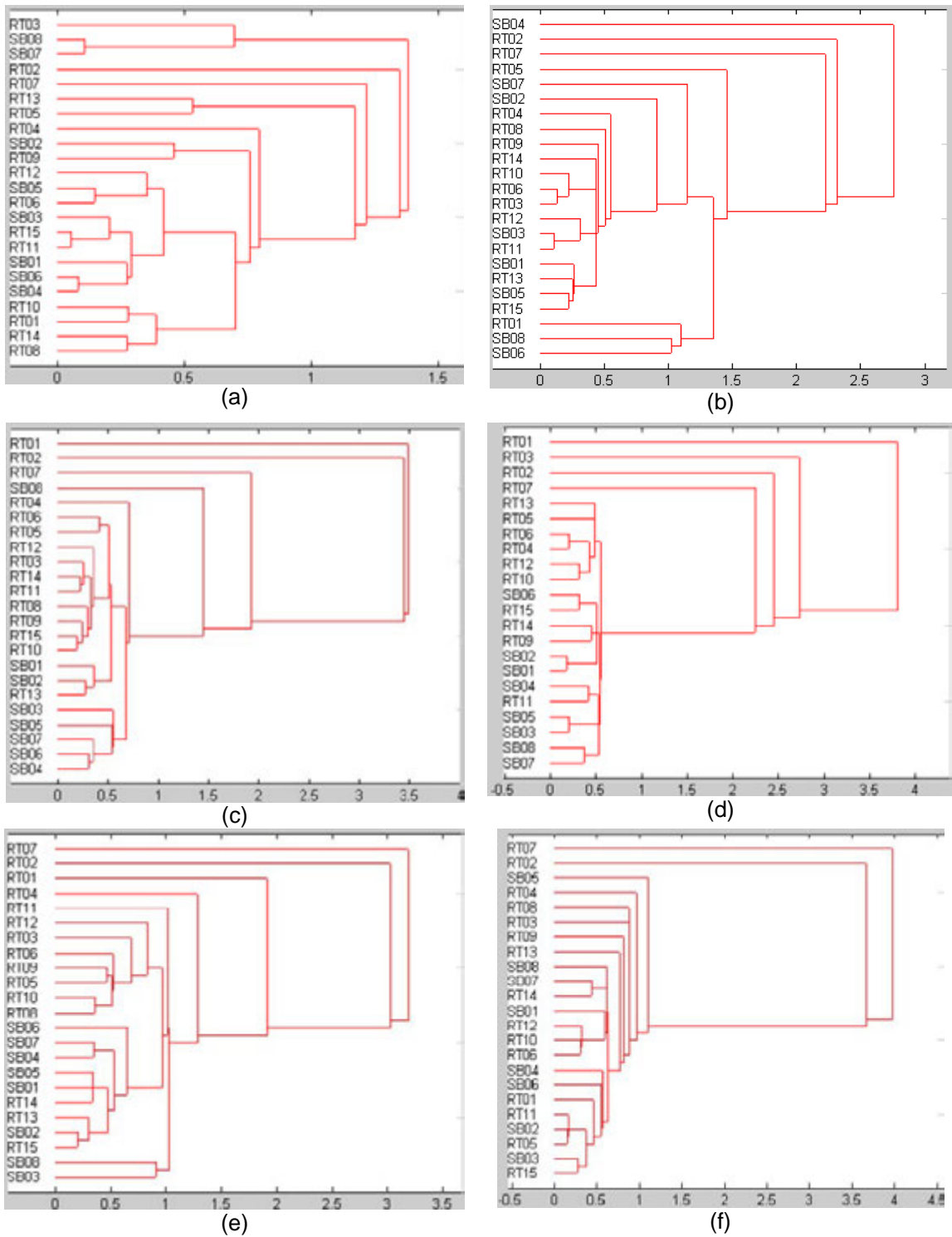


Figura 35. Dendrogramas da análise por agrupamentos hierárquico das amostras referentes aos meses (a) abril, (b) maio, (c) junho, (d) julho (e) agosto e (f) setembro.

confirmação da semelhança do comportamento amostral com o mês de junho, veja dendrograma da Figura 35e. E finalmente na Figura 35f, mais uma vez a HCA vem confirmando o resultado obtido pela PCA. Observa-se a formação de três grupos, um constituído pela amostra RT2, um segundo pela amostra RT7 e as demais amostras pertencentes a um terceiro grupo.

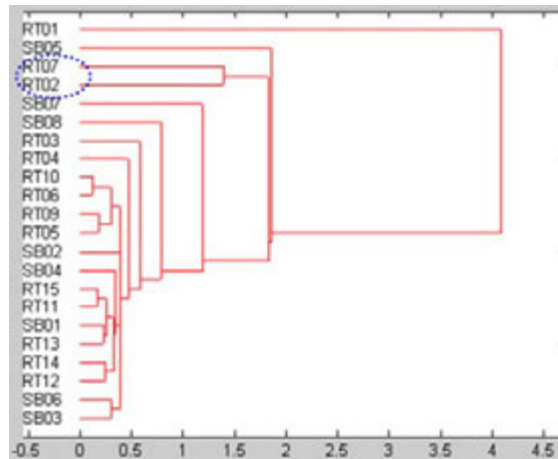


Figura 36. Dendrograma da análise por agrupamentos hierárquico das amostras referente ao mês de outubro. Grupo G1 formado pelas amostras SB01, SB02, SB03, SB04, SB06, SB7, SB8, RT03, RT04, RT05, RT06, RT09, RT10, RT11, RT12, RT13, RT14 e RT15; Grupo 2 formado pelas amostras RT02 e RT07; Grupo 3 definido pela amostra SB05 e Grupo 4 definido pela amostra RT01.

A análise por agrupamento hierárquico dos dados amostrais referentes ao mês de outubro mostrou que houve uma separação das amostras mais impactadas (RT2 e RT7) das demais, e ainda a discrepância do grau de dissimilaridade do grupo formado por RT1 dos demais grupos observados (Figura 36).

4.3.1.3. Análise por Mapas Auto Organizáveis (SOM) dos Dados

Os mapas Auto Organizáveis de Kohonen foram criados e inicializados linearmente. A rede neural de Kohonen foi treinada com os dados usando o algoritmo de treinamento em batelada, no qual ao invés de se utilizar um único vetor de dados por vez, o conjunto inteiro dos dados é apresentado ao mapa antes que qualquer ajuste dos pesos seja feito. A função de vizinhança usada

no treinamento foi a gaussiana, a estrutura foi hexagonal e a forma do mapa planar.

Foram treinados mapas com diferentes arquiteturas (de 4 x 4 a 10 x 10 unidades), pois a capacidade de discriminação da rede é dependente do número de unidades selecionadas para definir o mapa. Através de rotinas dentro do pacote SOM_ToolBox, foi escolhida a melhor estrutura que permitiu proceder uma eficiente interpretação da distribuição das amostras na rede, resultando na otimização de um mapa de 7 x 7.

Através das distribuições das amostras na rede gerada é possível inferir sobre similaridades e dessemelhanças entre as amostras de água, seja na localização ou no tempo de coleta, baseando-se nos dados físico-químicos obtidos.

A ferramenta quimiométrica rede de Kohonen foi utilizada por permitir visualização das similaridades e diferenças das águas estudadas, através da formação de grupamentos de acordo com as semelhanças apresentadas. Assim, o algoritmo agrupa amostras consideradas similares de acordo com o perfil químico avaliado, e separa ou distancia amostras consideradas distintas, também de acordo com o perfil avaliado.

As Figuras 37 a 45 mostram os perfis de distribuição das amostras de águas do Ribeirão São Bartolomeu e do Rio Turvo Sujo nos 23 locais de amostragem para cada mês de coleta, após tratamento com a rede neural de Kohonen. A otimização da arquitetura de rede, ou seja, a obtenção do melhor número de neurônios que permitiam a distribuição adequada das amostras resultou na seleção de uma arquitetura de 49 neurônios, arranjados em um quadrado 7 x 7. Essa configuração foi alcançada após o treinamento de várias arquiteturas de rede com 4 a 10 neurônios.

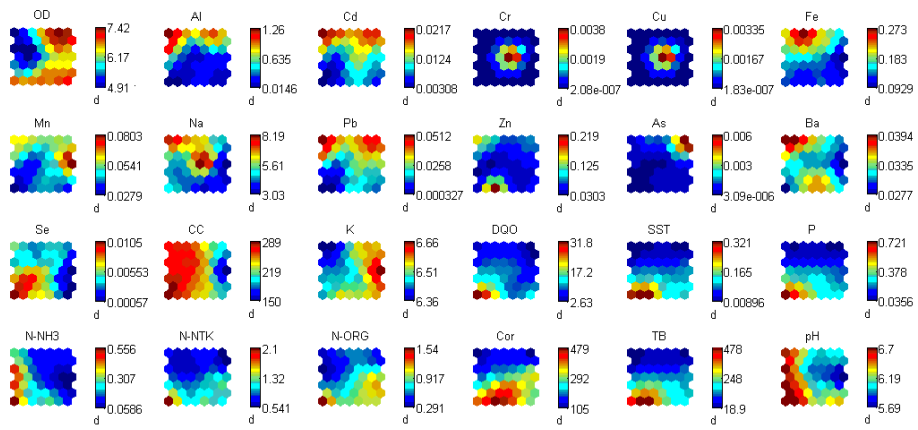
A normalização das variáveis foi efetuada para garantir o mesmo peso ou nível de significância dos sinais, independente do valor absoluto, e para o funcionamento apropriado do algoritmo. É importante assinalar que nos mapas, os valores das variáveis são os originais e não os auto escalonados.

Através das Figuras 37(b) a 45(b) é possível perceber que as amostras do Ribeirão São Bartolomeu se destacam como um conjunto, enquanto as amostras do Rio Turvo Sujo formam alguns conjuntos individuais. Para interpretar a formação dos grupamentos foram observados os mapas de distribuição individual das variáveis, conforme dispostas nas Figuras 37(a) a 45(a).

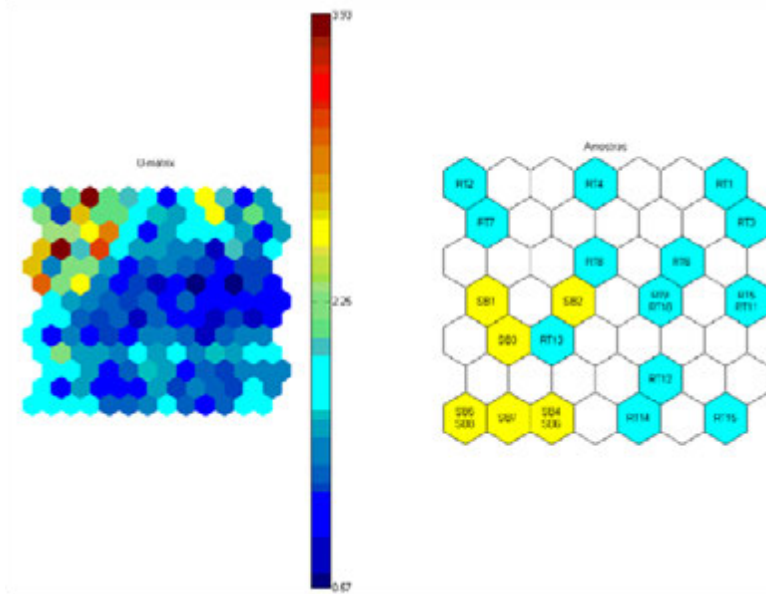
Na Figura 37 (b), pode-se perceber a formação de dois conjuntos. Para interpretação desses conjuntos formados pelas amostras observaram-se os mapas de distribuição individual das variáveis apresentados na Figura 37 (a). Assim, o grupo à esquerda superior na Figura 37 (b) formado pelas amostras RT2 e RT7 teve as variáveis Al, Ba, Cd, Na, Pb e pH como principais responsáveis pela sua distribuição, devido apresentarem os mais altos valores de peso para os neurônios ativados por RT2 e RT7 (locais mais impactados). Fato verificado através da cor do mapa, designada pela barra de intensidade lateral a cada mapa individual.

Baseando-se nisso, podemos destacar as variáveis OD e As como responsáveis pelo grupo à direita superior na Figura 37 (b) formado pelas amostras RT1 e RT3 (locais pouco impactados), pois apresentaram maior valor da barra lateral, indicado pela cor vermelha nos mapas. Vale destacar que o elemento As contribuiu para a formação desse grupo, cujo grupo considerado pouco degradado, significa que mesmo apresentando uma baixa concentração de As os locais de amostragem são pouco degradados, pois o teor de As quantificado está abaixo do valor máximo permitido.

À esquerda inferior na Figura 37 (b) temos um grupo formado por cinco das oito amostras do Ribeirão São Bartolomeu; SB4, SB5, SB6, SB7 e SB8, que tiveram como variáveis responsáveis CC, DQO, N-NH₃, N-NTK, N-Org e pH segundo os mapas de distribuição individual das mesmas apresentados na Figura 37 (a).

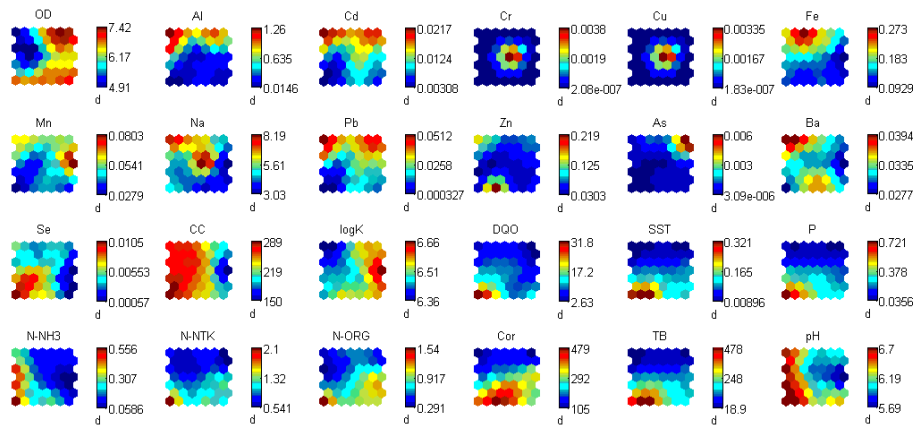


(a)

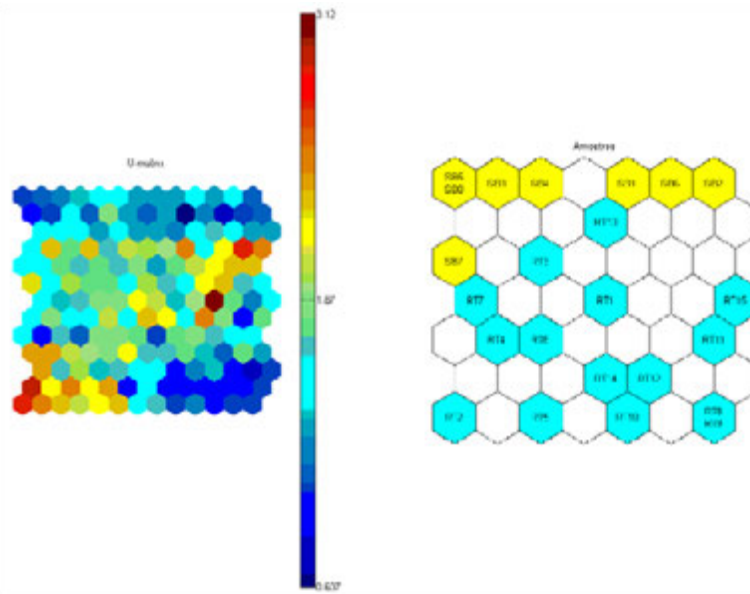


(b)

Figura 37. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e amostras **(b)** indicando a disposição de cada uma no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao mês de fevereiro.

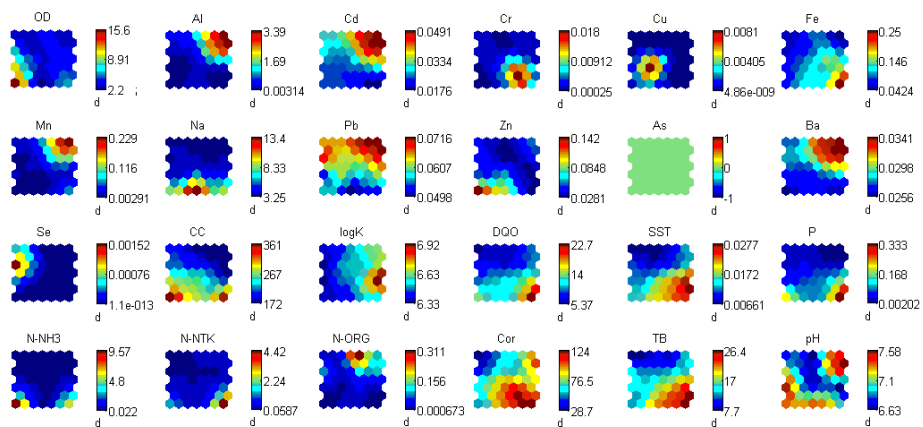


(a)

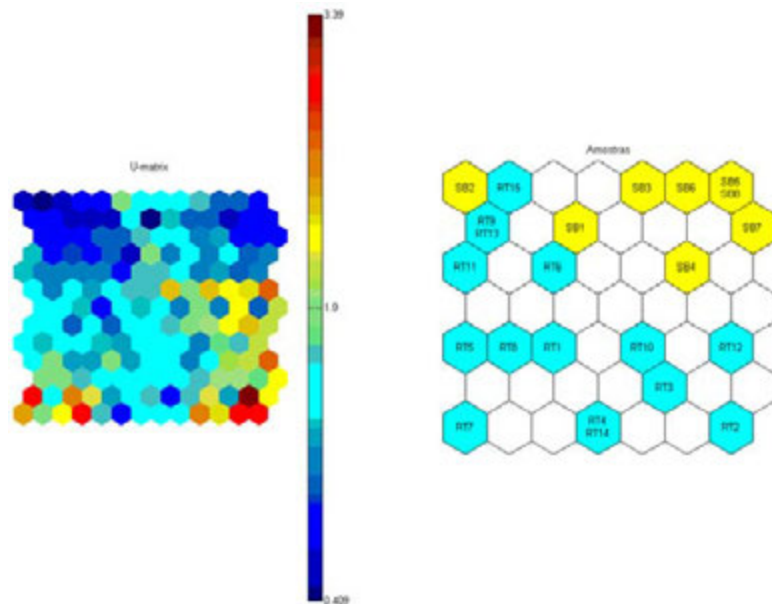


(b)

Figura 38. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e amostras **(b)** indicando a disposição de cada uma no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao mês de março.



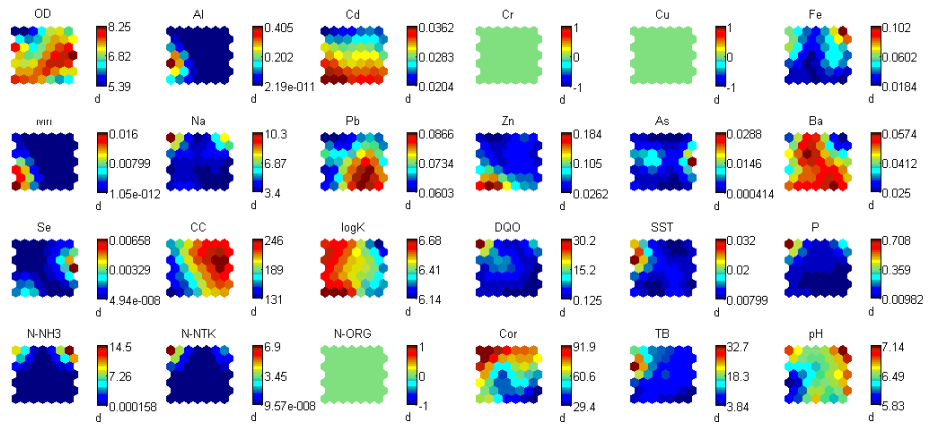
(a)



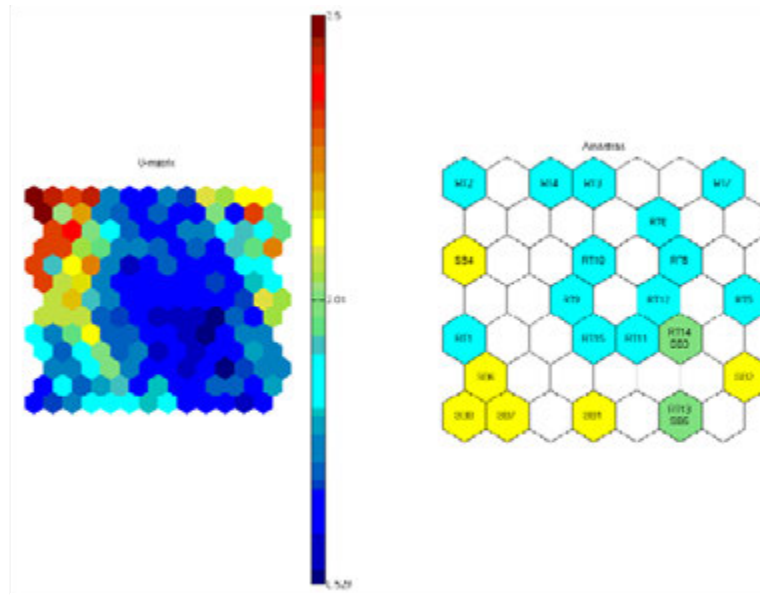
(b)

Figura 39. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e amostras **(b)** indicando a disposição de cada uma no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao mês de abril.

Pode-se verificar através da cor do mapa, na Figura 39(a), designada pela barra de intensidade lateral a cada mapa, que as variáveis N-NTK, Cor, logK, SST e TB; e as variáveis N-NH₃, pH, Zn e OD foram importantes para o posicionamento das amostras RT2 e RT7, respectivamente, conforme Figura 39(b).

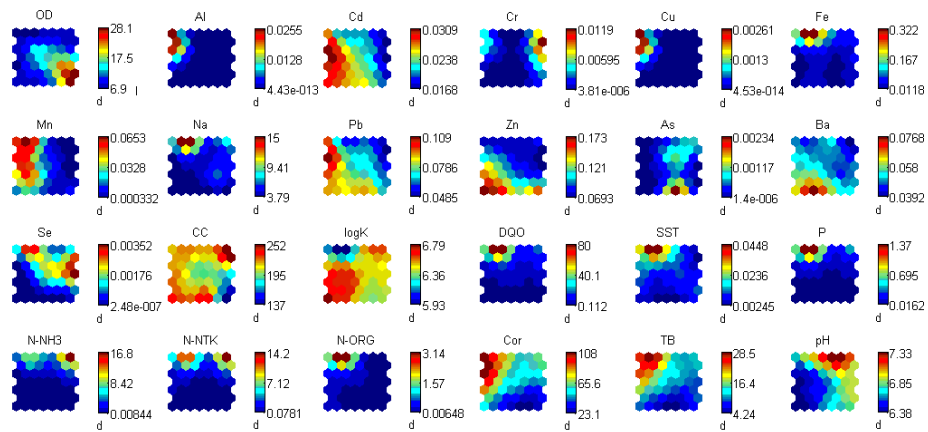


(a)

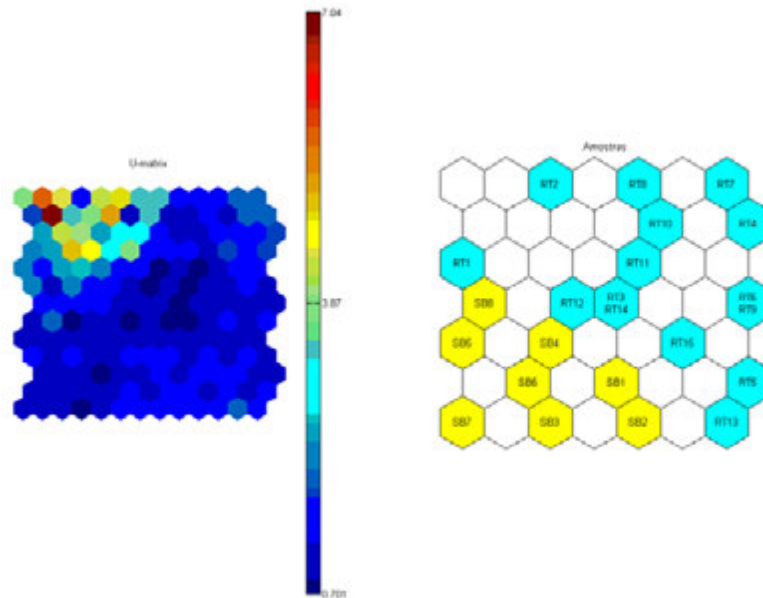


(b)

Figura 40. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e amostras **(b)** indicando a disposição de cada uma no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao mês de maio.



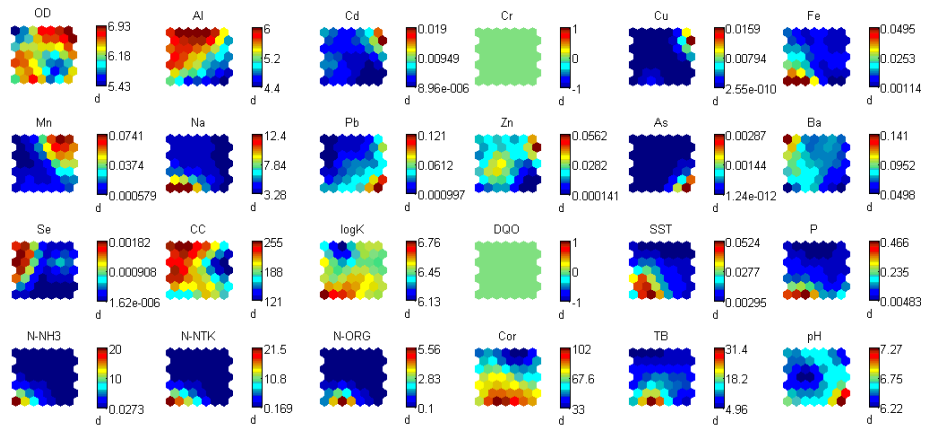
(a)



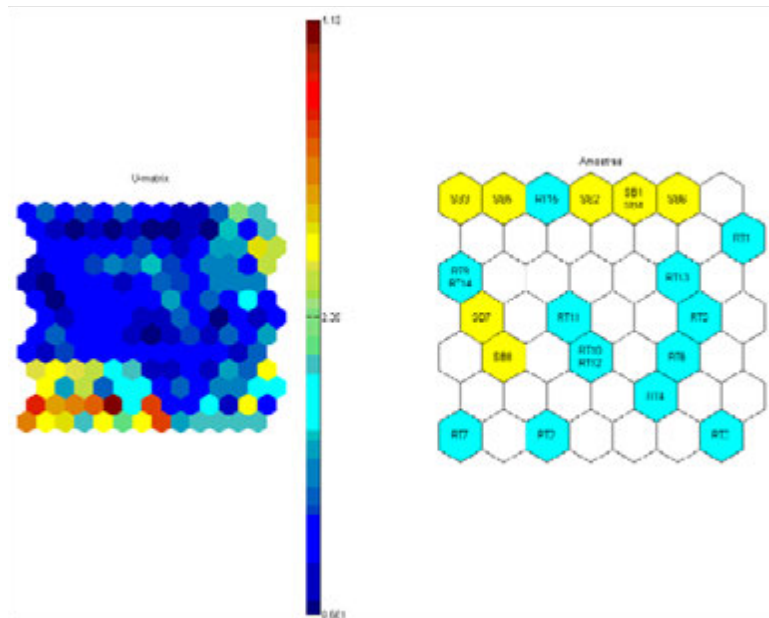
(b)

Figura 41. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e amostras **(b)** indicando a disposição de cada uma no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao mês de junho.

Na Figura 41(a), verifica-se através da cor do mapa, designada pela barra de intensidade lateral a cada mapa, que as variáveis N-Org, Cor, TB, P, SST e DQO; e as variáveis N-NTK, N-NH₃, CC, e pH, foram importantes para o posicionamento das amostras RT2 e RT7, respectivamente, conforme Figura 41(b).

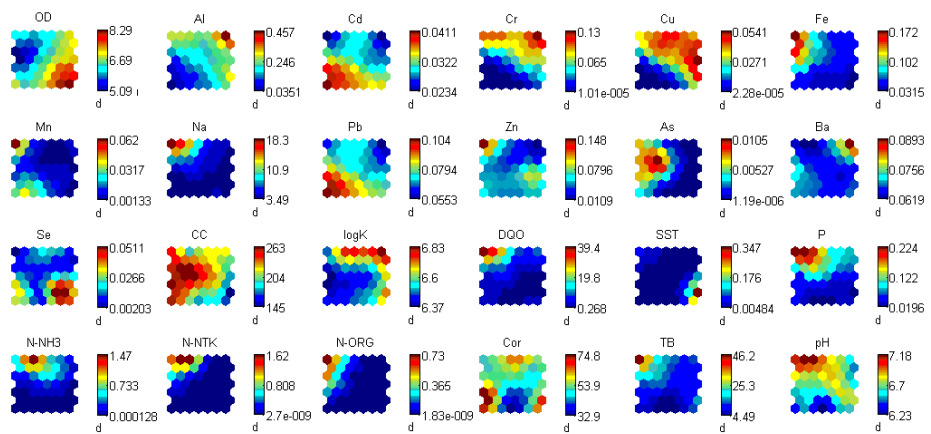


(a)

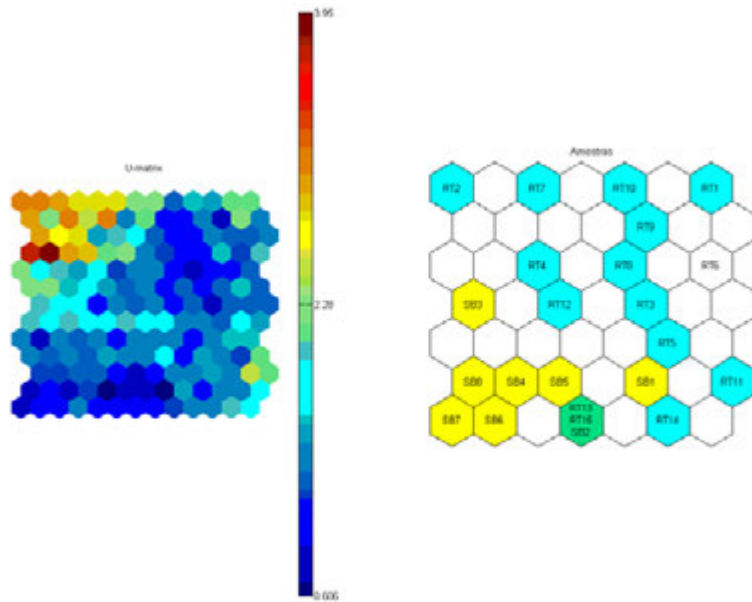


(b)

Figura 42. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e amostras **(b)** indicando a disposição de cada uma no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao mês de julho.

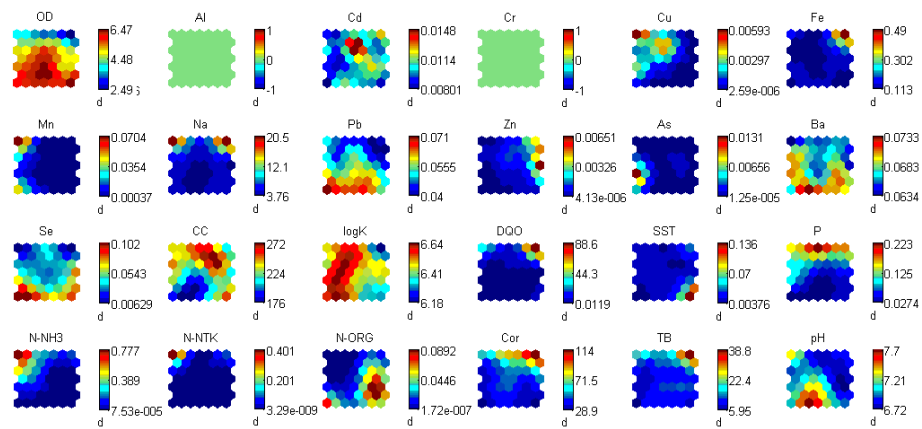


(a)

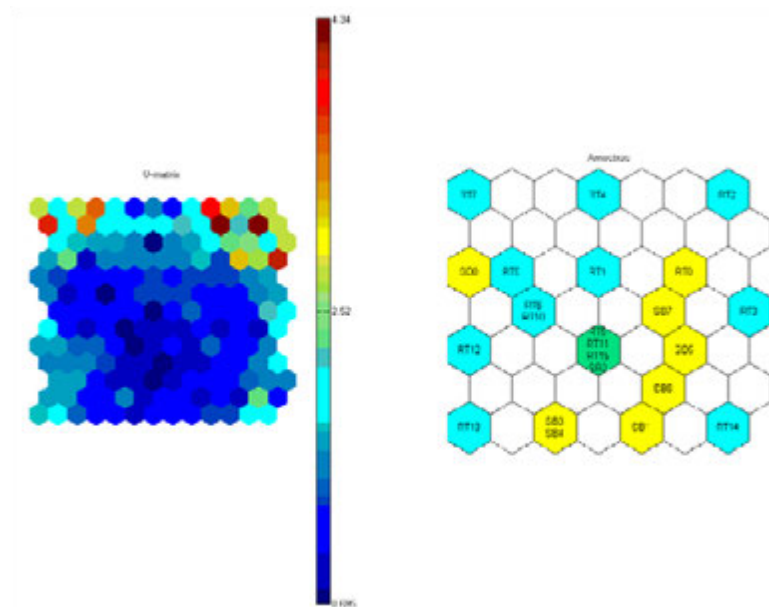


(b)

Figura 43. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e amostras **(b)** indicando a disposição de cada uma no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao mês de agosto.

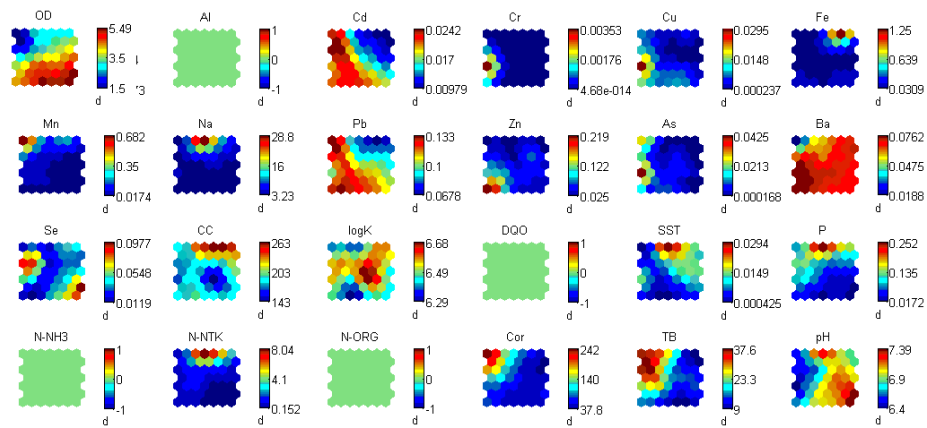


(a)

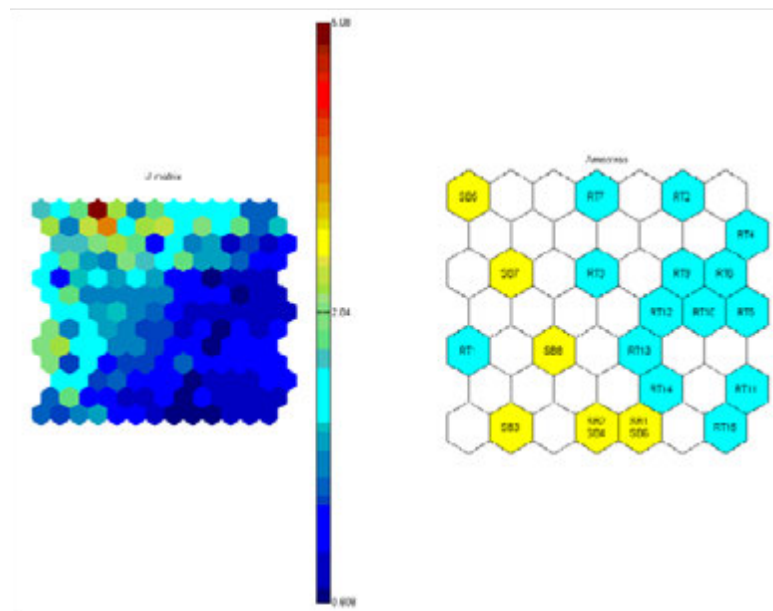


(b)

Figura 44. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e amostras **(b)** indicando a disposição de cada uma no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao mês de setembro.



(a)



(b)

Figura 45. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e amostras **(b)** indicando a disposição de cada uma no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao mês de outubro.

Os perfis de distribuição das amostras referentes aos meses março (Figura 38), maio (Figura 40), julho a outubro (Figuras 42 a 45) mostram que os locais mais impactados que tiveram como variáveis responsáveis N-NH₃, N-

NTK, N-Org, DQO, CC e pH, foram separados daqueles locais menos degradados que teve como principal variável responsável OD.

4.3.1.4. Análise Temporal Global dos Dados

i) Análise Temporal Global dos Dados Aplicando PCA

Para melhor interpretação dos resultados referentes ao comportamento sazonal das amostras e variáveis estudadas para esses nove meses de amostragem, empregou-se a análise de componentes principais. Onde os dados foram organizados em uma matriz do tipo 207x24, ou seja, 207 linhas que são as 23 amostras de água nos nove meses de coleta e 24 colunas representadas as variáveis analisadas.

A Figura 46 apresenta os gráficos que trazem a distribuição das amostras e variáveis pelas componentes principais 1 e 2, que juntas explicam 27,59% da variância acumulada. Na Figura 46(a), pode-se observar que não ocorreu nenhum grupamento que se destacasse.

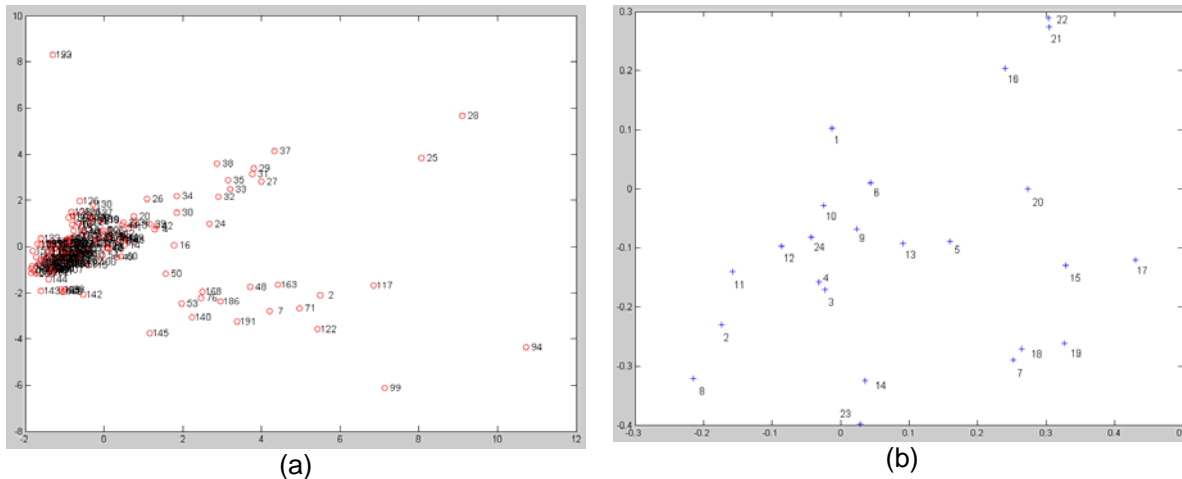


Figura 46. Gráficos dos escores (a) e dos pesos (b) para a componente principal 1 (16,82%) versus a componente principal 2 (10,77%) para as amostras de água do Rio Turvo Sujo e Ribeirão São Bartolomeu, referente aos nove meses de coleta.

ii) Análise Temporal Global dos Dados Aplicando HCA

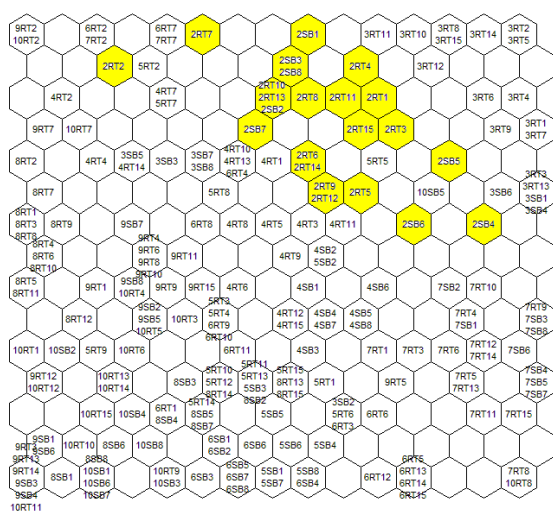
Observando que não houve a formação de grupamentos no gráfico de escores da PCA (Figura 46a), optou-se em não realizar a HCA, uma vez que esta análise apenas reflete o observado na PCA.

iii) Análise Temporal Global dos Dados Aplicando SOM

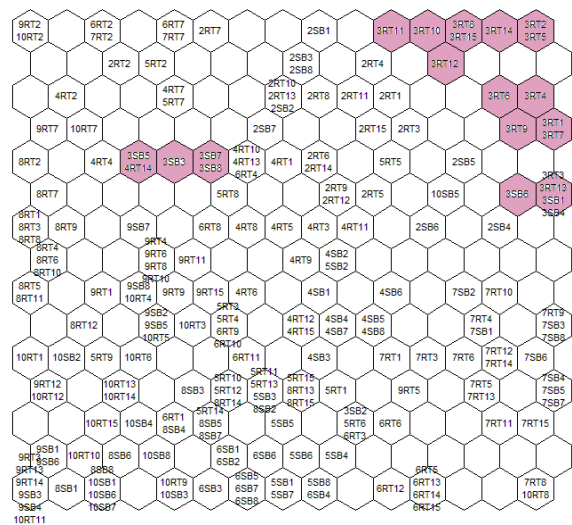
Para melhor visualização do comportamento sazonal das amostras de água analisadas, aplicou-se a análise por mapas auto organizáveis no conjunto de dados para os nove meses de coleta. Tal análise permitiu visualizar a disposição das amostras (locais de coleta) em cada mês e em todos os meses, verificando as mudanças existentes de mês a mês e tornando possível comparar suas variações de acordo com particularidades apresentadas em cada época de coleta.

As Figuras 47 e 48 mostram os perfis de distribuição das amostras de água do Rio Turvo Sujo e do Ribeirão São Bartolomeu após tratamento com rede neural de Kohonen por mapas auto organizáveis.

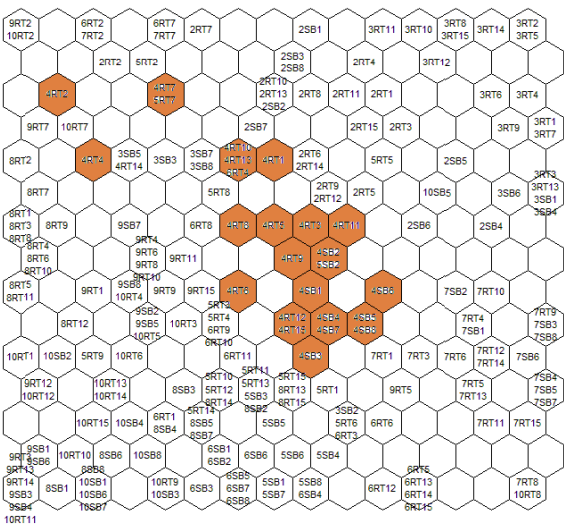
Nas Figuras 47(a) a (d) e 48 (e) a (j), os perfis de distribuição estão destacados em cores e observa-se que para os meses de fevereiro a maio formam grupamentos porém em regiões distintas, ou seja, as variáveis responsáveis por esta separação são diferentes para os meses considerados.



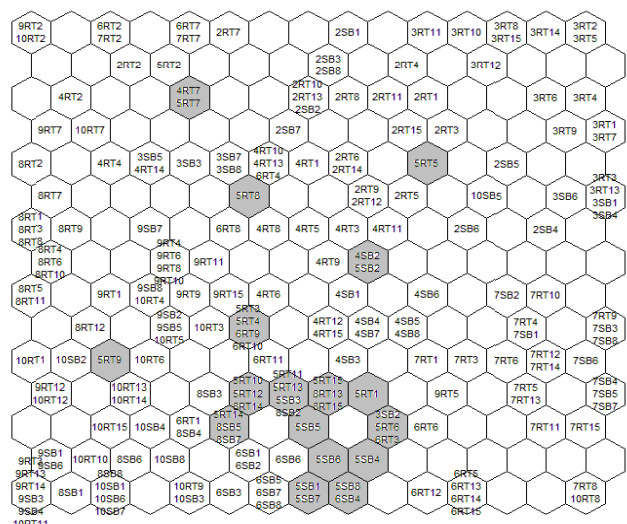
(a)



(b)

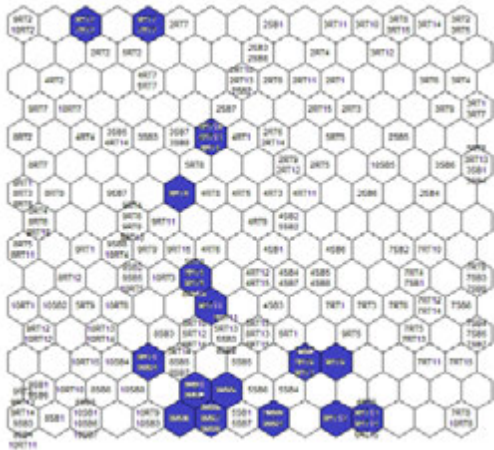


(c)

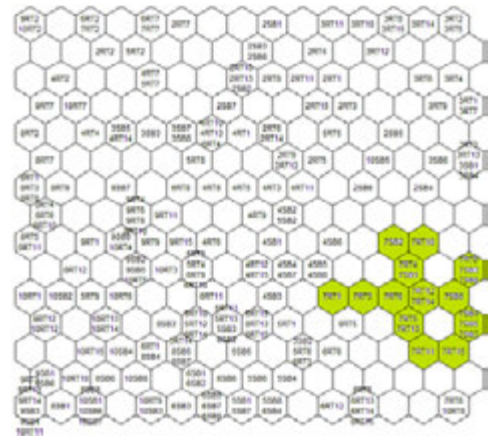


(d)

Figura 47. Comportamento sazonal das amostras de água para os pontos de amostragem do Rio Turvo Sujo (RTs) e Ribeirão São Bartolomeu (SBs) nos meses (a) fevereiro (2RT1 a 2RT15 e 2SB1 a 2SB8), (b) março (3RT1 a 3RT15 e 3SB1 a 3SB8), (c) abril (4RT1 a 4RT15 e 4SB1 a 4SB8) e (d) maio (5RT1 a 5RT15 e 5SB1 a 5SB8).



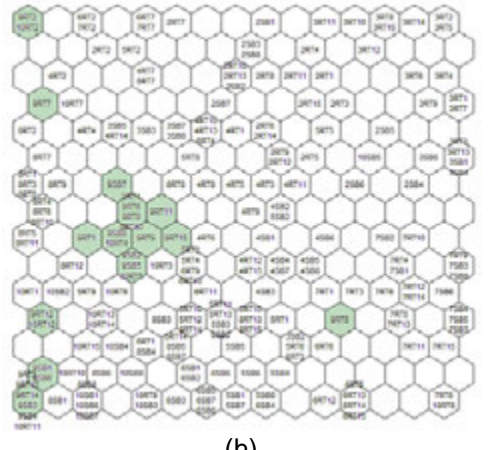
(e)



(f)



(g)



(h)



(i)



(j)

Figura 48. Comportamento sazonal das amostras de água para os pontos de amostragem do Rio Turvo Sujo (RTs) e Ribeirão São Bartolomeu (SBs) nos meses (e) junho (2RT1 a 2RT15 e 2SB1 a 2SB8), (f) julho (3RT1 a 3RT15 e 3SB1 a 3SB8), (g) agosto (4RT1 a 4RT15 e 4SB1 a 4SB8), (h) setembro (5RT1 a 5RT15 e 5SB1 a 5SB8) e (i) outubro (5RT1 a 5RT15 e 5SB1 a 5SB8).

4.3.2. Análise Espacial dos dados

4.3.2.1. Análise das Componentes Principais (PCA) e Análise por Agrupamento Hierárquico (HCA) dos Dados

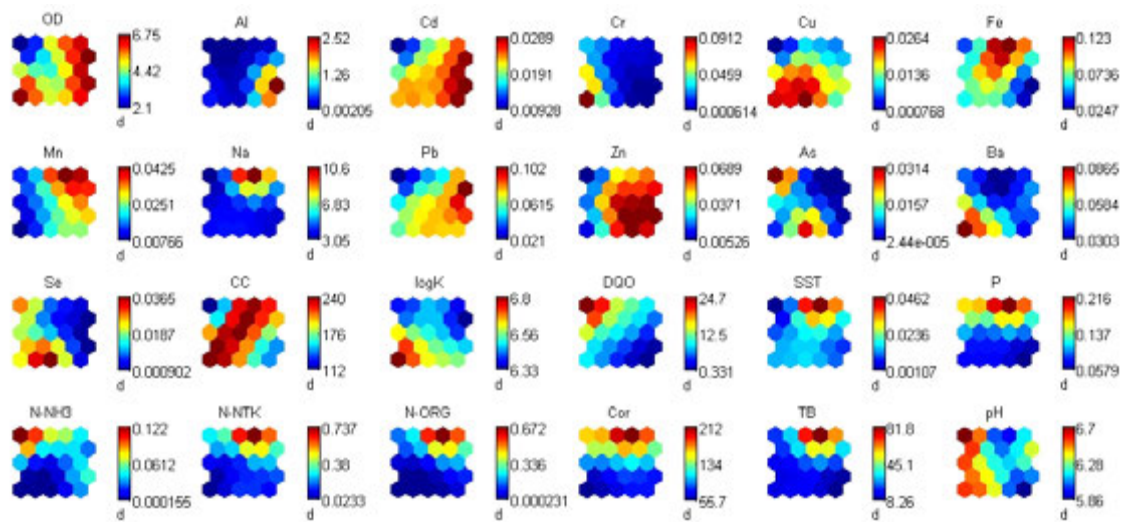
Mediante resultados obtidos na análise de componentes principais (PCA) e análise por agrupamento hierárquico (HCA) para o estudo temporal das amostras de água do Rio Turvo Sujo e Ribeirão São Bartolomeu, decidiu-se não efetuar tais análises para o estudo espacial das mesmas pois, observou-se que a distribuição das amostras nos gráficos de escores da PCA foi muito semelhante para todas elas. Onde destacou-se o posicionamento das amostras RT2 e RT7 que, na maioria das vezes, pertenciam ao mesmo grupo e o que veio a ser confirmado pela HCA.

4.3.2.2. Análise por Mapas Auto Organizáveis (SOM) dos dados

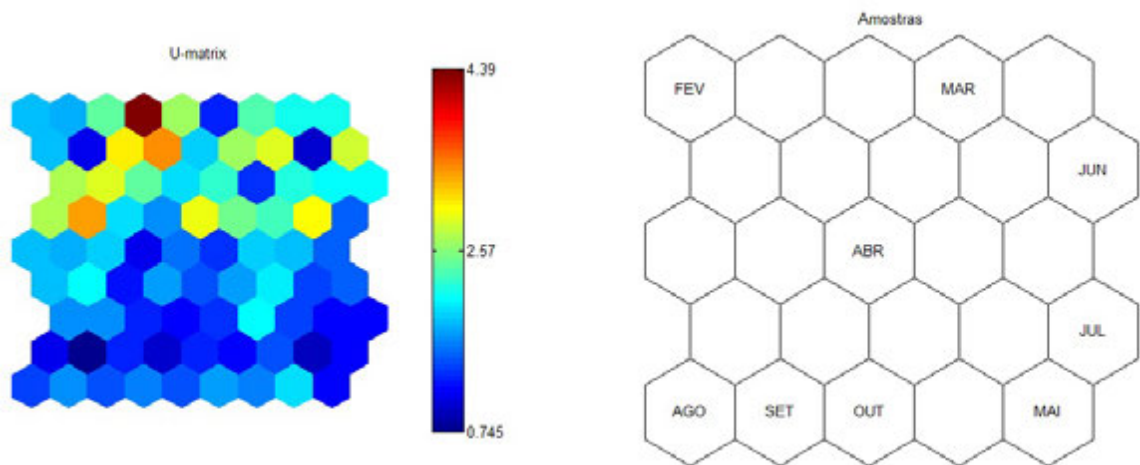
A análise espacial dos dados por SOM foi realizada seguindo funções especificadas na análise temporal, modificando apenas o tamanho do mapa para 5 X 5, pois a capacidade de discriminação da rede é dependente do número de unidades selecionadas para definir o mapa.

A normalização das variáveis foi efetuada para garantir o mesmo peso ou nível de significância dos sinais, independente do valor absoluto, e para o funcionamento apropriado do algoritmo.

As Figuras 50 a 72 mostram os perfis de distribuição das amostras de águas do Ribeirão São Bartolomeu e do Rio Turvo Sujo nos nove meses de coleta para cada local de amostragem, após tratamento com a rede neural de Kohonen. Analisando tais figuras observa-se que não há formação de grupamentos das amostras, permitindo-nos concluir que o comportamento local é diferente para cada mês.

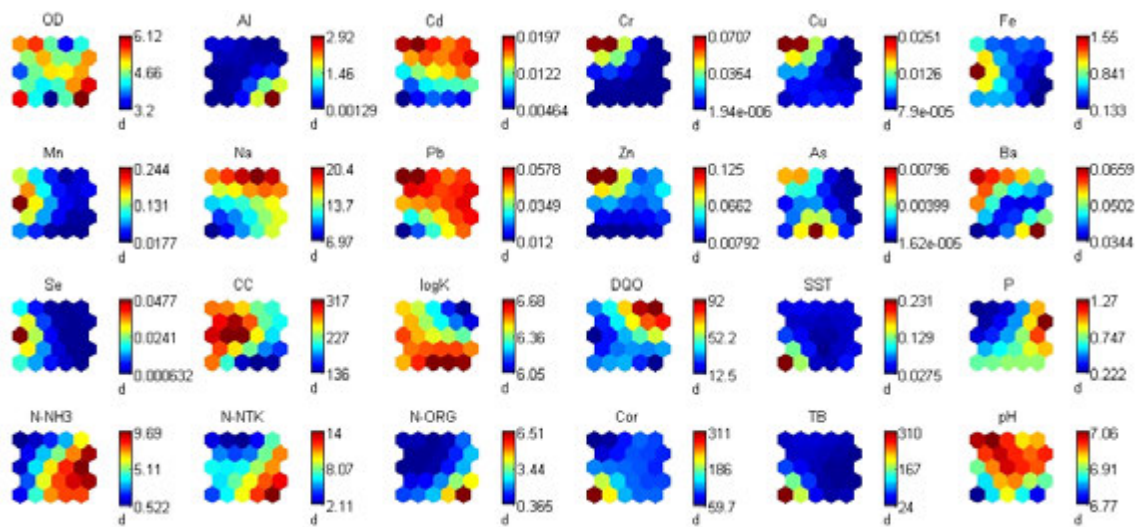


(a)

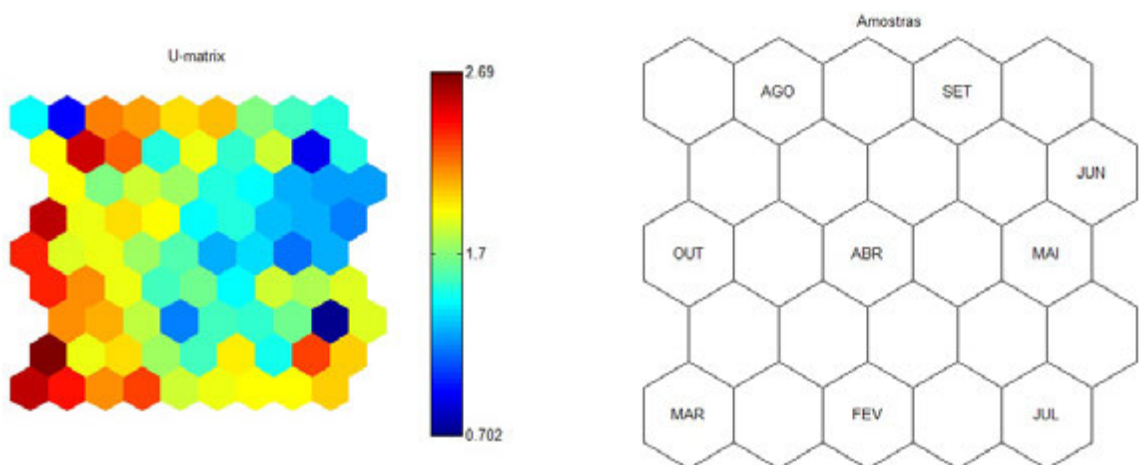


(b)

Figura 49. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e sítios de amostragem **(b)** indicando a disposição de cada um no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao sítio de amostragem RT1.

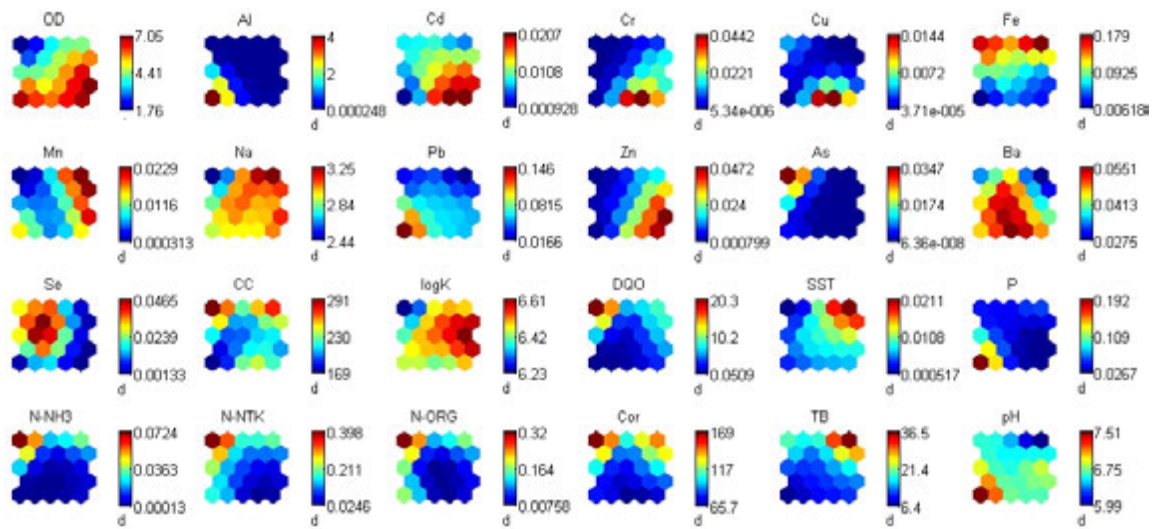


(a)

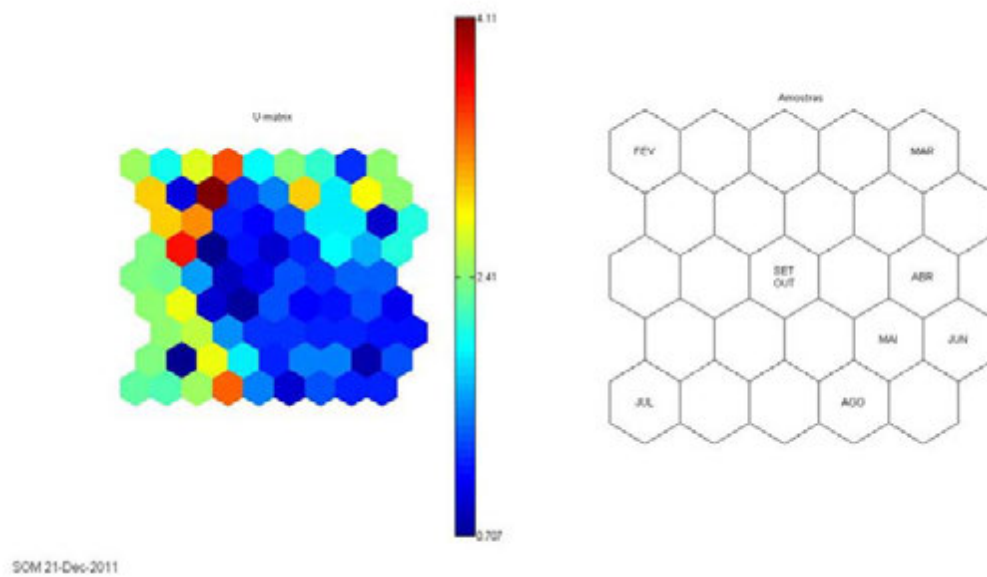


(b)

Figura 50. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e sítios de amostragem **(b)** indicando a disposição de cada um no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao sítio de amostragem RT2.

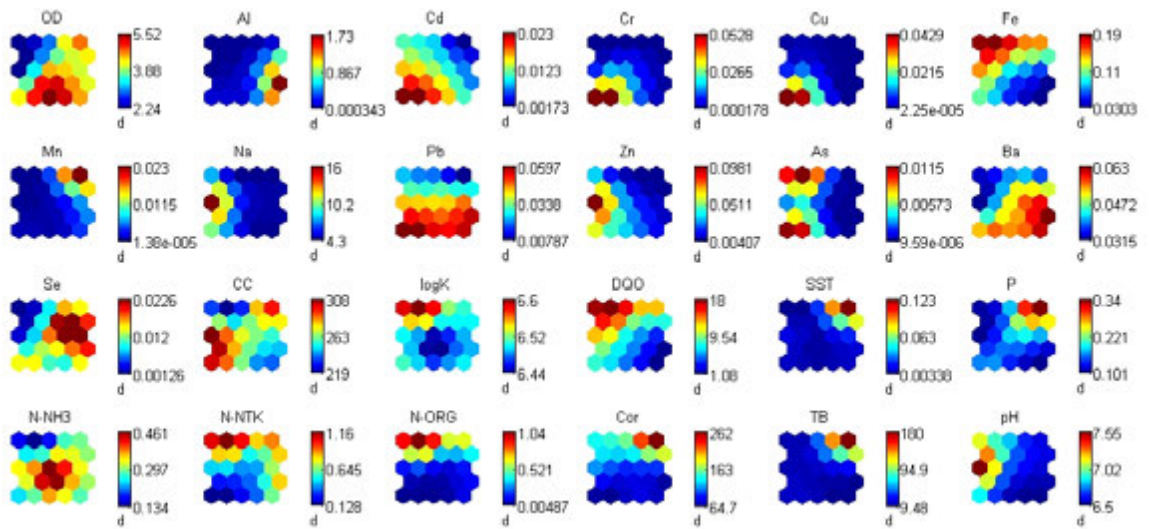


(a)

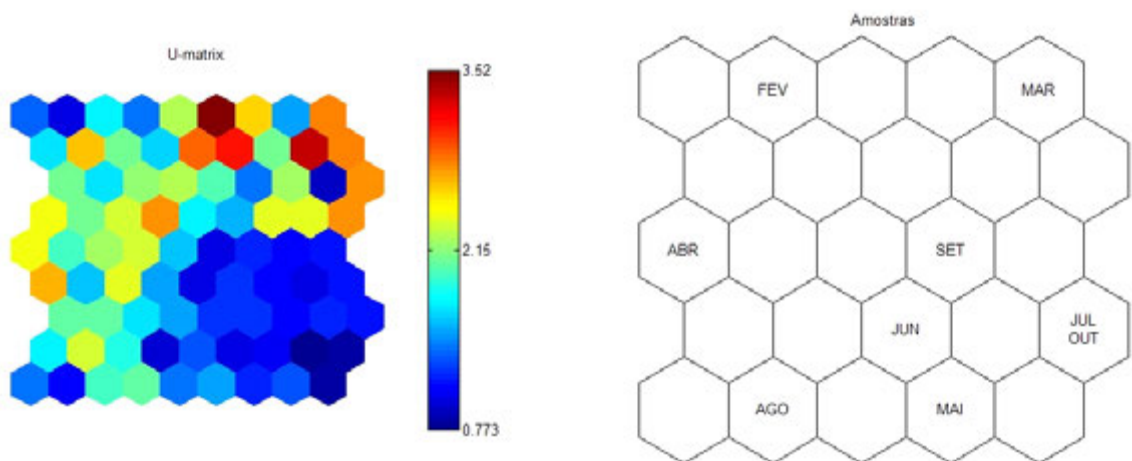


(b)

Figura 51. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e sítios de amostragem **(b)** indicando a disposição de cada um no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao sítio de amostragem RT3.

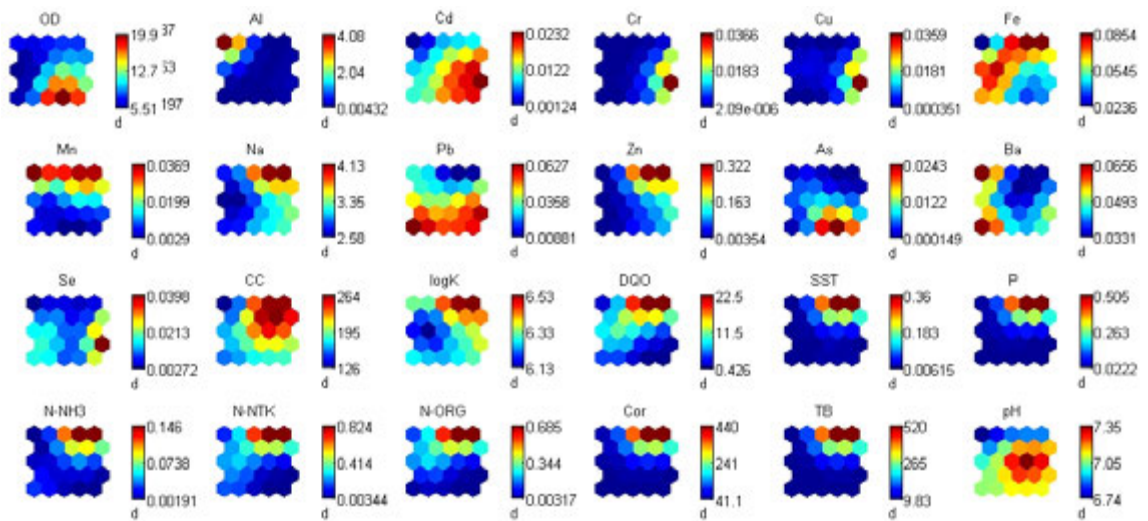


(a)

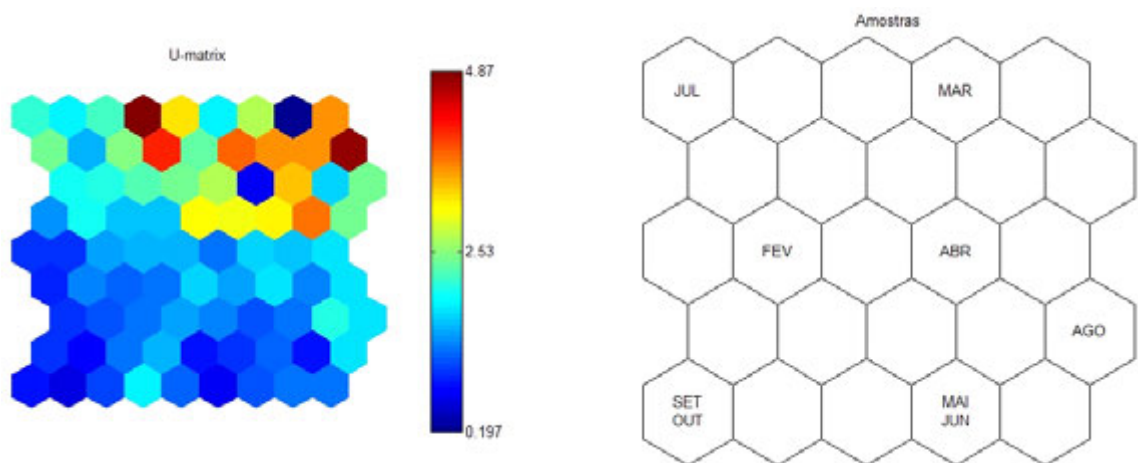


(b)

Figura 52. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e sítios de amostragem **(b)** indicando a disposição de cada um no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao sítio de amostragem RT4.

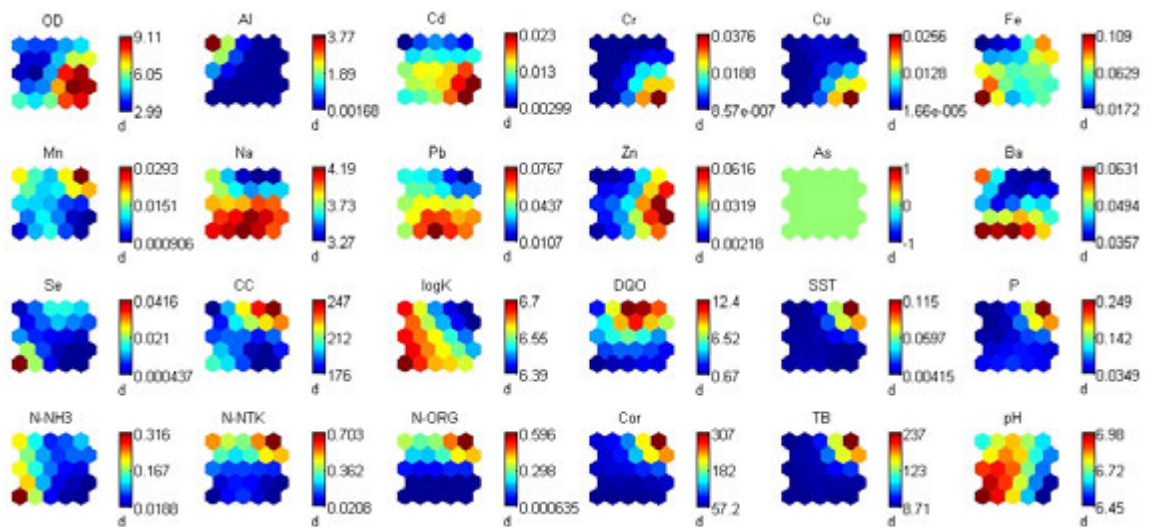


(a)

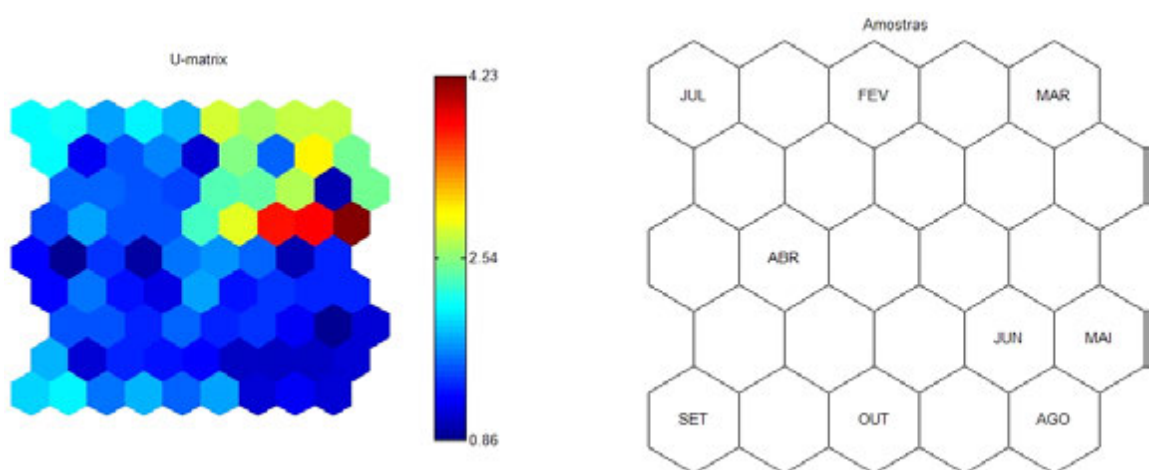


(b)

Figura 53. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e sítios de amostragem **(b)** indicando a disposição de cada um no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao sítio de amostragem RT5.

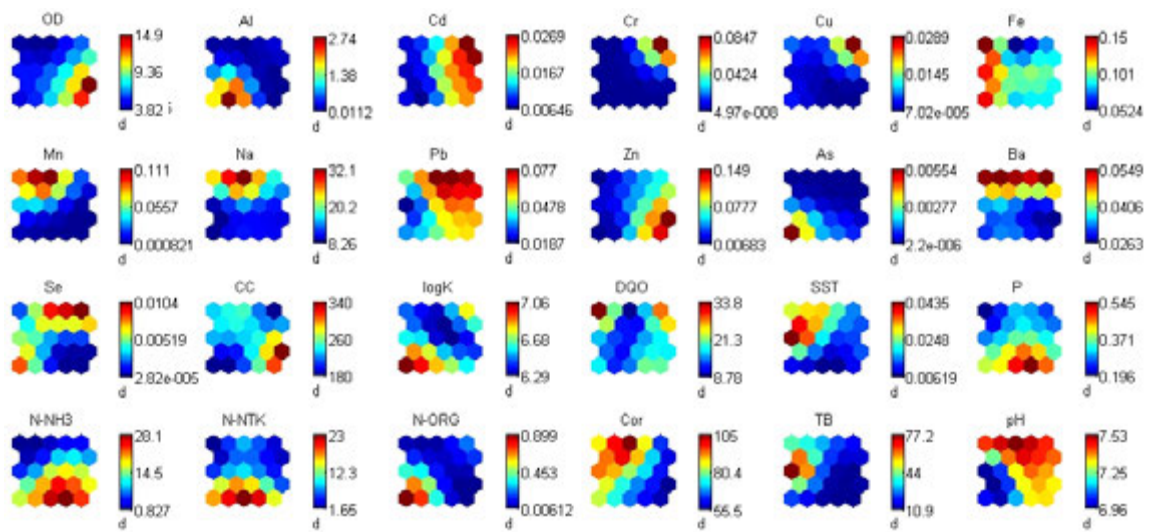


(a)

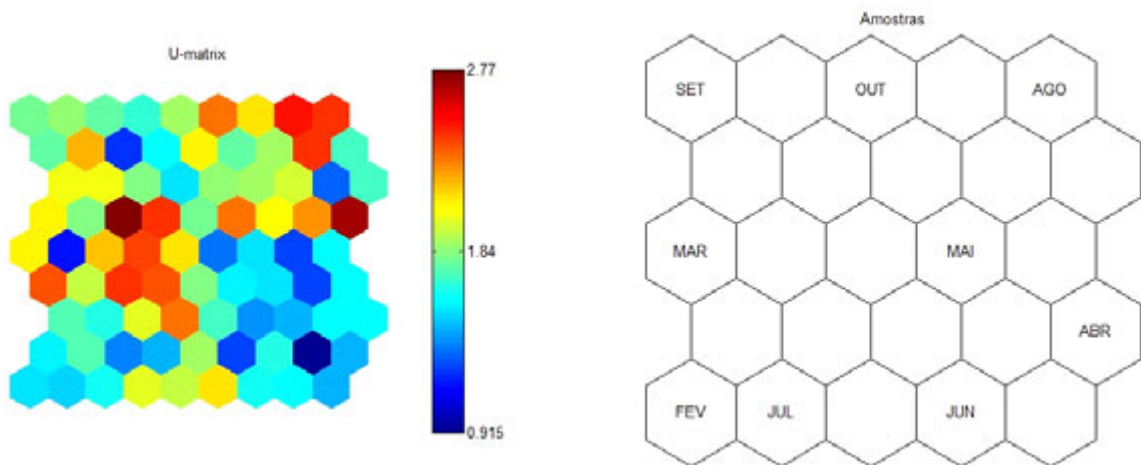


(b)

Figura 54. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e sítios de amostragem **(b)** indicando a disposição de cada um no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao sítio de amostragem RT6.

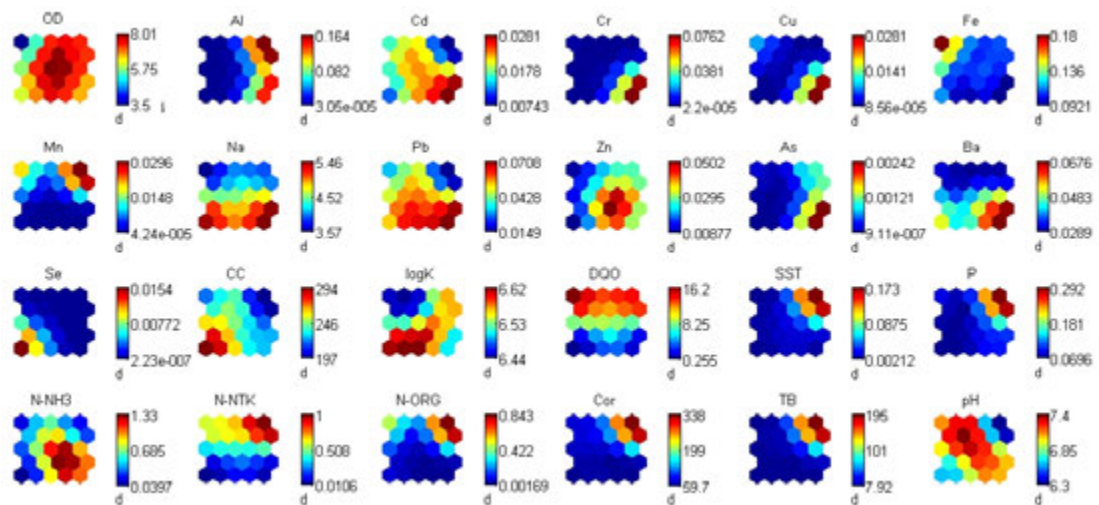


(a)

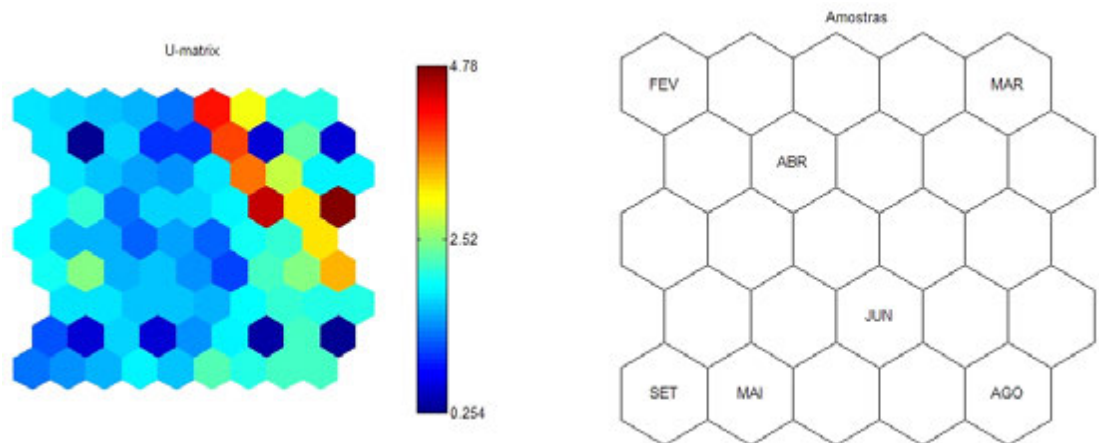


(b)

Figura 55. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e sítios de amostragem **(b)** indicando a disposição de cada um no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao sítio de amostragem RT7.



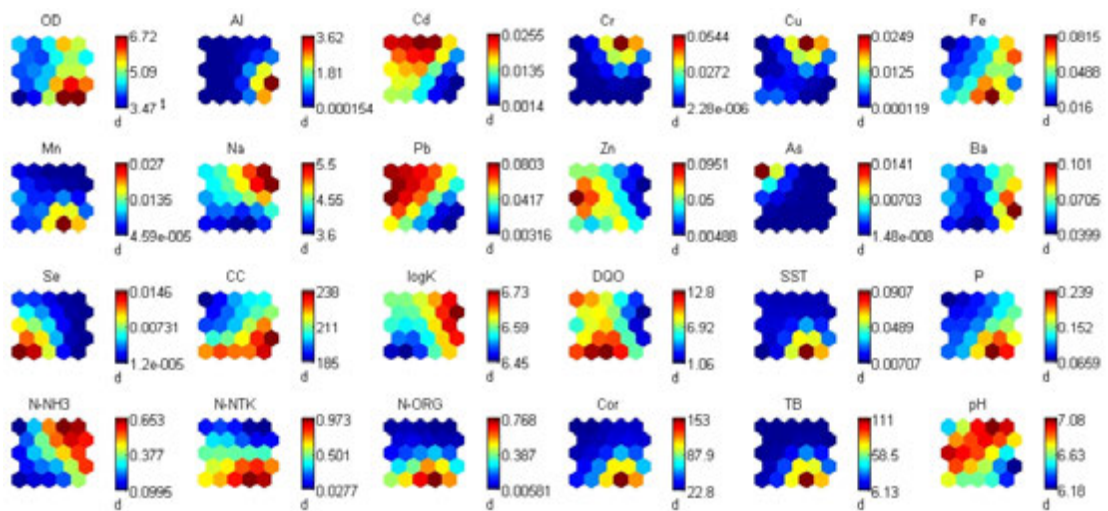
(a)



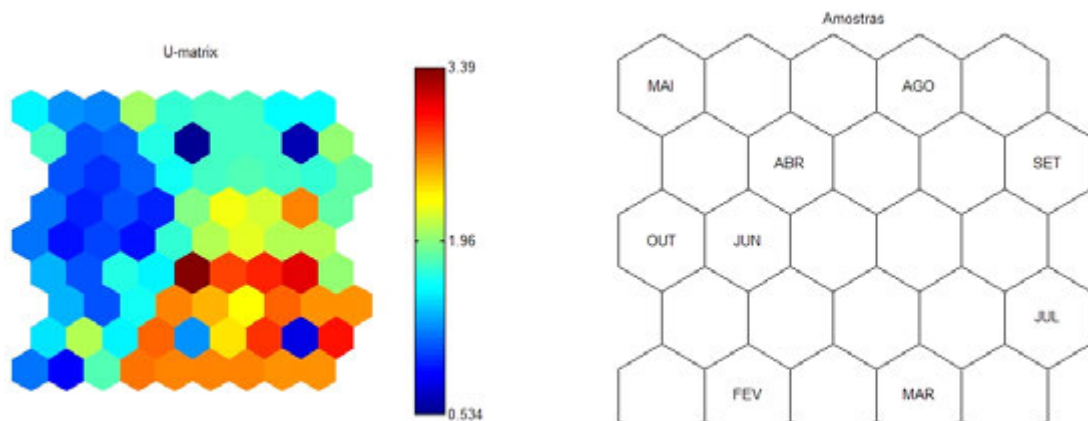
(b)

Figura 56. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e sítios de amostragem **(b)** indicando a disposição de cada um no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao sítio de amostragem RT8.

Vale destacar que para o sítio de amostragem RT8 foram apenas sete meses de coleta dois a menos que os demais, pois as coletas dos meses de julho e outubro não puderam ser realizadas mediante período chuvoso o que impossibilitou o acesso ao local. Então, pode-se observar que na Figura 56 (b) os meses julho e outubro não constam no mapa de distribuição das amostras.

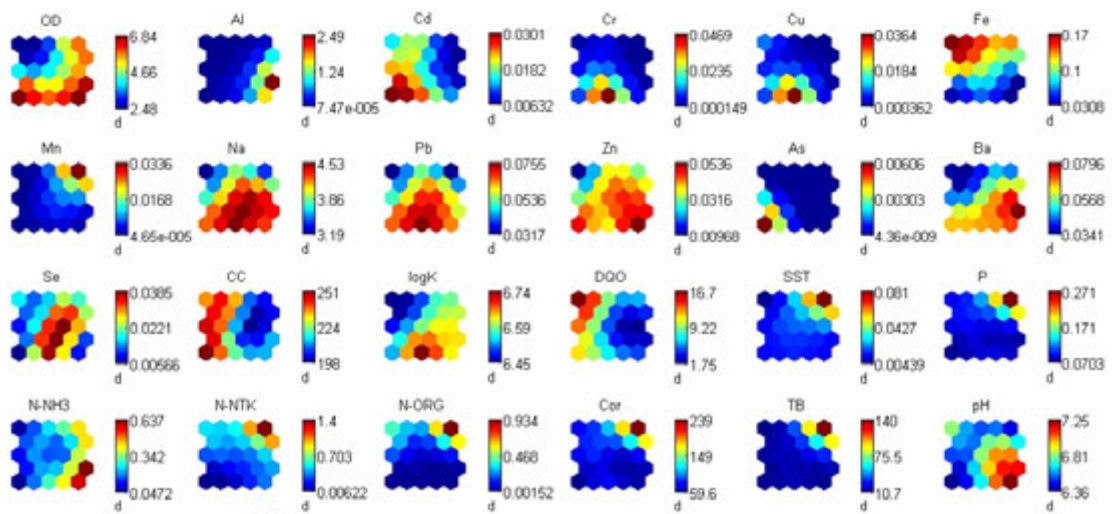


(a)

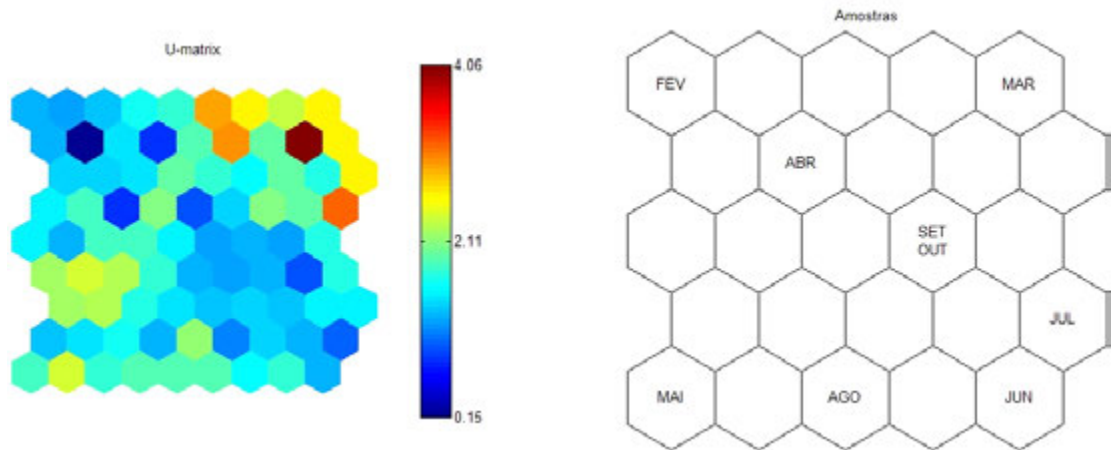


(b)

Figura 57. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e sítios de amostragem **(b)** indicando a disposição de cada um no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao sítio de amostragem RT9.

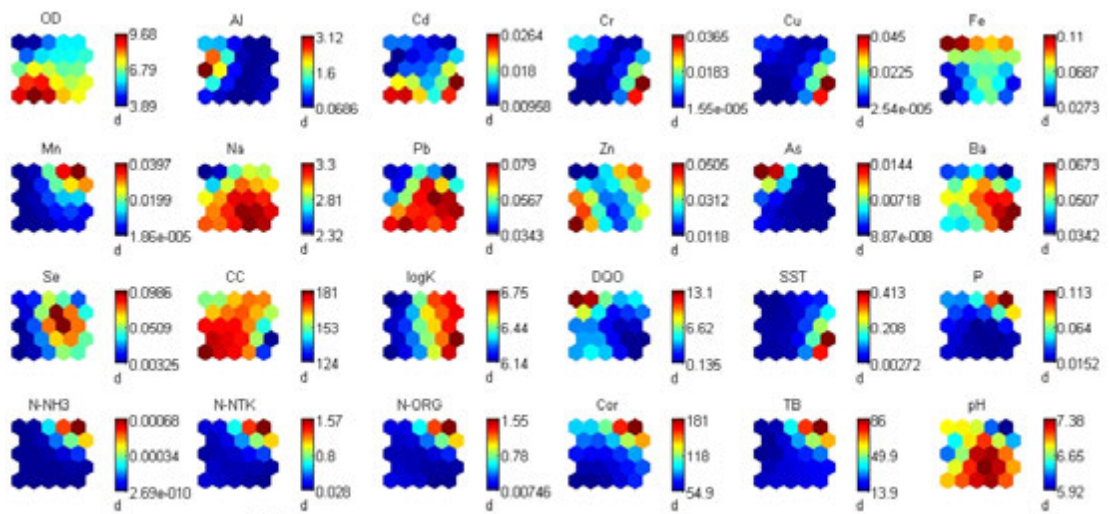


(a)

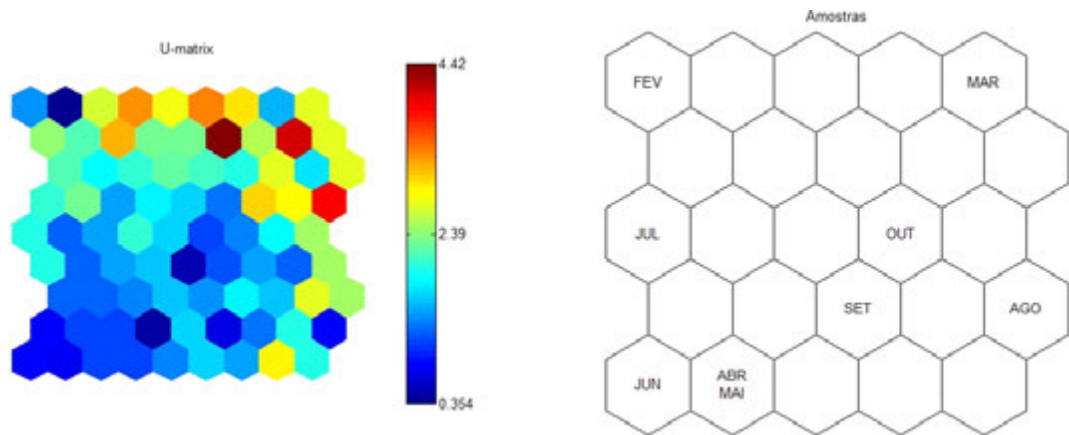


(b)

Figura 58. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e sítios de amostragem **(b)** indicando a disposição de cada um no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao sítio de amostragem RT10.

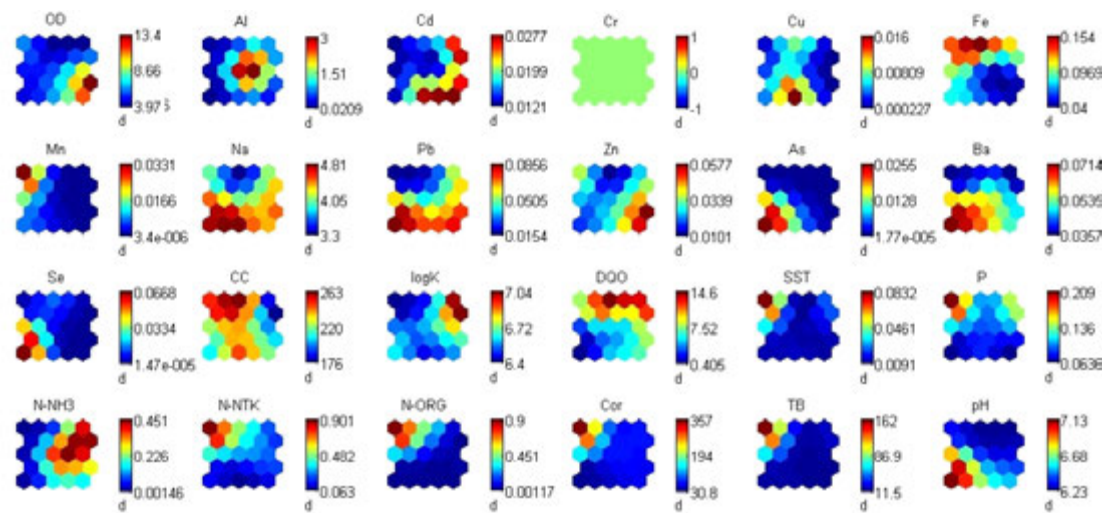


(a)

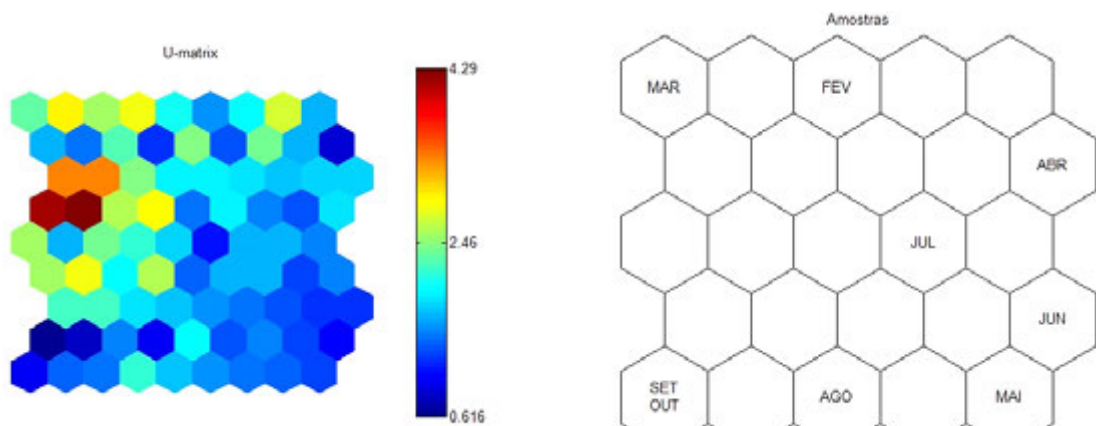


(b)

Figura 59. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e sítios de amostragem **(b)** indicando a disposição de cada um no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao sítio de amostragem RT11.

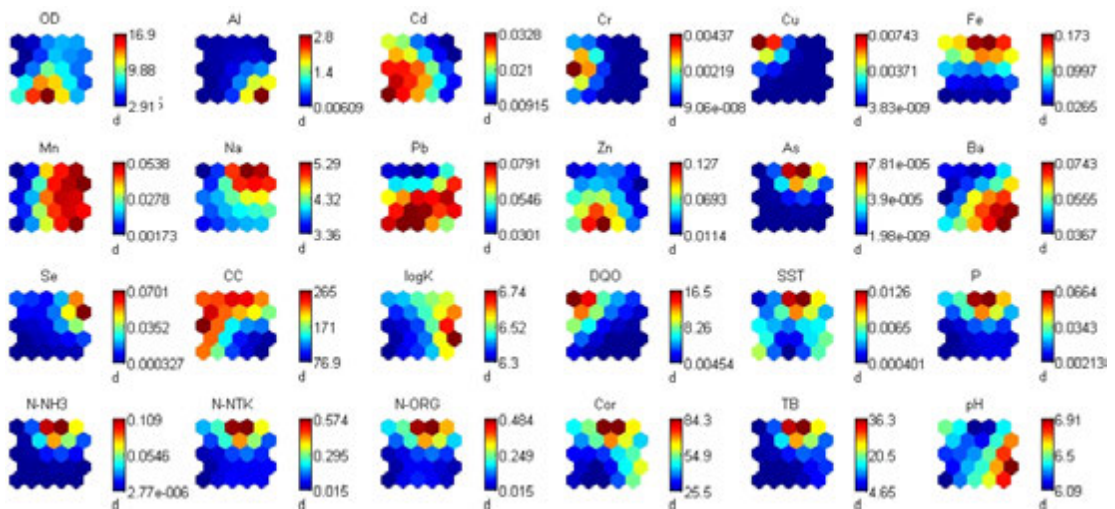


(a)

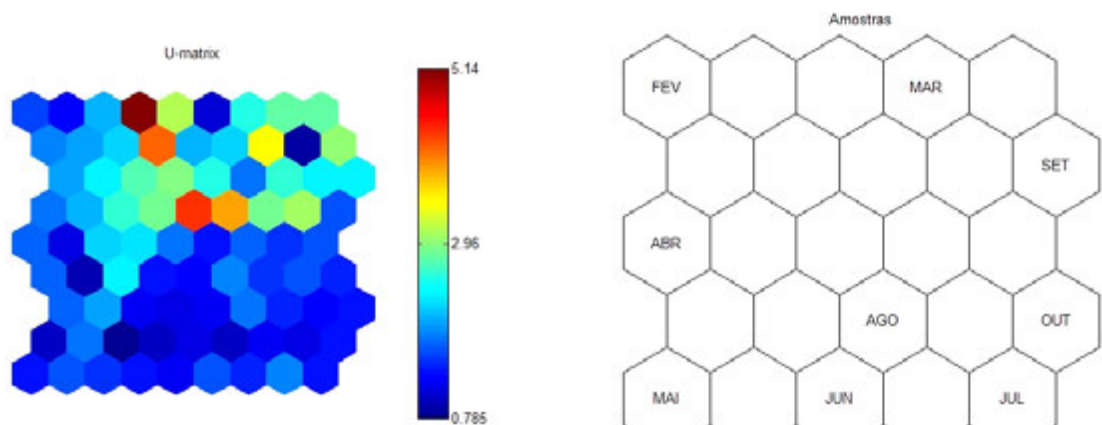


(b)

Figura 60. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e sítios de amostragem **(b)** indicando a disposição de cada um no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao sítio de amostragem RT12.

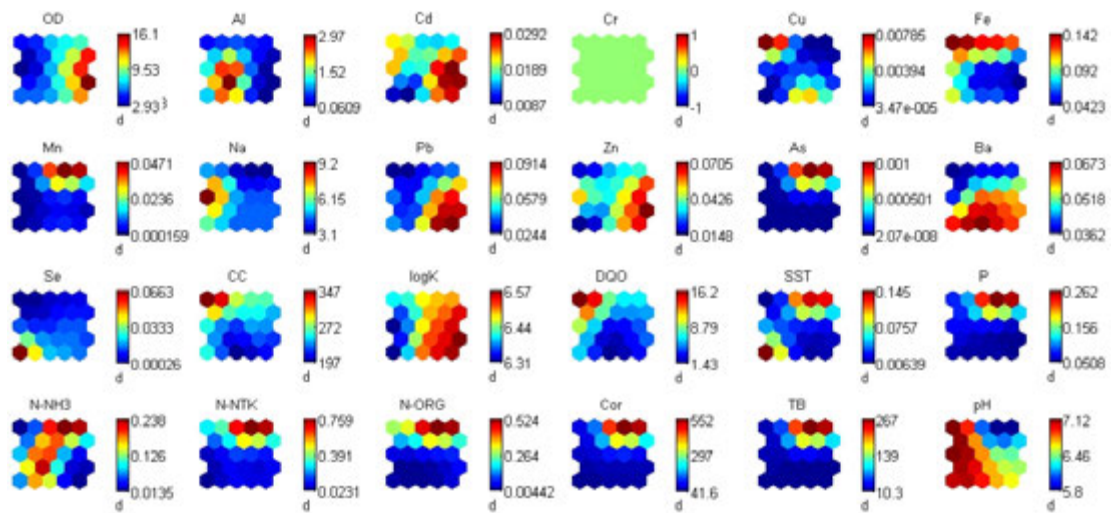


(a)

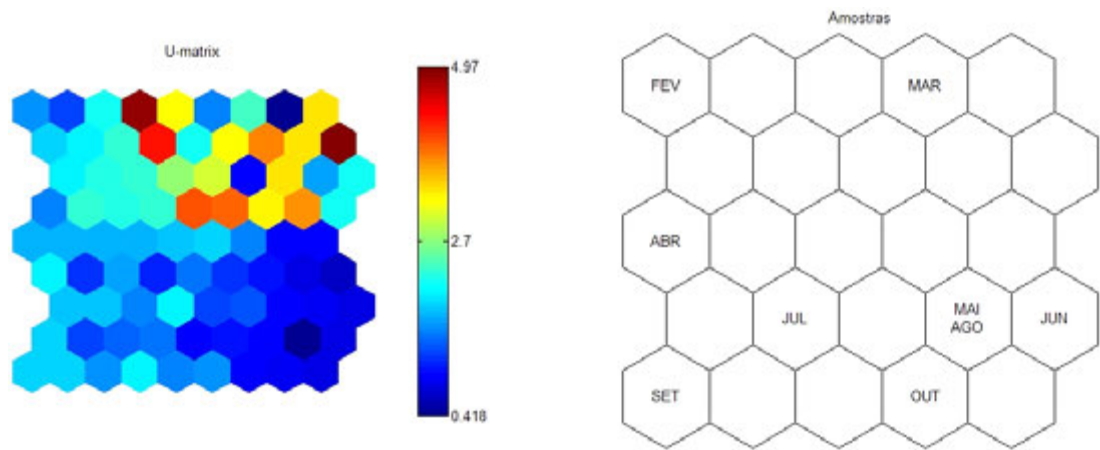


(b)

Figura 61. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e sítios de amostragem **(b)** indicando a disposição de cada um no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao sítio de amostragem RT13.

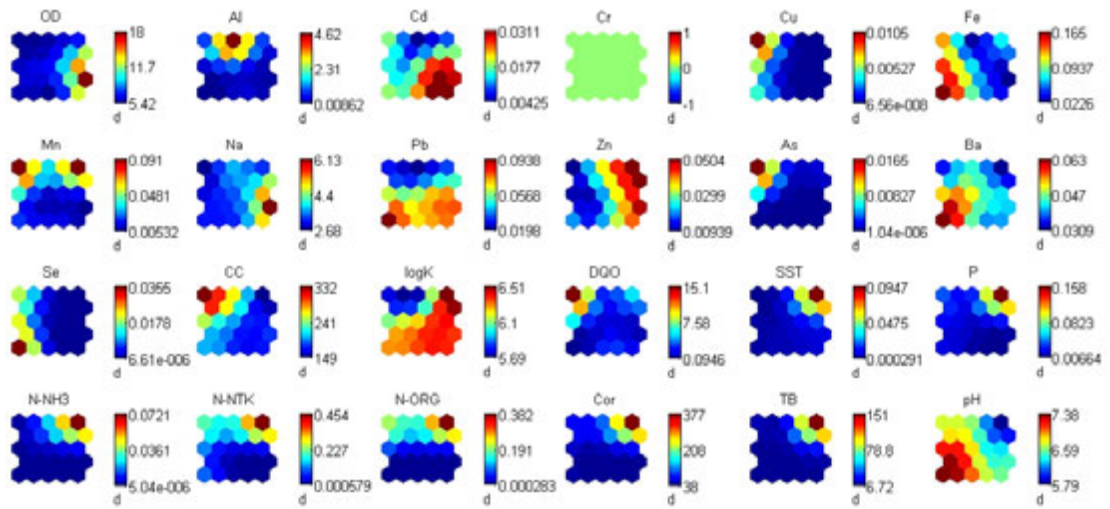


(a)

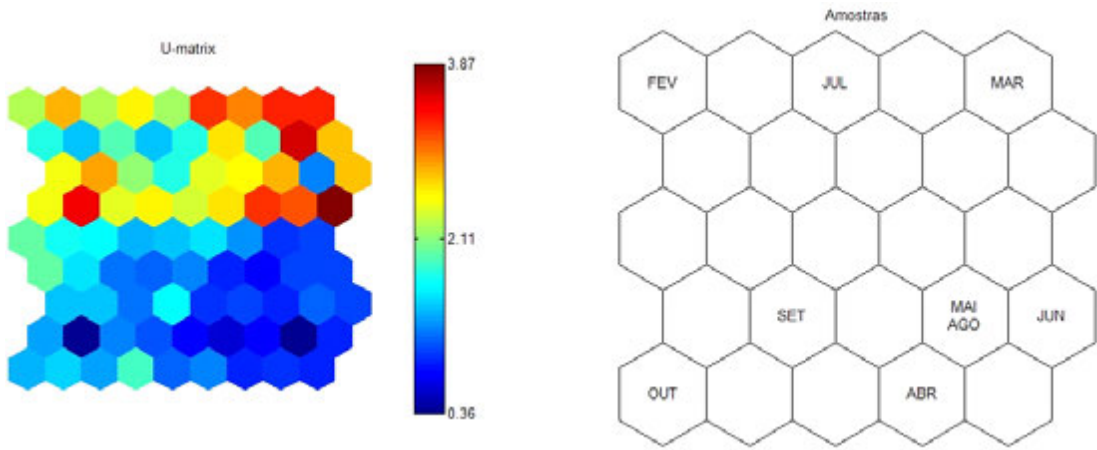


(b)

Figura 62. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e sítios de amostragem **(b)** indicando a disposição de cada um no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao sítio de amostragem RT14.

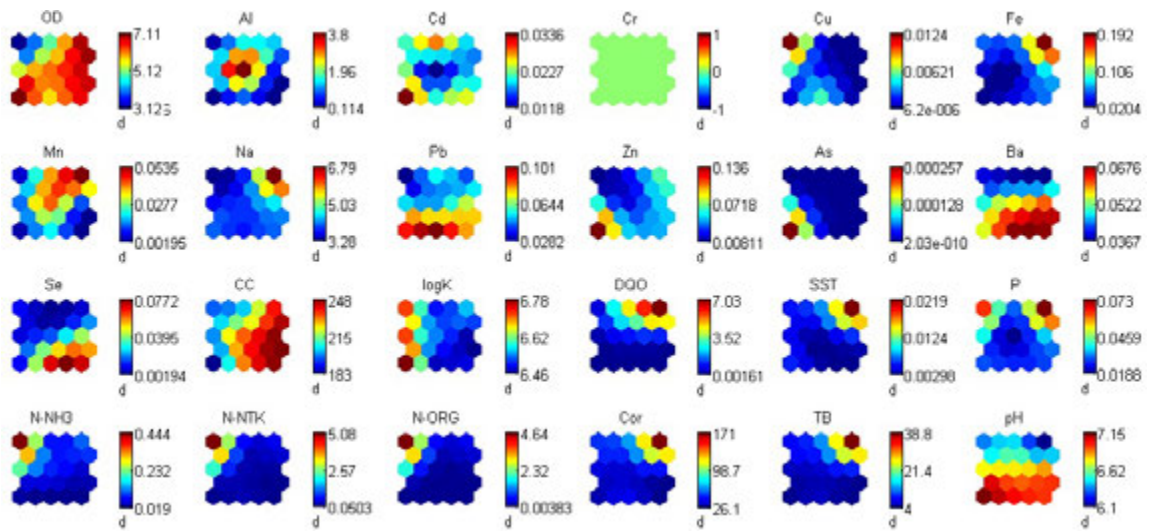


(a)

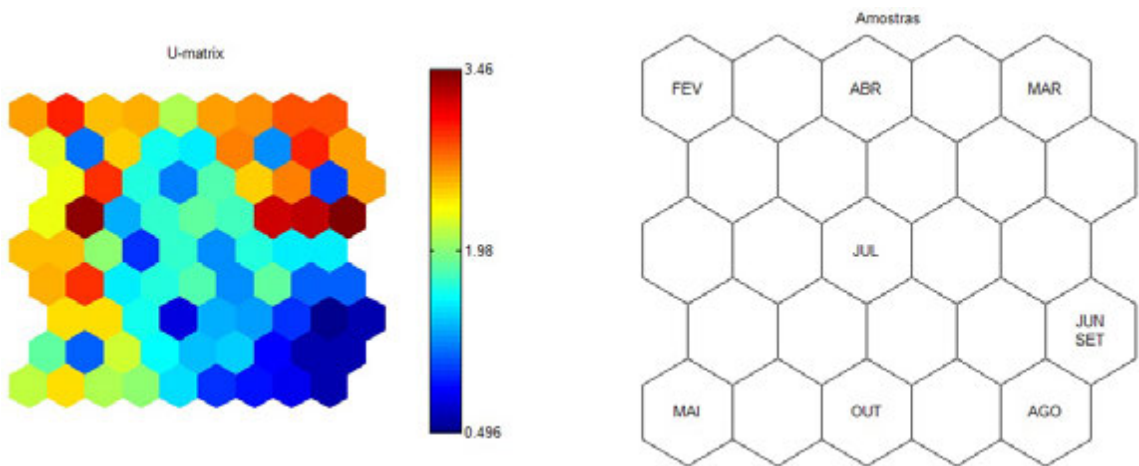


(b)

Figura 63. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e sítios de amostragem **(b)** indicando a disposição de cada um no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao sítio de amostragem RT15.

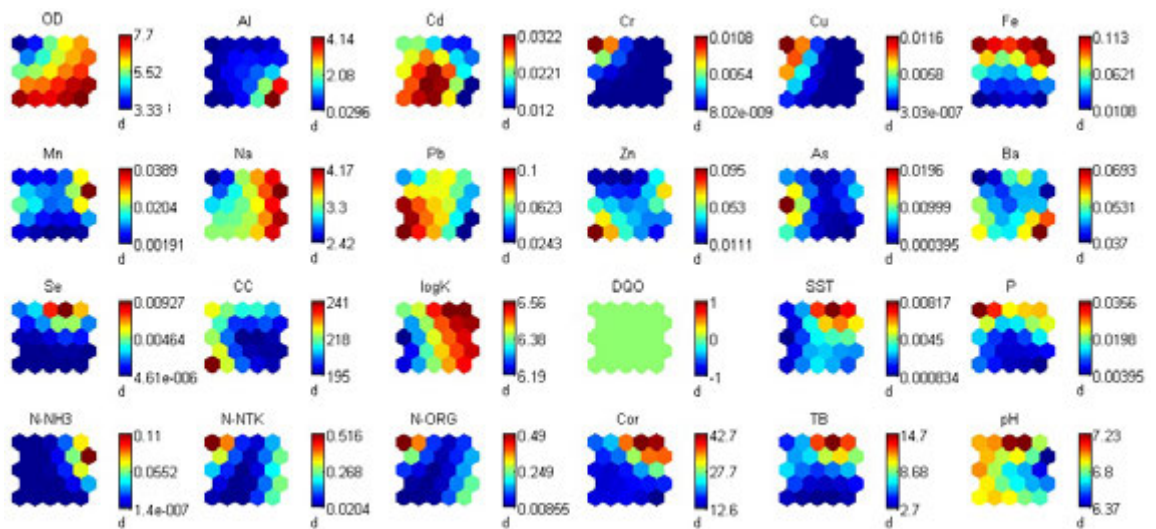


(a)

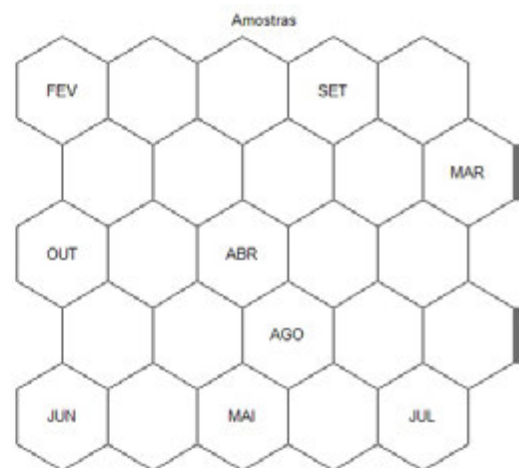
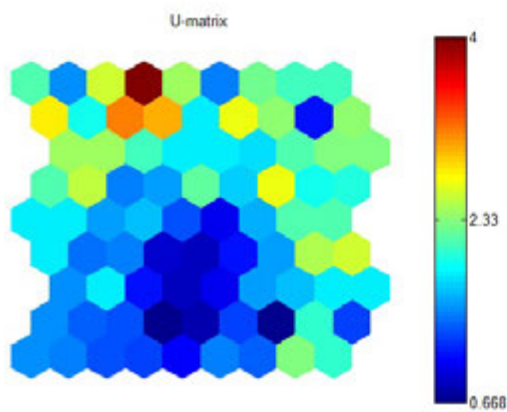


(b)

Figura 64. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e sítios de amostragem **(b)** indicando a disposição de cada um no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao sítio de amostragem SB1.

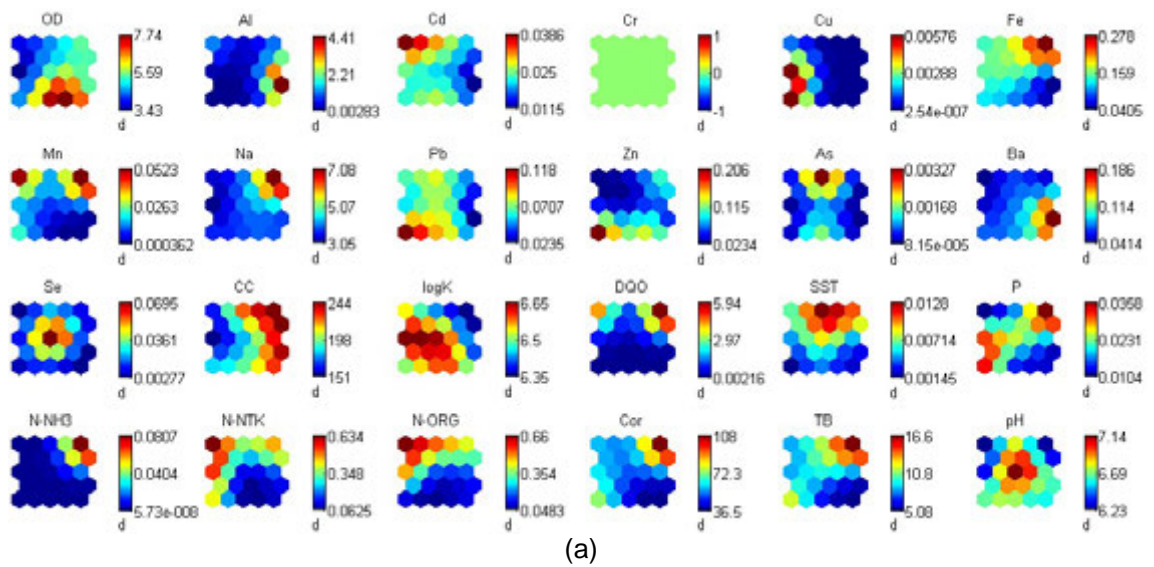


(a)

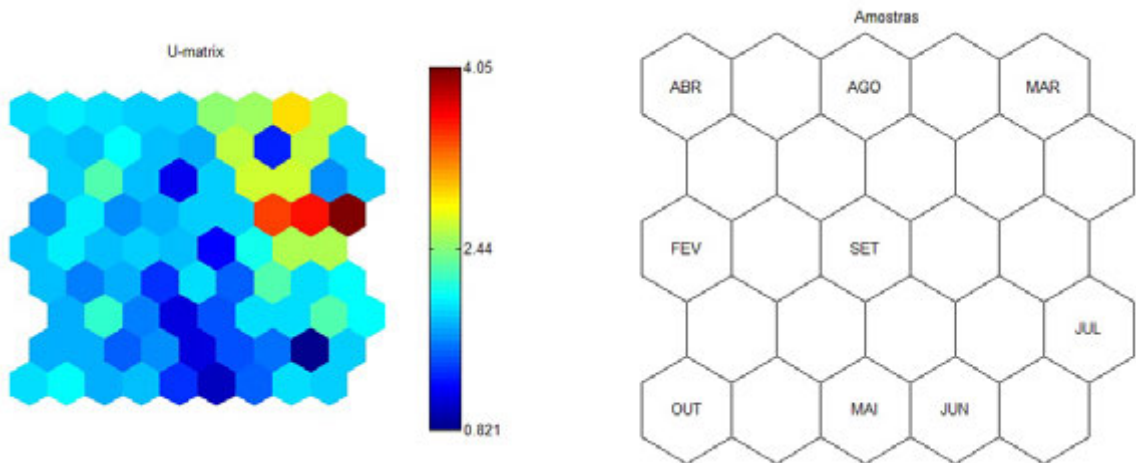


(b)

Figura 65. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e sítios de amostragem **(b)** indicando a disposição de cada um no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao sítio de amostragem SB2.

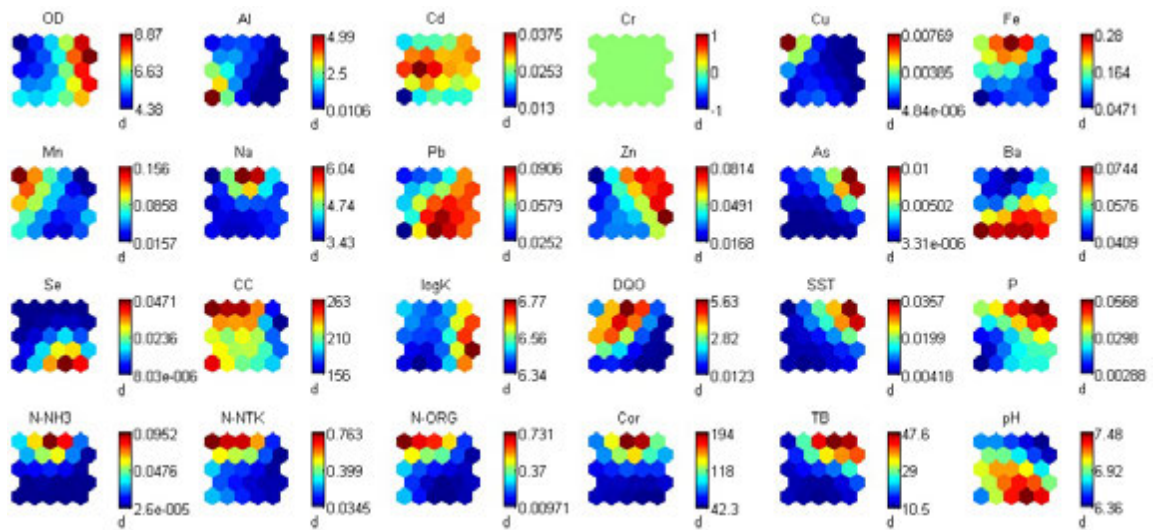


(a)

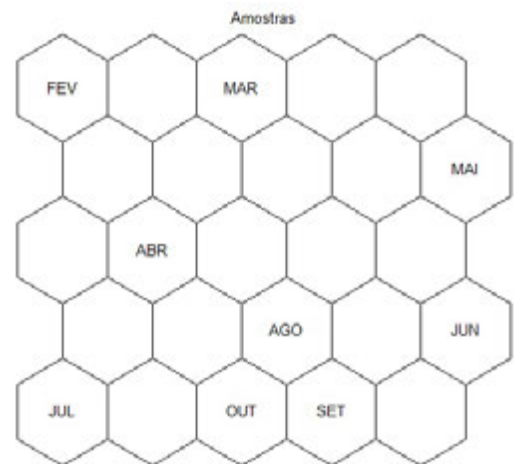
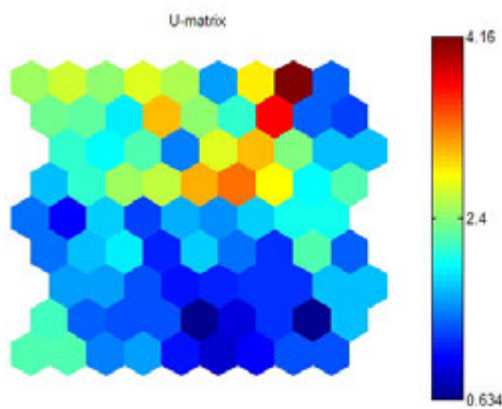


(b)

Figura 66. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e sítios de amostragem **(b)** indicando a disposição de cada um no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao sítio de amostragem SB3.

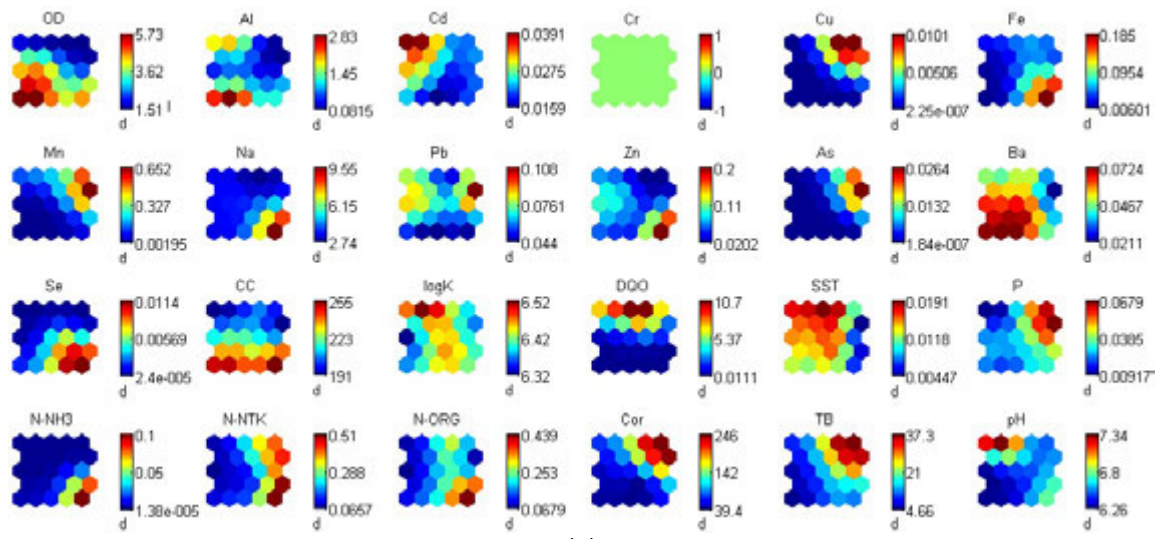


(a)

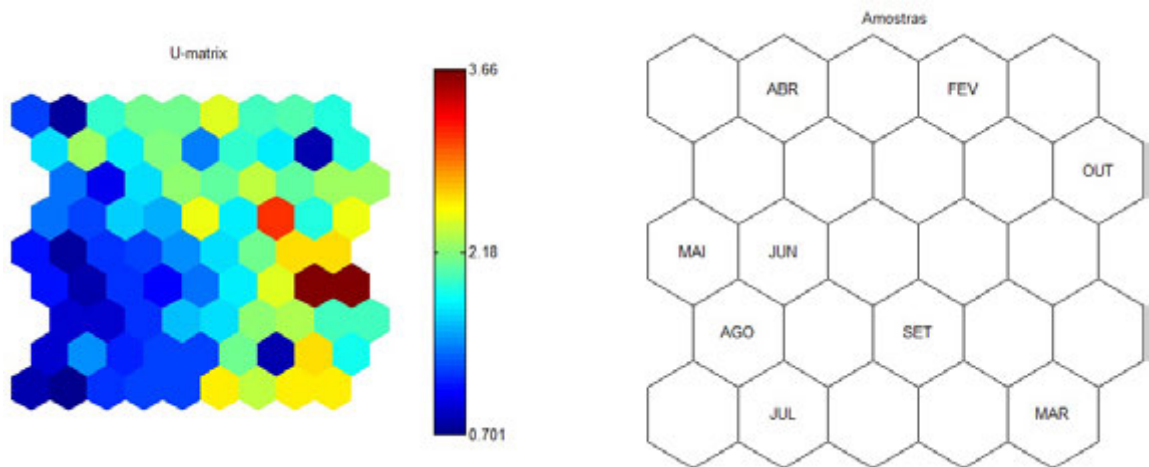


(b)

Figura 67. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e sítios de amostragem **(b)** indicando a disposição de cada um no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao sítio de amostragem SB4.

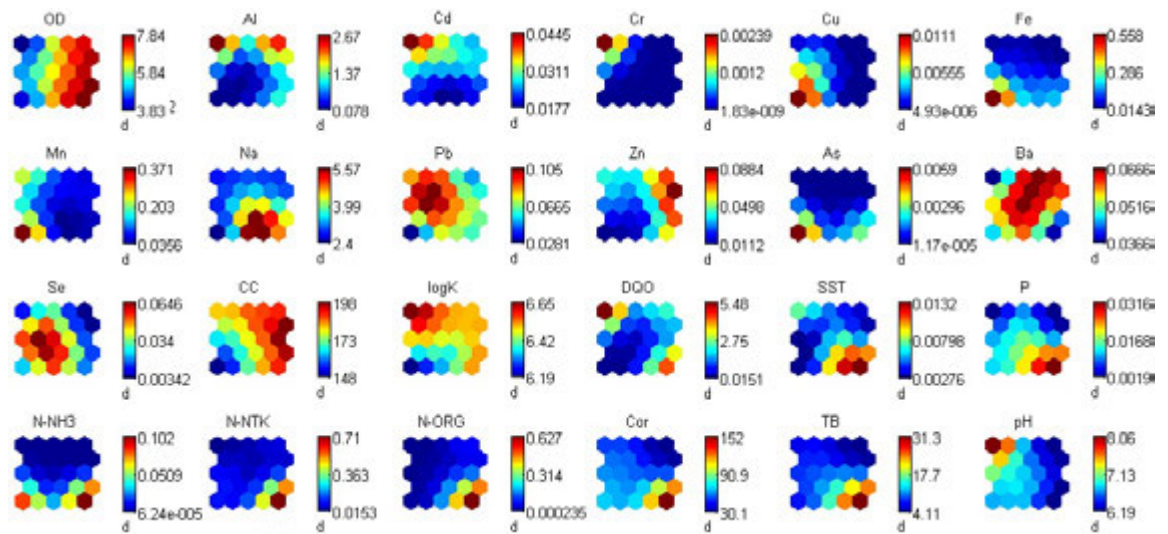


(a)

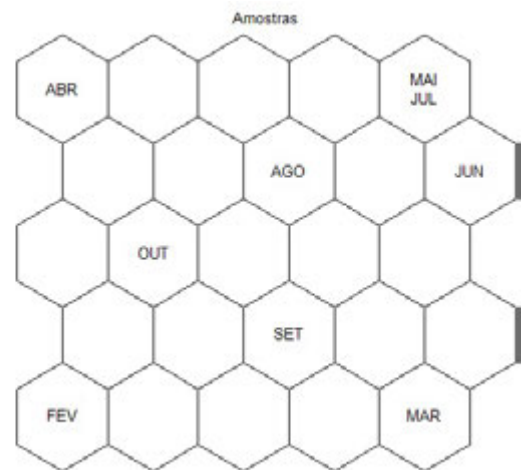
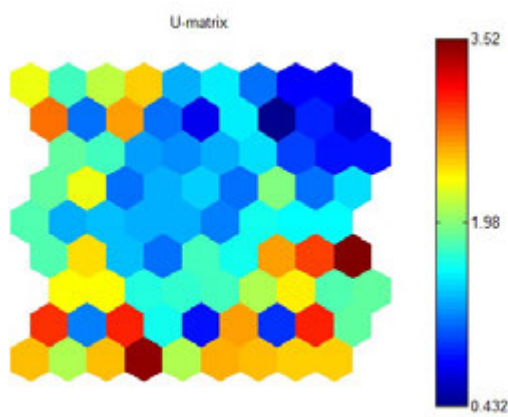


(b)

Figura 68. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e sítios de amostragem **(b)** indicando a disposição de cada um no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao sítio de amostragem SB5.

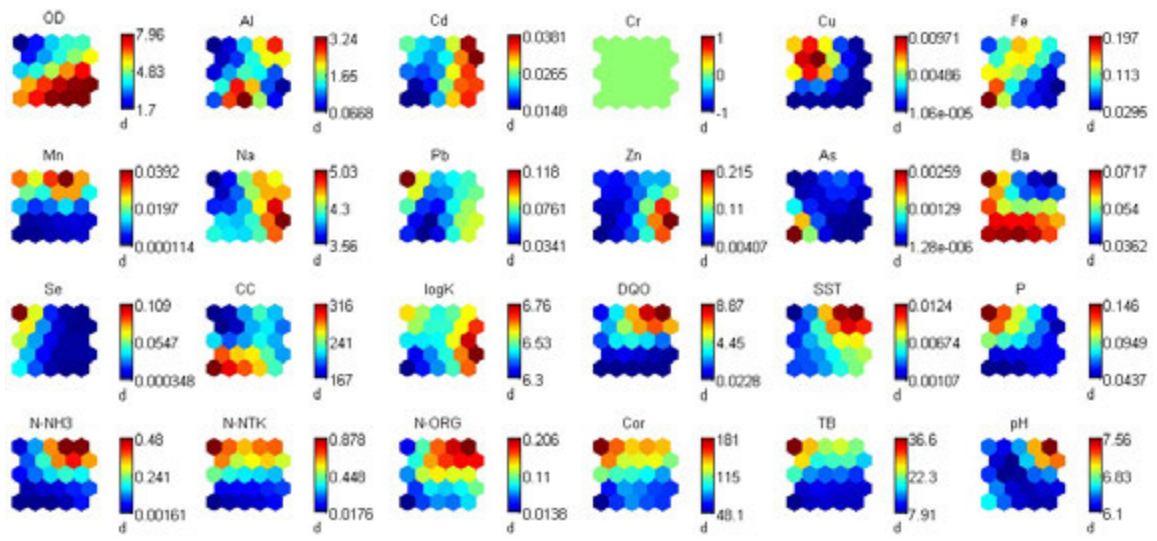


(a)

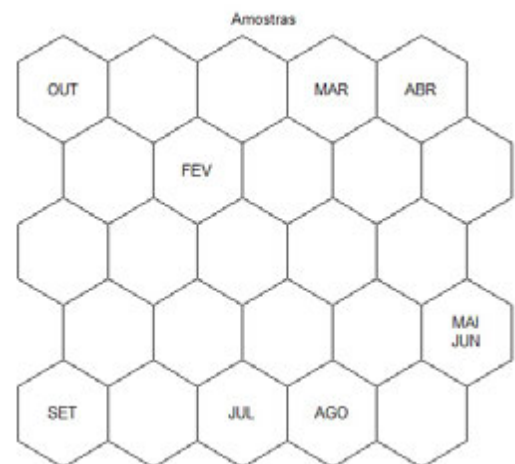
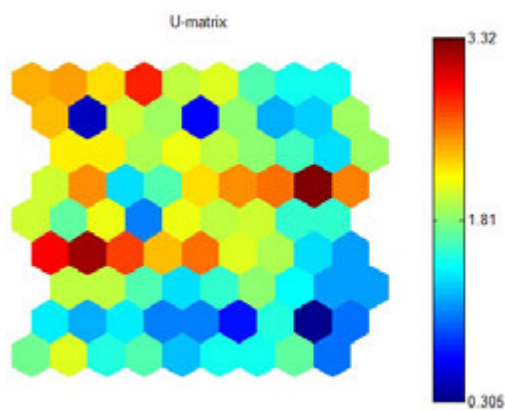


(b)

Figura 69. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e sítios de amostragem **(b)** indicando a disposição de cada um no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao sítio de amostragem SB6.

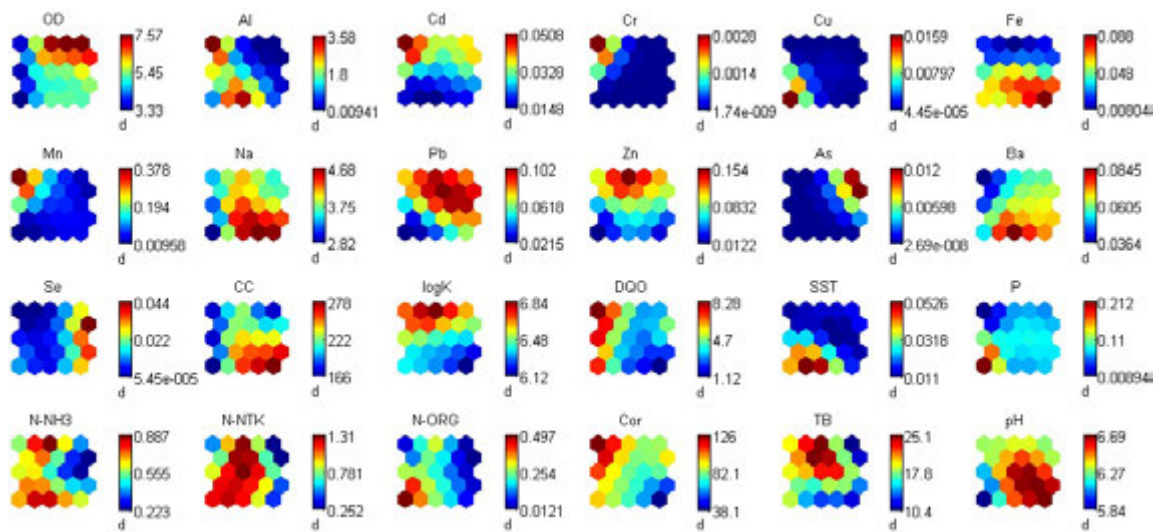


(a)

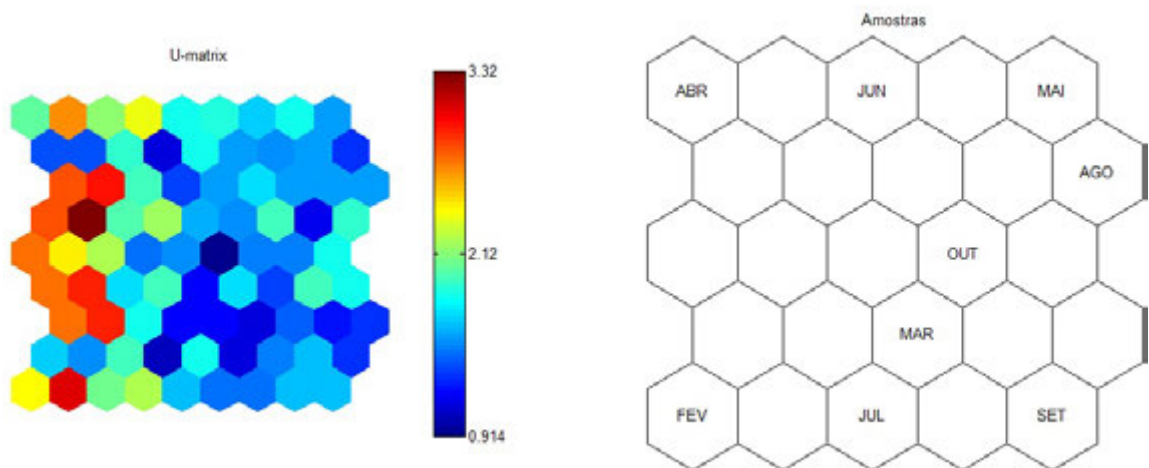


(b)

Figura 70. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e sítios de amostragem **(b)** indicando a disposição de cada um no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao sítio de amostragem SB7.



(a)



(b)

Figura 71. Mapas Auto Organizáveis referente às variáveis **(a)** em que a influência de cada uma é denotada pela intensidade da cor conforme os valores definidos na barra de cores e sítios de amostragem **(b)** indicando a disposição de cada um no mapa, de acordo com a influência de cada variável referente ao sítio de amostragem SB8.

4.3.2.3. Análise Espacial Global dos Dados

i) Análise Espacial Global dos dados aplicando PCA e HCA

Para melhor visualização dos resultados referentes ao comportamento sazonal das amostras analisadas para os vinte e três locais de amostragem, destacaram-se as amostras RT2 (em amarelo) e RT7 (em laranja) para os nove meses de coleta. Assim, temos a confirmação que a análise local não se faz necessária, pois somente as amostras RT2 e RT7 são separadas das demais, conforme Figura 72.

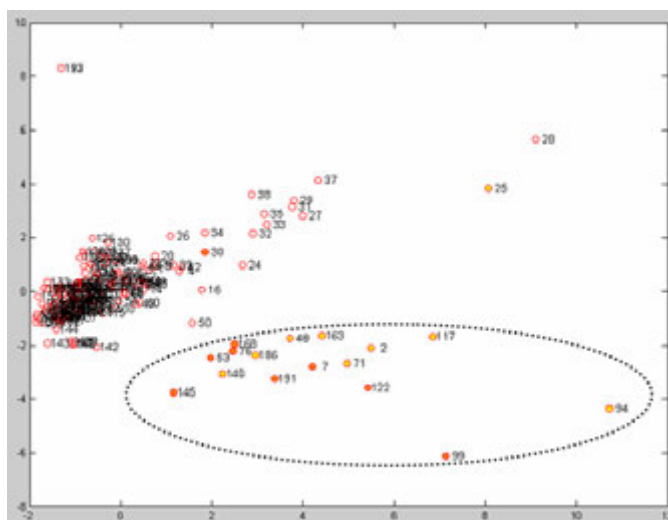


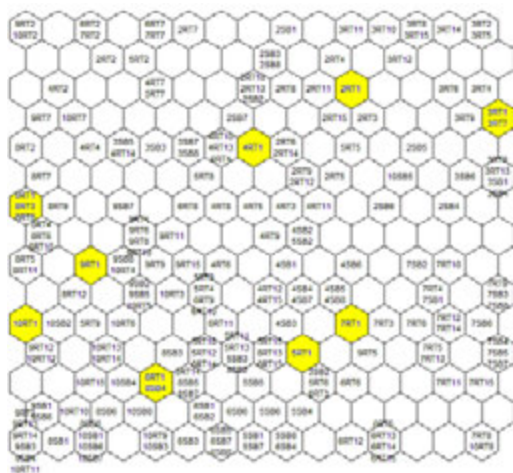
Figura 72. Gráfico dos escores da componente principal 1 (16,82%) versus a componente principal 2 (10,77%) para as amostras de água RT2 (em amarelo) e RT7 (em laranja) do Rio Turvo Sujo, referente aos nove meses de coleta.

ii) Análise Espacial Global dos dados aplicando SOM

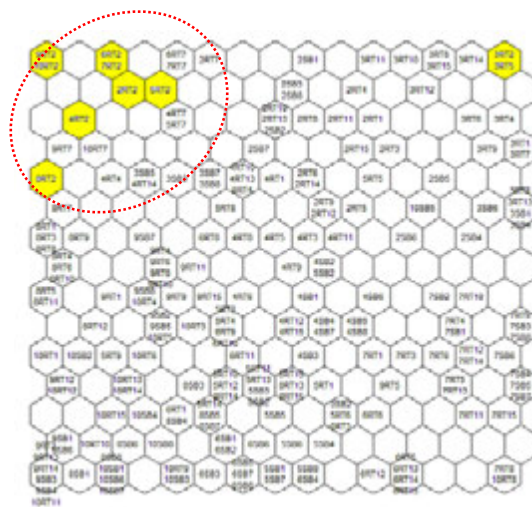
Para melhor visualização do comportamento local das amostras de água analisadas, aplicou-se a análise por mapas auto organizáveis no conjunto de dados para os vinte e três locais de amostragem. Tal análise permitiu visualizar a disposição das amostras (meses de coleta) em cada local (Figuras 75 a 76) e em todos os locais (Figura 75p), verificando as mudanças existentes de local a local e tornando possível comparar suas variações de acordo com particularidades apresentadas em cada época de coleta.

Nas Figuras 73 a 76 , os perfis de distribuição estão destacados em cores e observa-se que para a maioria dos locais não há formação de grupamentos, com exceção dos locais RT2 (Figura 73b) e RT7 (Figura 74g).

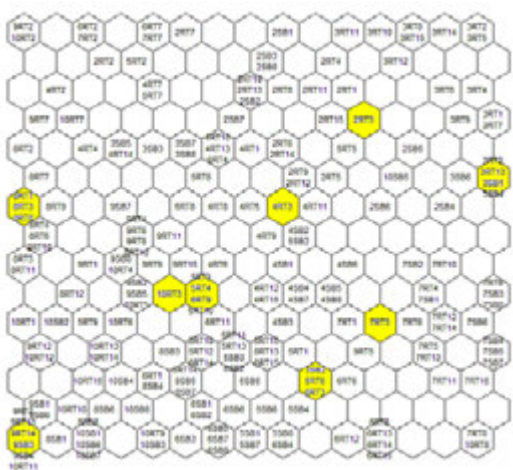
A Figura 75(p) traz os perfis de distribuição para todos os locais de amostragem e observa-se que os locais de amostragem RT2 e RT7 formam um único grupo, mostrando que possuem características químicas semelhantes como observado nas análises anteriores de PCA e HCA. Cujas melhores visualizações apresentadas foram as do SOM.



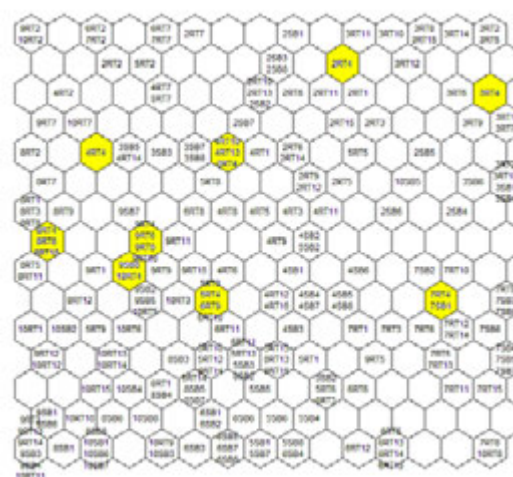
(a)



(b)



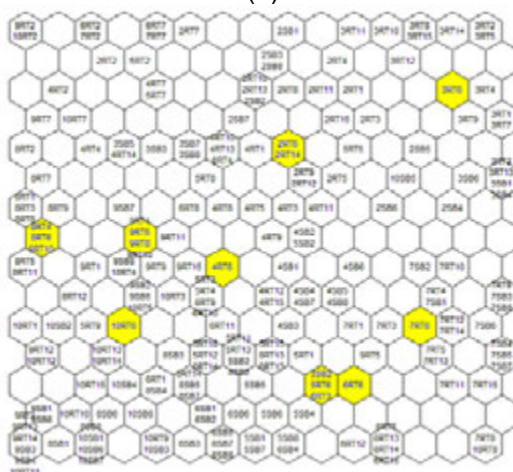
(c)



(d)

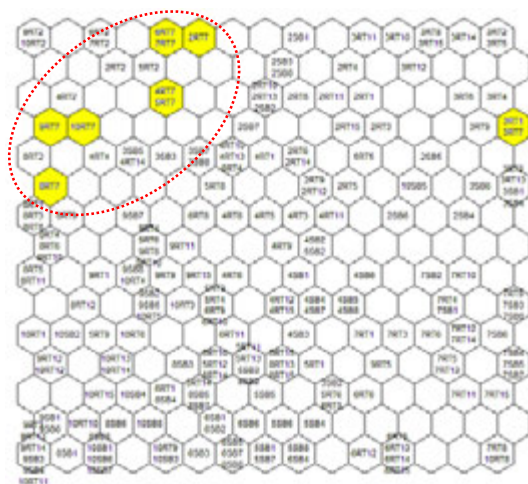


(e)

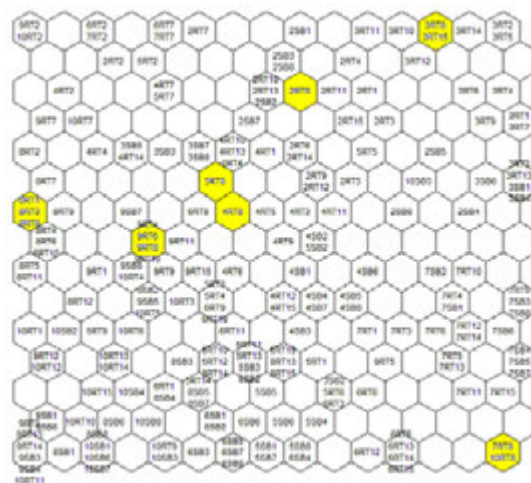


(f)

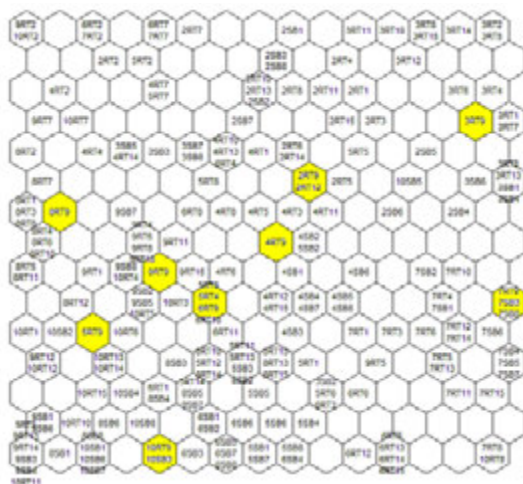
Figura 73. Comportamento espacial das amostras de água do Rio Turvo Sujo (RTs) para os meses de coleta referentes aos sítios de amostragem (a) RT1, (b) RT2, (c) RT3 e (d) RT4, (e) RT5 e (f).RT6.



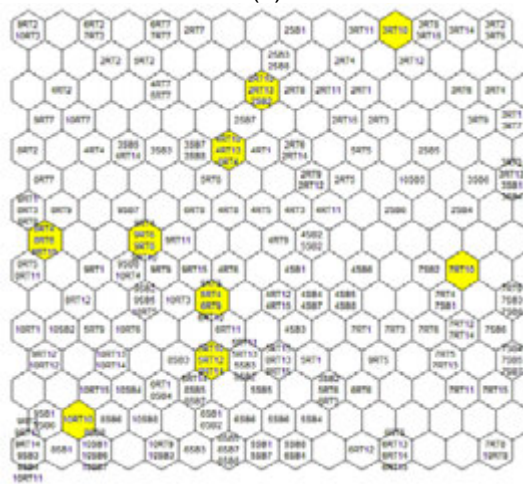
(g)



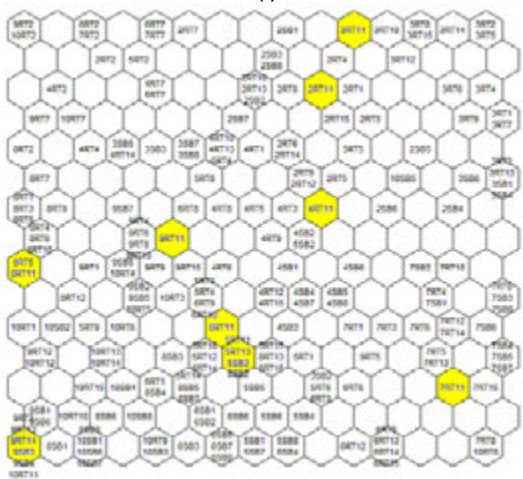
(h)



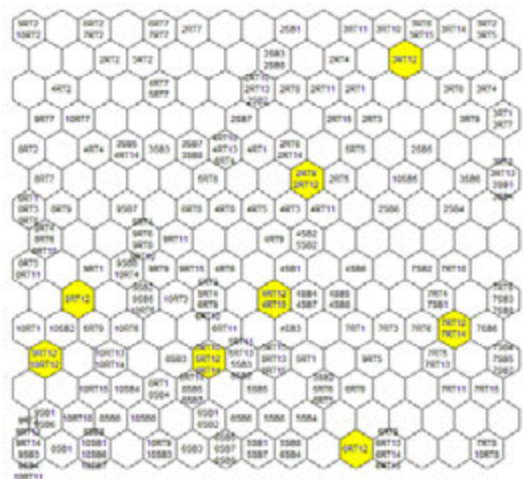
(i)



(j)



(k)



(l)

Figura 74. Comportamento espacial das amostras de água do Rio Turvo Sujo (RTs) para os meses de coleta referentes aos sítios de amostragem (g) RT7, (h) RT8, (i) RT9 e (j) RT10, (k) RT11 e (l).RT12.

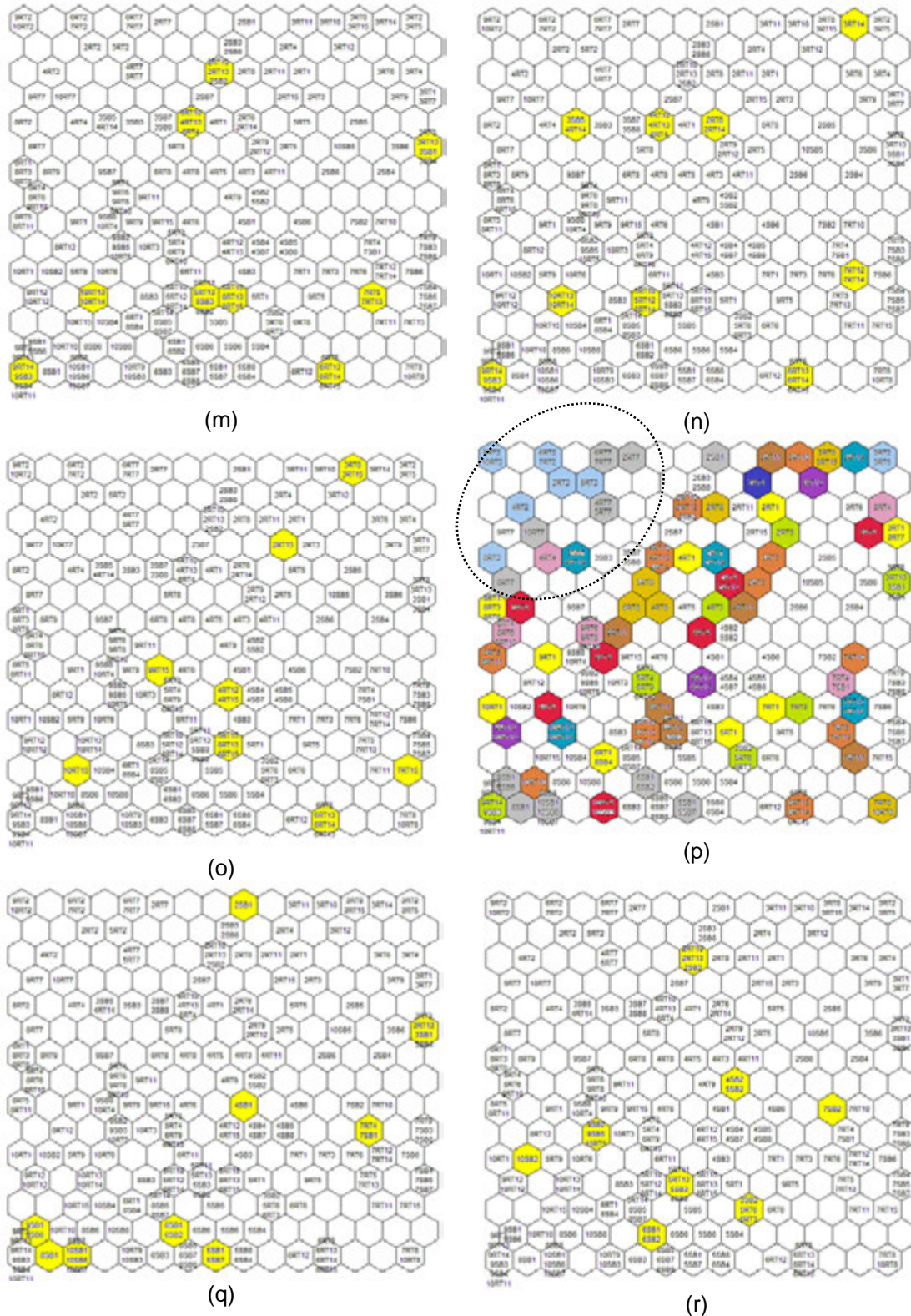
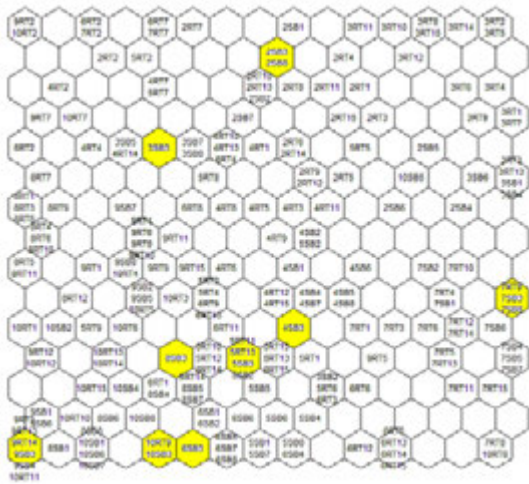
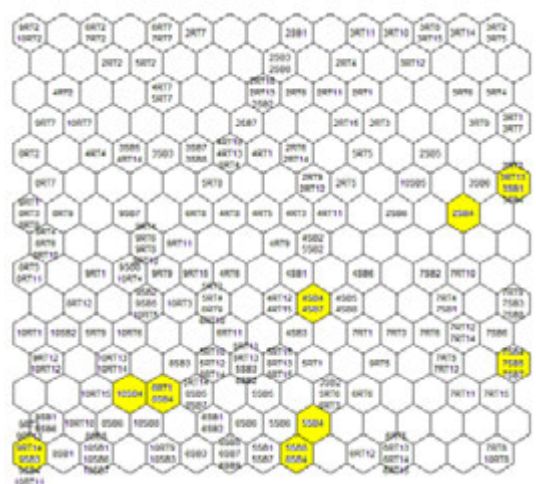


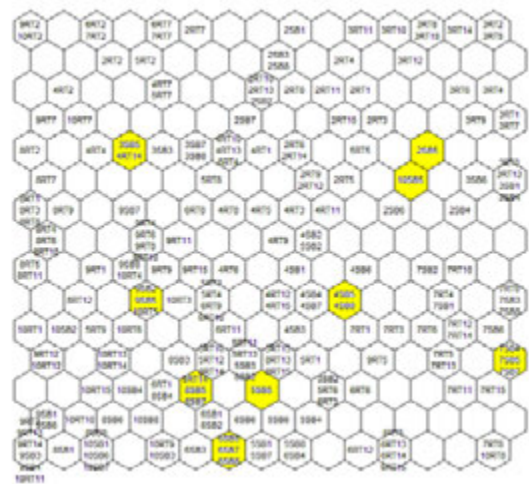
Figura 75. Comportamento espacial das amostras de água do Rio Turvo Sujo (RTs) e Ribeirão São Bartolomeu (SBs) para os meses de coleta referentes aos sítios de amostragem (m) RT13, (n) RT14, (o) RT15 e (p) Todos sítios de amostragem, (q) SB1 e (r).SB2.



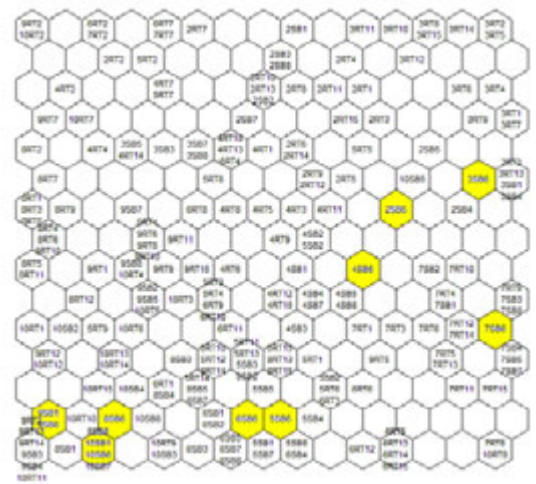
(s)



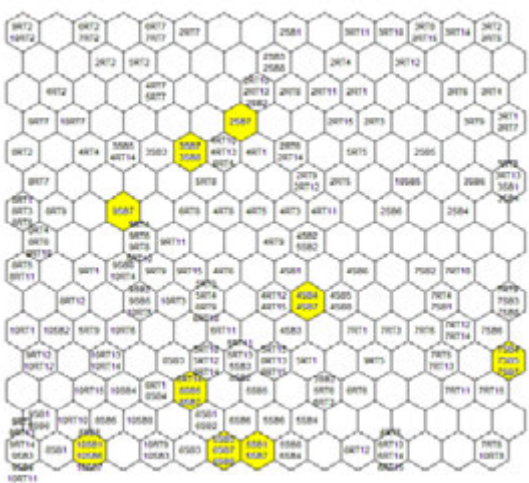
(t)



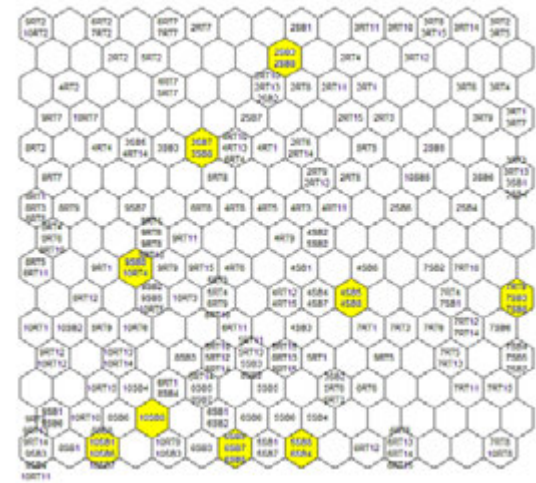
(u)



(v)



(w)



(x)

Figura 76. Comportamento espacial das amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu (SBs) para os meses de coleta referentes aos sítios de amostragem (s) SB3, (t) SB4, (u) SB5, (v) SB6, (w) SB7 e (x).SB8.

5. CONCLUSÕES

As determinações voltamétricas das capacidades de complexação e das constantes de complexação condicionais das amostras dos corpos d'água estudados apresentaram valores compatíveis com aqueles encontrados na literatura para águas destinadas ao consumo público.

Os teores encontrados para os metais pesados estudados, nos locais de amostragem do Rio Turvo Sujo e do Ribeirão São Bartolomeu, mostraram que a poluição por esses metais pode ser negligenciada. Com base nos resultados obtidos, conclui-se que na região urbanizada da sub bacia do Rio Turvo Sujo, tendo em vista o lançamento de efluentes domésticos sem tratamento, encontram-se pontos bastante impactados, destacando-se os locais de amostragem RT2 e RT7, por apresentarem elevados valores de DQO, P, N-NH₃ e N-NTK para a maioria dos meses de amostragem. Esta observação pode ser visualizada com a disposição das amostras nos gráficos de PCA, na qual essas amostras aparecem distantes das demais. Nos dendrogramas obtidos pela HCA, elas também aparecem em grupos distintos das demais e, entre elas por apresentarem dissimilaridades, apesar de terem características químicas comuns. Isso foi confirmado através da interpretação dos mapas, dos perfis de distribuição das amostras e de distribuição individual das variáveis, obtidos pelo SOM. Os demais pontos de coleta apresentaram-se pouco degradados. Tendo destaque, também, os pontos de coleta RT1, SB5 e SB8 das sub bacias do Rio Turvo Sujo e do Ribeirão São Bartolomeu, aparentemente em perfeitas condições ambientais, referente aos nove meses de amostragem.

As análises de PCA, HCA e SOM mostraram-se como ótimas ferramentas na avaliação da influência de efeitos temporais e espaciais das variáveis estudadas. Através da análise exploratória dos dados, pode-se estabelecer que as sub bacias são afetadas por fontes difusas e por poluentes transportados no corpos d'água estudados, principalmente por ação antropogênica. Possibilitaram, ainda, correlacionar as diferentes variáveis ambientais com a sua procedência em cada local de amostragem.

REFERÊNCIAS

- BAIRD, C., **Química Ambiental**, Porto Alegre, 2^a. ed., Bookman, 2002.
- BRIGHENTI, C. R. G.; REIS, E. L.; REIS, C. Características físico-químicas de ácidos húmicos em diferentes etapas da vermicompostagem. **Eclética Química**, 35, 69-82, 2010.
- BRUNS, R.; FAIGLE, J. F. G. Quimiometria. **Química Nova**, 8, 2, 84-99, 1985.
- BRYAN, S. E.; TIPPING, T.; HAMILTON-TAYLOR, J. Comparison of measured and modelled copper binding by natural organic matter in freshwaters. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C**, 133, 37–49, 2002.
- BUFFLE, J. **Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach**. Chichester: Ellis Horwood Ltda., 1990.
- BORGES, E. C. L.; MOZETO, A. A.; NEVES, E. F. A.; NETO, W. B.; BEZERRA, J. M. Estudo da capacidade de complexação e sua relação com algumas variáveis ambientais em cinco represas do rio Tietê/Brasil. **Química Nova**, 30, 1505-1511, 2007.
- BORGES, F.; GUIMARÃES, C.; LIMA, J. L. F. C.; PINTO, I.; REIS, S. Potentiometric studies on the complexation of copper(II) by phenolic acids as discrete ligand models of humic substances. **Talanta**, 66, 3, 670-673, 2005.
- CAMPANHA, M. B.; MELO, C. C.; MOREIRA, A. T.; FERRARESE, R. F. M. S.; TADINI, A. M.; GARBIN, E. V.; BISINOTI, M. C. Variabilidade espacial e temporal de parâmetros físico-químicos nos rios Turvo, Preto e Grande/Brasil. **Química Nova**, 33, 1831-1836, 2010.
- CAO, J.; LAM, K. C.; DAWSON, R. W.; LIU, W. X.; TAO, S. The effect of pH, ion strength and reactant content on the complexation of Cu²⁺ by various natural organic ligands from water and soil in Hong Kong. **Chemosphere**, 54, 507–514, 2004.
- CARTER, R. J., HOXEY A., VERHEYEN, T. V. Complexation capacity of sediment humic acids as a function of extraction technique. **The science of the total environment**, 125, 25- 31, 1992.
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, **Relatório de qualidade das águas interiores da Estado de São Paulo**, São Paulo, 2001.
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo, 1993.

CLESCERL, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D.; **Standard Methods for the Examination of water and waste water**, 20^a. Ed., APHA, AWWA, WEF: Washington, 1998.

CHRISTOPHER SHANKA, G.; SKRABALB, S. A.; WHITEHEADB, R. F.; KIEBER, R. J. Strong copper complexation in an organic-rich estuary: the importance of allochthonous dissolved organic matter Chemistry, **Marine Chemistry**, 88, 21–39, 2004.

CONAMA, **Resolução CONAMA nº 357**, de 17 de março de 2005.

CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M. C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova**, 30, 481-487, 2007.

CUSTÓDIO, G. **Determinação voltamétrica da capacidade de complexação das águas do Ribeirão São Bartolomeu**. Viçosa, MG: UFV, 2001. 165 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, 2001.

DICK, D. P., BURBA, P.; HERZOG, H. Influence of extractant and soil type on molecular characteristics of humic substances from two brazilian soils. **J. Bras. Chem. Soc.**, 10, 140-145, 1999.

EGREJA-FILHO, F. B.; REIS, E. L.; PEREIRA-NETO, J. T.; JORDÃO, C. P. Avaliação quimiométrica da distribuição de metais pesados em composto de lixo urbano domiciliar. **Química Nova**, 22, 3, 324-328, 1999.

EWING, G. W. **Métodos instrumentais de análise química**. Editora Edgard Blücher, São Paulo, 231-263, 1972.

FAVARON, R. **Desenvolvimento de Métodos Voltamétricos para a Determinação de Zinco, Cobre, Chumbo, Níquel, Estanho e Cromo em Águas Tratadas de Efluentes de Galvanoplastias**. Campinas, SP: UNICAMP, 2004. 172 p. Dissertação (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Estadual de Campinas, 2004.

FERREIRA, D. F. Estatística Multivariada, 1^a. Ed. Editora UFLA, 2008, 662p.

FIDÊNCIO, P. H.; RUISANCHEZ, I.; POPPI, R. J. Application of artificial neural network for the classification of soils from São Paulo state using near infrared spectroscopy. **Analyst**, 126, 12, 2194-2200, 2001.

GARNIER, C., MOUNIER, S., BENAÏM, J. Y. Influence of dissolved organic carbon content on modeling natural organic matter acid–base properties. **Water Research**, 38, 3685–3692, 2004.

GELADI, P.; KOWALSKI, B. R. Partial Least Squares Regression: A Tutorial **Analytica. Chimica. Acta**, 185, 1-17, 1986.

GUGGENBERGER, G.; KAISER, K. Dissolved organic matter in soil: challenging the paradigm of sorptive preservation. **Geoderma**, 113, 293– 310, 2003.

GUIBAUD, G.; TIXIER, N.; BOUJU, A.; BAUDU, M. Use of a polarographic method to determine copper, nickel and zinc constants of complexation by extracellular polymers extracted from activated sludge. **Process Biochemistry**, 39, 833–839, 2004.

GUTHRIEA, J. W., HASSANA, N. M., SALAMA, M. S. A., FASFOUSA, I. I., MURIMBOHA, C. A., MURIMBOHA, J., CHAKRABARTIA, C. L., GRÉGOIREB, D. C. Complexation of Ni, Cu, Zn, and Cd by DOC in some metal-impacted freshwater lakes: a comparison of approaches using electrochemical determination of free-metal-ion and labile complexes and a computer speciation model, WHAM V and VI. **Analytica Chimica Acta**, 528, 205–218, 2005.

HIRAIDE, M. Heavy metals complexed with humic substances in fresh water. **Analytical Sciences**, 8, 4, 453-459, 1992.

JIN, L., GOGAN, N. J. Copper complexing capacities of freshwaters by adsorptive cathodic stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, 412, 77-88, 2000.

JORDÃO, C. P., PEREIRA, J. C.; BRUNE, W.; BRAATHEN, P. C. Heavy metal dispersion from industrial wastes in the Vale do Aço, Minas Gerais, Brazil. **Environmental Technology**, 17, 489-500, 1996.

JORDÃO, C. P., PEREIRA, J. L., GOUVEIA, L. C., PEREIRA, J. C. Contaminação de sedimentos fluviais por metais pesados nas proximidades de uma indústria metalúrgica de Minas Gerais. **Geoch. Bras.**, 7, 1, 9-15, 1990.

LAMIN, S. S. M.; JORDÃO, C. P.; BRUNE, W.; PEREIRA, J. L. Caracterização de vermicomposto de esterco bovino e estudo da adsorção competitiva de cádmio, cobre e chumbo. **Química Nova**, 19, 5, 457-463, 1996.

LIBERATO, J. R.; CRUZ, C. D.; VALE, F. X. R.; ZAMBOLIM, L. Técnicas estatísticas de análise multivariada aplicada à fitopatologia. I. Análise de componentes principais, análise canônica e “cluster análise”. **Revista Anual de Patologia de Plantas**, 3, 277-281, 1995.

LUBAL, P.; FETSCH, D.; IROKÝ, D.; LUBALOVÁ, M.; ENKÝR, J.; HAVEL, J. Potentiometric and spectroscopic study of uranyl complexation with humic acids, **Talanta**, 51, 977- 991, 2000.

LUBAL, P.; SIROKY, D.; FETSCH, D.; HAVEL, J. The acidobasic and complexation properties of humic acids study of complexation of Czech humic acids with metal ions, **Talanta**, 47, 401-412, 1998.

MATH WORKS, Matlab, **MathWorks**, Natick, MA, 1993.

MENDONÇA, E. S.; SILVA, A. C.; FONTES, M. P. F.; REIS, E. L. Fractal dimension of humic acids as influenced by complex formation. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, 35, 2745-2755, 2004.

MICROCAL, **Origin 6.01**, Microcal, Northampton, MA, 1999.

MORRISON, G. M. P.; FLORENCE T. M. Comparison of physico-chemical speciation procedures with metal toxicity to *Chlorella Pyrenoidosa*. Copper complexation capacity. **Electroanalysis**, 1, 107-112, 1989.

PARDO, R.; BARRADO, E.; VEGA, M.; DEBAN, L.; TASCÓN, M. L. Voltammetric complexation capacity of waters of the Pisuerga River. **Wat. Res.**, 28, 10, 2139-2146, 1994.

PESAVENTO M.; ALBERTI, G. Determination of the complexing properties of drinking waters toward copper (II) and aluminium (III) by ligand titration. **Wat. Res.**, 34, 18, 4482-4492, 2000.

PINHEIRO, J. P.; MOTA, A. M.; SIMÕES GONÇALVES, M. L. Complexation study of humic acids with cadmium (II) and lead (II). **Analytica Chimica Acta**, 284, 525-537, 1994.

PRESA, M. J. R.; CATOGGIO, J. A.; POSADAS, D.; TUCCERI, R. I. Determination of the complexation capacity. Electrochemical lability in the absence of excess of ligand. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 432, 229-235, 1997.

PLAZAA, C.; D'ORAZIOB, V.; SENESIB, N. Copper(II) complexation of humic acids from the first generation of EUROSOILS by total luminescence spectroscopy. **Geoderma**, 125, 177-186, 2005.

REIS, C. D. G.; FONSECA, R. A. D.; REIS, E. L.; REIS, C. R.; BRIGHENTI, C. R. G. Programa de ajuste multiparamétrico de curvas de titulação potenciométricas de ácidos húmicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 34, 569-573 2010.

REIS, E. L.; EIRAS, S. P.; FARIA, L. C.; BATISTA, C. M.; BRUNS, R. E. Distribuição de Cu, Zn, Mn e B no Feijoeiro (*Phaseolus vulgaris L.*): aplicação de Métodos Estatísticos Multivariados. **Ceres**, 223, 195-207, 39, 1992.

REIS, E. L.; HOHWEDDER, J. J. R.; PASQUINI, C.; POPPI, R. J. Multielement determination in voltammetry using flow injection generated reagent gradient and multi-way PLS. **Journal of Flow Injection Analysis**, 25, 44-48, 2008.

RUZIC, I. Theoretical aspect of the direct titration of natural waters and its information yield for trace metal speciation. **Anal. Chim. Acta**, 140, 99-113, 1982.

SARATHY, V.; ALLEN, H. E. Rapid communication Copper complexation by dissolved organic matter from surface water and wastewater effluent. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 61, 3, 337-344, 2005.

SCARANO, G.; BRAMANTI, E. Voltammetric behavior of marine hydrophobic copper complexes: effect of adsorption processes at a mercury electrode. **Anal Chim Acta**, 277, 137-144, 1993.

SILVA, G. A.; AUGUSTO, F.; POPPI, R. J. Exploratory Analysis of the Volatile Profile of Beers by HS-SPME-GC. **Food Chemistry**, 111, 1057-1063, 2008.

TONIETTO, A. E.; GRASSI, M. T. Análise de especiação de cobre e zinco empregando voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial. **Química Nova**, 35, 1, 170-174, 2012.

TUROCZY, N. J.; SHERWOOD, J. E. Modification of the Van den Berg/Ruzic method for the investigation of complexation parameters of natural waters. **Analytica Chimica Acta**, 354, 15-21, 1997.

VAN ELTEREN, J. T.; URSZULA D.; WORONIECKA, U. D. Investigation into sorption processes in the anodic stripping voltammetric speciation of Cu in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, 476, 33-42, 2003.

VARNEY, M. S.; TURNER, D. R.; WHITFIELD, M.; MANTOURA, R. F. C.; KRAMER, C. J. M.; DUINKER J. C. **Complexation of trace metals in natural waters**. Martinus Nijhoff, The Hague, 1984.