

Variabilidade espaçotemporal das águas subterrâneas do aquífero Bauru impróprias para o consumo humano: concentrações de Bário, Crômio Total e Vanádio

César Gustavo da Rocha LIMA¹, José Augusto de LOLLO¹, Vitor Matheus BACANI², Nídia Raquel COSTA³

¹ Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista. Alameda Bahia, 550, CEP 15385-000, Ilha Solteira, SP, Brasil (cesar.lima@unesp.br, jose.lollo@unesp.br).

² Programa de Pós-Graduação em Geografia, Campus de Três Lagoas, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Avenida Ranulpho Marques Leal, 3484, CEP 79620-080, Três Lagoas, MS, Brasil (vitormbacani@gmail.com).

³ Programa de Pós-graduação em Agronomia, Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista. Rua José Barbosa de Barros, 1780, CEP 18610-034, Botucatu, SP, Brasil (nidiaircosta@gmail.com).

Resumo. Dentre os parâmetros de qualidade da água pode-se destacar o Bário, o Crômio Total e o Vanádio, devido aos possíveis efeitos nocivos à saúde humana. Dados da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo têm apontado poços no Sistema Aquífero Bauru (SAB) com concentrações desses elementos acima dos Valores Máximos Permitidos (VMP). Deste modo, objetivou-se caracterizar a variabilidade espacial e temporal das águas impróprias para o consumo humano no SAB em função das concentrações de Bário, Crômio Total e Vanádio. Utilizou-se dados de análises trienais de qualidade de água subterrânea, considerando 74 (em 2013), 82 (em 2014) e 88 (em 2015) poços de monitoramento. Foi realizada a análise estatística descritiva e avaliada a dependência espacial por meio do variograma experimental. Posteriormente, realizou-se a integração dos mapas de krigagem por meio de simples operação de álgebra de mapas. A análise descritiva indicou que todos os parâmetros/períodos estudados apresentaram ocorrências de valores acima do VMP. As situações mais críticas foram para o Crômio Total que apresentou de 11-16 poços com valores acima de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ e para o Vanádio que apresentou entre 4-7 poços com valores acima de $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Foi observada a dependência espacial para todos os parâmetros estudados, cujos variogramas apontaram R^2 entre 0,707 a 0,966 e coeficiente de correlação (r) da validação cruzada variando entre 0,606 e 0,902, indicando apreciáveis mapas de krigagem. Os alcances variaram entre 52,6-79,5 km (Bário), 81,0-120,3 km (Crômio Total), e 44,6-55,7 km (Vanádio). A área de maior atenção fica na região de Presidente Prudente, com estimativas acima do VMP combinados para o Crômio Total e Vanádio. Tais resultados merecem atenção das autoridades públicas, principalmente pelo fato da existência de poços particulares nessas áreas.

Palavras-chave. contaminação, geoestatística, gestão de recursos hídricos, qualidade da água

Abstract. SPATIOTEMPORAL VARIABILITY OF UNDERGROUND WATERS INAPPROPRIATE FOR THE HUMAN CONSUMPTION: CONCENTRATIONS OF BARIUM, TOTAL CHROMIUM AND VANADIUM. Among the parameters of water quality can be highlighted Barium, Total Chromium and Vanadium, due to the possible harmful effects on human health. Data from the Environmental Company of São Paulo State have pointed to wells at the Bauru Aquifer System (BAS) with concentrations of these elements above of the maximum permissible values (MPV). This work aims to characterize the spatial and temporal variability of waters unfit for human consumption in the BAS as a function of the concentrations of Barium, Total Chromium and Vanadium. The triennial groundwater quality data (2013-2015) were used, considering 74 (in 2013), 82 (in 2014) and 88 (in 2015) monitoring wells at BAS. The descriptive statistical analysis was performed and the spatial dependence was evaluated through the experimental variogram. The integration of the kriging maps was done through simple map algebra operations. The descriptive analysis indicated that all parameters/periods studied presented occurrences of values above the MPV. The most critical situations were for Total Chromium that presented between 11-16 wells with values above $50 \mu\text{g L}^{-1}$ and Vanadium which presented between 4-7 wells with values above $50 \mu\text{g L}^{-1}$. It was verified the

spatial dependence for all parameters studied, whose variograms adjustments presented R^2 between 0.707 to 0.966 and cross-validation correlation coefficient (r) ranging from 0.606 to 0.902, indicating appreciable estimation maps by kriging. The ranges varied from 52.6-79.5 km (Barium), 81.0-120.3 km (Total Chromium), and 44.6-55.7 km (Vanadium). The area of greatest attention is in the Presidente Prudente region, with estimates above the MPV combined for Total Chromium and Vanadium. The results deserve attention from the responsible authorities, mainly due to the fact that there are numerous private wells in these areas.

Keywords. contamination, geostatistics, water resources management, water quality

1 Introdução

Segundo dados da Agência Nacional de Águas (ANA, 2016), no Brasil, a atual condição da demanda por água indica que do total de 1209,64 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ (consumo nacional), 75% tem como destino o uso pela agricultura irrigada, 9% destinado à produção animal, 10% para o abastecimento humano e 6% da para indústria. Essa complexidade de usos múltiplos da água associada às pressões socioeconômicas, não apenas no Brasil, tem levado a um aumento gradual na busca pelas águas subterrâneas (Nas, 2009; Bollmann *et al.*, 2013).

Hirata *et al.* (2016) apontam que cerca de 51% da população urbana brasileira é abastecida por águas subterrâneas. Só no estado de São Paulo, por exemplo, 71% dos municípios são abastecidos por essas águas (ANA, 2018), sendo 51% deles abastecidos exclusivamente por águas subterrâneas, e 32% deles feito exclusivamente pelo Sistema Aquífero Bauru (SAB) (Silva *et al.*, 2005). Este cenário se deve principalmente ao fato de que as águas subterrâneas se constituem em fontes relativamente seguras e confiáveis, especialmente em áreas rurais de países em desenvolvimento, devido à sua disponibilidade local, confiabilidade com relação a períodos de seca e sua menor suscetibilidade às atividades antrópicas no caso de aquíferos confinados (Basu & Van Meter, 2014; Bertolo *et al.*, 2015).

O SAB é um aquífero sedimentar que está posicionado acima das formações basálticas do Aquífero Serra Geral e apresenta espessuras de até 300 m (Stradioto *et al.*, 2017). Ele ocupa 43% do território paulista, com uma área aflorante aproximada de 96900 km^2 e possui o comportamento de aquífero livre e contínuo. Tal fato facilita o acesso às suas águas (Iritani & Ezaki, 2009), que comumente apresenta vazões medianas, sendo que 88% das vazões registradas

no SAB situam-se entre 0,2 $\text{m}^3 \text{h}^{-1} \text{m}^{-1}$ e 1 $\text{m}^3 \text{h}^{-1} \text{m}^{-1}$ (SÃO PAULO, 2013).

Embora as características do SAB se apresentem positivas no que tange à exploração das suas águas, há também um aspecto negativo do seu comportamento de aquífero aflorante livre: a reposição de suas águas ocorre em toda sua extensão, o que o torna um aquífero mais vulnerável à entrada de poluentes incorporados à água durante o processo de precipitação das chuvas (Gonçales & Giampiá, 2006). Este fato traz uma preocupação muito pertinente com relação à qualidade das águas do SAB (Silva *et al.*, 2005; Iritani & Ezaki, 2009).

As fontes de contaminação naturais das águas subterrâneas estão ligadas à dissolução de rochas. Já as fontes antrópicas se devem às atividades domésticas, industriais e agrícolas que podem inserir contaminantes de diversas naturezas como patógenos, componentes químicos, metais, nutrientes e alguns compostos orgânicos e inorgânicos (Canato *et al.*, 2014).

O termo qualidade da água está intrinsecamente ligado à sua finalidade de uso. No Brasil, o Ministério da Saúde é o órgão nacional orientador sobre os Valores Máximos Permitidos (VMP) em função da concentração de elementos conforme os diferentes usos existentes (consumo humano, recreação, dessedentação animal, e irrigação). Dentre alguns parâmetros de qualidade de água analisados no SAB pode-se destacar o Bário, Crômio Total e Vanádio em função dos seus possíveis efeitos nocivos à saúde humana, pois o histórico de dados de monitoramento da CETESB (CETESB, 2013, 2016) tem apontado alguns poços com concentrações desses parâmetros acima dos VMP indicados pelo Ministério da Saúde (BRASIL, 2011).

O Bário ocorre naturalmente na maioria das águas superficiais e sua concentração depende do teor de bário lixiviado das rochas. Não se

trata de um elemento essencial ao homem, e por outro lado, a ingestão de água contendo elevadas concentrações de Bário pode acarretar o estímulo dos sistemas neuromuscular e cardiovascular, contribuindo para a hipertensão (Héller & Pádua, 2006; CETESB, 2019). Quanto às principais fontes de contaminação por este elemento, de acordo com o Ministério da Saúde, estão relacionados à efluentes de mineração, efluentes de refinaria de metais, e erosão de depósitos naturais e indústrias (como a de borracha, a têxtil e a de cerâmicas), sendo $700 \mu\text{g L}^{-1}$ o VMP do Bário em água potável para o abastecimento humano (BRASIL, 2011).

Encontrado em tintas, fertilizantes e ligas metálicas, além de efluentes industriais, o Crômio é um metal que também pode ser encontrado na crosta terrestre e na água. Em sua forma trivalente, ele desempenha uma importante função no metabolismo humano e sua carência pode levar a doenças relacionadas à perda na sensibilidade da ação da insulina. Já na sua forma hexavalente, este elemento é tóxico e pode ser cancerígeno (Bourotte et al., 2009; WHO, 2011; CETESB, 2016). O VMP de Crômio Total na água potável é de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2011).

A presença de Vanádio é relativamente abundante na natureza. Este elemento pode ser benéfico e possivelmente essencial para os seres humanos (CETESB, 2019). Por outro lado, o interesse no Vanádio também tem crescido nas últimas décadas devido ao seu potencial efeito toxicológico em seres humanos e animais (Teng et al., 2006). A distribuição e concentração do Vanádio nas águas são dependentes da geografia do ambiente e da característica da fonte hídrica. Por exemplo, em águas superficiais geralmente se observa valores menores que $3 \mu\text{g L}^{-1}$ ao passo que regiões com histórico de vulcanismo os valores podem variar entre $30\text{-}130 \mu\text{g L}^{-1}$ (Savazzi, 2013). No mesmo sentido, de acordo com CETESB (2019) a concentração na água potável geralmente é menor que $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Porém há relatos de teores acima de $70 \mu\text{g L}^{-1}$ na água doce por lixiviação de lava vulcânica e depósito de urânio. No entanto, o VMP do Vanádio em água para abastecimento humano é de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2011).

Ainda não há evidências suficientes de que o

Vanádio cause efeitos sistêmicos generalizados, exceto em altas concentrações, sendo nesses casos observados sintomas gerais vagos, onde os relatos indicam distúrbios nervosos, sintomas neurastênicos ou vegetativos, ocasionalmente tremores, palpitações cardíacas, alta incidência de extra-sístoles, alterações no quadro sanguíneo (anemia, leucopenia, punctatebasophilia dos eritrócitos), redução do nível de colesterol no sangue, etc. (WHO, 2000).

Diante de tais constatações, e considerando ocorrências de valores acima dos VMPs em diferentes localidades do SAB, torna-se importante um levantamento que permita diagnosticar a abrangência espacial dessas áreas impróprias, objetivando ações de gestão pública voltada à saúde humana dos usuários dessas águas. Assim, as técnicas de análise espacial como a geoestatística apresentam-se como um excelente aporte na avaliação das águas subterrâneas.

A geoestatística reúne características que a tornam muito útil para estudos das águas subterrâneas por permitir a análise de tendências espaciais e temporais (Kumar & Remadevi, 2006). Assim, esta modalidade de análise tem sido empregada em várias partes do mundo para tal finalidade, como se verificou nos trabalhos de: Kumar & Remadevi (2006), na Índia; Nas (2009), na Turquia; Hassan (2014), em Tehsil Sheikhpura, Paquistão; Ashrafzadeh et al. (2016), no Irã; Bodrud-Doza et al. (2016), na região central de Bangladesh; Gharbia et al. (2016), na região da Faixa de Gaza; e Kurunc et al. (2016), na Turquia. Ainda, trabalhos recentes realizados no Brasil, na região do Sistema Aquífero Bauru (Manziona, 2018; Vicente et al., 2018), também têm contribuído para o conhecimento e entendimento da variabilidade espacial de parâmetros da qualidade dessas águas subterrâneas.

Diante do exposto e considerando a existência da dependência espacial dos parâmetros de qualidade de água subterrânea no Sistema Aquífero Bauru, o presente estudo objetivou estudar e caracterizar a variabilidade espacial e temporal das áreas de águas impróprias para o consumo humano no SAB em função das concentrações do Bário, Crômio Total e Vanádio.

2 Área, material e métodos

2.1 Localização da área de estudo

A presente pesquisa foi conduzida tendo como base os dados técnicos das análises trienais (2013-2015) de qualidade da água de poços instalados na porção Paulista do Sistema Aquífero Bauru (SAB). Estes poços de monitoramento se situam numa área entre as seguintes coordenadas geográficas 48°19'35"S - 19°48'18"W e 52°17'22"S - 22°40'45"W, compreendendo aproximadamente 40% do Estado de São Paulo (Fig. 1).

Observa-se que no mapa da área de estudo (Fig. 1) é relacionada uma quantidade diferente de poços monitorados a cada ano, muito em função do crescimento da rede de coleta da CETESB ao longo do período. Assim, conforme a legenda destaca, em 2013 foram computados apenas os dados oriundos dos 74 locais destacados. E, considerando os novos poços de monitoramento, para 2014 foram considerados os 82 locais e para 2015 os 88 locais destacados (nesse último caso, referindo-se a todos os poços).

O Sistema Aquífero Bauru apresenta seu lençol freático a baixas profundidades, sendo em média 100 m (Stradioto *et al.*, 2017), o que facilita sua exploração (Iritani & Ezaki, 2009). Ainda, como característica específica, destaca-se segundo Silva *et al.* (2005) que a hidroestratigrafia do SAB se apresenta segmentada entre os aquíferos Araçatuba e Pirapozinho e os aquíferos Marília, Adamantina, Birigui, Santo Anastácio e Caiuá,

em função de suas propriedades litológicas e hidráulicas, sendo o volume permanente de água estimado em todo esse conjunto de 1600 km³.

2.2 Material e métodos

O estudo consistiu na análise dos dados técnicos trienais (2013-2015) de qualidade de água subterrânea da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2016), no qual foram observadas as amostras semestrais de água de 74 (em 2013), 82 (em 2014) e 88 (em 2015) poços de monitoramento dentro do SAB. Neste estudo não foram considerados os dados coletados na rede de monitoramento piezométrico.

Foram avaliados os seguintes parâmetros da qualidade de água: Bário (Ba), Crômio Total (Cr) e Vanádio (Va). Os métodos analíticos utilizados para a determinação das concentrações desses parâmetros são apresentados na tabela 1 conforme CETESB (2016).

A escolha dos parâmetros utilizados neste estudo (Bário, Crômio Total e Vanádio) se deu em função de seu possível efeito danoso à saúde humana uma vez que em análise preliminar dos dados CETESB esses elementos apresentaram durante os períodos de análise (2013-2015) valores acima dos máximos permitidos (BRASIL, 2011) em alguns poços. Outra justificativa da seleção destes parâmetros foi a sua variabilidade, visto que para alguns dos demais parâmetros disponíveis no relatório CETESB, em diversas amostragens, as concentrações ocorreram,

Tabela 1. Métodos utilizados na análise dos parâmetros de qualidade de água.
Table 1. Methods used in the analysis of water quality parameters.

<i>Parâmetro</i>	<i>Unidade</i>	<i>Métodos Analíticos</i>
Ba	$\mu\text{g L}^{-1}$	Método 3120-B ^(a) ; Método 6010 ^(c) ; Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES
Cr	$\mu\text{g L}^{-1}$	Método 3113 ^(a) ; Método 6010C ^(c) ; Espectrometria de absorção atômica-forno de grafite
Va	$\mu\text{g L}^{-1}$	Método 3120 B ^(a) ; Método 6010 ^(c) ; Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES

Ba = Bário, Cr = Crômio Total, Va = Vanádio; ^(a) 21ª ou 22ª Edições do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA AWWA WEF); ^(c): United States Environmental Protection Agency (USEPA).

Fonte: Adaptado de CETESB (2016).

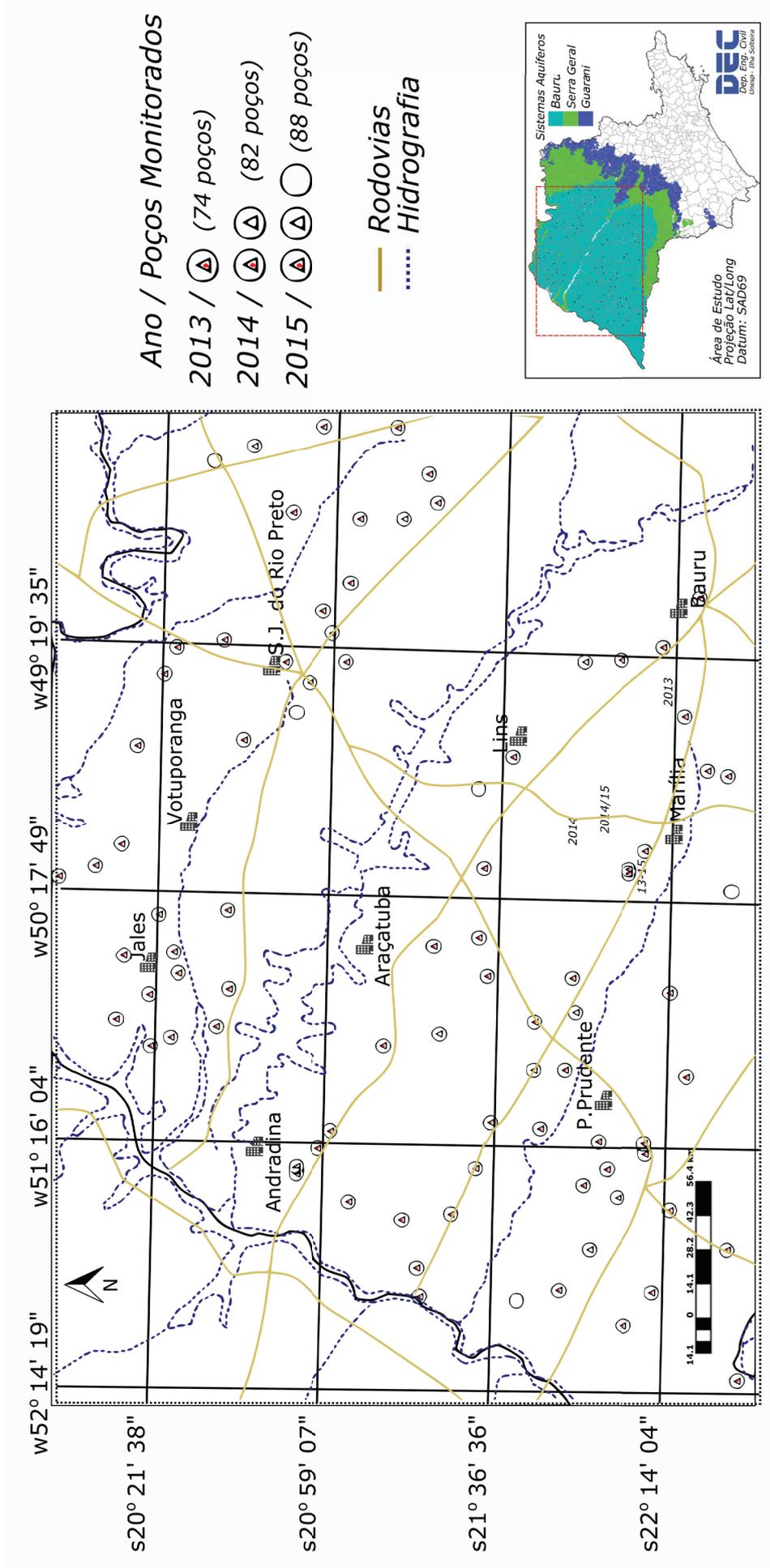


Figura 1. Área de estudo (localização dos poços de monitoramento CETESB, 2013-2015).
 Figure 1. Study area (location of CETESB monitoring wells, 2013-2015).

porém em valores inferiores aos limites de detecção das metodologias empregadas. Assim, não haveria dados suficientemente consistentes do ponto de vista estatístico e geoestatístico para a aplicação desta modalidade de análise.

O trabalho consistiu na avaliação dos parâmetros acima descritos durante o triênio (2013-2015) sendo que a cada ano foram realizadas coletas semestrais, ou seja, foram realizadas com base em coletas no primeiro semestre (março-abril: final das chuvas) e segundo semestre de cada ano (setembro-outubro: final do período seco). Assim, os parâmetros ficaram identificados por meio de números, de acordo com o ano (13 = 2013; 14 = 2014; 15 = 2015) seguidos do semestre de coleta (1 = primeiro semestre; 2 = segundo semestre). Tais dados foram organizados e tabulados em planilhas para posterior análise estatística e geoestatística.

Para cada parâmetro/período foi efetuada a análise estatística descritiva, e posteriormente, foi analisada a dependência espacial utilizando-se do software Gamma Design Software GS+ 7.0 (Robertson, 2004). Assim, isoladamente para cada variável, foi realizado o cálculo do variograma experimental simples, tendo como base a pressuposição de estacionaridade da hipótese intrínseca conforme a seguinte expressão 1 de Bodrud-Doza *et al.* (2016):

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(X_i) - Z(X_i + h)]^2 \quad (1)$$

onde: $N(h)$ é o número de pares experimentais de observações $Z(x_i)$ e $Z(x_i + h)$ separados por uma distância h .

Assim, os variogramas experimentais foram ajustados observando os seguintes modelos teóricos exponencial (2), esférico (3) e gaussiano (4):

$$\hat{\gamma}(h) = C_0 + C \{1 - \exp[-3(\frac{h}{a})]\}; h > 0 \quad (2)$$

$$\hat{\gamma}(h) = C_0 + C \left[\frac{3}{2} \left(\frac{h}{a}\right) - \frac{1}{2} \left(\frac{h}{a}\right)^3 \right]; 0 \leq h \leq A_0$$

$$\text{então } \hat{\gamma}(h) = C_0 + C; h \geq a \quad (3)$$

$$\hat{\gamma}(h) = C_0 + C \{1 - \exp[-3(\frac{h^2}{a^2})]\}; 0 < h < d \quad (4)$$

sendo da máxima distância na qual o variograma foi definido, C_0 corresponde ao efeito pepita; C_0+C ao patamar e 'a' ao alcance do variograma (Landim, 2006).

Para os ajustes variográficos foram observados inicialmente: a) a menor soma dos quadrados dos desvios (SQD); b) o maior coeficiente de determinação espacial (R^2) e, c) o maior avaliador da dependência espacial (ADE), onde: a) $ADE \leq 25\%$ = variável fracamente dependente; b) $25\% < ADE \leq 75\%$ = variável moderadamente dependente, e c) $ADE > 75\%$ = variável altamente dependente (Robertson, 2004).

A definição final do modelo de ajuste, bem como do número de vizinhos interpoladores para a krigagem foi realizada tendo como parâmetro o maior coeficiente de correlação (r) entre valor observado vs estimado da validação cruzada. Assim, o processo de validação cruzada, que consiste na remoção de cada observação pertencente ao conjunto de dados com subsequente estimativa do seu valor, pelo método de interpolação por krigagem ordinária (Yamamoto & Landim, 2013), foi utilizado para a verificação da confiabilidade de cada modelo matemático ajustado. Portanto, o modelo final escolhido foi aquele que melhor estimou os valores observados, ou seja, aquele que produziu uma equação de regressão linear entre os valores observados, em função dos valores estimados o mais próximo da bissetriz (intercepto igual a zero e coeficiente angular = 1) (Isaaks & Srivastava, 1989).

Após essa etapa, foi realizada a interpolação por krigagem ordinária uma vez que esta técnica se trata de um estimador linear não enviesado (Landim, 2006). No processo de krigagem, as estimativas foram feitas a partir da seguinte equação 5 de Vicente *et al.* (2018):

$$z^*(x_0) = \sum_{i=1}^N \lambda_i z(X_i) \quad (5)$$

sendo z^* , o valor a ser estimado no ponto não amostrado (x_0); N , o número de valores medidos z (X_i) envolvidos na estimativa e λ_i os pesos associados a cada valor medido z (X_i). Em seguida, foi realizada a confecção e edição final dos mapas de cada parâmetro.

Os mapas de krigagem produzidos no software GS+ foram exportados em formato de grade numérica para o software Spring v.5.4 (Camara *et al.*, 1996) onde foi possível realizar a integração dos dados dos diferentes anos para cada parâmetro/período analisado, além do cruzamento das áreas de ocorrências dos diferentes parâmetros da qualidade da água por meio de simples operação de Linguagem Espacial de Geoprocessamento Algébrico (LEGAL).

3 Resultados e discussão

3.1 Estatística descritiva

Na tabela 2 é apresentado o resultado da análise estatística descritiva dos parâmetros da qualidade das águas do Sistema Aquífero Bauru. Observa-se que o coeficiente de variação (CV) para ambos os parâmetros estudados e em todo o período pôde ser classificado segundo Pimentel-Gomes & Garcia (2002) como sendo de muito alta variabilidade. Esse comportamento se manteve independente do período de análise (chuvas ou seca). Tal magnitude de variabilidade observada pode ser explicada em função da grande área de estudo e das diferentes características ambientais na área do SAB que originaram os dados (geologia, solos, e mesmo atividades de caráter antrópico). Assim, é conveniente relatar que tal variabilidade elevada torna a aplicação das técnicas geoestatísticas ainda mais interessante para representar o comportamento espacial da concentração dos elementos estudados.

Os valores médios dos dados observados ficaram dentro da faixa dos valores permitidos conforme orientação técnica do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011). Porém destaca-se que o Bário, o Crômio Total e o Vanádio (Tab. 2), apresentaram valores que extrapolaram os VMP, sendo que para o Bário, nos semestres avaliados, entre 2-3 poços apresentaram valores superiores a $700 \mu\text{g L}^{-1}$; para o Crômio Total, entre 11 e 16

poços indicaram valores acima de $50 \mu\text{g L}^{-1}$; e para o Vanádio, entre 4 e 7 poços apresentaram concentrações acima de $50 \mu\text{g L}^{-1}$.

No primeiro caso (Bário; Tab. 2) a quantidade de ocorrências, em função do pequeno número observado, pode indicar apenas casos isolados. Porém ressalta-se, no conjunto dos dados analisados, a existência de outros pontos em que os valores chegaram muito próximos ao VMP. Já no caso do Crômio Total, o número de ocorrências é altamente relevante, e deve ser destaque uma vez que alguns desses poços são dedicados ao abastecimento humano. Outra importante consideração a ser feita é que tais resultados foram obtidos apenas considerando os dados disponíveis na rede de monitoramento da CETESB. Assim, deve haver inúmeros outros poços particulares, os quais fazem uso dessas águas para consumo humano, sem observar esses possíveis problemas com a qualidade da água.

Assim, diante do observado, estimar e mapear as áreas de abrangência dessas concentrações impróprias para o consumo humano torna-se de grande importância para ações de controle e gestão por parte do poder público.

Ainda na tabela 2, observa-se que todos os parâmetros/períodos analisados apresentaram assimetrias positivas. De acordo com Yamamoto & Landim (2013), quando os dados amostrais apresentam esse tipo de comportamento, recomenda-se o uso de alguma transformação dos dados, para que os mesmos assumam uma distribuição normal (Lundgren *et al.*, 2017). Porém, segundo Cressie (1991), a normalidade de dados não restringe a aplicação da geoestatística, sendo apenas uma desejável característica.

Lundgren *et al.* (2017) observaram em seu estudo dados amostrais com assimetrias positivas, o que os levaram a conversão logarítmica. Porém, constatou-se no mesmo trabalho que a conversão não garantiu a normalidade de todos os dados avaliados. Assim, a geoestatística foi aplicada em alguns casos aos dados originais, não sendo observado nenhum comprometimento dos resultados finais.

Assim, considerando que a transformação dos dados não é algo obrigatório, e considerando

Tabela 2. Análise estatística descritiva de parâmetros da qualidade das águas do SAB (2013-2015).
Table 2. Descriptive statistical analysis of BAS water quality parameters (2013-2015).

Parâmetro ^(a)	Medidas da Estatística Descritiva								
	Média	Mediana	Valor		n.P. > Limite ^(b)	Desvio Padrão	Variação (%)	Coeficiente	
			Min.	Max.				Curtose	Assimetria
Bário ($\mu\text{g L}^{-1}$)									
<i>Ba 13_1</i> ₍₇₄₎	230.0	194.0	1.0	845.0	2	175.4	76.2	2.322	1.468
<i>Ba 13_2</i> ₍₇₄₎	253.4	194.0	1.0	993.0	3	201.3	79.4	1.990	1.344
<i>Ba 14_1</i> ₍₇₆₎	239.9	188.5	1.1	1118.0	3	206.3	85.9	4.287	1.806
<i>Ba 14_2</i> ₍₈₂₎	225.3	195.0	1.0	930.0	3	187.0	83.0	3.056	1.601
<i>Ba 15_1</i> ₍₈₈₎	215.1	170.0	1.0	830.0	2	178.1	82.7	1.700	1.352
<i>Ba 15_2</i> ₍₈₈₎	217.1	175.0	1.0	910.0	3	183.0	84.2	3.099	1.639
Crômio Total ($\mu\text{g L}^{-1}$)									
<i>Cr 13_1</i> ₍₇₄₎	31.6	24.4	0.78	98.5	16	26.3	83.2	0.396	1.127
<i>Cr 13_2</i> ₍₇₄₎	24.2	17.2	1.19	75.3	11	19.9	82.2	0.142	1.043
<i>Cr 14_1</i> ₍₈₂₎	26.0	19.1	0.66	76.2	13	21.3	81.9	0.111	1.066
<i>Cr 14_2</i> ₍₈₂₎	27.7	23.5	0.57	93.5	13	22.7	81.9	0.595	1.124
<i>Cr 15_1</i> ₍₈₈₎	30.2	21.8	0.85	108.0	15	26.8	88.7	0.801	1.261
<i>Cr 15_2</i> ₍₈₈₎	26.9	19.4	0.45	98.4	12	23.4	86.9	0.995	1.263
Vanádio ($\mu\text{g L}^{-1}$)									
<i>Va 13_1</i> ₍₇₄₎	17.8	5.92	0.02	127.0	7	26.8	150.0	6.074	2.421
<i>Va 13_2</i> ₍₇₄₎	16.8	7.19	0.07	117.0	6	23.9	142.0	6.428	2.480
<i>Va 14_1</i> ₍₈₂₎	15.1	7.95	0.20	122.0	4	22.8	150.0	8.640	2.770
<i>Va 14_2</i> ₍₈₂₎	15.7	7.87	0.20	112.0	6	23.1	147.0	7.661	2.694
<i>Va 15_1</i> ₍₈₈₎	12.7	5.25	0.20	117.0	4	20.5	161.0	10.557	3.033
<i>Va 15_2</i> ₍₈₈₎	13.6	5.52	0.20	120.0	5	20.5	150.0	10.419	2.950

^(a) Parâmetros analisados onde: Ba = Bário, Cr = Crômio Total e Va = Vanádio, seguidos do respectivo ano, semestre, e número amostral entre parênteses; ^(b)n.P.> Limite = número de poços de monitoramento que apresentaram valores acima do Valor Máximo Permitido (VMP).

as assimetrias positivas observadas na tabela 2, a análise geoestatística no presente estudo foi inicialmente efetuada aos dados originais e apenas realizou-se a conversão de dados nos casos onde não houve um adequado desempenho variográficos ou quando não houve atendimento da hipótese intrínseca (quando algum parâmetro avaliado [Cr, Ba, ou Va] não apresentou estabilização do variograma).

3.2 Análise geoestatística

Na tabela 3 são apresentados os resultados dos ajustes variográficos simples dos parâmetros estudados (Fig. 2, 3 e 4), onde se pode notar que para todos os parâmetros/períodos analisados foi confirmada a dependência espacial (a partir dos dados originais e também transformados), com ótimos desempenhos variográficos e elevados avaliadores de dependência espacial

(ADE), conforme classificação de Robertson (2004).

No caso do Bário (Tab. 3, Fig. 2) os melhores modelos indicaram ajustes do tipo gaussiano (período de chuvas) e esférico (período seco). Os coeficientes de determinação espacial (R^2) variaram de 0,770 a 0,939, com alcances de 52,6 km a 81,7 km, e as validações cruzadas entre valor estimado vs observado mostraram coeficientes de correlação (r) entre 0,606 e 0,742, o que denota e atesta bons ajustes, o que irá configurar bons mapas de estimativa por krigagem.

Já para o Crômio Total, os melhores ajustes foram do tipo exponencial em todo período, com um R^2 entre 0,707 a 0,913, e alcance entre 81,0 km a 120,3 km (Tab. 3; Fig. 3). Do mesmo modo que anteriormente observado para o Bário, o coeficiente de correlação (r) da validação cruzada denotou bons resultados com valores entre 0,713 a 0,792.

Tabela 3. Modelos e parâmetros de ajuste dos variogramas experimentais (2013-2015).

Table 3. Models and adjustment parameters of experimental variograms (2013-2015).

Parâmetro ^(a)	Medidas de Ajuste dos Variogramas									
	Modelo ^(b)	C ₀	C ₀ +C	A(km)	R ²	SQR ^(c)	Validação Cruzada			
							ADE ^(d) %	a	B	r
Bário										
Ba 13_1	gau	6,180x10 ³	3,198x10 ⁴	61,1	0,933	4,29x10 ⁷	80,7	0,54	0,958	0,700
Ba 13_2	esf	3,400x10 ³	3,389x10 ⁴	66,1	0,939	3,46x10 ⁷	90,0	15,04	0,922	0,626
Ba 14_1	gau	7,400x10 ³	3,913x10 ⁴	65,9	0,770	2,97x10 ⁸	81,1	-3,90	0,977	0,742
Ba 14_2	esf	4,410x10 ³	3,465x10 ⁴	81,7	0,933	4,55x10 ⁷	87,3	-6,14	0,995	0,691
Ba 15_1	gau	8,220x10 ³	3,089x10 ⁴	52,6	0,912	4,32x10 ⁷	73,4	9,88	0,920	0,606
Ba 15_2	esf	2,870x10 ³	3,169x10 ⁴	79,5	0,917	5,45x10 ⁷	90,9	4,03	0,959	0,696
Crômio Total										
Cr 13_1 ^(e)	exp	1,000x10 ⁻²	4,636	100,8	0,864	1,750	99,8	1,15	1,030	0,761
Cr 13_2 ^(e)	exp	2,700x10 ⁻¹	3,756	120,3	0,903	0,767	92,8	0,16	1,070	0,761
Cr 14_1 ^(e)	exp	2,400x10 ⁻¹	4,290	119,7	0,913	0,840	94,4	-0,19	1,072	0,792
Cr 14_2 ^(e)	exp	1,000x10 ⁻²	3,827	81,0	0,707	2,560	99,7	0,50	1,034	0,713
Cr 15_1 ^(e)	exp	1,000x10 ⁻²	5,024	88,5	0,895	1,410	99,8	-1,50	1,124	0,785
Cr 15_2 ^(e)	exp	1,000x10 ⁻²	4,983	96,6	0,869	1,910	99,8	1,67	1,019	0,723
Vanádio										
Va 13_1 ^(e)	gau	9,100x10 ⁻¹	7,939	55,7	0,902	4,39	88,5	0,70	1,118	0,868
Va 13_2 ^(e)	gau	6,000x10 ⁻¹	7,154	52,3	0,945	1,95	91,6	0,70	1,116	0,885
Va 14_1 ^(e)	gau	6,800x10 ⁻¹	6,609	44,6	0,966	7,77x10 ⁻¹	89,7	0,00	1,175	0,880
Va 14_2 ^(e)	gau	7,100x10 ⁻¹	6,648	54,0	0,901	3,03	89,3	0,20	1,081	0,898
Va 15_1 ^(e)	gau	6,200x10 ⁻¹	5,935	45,8	0,880	2,48	89,6	-0,70	1,214	0,902
Va 15_2 ^(e)	gau	4,200x10 ⁻¹	6,013	45,0	0,884	2,60	93,0	0,90	1,078	0,841

^(a) Parâmetros analisados onde: Ba = Bário, Cr = Crômio Total e Va = Vanádio, seguidos do respectivo ano e semestre; ^(b) modelos ajustados, onde: **gau** = gaussiano, **exp** = exponencial, **esf** = esférico; ^(c) SQR = soma dos quadrados dos resíduos; ^(d) ADE = avaliador da dependência espacial; ^(e) transformação dos dados originais (raiz quadrada).

A análise do Vanádio denotou o melhor desempenho para ajustes do tipo gaussiano, com R² variando entre 0,880 a 0,966 e alcances entre 44,6 km a 55,7 km. A validação cruzada para este parâmetro denotou os melhores desempenhos entre observado vs estimado com (r) variando entre 0,841 e 0,902 (Tab. 3; Fig. 4).

3.3 Análise de padrões espaciais

As estimativas espaciais das concentrações dos parâmetros estudados são apresentadas nas figuras 5, 6 e 7. Cada mapa apresenta os alcances máximos (anuais) a partir da integração de todo o período de análise da variação espacial observada para cada parâmetro.

Na Figura 5, observa-se que as áreas que apresentaram concentrações de Bário impróprias para o consumo humano (1927,4 km²) ficaram restritas e localizadas próximo à região de Marília, e indica que em 2014 foi o ano de maior alcance espacial dessa área

imprópria. Tais concentrações são explicadas por Tavares (2013) como sendo de origem natural no município de Gália-SP (Região de Marília). Entretanto, foram identificadas na região anomalias de Bário de origem antrópica em águas subterrâneas, associadas a práticas inadequadas de manipulação de resíduos e efluentes industriais.

Já com relação à área de concentração de Crômio Total (8308,2 Km²), observa-se que a distribuição espacial é a mais abrangente e dispersa no SAB, indicando áreas impróprias nas regiões de Jales, Votuporanga, Araçatuba e Presidente Prudente (Fig. 6). Além das influências naturais na área (Bourotte *et al.*, 2009), as atividades antrópicas também podem ter contribuído para ocorrência das elevadas concentrações nessas regiões, dentre elas destacam-se: o esgoto doméstico e o escoamento de águas residuais, conforme relatado por Tirkey *et al.* (2017) em um estudo na Índia.

Nesse mesmo sentido, outros estudos

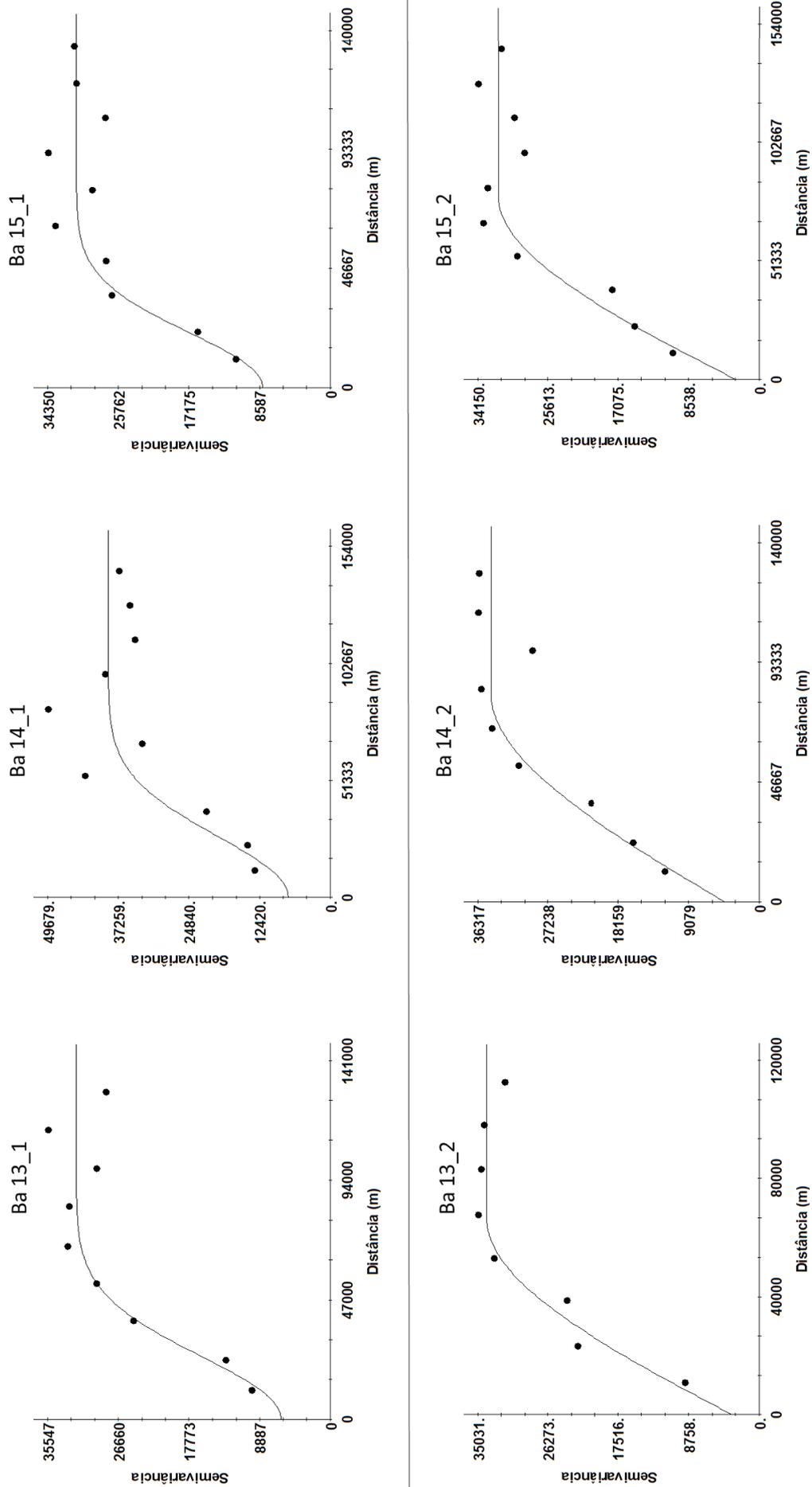


Figura 2. Variogramas ajustados para o Bário no SAB (2013-2015).
 Figure 2. Variograms adjusted for Barium in BAS (2013-2015).

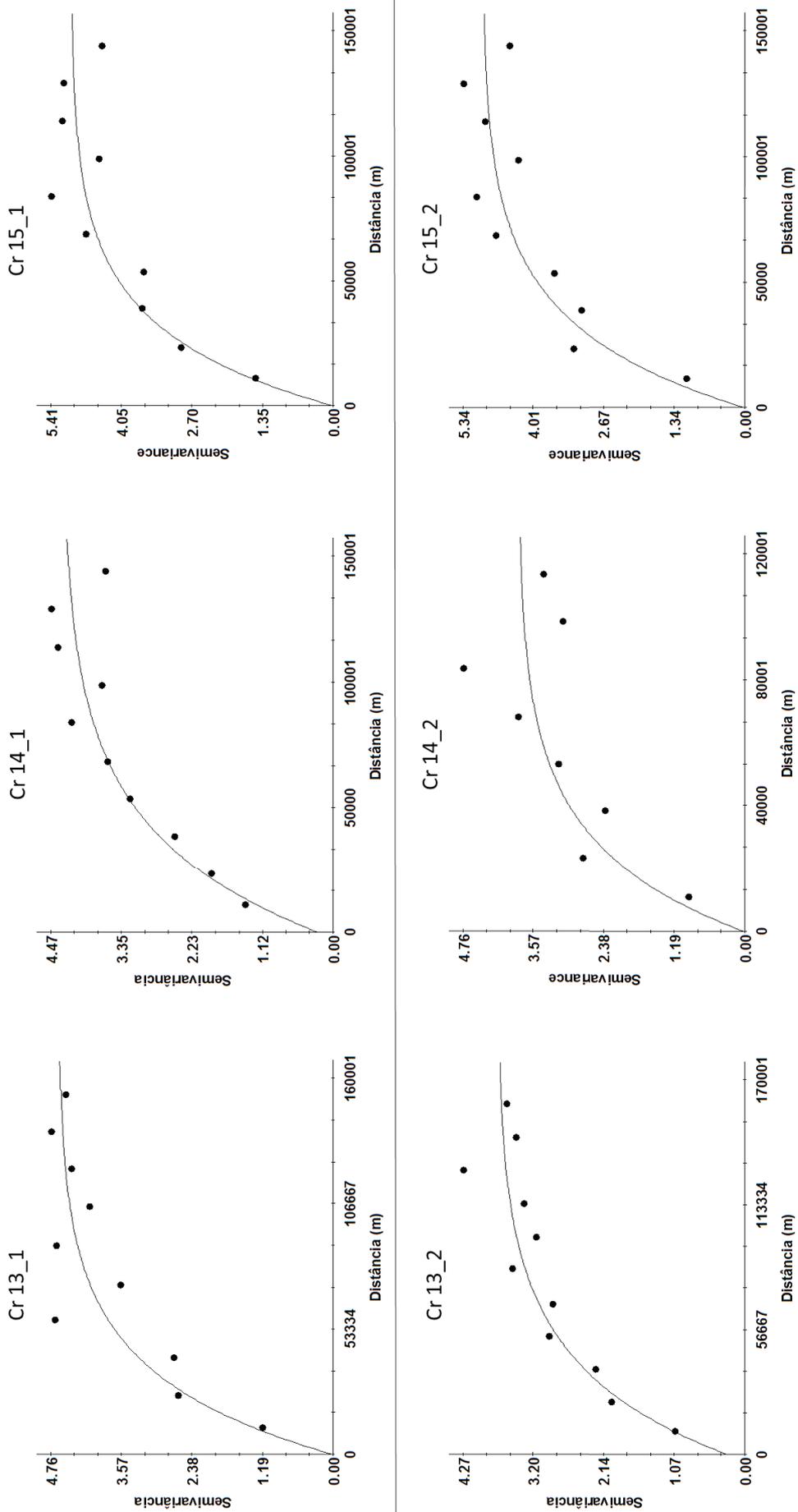


Figura 3. Variogramas ajustados para o Crômio Total no SAB (2013-2015).
 Figure 3. Variograms adjusted for Total Chromium in BAS (2013-2015).

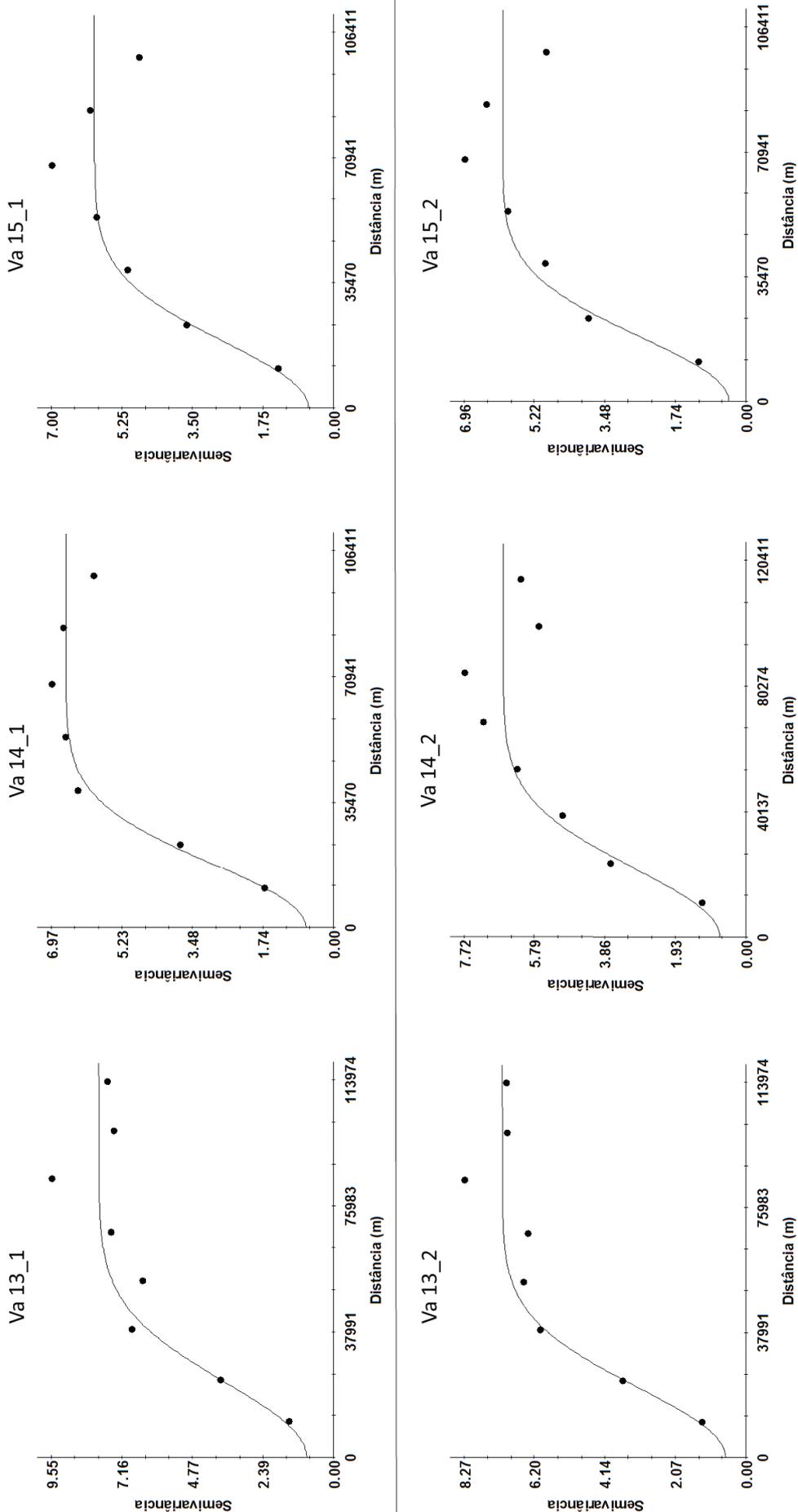


Figura 4. Variogramas ajustados para o Vanádio no SAB (2013-2015).
 Figure 4. Variograms adjusted for the Vanadium in the BAS (2013-2015).

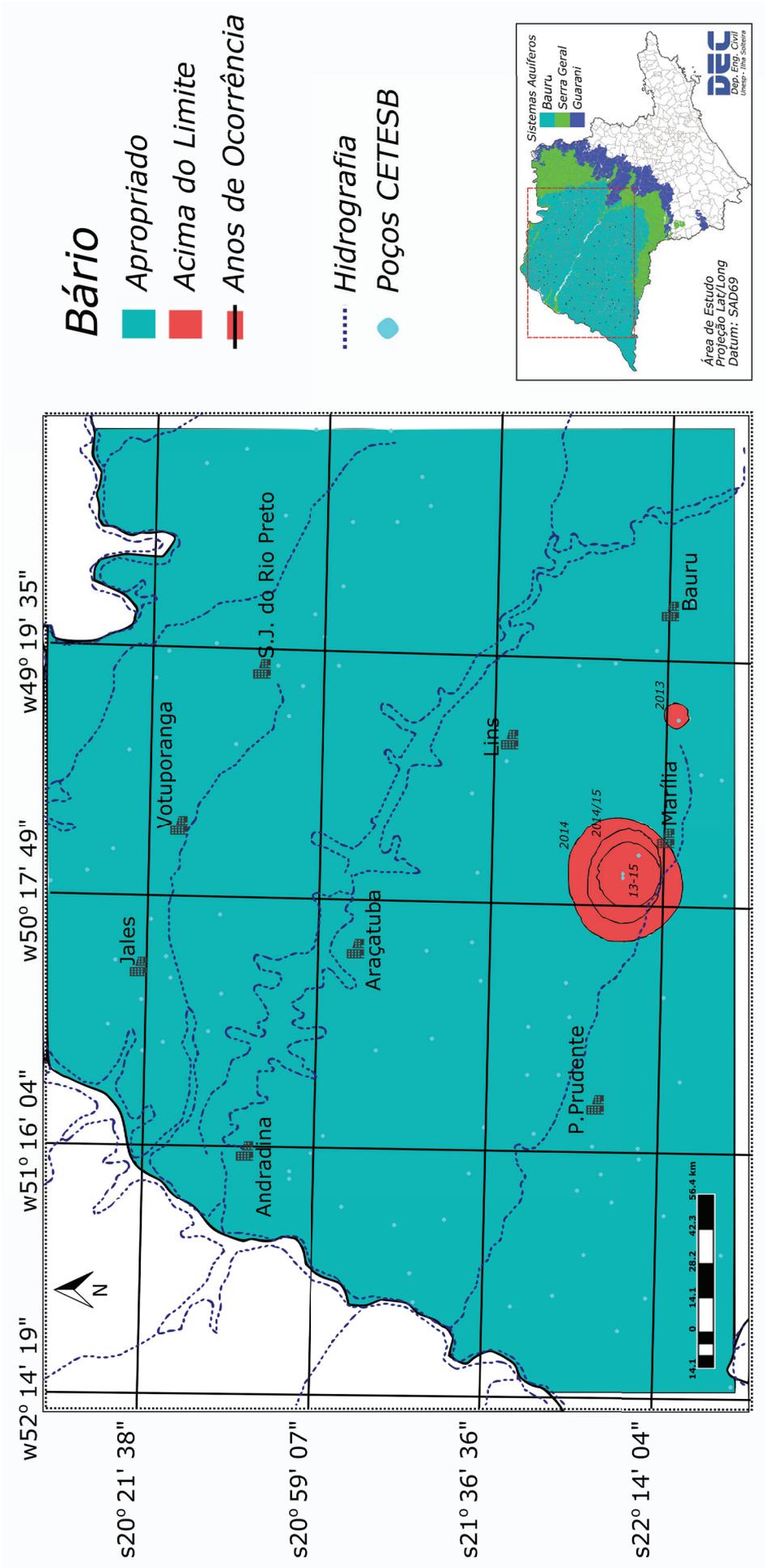


Figura 5. Estimativa de Concentração de Bário no SAB (2013-2015).
 Figure 5. Estimation of Barium Concentration in BAS (2013-2015).

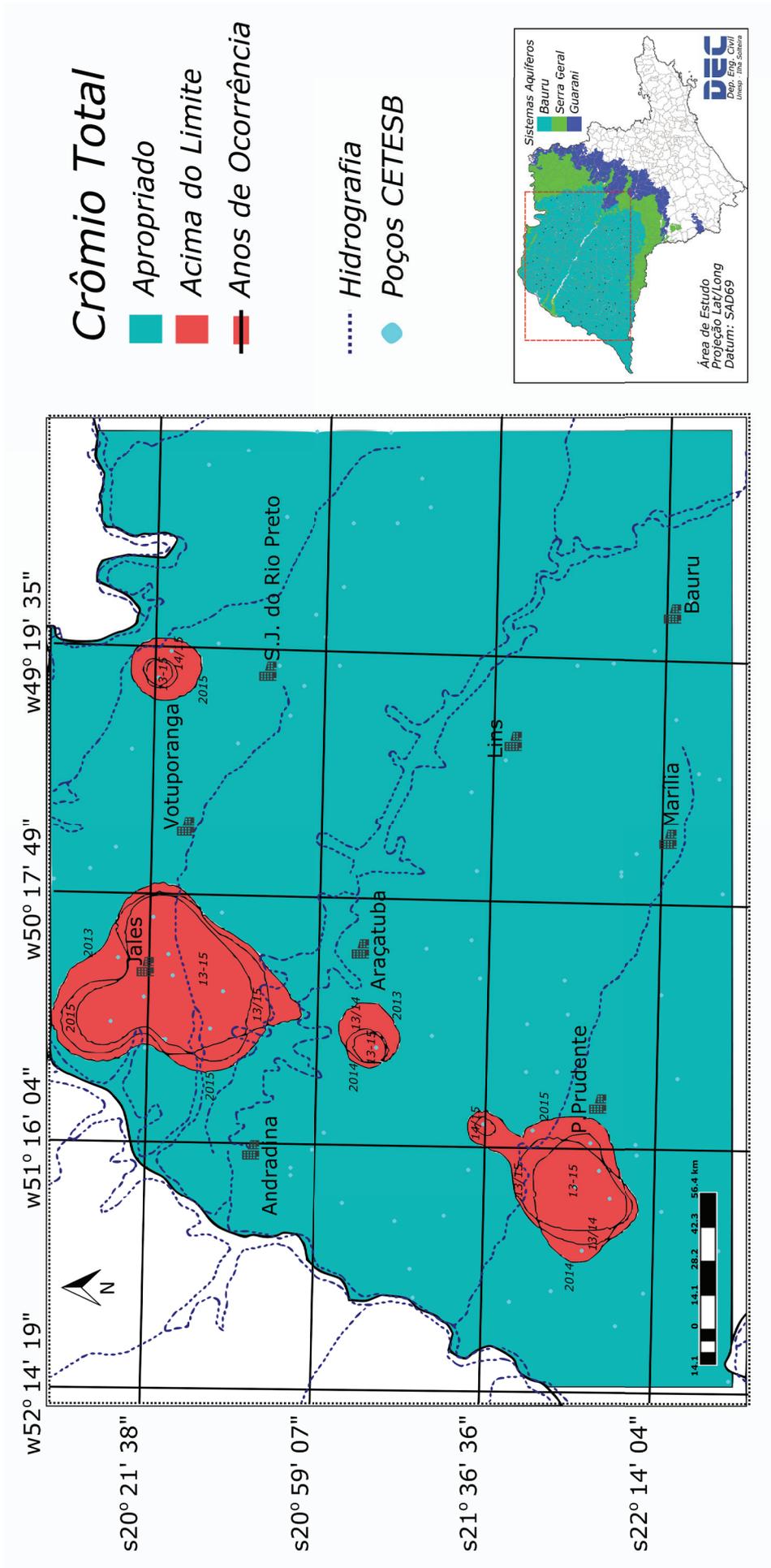


Figura 6. Estimativa de Concentração de Crômio no SAB (2013-2015).
Figure 6. Estimation of Chromium Concentration in BAS (2013-2015).

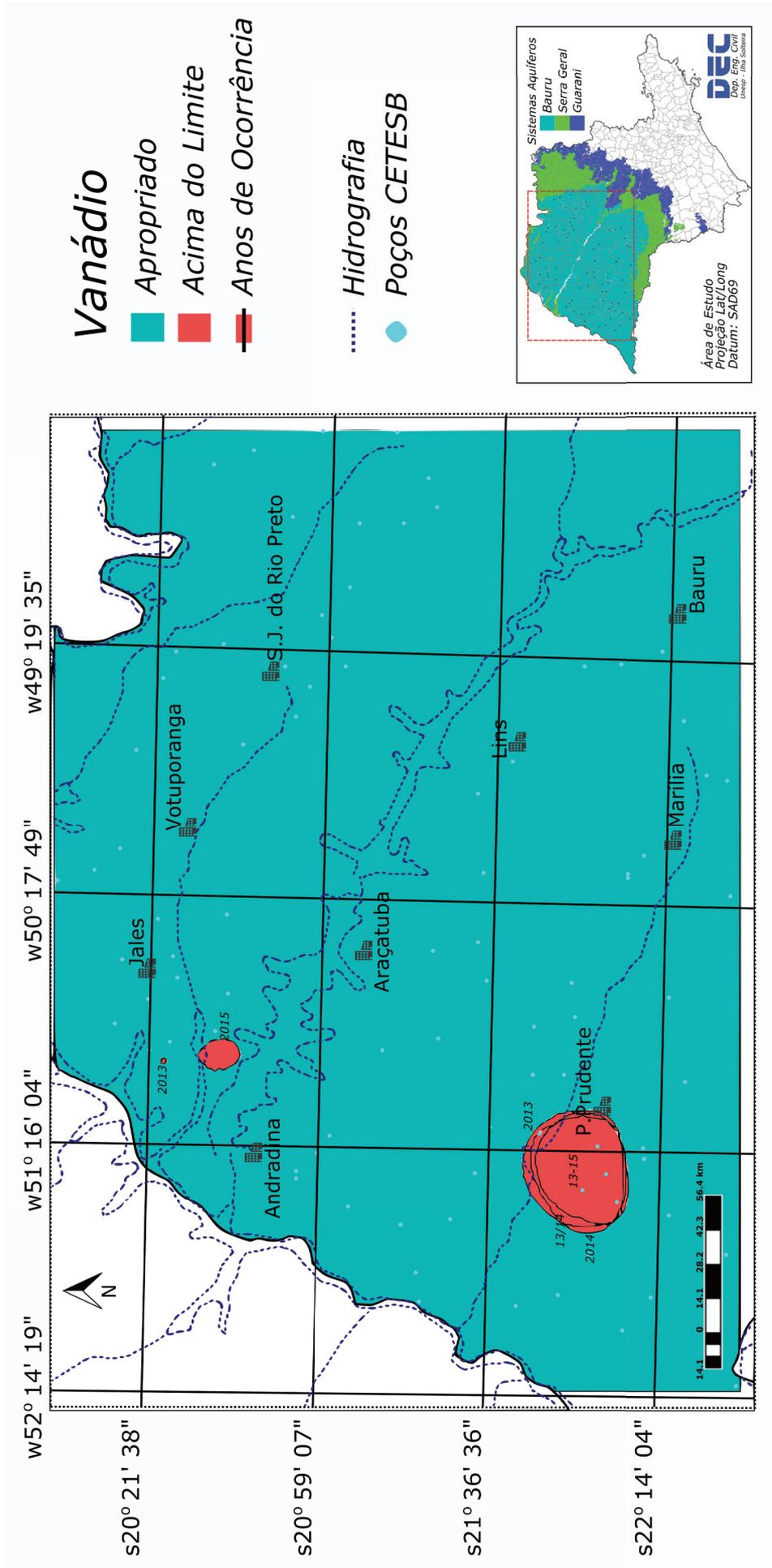


Figura 7. Estimativa de Concentração de Vanádio no SAB (2013-2015).
 Figure 7. Estimation of Vanadium Concentration in BAS (2013-2015).

também têm destacado a influência da ação antrópica, como por exemplo, o trabalho de Ponsadailakshmi *et al.* (2018) que avaliou a qualidade da água potável na Índia, associando as altas concentrações de Crômio à infiltração no solo oriundas de águas residuárias liberadas pelas indústrias de seda. De acordo com Porto (2014), empresas do setor sericícola promoveram importantes fomentos para expansão em novas áreas do interior paulista, sobretudo a partir do envolvimento de assentamentos rurais concentrados nas regiões administrativas de Presidente Prudente e Araçatuba.

Para Khan *et al.* (2013), em humanos, concentrações elevadas de Crômio podem causar problemas na artéria tireoide; policitemia sobre a produção de glóbulos vermelhos e danos na artéria coronária direita, além de ser carcinogênico (Shrivastava *et al.*, 2002; Bourotte *et al.*, 2009). Desse modo, destaca-se a importância de maior atenção e investimentos dos setores públicos e privados em técnicas de biorremediação, relacionada à utilização de agentes biológicos para transformação ou remoção de resíduos tóxicos ambientais (Krastanov *et al.*, 2013).

No caso do Vanádio (Fig. 7) é possível diagnosticar duas áreas de concentrações impróprias totalizando 1850,3 km², sendo uma pequena área próxima a Andradina e outra de maior abrangência na região de Presidente Prudente, anteriormente já citada devido à concentração de Crômio Total. Os valores de Vanádio, detectados acima do permitido destacam uma situação de alerta, pois segundo Fatola *et al.* (2019) o Vanádio em doses baixas tem potencial terapêutico, entretanto em elevadas concentrações causam déficits neurocomportamentais e doenças neurodegenerativas.

Com a finalidade de verificar a influência dos períodos de coleta sobre os efeitos de abrangência espacial, realizou-se a plotagem dos dados da variação das áreas vs períodos estudados (Fig. 8). Tal arranjo permitiu inferir que a sazonalidade entre períodos chuvosos e secos afetam o comportamento das concentrações, seja por reduzir a concentração do elemento à medida que águas das chuvas abastecem o aquífero, ou por essas águas carrearem e/ou

dispersarem tais elementos (o que se mostrou mais provável no caso do presente estudo).

No caso do Bário e do Crômio, a variação temporal-espacial parece indicar que no período chuvoso ("verão") o abastecimento do aquífero contribuiu para aumentar as áreas com concentrações acima do permitido (Fig. 8). Tal fato leva ao entendimento de que tais concentrações sofrem alguma influência (incremento) em função do carreamento e/ou dispersão destes elementos. Já o Vanádio não apresentou exatamente o mesmo comportamento dos demais parâmetros, mas em certos momentos parece seguir a mesma tendência, porém seria necessário, um entendimento mais detalhado do regime climático nessas regiões para o período.

Ainda, nesse sentido de compreensão das influências nessas áreas de concentrações, a partir dos dados de nível estático (N.E.) dos poços de monitoramento da CETESB, foi também realizado o mapeamento por meio de krigagem o qual foi usado para realizar uma tabulação cruzada com os dados da abrangência das áreas impróprias para o consumo humano. Relata-se aqui, que os dados de profundidade das coletas amostrais seriam mais adequados a esta análise, porém tais informações não estão disponíveis nos dados de acesso público da CETESB.

Assim, na tabela 4, observa-se que no caso do Crômio e do Vanádio essas áreas impróprias parecem estar relacionadas com os níveis mais superficiais, ao passo que no caso do Bário essas ocorrências parecem mais bem distribuídas, independentemente do nível estático.

Como resultado final, foram integradas todas as informações em um único mapa (Fig. 9) de modo que possa ser utilizada pelos órgãos competentes a fim de alertar, ou intervir de modo a não permitir o consumo sem o adequado tratamento dessas águas pelas populações, principalmente na região de Presidente Prudente, onde há áreas em comum cujas concentrações de Crômio e Vanádio são problemáticas e representam riscos à saúde humana.

Como forma de validação desses resultados, utilizou-se dos dados de monitoramento CETESB do triênio anterior (2010-2012), bem como demais trabalhos realizados na área de estudo.

3.4. Validação (Bário)

A ocorrência de Bário (Fig. 9) é consistente com as ocorrências observadas em anos anteriores (2010-2012) conforme dados do relatório de qualidade de água (CETESB, 2013). Um município que registrou ocorrência de valores acima do VMP em 2013-2015 e que não foi destacado no relatório 2010-2012 foi Gália, porém, este município apresentou valores elevados e bem próximos ao VMP. Ainda, as áreas

destacadas na Figura 9 são coerentes com o observado por Rios *et al.* (2016) que apresentam um mapeamento da concentração impróprias de Bário gerado a partir de dados de 21 poços (distribuídos em 10 municípios do Espigão de Marília, dentre eles Gália, Marília, Oriente e Pompéia).

Quanto às possíveis explicações aos fatos observados, Tavares (2013) e Tavares *et al.* (2015) apontam que as ocorrências de Bário nos poços do SAB monitorados pela CETESB (que captam

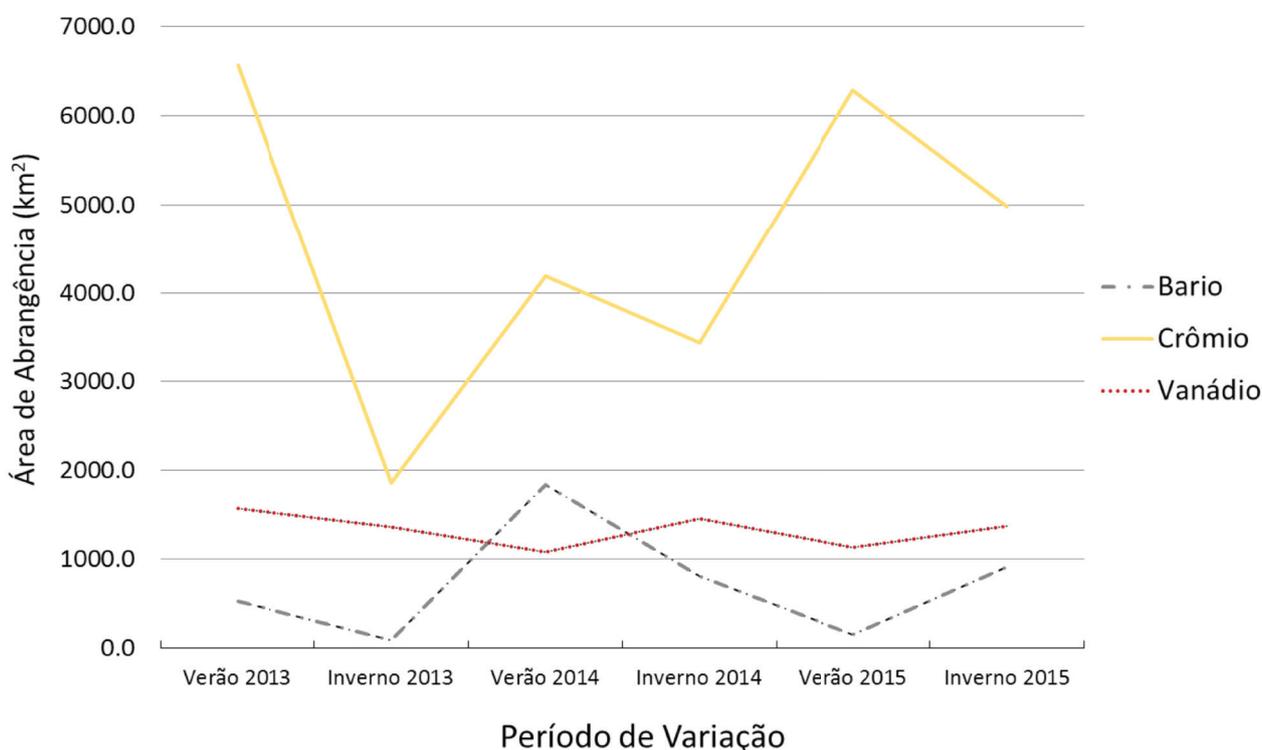


Figura 8. Variação estimada da distribuição de áreas impróprias para consumo de água devido concentrações de Bário, Crômio e Vanádio para diferentes períodos no SAB (2013-2015).

Figure 8. Estimated variation of the distribution of areas unfit for water consumption due to concentrations of Barium, Chromium and Vanadium for different periods in the BAS (2013-2015).

Tabela 4. Tabulação cruzada entre concentrações impróprias para consumo e nível estático.

Table 4. Cross tabulation between concentrations unfit for consumption and static level.

Parâmetro ^(a)	Nível Estático (m)										Área Total
	8-20.5	20.5-33	33-45.5	45.5-58	58-70.5	70.5-83	83-95.5	95.5-108	108-120.5	120.5-133	
Ba	83,8	0,0	54,0	221,3	289,3	341,0	272,5	249,5	236,0	180,0	1927,4
Cr	73,8	2473,5	2980,3	1776,3	792,3	181,0	31,0	0,0	0,0	0,0	8308,2
Va	0,0	9,5	595,5	599,5	424,8	190,0	31,0	0,0	0,0	0,0	1850,3

^(a) Parâmetros analisados onde: Ba = Bário, Cr = Crômio Total e Va = Vanádio.

água dos subsistemas Marília e Adamantina) estão associadas com águas bicarbonatadas cálcicas de pH mais alcalino e baixas concentrações de NO_3^- , sugerindo origem natural para o Bário. Essas áreas de maior cimentação carbonática das rochas da Formação Marília são mais propícias para geração do Bário em solução. Tavares (2013) ainda concluiu que além da cimentação carbonática, outra fonte natural de bário no sedimento são os argilominerais, que podem liberar o Ba por troca iônica com o Ca.

Tais interpretações são consistentes com autores que relatam as ocorrências de Ba em rochas carbonáticas ou de cimentação carbonática em outras regiões do mundo (Geet *et al.*, 2002; Armstrong *et al.*, 2003; Moles, 2015; Bouhlef & Rddad, 2016; Dunning *et al.*, 2018).

Estas constatações parecem indicar mais um problema de caráter natural do que antrópico. Logo, os poços de captação nas áreas destacadas que utilizam essas águas para o consumo humano e que não fazem o devido tratamento devem ser, a priori, evitados, uma vez que não há de imediato nenhuma medida de conservação ou protetiva dessas fontes.

3.5 Validação (Crômio Total)

A ocorrência do Crômio Total (Fig. 9) também foi consistente com as observações feitas entre 2010-2012 conforme relatório CETESB (CETESB, 2013). Tal ocorrência tem destaque nas regiões de Presidente Prudente e São José do Rio Preto/Jales (noroeste paulista). Ainda, os dados de Lemos *et al.* (2002) trazem informações que apontam elevadas concentrações de Crômio Total nos municípios de Alfredo Marcondes, Caiabú, Dirce Reis, Guzolândia e São João das Duas Pontes (entre 1990-1997), e dados que indicam poços apresentando concentrações acima do VMP, dentre eles, em Sud Mennucci, Valparaíso, Alfredo Marcondes, Caiabú, Flórida Paulista, Mariápolis, Aparecida do Oeste, Dirce Reis, Guzolândia, Jales, Marinópolis, São João Duas Pontes, São José Rio Preto (entre 1998-2000).

Tal fato atesta que os mapas de krigagem estão representando adequadamente a situação espacial dessas concentrações acima do VMP,

ou seja, coincidindo com as regiões em que já se observou pontualmente concentrações elevadas.

De acordo com Almodovar & Pacheco (1995) e Bourotte *et al.* (2009), o elemento (Crômio Total) apresenta-se distribuído na água subterrânea em uma extensa área da região noroeste do estado de São Paulo. Nessa região, um município de destaque é Urânia o qual foi alvo de estudos específicos para avaliar a presença desse elemento. Segundo Almodovar (1995), as altas concentrações de Crômio Total encontradas nos sedimentos do município de Urânia (região de São José do Rio Preto) evidenciam que este elemento pode ser de origem natural, associados aos sedimentos da formação Adamantina. Por outro lado, as duas regiões onde estão sendo encontrados elevados teores de Crômio Total, são regiões onde há histórico de décadas de disposição no solo de resíduos sólidos da indústria de couro.

Também nesse caso, a literatura internacional apresenta exemplos importantes de ocorrências de Crômio Total, em variadas formas e paragéneses (inclusive sedimentares, como no Noroeste Paulista), merecendo destaque os trabalhos de Robles-Camacho & Armienta (2000), Fantoni *et al.* (2002), SWRCB (2009), e Kaprara *et al.* (2015).

Ainda nesse sentido de validação dos resultados observados, Bertolo *et al.* (2009) ao analisarem amostras de águas subterrâneas no município de Urânia, constataram a ocorrência de uma anomalia geoquímica de Crômio, sendo o diopsídio cromífero (piroxênio) provavelmente o mineral geoquimicamente mais reativo que contribuiu para as elevadas concentrações observadas, valores estes substancialmente mais elevados que as concentrações médias para um arenito.

Uma considerável concentração de Crômio foi ainda observada nas capas de argilominerais com óxidos/hidróxidos de ferro que recobrem os minerais da rocha. Indicando que provavelmente, uma parte deste Crômio encontra-se na estrutura cristalina dos óxidos e hidróxidos e outra parte deve se encontrar adsorvido nestes minerais e nos argilominerais (Bertolo *et al.*, 2009). Fatos estes que reforçariam a ideia da ocorrência

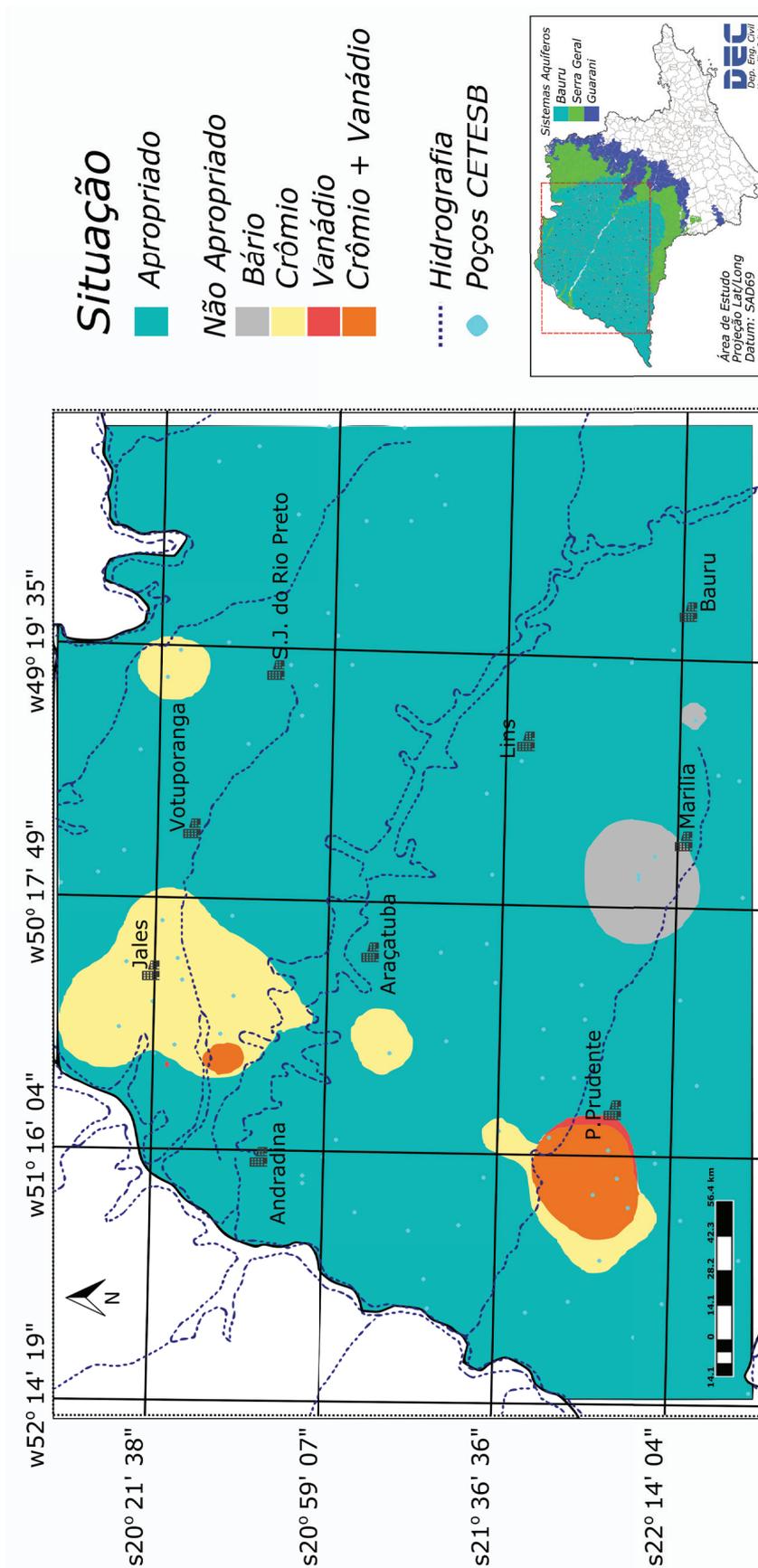


Figura 9. Estimativa das áreas do SAB impróprias para consumo humana de água (2013-2015).
 Figure 9. Estimation of the areas of the BAS unfit for human consumption of water (2013-2015).

natural, e logo, a utilização dessas fontes para o abastecimento humano nessa região também deveriam ser reavaliadas.

3.6 Validação (Vanádio)

A ocorrência do Vanádio (Fig. 9) apresentou-se coerente com o observado nos anos anteriores conforme relatório da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2013). Tal ocorrência também foi observada na região de Presidente Prudente e nos arredores do município de Guzolândia.

Houve ocorrências de concentrações acima do VMP entre 2010-2012 (CETESB, 2013) que foram observados nos municípios de Américo de Campos e Potirendaba, mas que não ficaram evidentes no mapa de estimativa gerados no presente trabalho. Porém nesses dois municípios os valores para o período 2013-15 (conforme CETESB, 2016) apresentaram concentrações elevadas e próximas ao limite aceitável. No caso de Américo de Campos, por exemplo, os valores ficaram entre $47,7 \mu\text{g L}^{-1}$ (1º semestre 2015) e $52,4 \mu\text{g L}^{-1}$ (2º semestre 2015). Já no caso de Potirendaba, a situação foi ainda pior, onde apenas no segundo semestre de 2015 observou-se a concentração de $29,5 \mu\text{g L}^{-1}$, e para os demais períodos as concentrações ficaram entre $68,3$ - $127,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

Provavelmente em função de esses dois pontos estarem relativamente distantes ou isolados dos outros poços ao seu redor, as concentrações ali observadas (pontualmente) não foram suficientes para caracterizar as áreas no entorno como sendo críticas no que concerne a concentração acima VMP para o Vanádio. Ou seja, apesar de pontualmente os dados indicarem concentrações acima do VMP, não foi possível uma extrapolação espacial que apontasse essa ocorrência expandindo-se ao redor dos dois pontos amostrados. Uma coleta de dados mais adensada, com mais amostras, provavelmente proporcionaria melhores resultados.

Como nas regiões apontadas pelo presente estudo, a priori, não se observou na literatura possíveis ocorrências de contaminação de Vanádio por ação antrópica, e tampouco algum dado que apontasse nessas áreas a ocorrência natural deste

elemento, não se pode ao certo afirmar as causas desses valores acima dos VMP. Porém, destaca-se que as ocorrências de Vanádio em águas subterrâneas, como as observadas no presente estudo, podem estar relacionadas à paragênese mineral das unidades aquíferas ou de áreas fontes de sedimentos e cimentação (origem natural), ou ainda, decorrentes da atividade humana como mostram os trabalhos de Wright & Belitz (2010), Luengo-Oroz *et al.* (2014), USGS (2017), e Liu *et al.* (2018).

Por fim, observou-se no presente estudo que a abordagem adotada foi capaz de gerar resultados de relevante interesse para área de saúde pública e para a gestão dos recursos hídricos, uma vez que se trata do abastecimento humano que pode estar ocorrendo efetivamente em muitas cidades. Assim, há a necessidade de uma avaliação ou reavaliação quanto ao uso dessas águas, principalmente pela presença de vários usuários particulares nessas áreas, que não têm condições para realizar um monitoramento periódico e muito menos para realizar o tratamento adequado dessas águas.

4 Conclusões

Todos os parâmetros avaliados (Ba, Cr e Va) apresentaram locais com ocorrências de valores acima do VMP para todos os semestres avaliados, sendo as ocorrências de Cr e Va as mais críticas, observadas respectivamente em média 13 e 5 poços/semestre;

Os mapas de estimativa das áreas impróprias vão além do ponto de coleta, devendo ser fonte de informação de alerta aos usuários nas regiões de ocorrência e destaque;

A área mais crítica se encontra na região de Presidente Prudente, pois as estimativas indicam valores acima da VMP tanto para o Crômio quanto para o Vanádio;

A abrangência espacial das áreas impróprias (de ambos os parâmetros estudados) apresenta interação com os períodos das chuvas e seca, indicando que, nos períodos chuvosos as áreas críticas se expandem do centro das ocorrências, e no período seco observou-se uma redução dessas áreas;

O Crômio Total e o Vanádio apresentaram

maior parte das áreas impróprias correlacionadas com os níveis estáticos (N.E.) mais superficiais, ao passo que o Bário aparece mais distribuído, independentemente do N.E. do poço de monitoramento;

Com base nas referências observadas na fase de validação dos resultados, os valores acima dos VMP observados parecem estar mais relacionados com ocorrências naturais do que como resultado de contaminação externa de caráter antrópico;

Os dados gerados neste estudo, apesar de estimativas, apresentam resultados de extrema importância para área de saúde, merecendo atenção das autoridades e gestores públicos, uma vez que há um grande número de usuários particulares que fazem uso dessas águas para o seu consumo, os quais muitas vezes não tem esse conhecimento e tampouco possuem condições para realizar o tratamento adequado dessas águas.

Referências

- Almodovar, M.L.N. 1995. *Estudo da anomalia de crômio nas águas subterrâneas da região noroeste do Estado de São Paulo*. São Paulo, SP, 101p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Almodovar, M.L.N. & Pacheco, A. 1995. Anomalia de Crômio nas águas subterrâneas de Urânia no Noroeste do Estado de São Paulo. *Boletim IG-USP*, 26: 1-12.
- ANA. Agência Nacional de Águas. 2016. *Conjuntura dos recursos hídricos: informe 2016*. Disponível em: <<http://www3.snirh.gov.br/portal/snirh/centrais-de-conteudos/conjuntura-dos-recursos-hidricos/informe-conjuntura-2016.pdf>>. Acesso em: fev. 2019.
- ANA. Agência Nacional de Águas. 2018. *Atlas: Abastecimento urbano de água*. Disponível em: <<http://atlas.ana.gov.br/Atlas/forms/Atlas.aspx>>. Acesso em: dez. 2018.
- Armstrong, J. P., Wilson, M., Barnett, R. L., Nowicki, T. & Kjarsgaard, B. A. 2003. Paragenesis of primary magmatic Sr-Ba-Mg-Ca carbonates from ultra-fresh hypabyssal kimberlite, Lac de Gras kimberlite field, Slave craton, NWT Canada. In: INTERNATIONAL KIMBERLITE CONFERENCE, 2003, Victória. *Anais... Extended Abstracts*, 8.
- Ashrafzadeh, A., Roshandel, F., Khaledian, M., Vazifedoust, M. & Rezaei, M. 2016 Assessment of groundwater salinity risk using kriging methods: a case study in northern Iran. *Agricultural Water Management*, 178: 215-224.
- Basu, N.B. & Van Meter, K.C. 2014. Comprehensive water quality and purification. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, 4: 57-75.
- Bertolo, R.A., Marcolan, L.N.O. & Bourotte, C.L.M. 2009. Relações água-rocha e a hidrogeoquímica do crômio na água subterrânea de poços de monitoramento multiníveis de Urânia, SP, Brasil. *Geologia USP, Série Científica*, 9: 47-62.
- Bertolo, R., Hirata, R., Conicelli, B., Simonato, M., Pinhatti, A. & Fernandes, A. 2015. Água subterrânea para abastecimento público na região metropolitana de São Paulo: é possível utilizá-la em larga escala? *Revista DAE*, 63: 6-17.
- Bodrud-Doza, M., Towfiqul Islam, A.R. M., Ahmed, F., Das, S., Saha, N. & Safiur Rahman, M. 2016. Characterization of groundwater quality using water evaluation indices, multivariate statistics and geostatistics in central Bangladesh. *Water Science*, 30: 19-40.
- Bollmann, H. A., Gasparin, D.C. & Duarte, F. 2013. Restrição ambiental ou oportunidade para o desenvolvimento sustentável? Aquífero carste na região metropolitana de Curitiba. *Cadernos Metrópole*, 15: 645-665.
- Bouhrel, S. & Rddad, L. 2016. The Bou Dahar Jurassic carbonate-hosted Pb-Zn-Ba deposits (Oriental High Atlas, Morocco): fluid-inclusion and C-O-S-Pb isotopes studies. *Ore Geology Reviews*, 72: 1072-1087.
- Bourotte, C., Bertolo, R., Almodovar, M. & Hirata, R. 2009. Natural occurrence of hexavalent chromium in a sedimentary aquifer in Urânia, State of São Paulo, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 81: 227-242.
- BRASIL. [Ministério da Saúde]. 2011. *Portaria n.º 2.914, de 12 de Dezembro de 2011*. Dispõe sobre normas de potabilidade de água para

- o consumo humano. [portaria e anexos]. Brasília, SVS, 2011.
- Camara, G., Souza, R.C.M., Freitas, U.M. & Garrido J. 1996. SPRING: integrating remote sensing and GIS by object-oriented data modelling. *Computers & Graphics*, 20: 395-403.
- Canato, H.M., Conceição, F.T., Hamada, J., Moruzzi, R.B. & Navarro, G.R.R. 2014. Caracterização hidrogeoquímica do aquífero adamantina na área urbana de Bauru, SP. *Ciência & Engenharia*, 23: 39-47.
- CETESB. Companhia Ambiental de São Paulo. Secretaria do Meio Ambiente. 2013. *Qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo: 2010-2012*. São Paulo, CETESB, 242p.
- CETESB. Companhia Ambiental de São Paulo. Secretaria do Meio Ambiente. 2016. *Qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo: 2013-2015*. São Paulo, CETESB, 308p.
- CETESB. Companhia Ambiental de São Paulo. Secretaria do Meio Ambiente. 2019. *Ficha de Informações toxicológicas* [Bário]. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/servicos/informacoes-toxicologicas/>>. Acesso em fev. 2019.
- Cressie, N.A.C. 1991. *Statistics for spatial data*. New York, John Wiley & Sons, 920p.
- Dunning, G., Walstrom, R.E. & Lechner, W. 2018. Barium silicate mineralogy of the western margin, North American Continent, Part 1: geology, origin, paragenesis and mineral distribution from Baja California Norte, Mexico. *Baymin Journal*, 19: 1-70.
- Fantoni, D., Brozzo, G., Canepa, M., Cipolli, F., Marini, L., Ottonello, G. & Zuccolini, M. 2002. Natural hexavalent chromium in groundwaters interacting with ophiolitic rocks. *Environmental Geology*, 42: 871-882.
- Fatola, O.I., Olaolorun, F.A., Olopade, F.E. & Olopade, J.O. 2019. Trends in vanadium neurotoxicity. *Brain Research Bulletin*, 145: 75-80, 2019.
- Geet, M.V., Swennen, R., Durmishi, S., Roure, F. & Muchez, P.H. 2002. Paragenesis of Cretaceous to Eocene carbonate reservoirs in the Ionian fold and thrust belt (Albania): relation between tectonism and fluid flow. *Sedimentology*, 49: 697-718.
- Gharbia, A.S., Gharbia, S.S., Abushbak, T., Wafi, H., Aish, A., Zelenakova, M. & Pilla, F. 2016. Groundwater quality evaluation using GIS based geostatistical algorithms. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 4: 89-103.
- Gonçales, V.G. & Giampió, C.E.Q. 2006. (Eds.). *Águas subterrâneas e poços tubulares profundos*. São Paulo, Signus Editora, 152p.
- Hassan, J. 2014. A Geostatistical approach for mapping groundwater quality: case study: Tehsil Sheikhupura. *International Journal of Science and Research*, 3(4): 239-245.
- Héller, L. & Pádua, V. (Orgs.). 2006. *Abastecimento de água para consumo humano*. Belo Horizonte, Editora UFMG, 860p.
- Hirata, R., Fernandes, A.J. & Bertolo, R. 2016. As águas subterrâneas: longe dos olhos, longe do coração e das ações para sua proteção. *Acta Paulista de Enfermagem*, 29: 3-4.
- Iritani, M.A. & Ezaki, S. 2009. *As Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo*. 2.ed., São Paulo, Secretaria do Estado do Meio Ambiente, 104p.
- Isaaks, E.H. & Srivastava, R.M. 1989. *Applied geostatistics*. Nova York, Oxford University Press, 561p.
- Kaprara, E., Kazakis, N., Simeonidis, K., Coles, S., Zouboulis, A.I., Samaras, M. & Mitrakas, M. 2015. Occurrence of Cr (VI) in drinking water of Greece and relation to the geological background. *Journal of Hazardous Materials*, 281: 2-11.
- Khan, K., Lu, Y., Khan, H., Ishtiaq, M., Khan, S., Waqas, M., Wei, L. & Wang, T. 2013. Heavy metals in agricultural soils and crops and their health risks in Swat District, northern Pakistan. *Food and Chemical Toxicology*, 58: 449-458.
- Krastanov, A., Alexieva, Z. & Yemendzhiev, H. 2013. Microbial degradation of phenol and phenolic derivatives. *Engineering in Life Sciences*, 13: 76-87.
- Kumar, V.P. & Remadevi, B. 2006. Kriging of groundwater levels: a case study. *Journal of Spatial Hydrology*, 6: 81-94.
- Kurunc, A., Ersahin, S., Sonmez, N.K., Kaman, H., Uz, I., Uz, B.Y. & Aslan, G.E. 2016. Seasonal changes of spatial variation of some groundwater quality variables in a large irrigated coastal Mediterranean region of

- Turkey. *Science Of The Total Environment*, 554-555: 53-63.
- Landim, P. M. B. 2006. Sobre geoestatística e mapas. *Terræ Didactica*, 1: 19-33.
- Lemos, M.M.G., Silva, M.F.B., Dias, C.L., Bucci, E.M. & Casarini, D.C.P. 2002. Qualidade das águas subterrâneas no estado de São Paulo, em poços tubulares utilizados para abastecimento público. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 2002, Florianópolis. *Anais...* 20p.
- Liu, C., Eleish, A., Hystad, G., Golden, J.J., Downs, R.T., Morrison, S.M., Hummer, D.R., Ralph, J.P., Fox, P. & Hazen, R.M. 2018. Analysis and visualization of vanadium mineral diversity and distribution. *American Mineralogist*, 103: 1080-1086.
- Luengo-Oroz, N., Bellomo, S. & D'Alessandro, W. 2014. High vanadium concentrations in groundwater at el Hierro (Canary Islands, Spain). In: INTERNATIONAL HYDROGEOLOGICAL CONGRESS, 2014, Thessaloniki. *Anais...* 427-435p.
- Lundgren, W.J.C., Silva, J.A.A. & Ferreira, R.L.C. 2017. A precisão da estimativa do erro da krigagem pela validação cruzada. *Floresta e Ambiente*, 24: 1-12.
- Manzione, R.L. 2018. Mapeamento das características dinâmicas do nível freático do Sistema Aquífero Bauru como instrumento de gestão de recursos hídricos. *Geologia USP, Série Científica*, 18: 227-240.
- Moles, N.R. 2015. Barium carbonates as relict of chemical sediments diagenesis in the Alberfedy stratiforme barite deposits, Grampian Highlands Scotland. In: Biennial SGA Meeting, 2014, Nancy. *Anais...* 4p.
- Nas, B. 2009. Geostatistical approach to assessment of spatial distribution of groundwater quality. *Polish Journal of Environmental Studies*, 18: 1073-1082.
- Pimentel-Gomes, F. & Garcia, C.H. 2002. *Estatística aplicada a experimentos agrônômicos e florestais: exposição com exemplos e orientações para uso de aplicativos*. Piracicaba, FEALQ, 309p.
- Ponsadailakshmi, S., Sankari, S.G., Prasanna, S.M. & Madhurambal, G. 2018. Evaluation of water quality suitability for drinking using drinking water quality index in Nagapattinam district, Tamil Nadu in Southern India. *Groundwater for Sustainable Development*, 6: 43-49.
- Porto, A.J. 2014. Sericicultura no Estado de São Paulo. *Boletim de Indústria Animal*, 71: 291-312.
- Rios, A.P., Tavares, T., Correa, N., Ferreira, A.L., Cavani, A.C.M., Martins, V., Crespi, A., Bertolo, R., Carvalho, A.M., Albuquerque Filho, J.L. & Cândido, S. 2016. Caracterização hidroquímica do sistema aquífero Bauru no espigão de Marília (SP). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 2016, Campinas. *Anais...* 19p.
- Robertson, G.P. 2004. *GS+: Geostatistics for the environmental sciences (GS+ User's Guide)*. Plainwell, Gamma Design Software, 176p.
- Robles-Camacho, J. & Armienta, M.A. 2000. Natural chromium contamination of groundwater at León Valley, Mexico. *Journal of Geochemical Exploration*, 68: 167-181.
- SÃO PAULO. Secretaria de Saneamento e Recursos Hídricos. 2013. *Águas subterrâneas no Estado de São Paulo: diretrizes de utilização e proteção*. São Paulo, DAEE/LEBAC (UNESP), 44p.
- Savazzi, E.A. 2013. *Sugestão de valores de referência de qualidade para os elementos químicos cobalto, estanho, fósforo, lítio, molibdênio, níquel, prata, tálio, titânio e vanádio em amostras de água subterrânea coletadas nos Aquíferos Bauru e Guarani, conforme resolução CONAMA 396*. Ribeirão Preto, SP. 135p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Toxicologia, Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo.
- Shrivastava, R., Upreti, R.K., Seth, P.K. & Chaturvedi, U.C. 2002. Effects of chromium on the immune system. *FEMS Immunology and Medical Microbiology*, 34: 1-7.
- Silva, F.P., Kiang, C.H. & Caetano-Chang, M.R. 2005. Hidroestratigrafia do Grupo Bauru (K) no Estado de São Paulo. *Águas Subterrâneas*, 19: 19-36.
- Stradioto, M.R., Teramoto, E.H., Caetano-Chang, M.R. & Chang, H.K. 2017. Water-Rock interactions in the Bauru aquifer system – São Paulo State, Brazil. *Procedia Earth and*

- Planetary Science*, 17: 388-391.
- SWRCB. State Water Resources Control Board. 2009. *Groundwater Information Sheet -Chromium VI*. California, SWRCB - Division of Water Quality, 8p.
- Tavares, T. 2013. *Investigação de anomalias hidrogeoquímicas de bário em aquíferos do estado de São Paulo*. São Paulo, SP. 192p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Tavares, T., Bertolo, R., Fiúme, B., Crespi, A., Martins, V. & Hirata, R. 2015. Hydrochemical investigation of barium in the public water supply wells of Sao Paulo state, southern Brazil. *Environmental Earth Sciences*, 74: 6599-6612.
- Teng, Y., Jiao, X., Wang, J., Xu, W. & Yang, J. 2006. Environmentally geochemical characteristics of vanadium in the topsoil in the Panzhihua mining area, Sichuan Province, China. *Chinese Journal of Geochemistry*, 28: 105-111.
- Tirkey, P., Bhattacharya, T., Chakraborty, S. & Baraik, S. 2017. Assessment of groundwater quality and associated health risks: a case study of Ranchi city, Jharkhand, India. *Ground Water Sustain*, 5: 85-100.
- USGS. United States Geology Survey. 2017. *Critical mineral resources of the United States - Economic and environmental geology and prospects for future supply - Vanadium*. Reston, U.S. Geological Survey, 797p.
- Vicente, G.Z., Lima, C.G.R. & Marques, S.M. 2018. Variabilidade espacial e temporal do Nitrato e Cloreto no Sistema Aquífero Bauru, estado de São Paulo. *Águas Subterrâneas*, 32: 295-306.
- WHO. World Health Organization. 2000. *Air quality guidelines - Vanadium*. 2.ed. Copenhagen, WHO, 9p.
- WHO. World Health Organization. 2011. *Guidelines for drinking-water quality*. 4.ed. Genebra, WHO, 541p.
- Wright, M.T. & Belitz, K. 2010. Factors controlling the regional distribution of vanadium in groundwater. *Ground Water*, 48: 515-525.
- Yamamoto, J.K. & Landim, P.M.B. 2013. *Geoestatística: conceitos e aplicações*. São Paulo, Editora Oficina de Letras, 216p.