



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de São José do Rio Preto

Laís Alves Maroubo

**DIAGNÓSTICO AMBIENTAL EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE
PRESIDENTE PRUDENTE NO TOCANTE DOS ÍONS METÁLICOS
POTENCIALMENTE TÓXICOS**

São José do Rio Preto – SP
2017

Laís Alves Maroubo

**DIAGNÓSTICO AMBIENTAL EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE
PRESIDENTE PRUDENTE NO TOCANTE DOS ÍONS METÁLICOS
POTENCIALMENTE TÓXICOS**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração – Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza
Teixeira

São José do Rio Preto – SP
2017

Maroubó, Laís Alves.

Diagnóstico ambiental em águas subterrâneas de Presidente Prudente no tocante dos íons metálicos potencialmente tóxicos / Laís Alves

Maroubó. -- São José do Rio Preto, 2017

85 f. : il., tabs.

Orientador: Marcos Fernando de Souza Teixeira

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química ambiental. 2. Águas subterrâneas - Qualidade - Presidente Prudente, Região de (SP) 3. Íons metálicos - Aspectos ambientais. 4. Toxicidade. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. II. Título.

CDU – 541:577.4

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Laís Alves Maroubo

**DIAGNÓSTICO AMBIENTAL EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE
PRESIDENTE PRUDENTE NO TOCANTE DOS ÍONS METÁLICOS
POTENCIALMENTE TÓXICOS**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração – Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira
FCT/UNESP – Presidente Prudente – SP
Orientador

Prof. Dr. João Osvaldo Rodrigues Nunes
FCT/UNESP – Presidente Prudente – SP

Prof. Dr. Vinícius Marques Gomes
UNOESTE – Presidente Prudente – SP

São José do Rio Preto – SP
05 de maio de 2017

Dedico este trabalho a **Deus** pela dádiva da vida e saúde, aos meus pais **Marcos e Lúcia**, e ao meu irmão **Lucas** que, com amor e paciência, me incentivaram nesta jornada, me fornecendo suporte financeiro, afetivo e emocional, necessários para que eu sempre pudesse alcançar meus objetivos.

Agradeço,

A **Deus** pelo dom da vida, pela saúde física e emocional, pela vida dos meus familiares que me proporcionaram a oportunidade de estudo que me levaram chegar até aqui. Agradeço também à Ele, pela sabedoria, discernimento, força, ânimo, determinação e capacidade de praticar a resiliência nos momentos de adversidades.

A todos meus familiares, em especial aos meus pais **Marcos e Lúcia**, e irmão **Lucas**, pela minha formação e criação, por não duvidarem da minha capacidade de concluir mais esta etapa, por me incentivarem em todos meus momentos de fraqueza e dúvida, me motivando a persistir nos meus sonhos, apoiando sempre com muito carinho, amor, fé e paciência em todas as fases da minha vida. Aos avós **José** (*in memoriam*), **Dirce** e **Maria Aparecida** pelos cuidados, orações e apoio. Aos tios **Anna, Ary, Clarice, Bel, Roberto** e **Paulinho e Cidinha** por todo carinho, incentivo e torcida.

Ao professor orientador, Prof. Dr. **Marcos F. S. Teixeira**, pelo fascínio à ciência, que o tornou assíduo, crítico e construtivo agregando à sua excelente formação profissional que inspira e encoraja a mim, e demais alunos nesta área acadêmica. Agradeço não somente pela orientação, confiança e paciência em mim atribuídas, apesar das minhas limitações, mas também pela grande amizade estabelecida dentro e fora do ambiente de trabalho.

Aos professores, Prof. Dr. **Manoel Carlos T. F. Godoy**, Profª Drª **Maria Cristina Rizk** e Prof. Dr. **João Osvaldo R. Nunes**, pelas contribuições e discussões científicas desta pesquisa a cerca do entendimento das vertentes ambientais, hidrogeológicas e geoquímicas. À Profª Drª **Isabel Cristina Moroz** pela sua boa vontade, disposição de tempo e grande experiência para a confecção dos mapas apresentados, os quais enriqueceram este trabalho. À Profª Drª **Renata Ribeiro de Araújo**, pela enorme paciência, carinho e esforço em me ensinar e auxiliar com as análises estatísticas, ajudando-me na compreensão e interpretação dos resultados obtidos neste trabalho. Ao Prof. Dr. **José Tadeu Tommaselli** responsável pela Estação Meteorológica da FCT UNESP, pela sua paciência e prontidão em ajudar-me com os dados climatológicos. Ao Prof. Dr. **Celso Xavier**, pelo apoio e auxílio prestados. A estes professores, toda minha **gratidão**, carinho, respeito e admiração pela competência na área da pesquisa, como professores acadêmicos e humildade como seres humanos. Muito obrigada!

Ao **DAEE** pelo auxílio e fornecimento dos dados físicos e geográficos dos poços artesianos no município.

Aos meus amigos e colegas que são ou foram do Grupo de Pesquisa em Eletroanalítica e Sensores (GPES): **Marcos Roberto (Tone)**, **Diego Noé**, **Dani Chagas**, **Fernanda Cristina**, **Natíza Borsato**, **André Olean**, **Nayara Alves**, **Camila Fernanda**, **Kaio Henrique**, **Nátaly Vergílio**, **Amanda Carvalho** e **Jessica Crivelaro** que acompanharam minha evolução na pesquisa, pelas agradáveis companhias, pelas trocas de conhecimentos científicos e vivenciais, pelas viagens memoráveis e pelos momentos engraçados e de descontração.

De modo especial, ao **Marcos Roberto (Tone)**, pela grande amizade que me concedeu, por ser mais que um amigo, ser meu braço direito. Agradeço pelo carinho, paciência, ensinamentos, confidências, força, torcida, companheirismo, caronas, colaboração e acompanhamento durante todo o desenvolvimento desse trabalho. A você, querido amigo, o meu sincero agradecimento, admiração e respeito. Ao **Diego Noé** pela amizade, pelas discussões científicas, trocas de ideias e apoio, que se tornaram partes fundamentais neste trabalho.

As amigas de república as quais convivi de modo mais próximo e especial, **Francini Gazzoli**, **Gabriela Faber** e **Talita Ruano**, que me proporcionaram seus ombros, horas de conversas, risos e choros, trocas de experiências, almoços, jantares e momentos de distração e descontração. Vocês tornaram minha jornada prudentina mais alegre, marcando minha fase universitária de modo único e especial. Amo muito vocês.

Aos amigos de graduação, **Aline Andrade, Jéssica Shintate, Gabriel Moura, Mayara Rocha, Laura Roselli, Yan Fraga e Gabriel Kakozi** por se fazerem presente sempre nos bons e maus momentos que passei.

Aos amigos-irmãos que a vida me presenteou, **Ariana Matos, Juninho Cardozo, Rafael Meneghetti, Paula Nascimento, Vanessa Cristina e Thaís Domeneghetti**. Aos amigos que a vida acadêmica me trouxe, **Leila Soares, Leonardo Mendes, Artur Gamaro e Rafaele Wojahn**. Com certeza **todos** vocês revolucionaram o sentido da palavra amizade, onde pude traduzir em parceria, companheirismo e irmandade. Agradeço imensamente a vocês que me ensinaram de maneira sublime como a vida deve ser aproveitada, sem neuras e com muita responsabilidade, despertando em mim o sentimento mais sincero de admiração. Vocês foram e continuam sendo fundamentais na minha vida. Aprendi muito com cada um. Sem vocês não teria graça nem sentido tudo o que vivi. Vocês são alguns dos personagens principais da minha história.

A **todos** os professores da graduação do curso de Licenciatura em Química da **FCT UNESP** em Presidente Prudente/SP, responsáveis por grande parte do que sou hoje, em especial aqueles que foram muito mais que simples professores.

Aos docentes e funcionários do Departamento de Física e do Departamento de Química e Bioquímica da FCT UNESP, particularmente, a **Juvanir, Fernanda** e dona **Margarida** pelo carinho e convivência agradável durante todos esses anos.

Aos técnicos da Central de Laboratório da FCT UNESP, **Sidney, Gabriel Shinohara e Murillo Paiano**, que sempre estiveram de prontidão para colaborar e prestar auxílio, sempre com boa vontade e bom humor.

Agradeço, por fim, a todos que de alguma forma, cederam uma parcela de carinho, incentivo e orações para a realização deste trabalho. Muito obrigada!

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.”

Theodore Roosevelt

RESUMO

Os diagnósticos ambientais que abrangem as águas subterrâneas são importantes para manutenção e conservação da qualidade das águas dos aquíferos. Assim, identificar e quantificar os elementos potencialmente tóxicos presentes nas águas de poços corrobora para o desenvolvimento de ações mitigadoras do impacto ambiental a fim de prevenir que determinada contaminação evolua. A região de Presidente Prudente/SP é banhada pelo aquífero Bauru, que tem a água subterrânea captada para fins domésticos, agrícolas e industriais como fonte alternativa para o consumo. Deste modo, o principal objetivo deste trabalho foi a determinação e quantificação de íons metálicos potencialmente tóxicos, sendo estes, o cádmio (Cd^{2+}), chumbo (Pb^{2+}) e cobre (Cu^{2+}) em amostras de água subterrânea, a fim de realizar um diagnóstico ambiental na área urbana de Presidente Prudente/SP. A determinação e quantificação dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em amostras de água subterrânea foi realizada pela técnica voltamétrica de pulso diferencial por redissolução anódica utilizando como eletrodo de trabalho o eletrodo de mercúrio (*Hanging Mercury Dropping Electrode* - HMDE), que se mostrou eficiente e satisfatória, comprovado pelos baixos limites de detecção dos metais. Para cada amostra, foram efetuadas medidas de pH, nas quais foram identificados o caráter básico em regiões situadas na FCT-Unesp e arredores, mantendo sua neutralidade em regiões mais distantes e menos populosa. Por meio de análises estatísticas, analisaram-se as características dos poços em função das profundidades dos poços artesianos, valores de pH e concentração dos metais. Os resultados das análises estatísticas pelo método das análises dos componentes principais (PCA) foram avaliados e verificou-se um comportamento semelhante e excedente para Cd e Pb em poços mais rasos, e independente e regular para Cu dentre os demais poços. Por fim, observou-se a relação de proporcionalidade entre profundidade e os metais Cd e Pb e a similaridade entre as medidas de pH entre dois poços próximos entre si.

Palavras-chave: Diagnóstico Ambiental. Água Subterrânea. Metais.

ABSTRACT

Environmental diagnostics covering groundwater is important for maintenance and conservation of water supplies quality. Thus, identifying and quantifying potentially toxic elements in the well water supports for the development of environmental impact mitigation actions to prevent contamination that particular evolve. The region of Presidente Prudente/SP is bathed in Bauru aquifer, which has groundwater abstracted for domestic, industrial and agricultural production as an alternative source for consumption. Thus, the main objective of this work was the determination and quantification of potentially toxic metal ions, which are, cadmium (Cd^{2+}), lead (Pb^{2+}) and copper (Cu^{2+}) in groundwater samples in order to carry out an environmental diagnosis in the urban area of Presidente Prudente/SP. The determination and quantification of Cd^{2+} metals, Pb^{2+} and Cu^{2+} in groundwater samples was performed by technique anodic stripping voltammetric with mercury electrode (Hanging Mercury Dropping Electrode - HMDE), which has proved efficient and satisfactory as evidenced by the low limits of detection of metals. For each sample, pH measurements were taken, where it was identified the basic character in regions situated in the FCT-Unesp and surroundings, maintaining its neutrality in more remote and less populated regions. Through statistical analysis, we analyzed the characteristics of the wells as a function of depths of the wells, pH and concentration of the metals. The results of statistical analysis by the method of principal components analysis (PCA) were evaluated and found a similar behavior to and exceeding Cd and Pb in shallower wells, and Cu regular independent from the other wells. Finally, there is the proportionality relationship between depth and Cd and Pb and similarity between pH measurements in two wells next to each other.

Keywords: *Environmental diagnosis. Subterranean water. Metals*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Água Subterrânea e Ciclo Hidrológico	16
2.2 Ocorrências das Águas Subterrâneas	21
2.2.1 Aquíferos	21
2.2.2 Os Aquíferos no Estado de São Paulo	26
2.2.3 O Aquífero Bauru	27
2.2.4 Aspectos Gerais	27
2.2.5 Potencialidade do Aquífero Bauru	29
2.2.6 Qualidade Química e Hidrogeoquímica do Aquífero Bauru	33
2.3 Poços Artesianos	35
2.4 Suscetibilidade dos Aquíferos frente à Contaminação	36
2.4.1 Contaminação de Águas Subterrâneas	37
2.4.2 Metais Potencialmente Tóxicos em Águas Subterrâneas	40
2.4.3 Cádmio, chumbo e cobre	41
3. OBJETIVOS	42
3.1 Objetivos Específicos e Justificativa	42
4. METODOLOGIA	43
4.1 Área de Estudo	43
4.2 Locais de Coleta	47
4.3 Coleta das Amostras	51
4.4 Análise de pH	52
4.5 Otimização dos Parâmetros Experimentais	52
4.6 Análise voltamétrica: Determinação e quantificação dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em amostras de águas subterrâneas.	53
4.7 Análises Estatísticas dos Dados: Análise de Componentes Principais (PCA)	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
5.1 Medidas de pH nas amostras de água subterrânea	57
5.2 Determinação e quantificação dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em amostras de águas subterrâneas.	60
5.3 Análise Estatística	61
6. CONCLUSÃO	71
REFERÊNCIAS	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ciclo hidrológico.	17
Figura 2: Ilustração referencial dos processos sofridos pelos metais ao atingir aquífero (absorção, adsorção, sedimentação e dissolução).....	18
Figura 3: Tipos de zonas existentes no solo.	20
Figura 4: Estrutura subterrânea dos aquíferos existentes na região de Presidente Prudente/SP.	20
Figura 5: Disposição percentual de água na Terra.	22
Figura 6: Tipos de aquíferos existentes e suas disposições no subsolo.	22
Figura 7: Características físicas dos subsolos nos aquíferos.....	24
Figura 8: Porosidade e Permeabilidade. (A) Características dos poros oriundos de areia e cascalhos, em camada permeável e impermeável; (B) Fraturas em rochas em camada permeável e impermeável.....	25
Figura 9: Relação entre litologia e permeabilidade das rochas.	25
Figura 10: Frações aquíferas subterrâneas do Estado de São Paulo.	26
Figura 11: Delimitação do aquífero Bauru.....	27
Figura 12: Capacidade Específica (Q/s) dos poços no Aquífero Bauru.....	30
Figura 13: Transmissividade (T) do Aquífero Bauru.....	30
Figura 14: Vazão explorável (Q) do Aquífero Bauru.	31
Figura 15: Perfil Estratigráfico do Grupo Bauru.....	31
Figura 16: Poços cadastrados pelo SIDAS/DAEE por Bacias Hidrogeológicas.	34
Figura 17: Poços cadastrados por UGRHI.	34
Figura 18: Tipos de poços artesianos. Poço artesiano comum e poço artesiano jorrante captado a partir do aquífero confinado (nível piezométrico) (B), que se localiza entre camadas de rochas impermeáveis (A) e (C). Poço caipira captado a partir do aquífero livre (no nível freático) (D).	36
Figura 19: Vulnerabilidade dos Aquíferos das UGRHI do Estado de São Paulo.	37
Figura 20: Diferentes origens da contaminação da água subterrânea.	39
Figura 21: Delimitação do perímetro urbano do município de Presidente Prudente/SP.....	44
Figura 22: Médias de precipitação acumulada para cada mês individualmente.	45
Figura 23: Estratigrafia do aquífero Bauru e suas formações geológicas.	46
Figura 24: Localização dos pontos de coleta de água subterrânea e geomorfologia existente no município de Presidente Prudente/SP: (1) Cemitério Parque da Paz; (2) Parque Residencial Damha II; (3) SESC Thermas; (4) Sindicato dos Bancários; (5) FCT-Unesp: central de laboratórios; (6) FCT-Unesp: CPIDES; (7) FCT-Unesp: Quadra Jardim Icaray.	48

Figura 25: Mapa de uso e cobertura do solo do município de Presidente Prudente/SP.....	50
Figura 26: Frasco coletor utilizado nas amostragens.	52
Figura 27: Realização das coletas nos pontos de 5 a 7.....	52
Figura 28: Fluxograma referente à metodologia de análise de Cd, Pb e Cu.	54
Figura 29: Curva de calibração para os metais Cd(II) e Pb(II) e Cu(II) obtida pela voltametria de redissolução anódica. N=3.....	55
Figura 30: Gráfico da variação de pH nos pontos ao longo do tempo.	58
Figura 31: Gráfico de Escores nas componentes principais CP1 e CP2, frente à análise E, nas variáveis: Profundidade, pH, Cd, Pb e Cu.	62
Figura 32: Análise colorimétrica para o estudo qualitativo de Fe(III) nos pontos P5, P6 e P7.	63
Figura 33: Gráfico de Escores nas componentes principais CP1 e CP2, frente à análise T, nas variáveis: Profundidade, pH, Cd, Pb e Cu.	64
Figura 34: Gráfico de Escores nas componentes principais CP1 e CP2, frente à análise E, nas variáveis: pH, Cd, Pb e Cu.	66
Figura 35: Gráficos de Escores nas componentes principais CP1 e CP2, frente às análises T, nas variáveis: pH, Cd, Pb e Cu.	66
Figura 36: Gráficos de Escores nas componentes principais CP1 e CP2, frente às análises espaciais (A) e temporais (B), nas variáveis: Profundidade, Cd, Pb e Cu.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Distribuição da água subterrânea para abastecimento público.....	35
Tabela 2: Valores orientadores de metais para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo.	38
Tabela 3: Distância (km) existente entre os pontos de coleta.	48
Tabela 4: Características das áreas onde foram realizadas as coletas.	49
Tabela 5: Parâmetros voltamétricos utilizados na determinação de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} por voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica em amostras de água subterrânea.	53
Tabela 6: Valores de sensibilidade e limite de detecção para os metais Cd, Pb e Cu obtidos pela regressão linear da curva analítica de cada metal.	56
Tabela 7: Médias das medidas de pH nas amostras, efetuadas quinzenalmente entre agosto/2015 à dezembro/2016.	58
Tabela 8: Médias das concentrações de Cd, Pb e Cu (μgL^{-1}) para os pontos de P1 à P7 entre o período úmido e seco.	60
Tabela 9: Factor Loading – Retenção da variabilidade dos dados para os eixos CP1 e CP2 e as relações existentes entre pH, profundidade e concentrações de Cd, Pb e Cu para as análises E e T.	61
Tabela 10: Factor Loading – Retenção da variabilidade dos dados para os eixos CP1 e CP2 e as relações existentes entre pH e concentrações de Cd, Pb e Cu para as análises E e T.	65
Tabela 11: Factor Loading – Retenção da variabilidade dos dados para os eixos CP1 e CP2 e as relações existentes entre Profundidade e concentrações de Cd, Pb e Cu para as análises E e T.	68

LISTA DE APÊNDICES

APÊNDICE A: Medidas de pH nas amostras efetuadas quinzenalmente entre agosto/2015 à dezembro/2016	71
APÊNDICE B: Concentrações dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} (μgL^{-1}) nos pontos de 1 a 7 no ano de 2015 e 2016 em Presidente Prudente/SP	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABAS:** Associação Brasileira de Água Subterrânea
- ABNT:** Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ANA:** Agência Nacional de Águas
- ASV:** *Anodic Stripping Voltametry*
- BTEX:** Acrônimo de benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos.
- CAS:** Chemical Abstract Service - CAS
- CEPIS:** Centro de Produção Industrial Sustentável
- CESTESB:** Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
- CONAMA:** Conselho Nacional do Meio Ambiente
- CPIDES:** Centro de Promoção para Inclusão Digital Escolar e Social
- DAEE:** Departamento de Águas e Energia Elétrica.
- DP:** Desvio padrão
- DPO:** Diretoria de Procedimentos de Outorga e Fiscalização
- FCT:** Faculdade de Ciência e Tecnologia
- FUNDAJ:** Segundo a Fundação Joaquim Nabuco
- HMDE:** *Hanging Mercury Dropping Electrode*
- IBGE:** Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- ICP-AES:** *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*
- IG:** Instituto Geológico
- IPT:** Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
- MPA:** Material Particulado Atmosférico
- NBR:** Norma Brasileira
- PAH:** *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*
- SABESP:** Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
- SIDAS:** Sistema de Informação de Águas Subterrâneas
- SP:** São Paulo
- TPH:** Hidrocarbonetos Totais de Petróleo
- UGRHI:** Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos
- UTM:** Universal Transversa de Mercator
- VI:** Valor de Intervenção
- VP:** Valor de Prevenção
- VRQ:** Valor de Referência Qualidade

LISTA DE SÍMBOLOS

Ag: Prata

AgCl: Cloreto de Prata

Al: Alumínio

Ca: Cálcio

Cd: Cádmio

Co: Cobalto

Cr: Cromo

Cu: Cobre

Fe: Ferro

Hg: Mercúrio

K: Potássio

KCl: Cloreto de Potássio

KSCN: Tiocianato de Potássio

Mg: Magnésio

Mn: Manganês

N: Nitrogênio

Na: Sódio

Ni: Níquel

Pb: Chumbo

Sb: Antimônio

Sn: Estanho

V: Vanádio

Zn: Zinco

1. INTRODUÇÃO

Sendo considerado um marco histórico e primordial para o desenvolvimento tecnológico e econômico de um país, a Revolução Industrial, ocorrida entre os séculos 19 e 20 corroborou com irreversíveis processos de urbanização e industrialização. Por outro lado, os mecanismos naturais que mantêm o equilíbrio ambiental, principalmente nos aquíferos, têm sofrido incontáveis interferências significativas devido ao aumento do despejo de diversas espécies químicas contaminantes que, por sua vez, acarretam os mais diversos tipos de alterações ambientais, atingindo diretamente o meio ambiente e a qualidade de vida da população [1]. Devido à difícil aplicação de políticas específicas de remediação, áreas contaminadas¹ por detritos industriais, compõem um dos agravantes problemas sócio-industriais do mundo contemporâneo, permitindo a contaminação do solo e das águas pela disponibilidade de metais tóxicos ou compostos orgânicos na cadeia alimentar, gerando riscos ao meio ambiente e para a saúde pública [2].

O uso de um recurso hídrico subterrâneo para o abastecimento público tem ganhado relevância significativa em áreas onde as águas superficiais são escassas e que não recebem um tratamento sanitário coerente. Ainda que as fontes de águas subterrâneas estejam agregadas às fraturas rochosas em um aquífero, essas reservas hídricas são um recurso dinâmico que estão sujeitas a modificações qualitativas e quantitativas, oriundas de vários meios de contaminação [3].

O índice de descarte de elementos tóxicos tem se intensificado principalmente pelo descarte irregular em reservatórios naturais, através de ações antropogênicas as quais podem ser citadas: mineração, industrialização, construção de aterros sanitários irregulares, uso indiscriminado de pesticidas e fertilizantes na agricultura, o próprio esgoto doméstico; que geram implicações adversas que são causadas devido à presença destes subprodutos contaminantes no ambiente, gerando danos à saúde pública e à economia [4].

Além de ações antropogênicas, a inserção de metais potencialmente tóxicos nos sistemas aquáticos ocorre naturalmente através de processos geoquímicos, como o intemperismo, estrutura geológica da região, as alterações climáticas, além da interação dos materiais particulados atmosféricos na composição da chuva e suas interações quando ocorre a percolação dessa água no solo, misturando-se nos aquíferos existentes, ao longo do percurso de lixiviação² no solo [5, 6].

¹ Segundo o Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB 1999), as áreas contaminadas são sítios “onde há comprovadamente poluição causada por quaisquer substância ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados, e que determina impactos negativos sobre os bens a proteger, que são: saúde e bem-estar da população; a fauna e a flora; a qualidade do solo, das águas e do ar; interesses de proteção à natureza/paisagem; o ordenamento territorial e planejamento regional e urbano; e segurança e ordem pública”.

² Conhecida também como “arraste” ou “lavagem”, a lixiviação é um processo de extração, que consiste basicamente na dissolução de compostos inorgânicos ou orgânicos de rochas minerais, solo, resíduos sólidos, dentre outros, por meio da água da chuva.

Os componentes geoquímicos presentes nas águas subterrâneas são classificados por matéria orgânica lixiviada, componentes inorgânicos dissolvidos, metais potencialmente tóxicos, hidróxidos, coloides, ácidos orgânicos, carbonatos, sulfatos e cloretos. Devendo fazer parte dos planos de um diagnóstico da água subterrânea, esses componentes são modificados devido a processos físicos (diluição e dispersão), químicos (complexação, precipitação, dissolução) e bioquímicos (degradação) [7]. De maneira geral, a diluição e dispersão de todos os componentes geoquímicos presentes em águas subterrâneas devido à recarga do aquífero são regularizadas e mantidas por processos geoquímicos que a água subterrânea sofre no espaço e tempo, onde o relacionamento entre os fatores causadores da lixiviação de metais e sais minerais superficiais na água subterrânea são os responsáveis pelas atenuações das variações sazonais e espaciais na qualidade das águas subterrâneas [8, 9].

Além da água subterrânea ser extremamente importante para o consumo humano, ela contribui efetivamente no que diz respeito à manutenção de uma grande diversidade de ecossistemas como rios, estuários e zonas ribeirinhas que são dependentes das águas provenientes deste ambiente [10]. Tendo em vista estes fatores, gestões de políticas de recuperação de áreas contaminadas têm sido empregadas. Dentre estas, existe o programa de Gerenciamento de Áreas Contaminadas, desenvolvido pela Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB), representando o Governo do Estado de São Paulo. Este programa desenvolveu, como instrumento de gestão, o Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB 1999) [11] e os Valores Orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo (CETESB 2014) [12].

Em relação ao caráter toxicológico de algumas espécies contaminantes, destacam-se principalmente os metais, dos quais o mercúrio (Hg), cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni), antimônio (Sb), crômio (Cr) e estanho (Sn), que por serem os mais empregados industrialmente, são os mais analisados e monitorados tanto por empresas privadas quanto por órgãos governamentais [13, 14]. Ainda que algumas regiões apresentem baixas quantidades desses metais, metais como o mercúrio, que não são degradados pela natureza, podem se acumular no ambiente e reagir com moléculas que atuam na cooperação para a permanência no meio ambiente podendo causar alterações metabólicas nos seres vivos. O processo de bioacumulação acontece quando um ou mais elementos químicos são introduzidos de modo acumulativo aos microrganismos que por sua vez, atingem os animais e as plantas, que também são fontes de alimentação para os seres humanos.

A presença de um ser vivo a uma água contaminada por metais potencialmente tóxicos pode causar a absorção pelo organismo, entrando assim nos seus tecidos, e posteriormente, atingindo a cadeia alimentar da população humana. Nos tecidos humanos, essas substâncias tóxicas podem provocar uma gama de doenças como tipos diversos de cânceres, lesões hepáticas e pulmonares,

esterilidade, danos aos sistemas nervoso e muscular, doenças de pele, distúrbios renais, danos à medula óssea, e outras complicações. Mesmo depois de cessada as emissões, a permanência garante os efeitos ao longo do tempo [15].

Perante a enorme significância das águas subterrâneas supracitadas e também da constante necessidade de assistências às mesmas têm-se desenvolvido inúmeras pesquisas voltadas à identificação e quantificação de metais potencialmente tóxicos em bacias hidrográficas e aquíferos, onde a água subterrânea é encontrada [16, 17]. Para isso é importante que sejam realizadas análises químicas que tenham como finalidade assegurar o grau de qualidade exigido. Podem-se destacar alguns estudos, dentre eles, os relacionados a parâmetros de temperatura e pressão [18], análises microbiológicas que confirmem a contaminação por coliformes e outras bactérias [19], bem como análises orgânicas que apontem contaminação resultante de dejetos oleosos [20].

Haja visto que esses elementos são encontrados no ambiente em concentrações extremamente baixas, torna-se essencial a investigação crescente pelo aprimoramento, ampliação e utilização de técnicas de rápida execução, finas e sensíveis que sejam suficientemente capazes de determinar, de forma simultânea, variados tipos de elementos em diferentes amostras com a finalidade de garantir resultados ambientais mais satisfatórios e eficazes [21].

Cientes da ausência e da necessidade da realização de um estudo abrangente a um diagnóstico ambiental frente ao grau de concentração dos metais em águas subterrâneas afloradas em poços artesianos no município de Presidente Prudente/SP, deu-se a gênese desse trabalho, a fim de criar um banco de dados estatístico que reporte índices toxicológicos dos metais cádmio (Cd), chumbo (Pb) e cobre (Cu), referentes às suas reais potencialidades no âmbito da qualidade das águas subterrâneas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

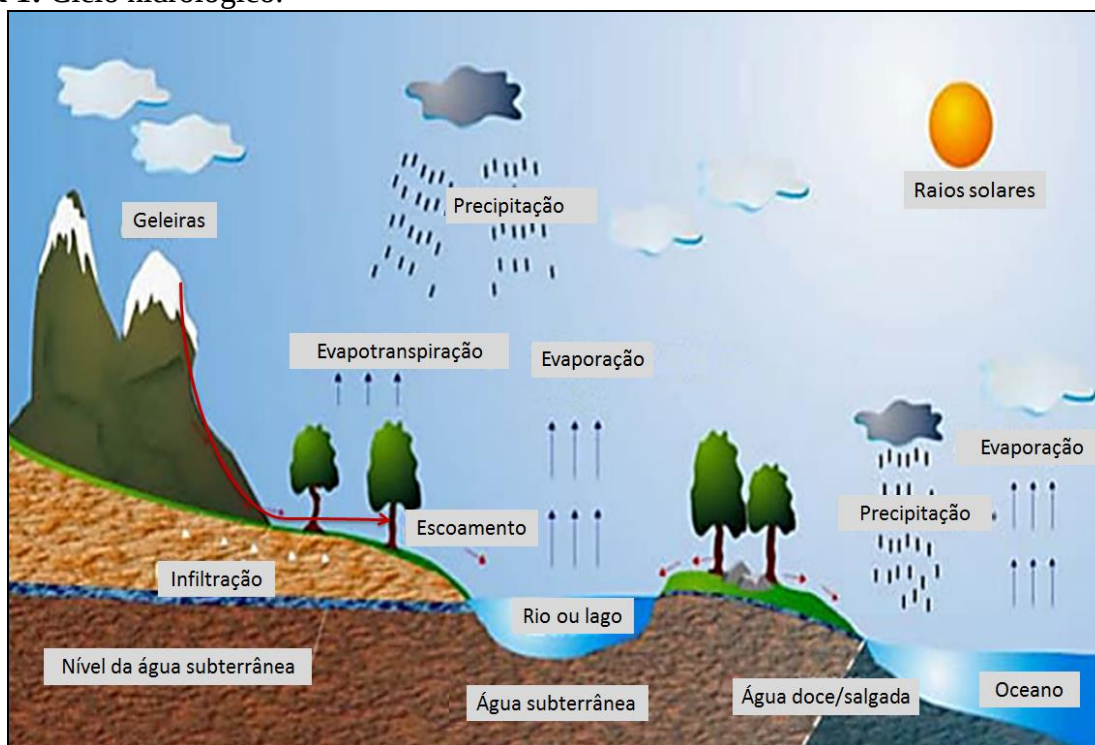
2.1 Água Subterrânea e Ciclo Hidrológico

Água subterrânea é aquela encontrada abaixo do subsolo e é disposta nos aquíferos ou encontra-se incrustada nos poros das rochas sedimentares, fraturas, falhas e fissuras das rochas compactadas. As frações de água que são submetidas a forças gravitacionais cumprem uma tarefa efetiva na conservação da umidade do solo, curso dos rios, lagos, lagoas, etc. Compondo uma porção de água da chuva, as águas subterrâneas desempenham, também, um estágio no ciclo hidrológico.

Por sua vez, a definição de ciclo hidrológico está associada à circulação da água em seus três estados físicos na hidrosfera. Essa movimentação ocorre tanto nas águas superficiais, nas águas

subterrâneas, nos oceanos quanto na atmosfera. Conforme ilustra a Figura 1, o processo de volatilização ocorre quando há a dissipação da água para a atmosfera devido ao calor liberado pela radiação solar que fornece energia necessária para que isto aconteça. A água, por sua vez, pode condensar-se, e, devido à ação gravitacional, precipitar-se levando a um processo conhecido como escoamento superficial no qual a água encontra novos cursos, chegando a desembocar-se em rios e oceanos.

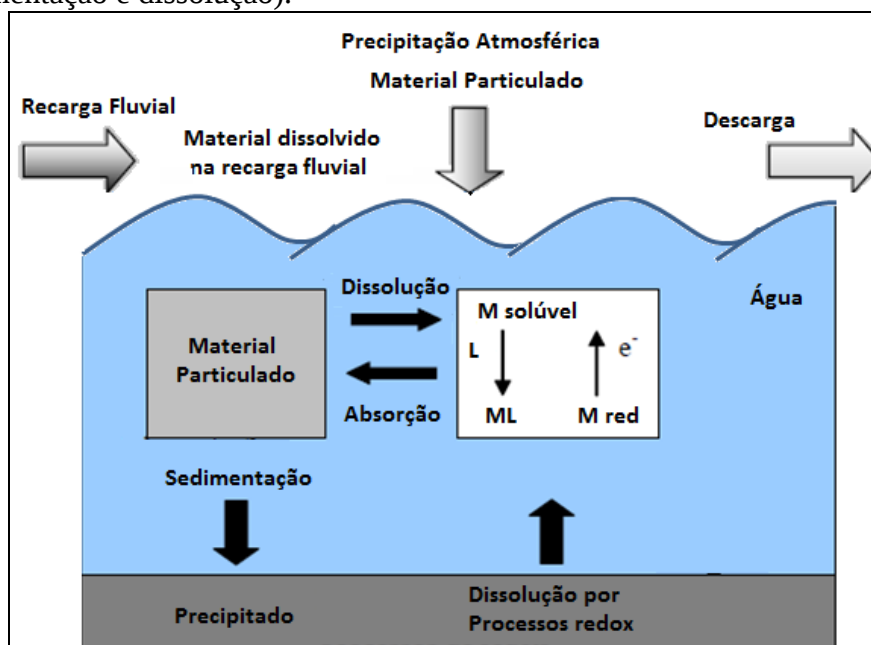
Figura 1: Ciclo hidrológico.



Fonte: Editado de BOSCARDIN BORGHETTI et al. (2004) [22].

Uma porção da água que não se evapora e consegue precipitar-se na superfície terrestre, e, através do processo de lixiviação, percola arrastando consigo elementos contidos no material particulado atmosférico (MPA) [23], que pode também se infiltrar nos solos e nos poros (falhas, fissuras e fraturas) das rochas, pelo processo conhecido como escoamento subterrâneo [24]. Deste modo, quando há a ocorrência de períodos chuvosos, o material particulado contido na atmosfera, é arrastado até o solo, que conseqüentemente atinge os rios através da recarga fluvial. Assim, ressalta-se a existência de mecanismos responsáveis pela absorção e adsorção de metais quando estes atingem os aquíferos (Figura 2).

Figura 2: Ilustração referencial dos processos sofridos pelos metais ao atingir aquífero (absorção, adsorção, sedimentação e dissolução).



Fonte: Editado de OLIVEIRA, M. R. (2007) [25].

Considerando as variadas alterações temporais e climáticas que ocorrem ao longo de um ano, ressaltam-se alguns fatores que devem ser atentados em despeito à recarga do aquífero por água da chuva. Dependendo do grau de porosidade do subsolo, a existência de argila confere um solo pouco permeável, inviabilizando uma infiltração mais extensa. Entretanto, um terreno mais arborizado e coberto por vasta vegetação possui um solo mais permeável que um terreno desmatado. Chuvas intensas corroboram para que haja a rápida saturação do solo, porém, a inclinação do terreno é outra característica influente, haja vista que um declínio acentuado do meio permite que água escorra mais rapidamente, e diminuindo assim, probabilidade de infiltração [26].

Por outro lado, uma pequena fração da água condensada que não atinge o solo torna a evaporar-se durante a queda. A água que precipita sobre o solo evapora para atmosfera, onde se depara com a vegetação que a armazena e a devolve à atmosfera pelo processo de evapotranspiração.

Nesse sentido, faz-se necessário a compreensão de termos que especificam e diferenciam as zonas de solo existentes (Figuras 3 e 4):

Zona não saturada é também conhecida como zona de aeração, onde o solo é levemente ocupado por porções de água que se distribuem equitativamente nessa área, agregando aos grânulos do solo. Ocorre também nesta região, a transpiração pela estirpe vegetal, bem como, a filtração e autopurificação da água. Estão inseridos, dentro deste contexto:

- **Zona de umidade do solo:** é a região mais exposta do solo, onde ocorre a intensa volatilização de água para a atmosfera. Posterior ao processo de evaporação da água pode ocorrer à precipitação de uma grande quantidade de elementos, implicando na salinização do solo. Por outro lado, esta região é caracterizada pela manutenção da biomassa natural e cultivada e também da interação entre atmosfera e litosfera.
- **Zona intermediária:** localizada entre as zonas de umidade do solo e franja capilar, esta região está associada a um grau inferior de umidade que a zona superficial, ou seja, são caracterizados por brejos e encharcadiços onde ocorre uma evaporação acentuada da água subterrânea.
- **Franja de capilaridade:** situa-se estreitamente ao nível freático, onde ocorre uma acentuada umidade colaborada pela zona saturada vizinha.

De modo geral, no decorrer da infiltração, uma fração da água, pela atuação da força de adesão ou devido à pressão capilar³ é preservada nas áreas mais superficiais do solo, conhecidas como zona não saturada. Na ocasião de chuvas intensas, a fração de água pode escorrer, desaguando em terrenos pouco permeáveis, acarretando na formação de nascentes de água perene no solo. A outra porção de água sofre ação gravitacional, atingindo a região do aquífero na qual os poros ou fraturas das formações rochosas são totalmente preenchidos com água, saturando-os, e por isso a esta área se dá o nome de zona saturada. Esta região é formada pelo excesso de água provinda da zona não saturada, que se locomove lentamente criando o caudal basal⁴, desembocando nos rios, lagos e oceanos, formando também os aquíferos subterrâneos [27].

O nível freático⁵ é a extensão restringida entre a zona saturada e a de aeração e, se encontra na extremidade mais elevada da zona saturada, onde a água subterrânea pode chegar às nascentes, e posteriormente nos oceanos [24].

Dependendo de como ocorrem as variações climáticas, pode haver períodos com intenso volume de precipitação que acarreta no escoamento de água, que pode, por sua vez, manter-se definitivamente às grandes profundidades ou alcançar o do topo do solo, dando origem aos alagadiços ou até mesmo aos mananciais.

³ Condição ou característica do que tende a ascender, crescer ou percolar por determinado meio. Líquidos em geral, apresentam a característica de subir em tubos capilares ou de fluir através de corpos porosos, causada pela tensão superficial. Em hidrostática, a pressão capilar é a tendência de um meio poroso absorver o fluido.

⁴ Volume de água se passa durante um período de tempo em um determinado fluxo de um rio, e que se é medido em metros cúbicos por segundo. Torrente.

⁵ Profundidade em que se encontra a superfície superior do nível de água subterrânea. Em linhas gerais, o nível freático acompanha, aproximadamente, a topografia do terreno.

Figura 3: Tipos de zonas existentes no solo.

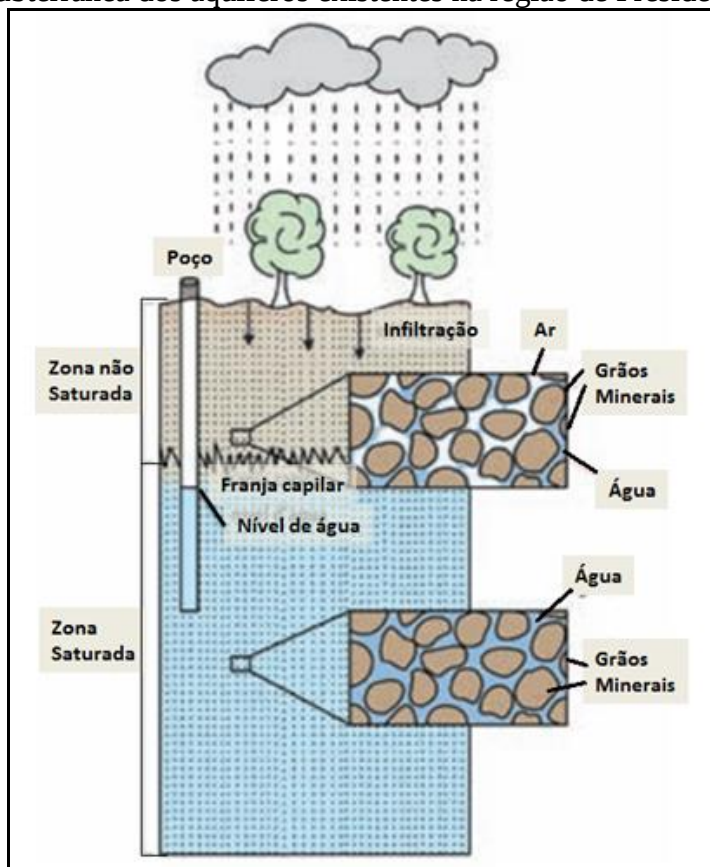


Fonte: Editado de BOSCARDIN BORGHETTI et al.(2004) [22].

Conforme ilustração da Figura 3, a evapotranspiração ocorre no topo da zona não saturada, onde os espaços entre as partículas de solo contêm tanto ar quanto água. Contudo, a água precipitada na superfície terrestre pode penetrar-se no solo, contribuindo, desta forma, com a recarga dos aquíferos [27].

No decorrer da infiltração, uma fração da água, pela atuação da força de adesão ou devido à pressão capilar, é preservada nas áreas mais superficiais do solo, ou seja, na zona não saturada (Figura 4).

Figura 4: Estrutura subterrânea dos aquíferos existentes na região de Presidente Prudente/SP.



Fonte: Editado de IRITANI, M. A.; EZAKI, S. (2012) [28].

A outra porção de água sofre ação gravitacional, atingindo a região do aquífero na qual os poros, ou fraturas das formações rochosas são totalmente preenchidos com água, e recebe o nome de zona saturada.

2.2 Ocorrências das Águas Subterrâneas

Haja visto a dependência das condições climatológicas que as águas superficiais e subterrâneas sofrem, elas atuam no ciclo hidrológico sob distribuição variável.

Reservas hídricas subterrâneas são dispostas em maior abundância que as águas superficiais de nascentes, rios e lagos. Abrangendo em torno de 134,8 milhões de km^2 , em 1998, seu volume foi estimado em 10.360.230 km^3 contra 92.168 km^3 referentes aos aquíferos de superfícies [29].

Estudos apontam um volume existente de água subterrânea próximo a 60 milhões de km^3 ao longo de toda extensão do aquífero, porém, sabe-se que a água subterrânea que pode ser captada para uso e consumo localiza-se a menos de 4.000 metros de profundidade. Esse número representa em média 9 milhões de km^3 , onde, deste montante, 65.000 km^3 consiste em umidade do solo. A área compreendida entre a zona não saturada até 750 metros de profundidade abrange 4,2 milhões de km^3 . Deste mesmo modo, o manancial subterrâneo que vai de 750 metros até 4.000 metros de profundidade, abrange um volume de 5,3 milhões de km^3 [30].

No Brasil, a totalidade das reservas hídricas subterrâneas é contabilizada em torno de 112 trilhões de m^3 e sua recarga anual média chega a 2.400 km^3 ao ano [31]. As vazões dos poços variam, no Brasil, desde 1 m^3 até 1.000 m^3 por hora. Mesmo assim, sabe-se que não são todas as formações rochosas que possuem um caráter hidrodinâmico que atinja um patamar onde a extração de água subterrânea seja permitida e rentável para abastecimento e outros fins [32].

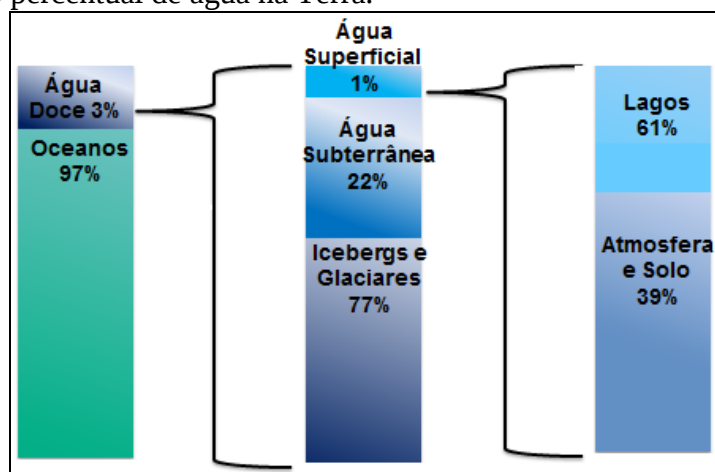
2.2.1 Aquíferos

Os aquíferos, também chamados de reservatórios de água subterrânea, são formações geológicas situadas no subsolo, compostas por camadas de rochas permeáveis. Essas rochas são capazes de confinar água em seus poros ou fraturas, além de permitir sua percolação para outros meios [33]. Um aquífero pode variar sua extensão em espessura e largura nos raios de metros a quilômetros quadrados [30]. Dentre os aquíferos mais conhecidos do país, destaca-se o aquífero Guaraní, que atravessa países como Argentina, Brasil, Paraguai e Uruguai, com sua extensão de aproximadamente 1,2 milhões de km^2 e vazão estimada em 86 mil km^3 e o aquífero Alter do Chão localizado sob os estados do Pará, Amapá e Amazonas, com 437,5 mil km^2 com vazão de 86 mil

km³, dentre outros como o Arenito (Egito), o KalaharijKaroo (África do Sul), Digitalwaterway vechte (Alemanha), o Praded (Polônia), etc [34].

Sabe-se que cerca de 97% de toda água existente no planeta está nos oceanos e os outros 3% restantes são referente à porção de água doce (Figura 5) [35]. Dentro desta pequena porcentagem, 77% são referentes aos icebergs e glaciares e 1% corresponde a água superficial, que está distribuída entre os lagos (61%), atmosfera e solo (39%). No que tange os recursos hídricos subterrâneos, ressalta-se que os 22% restantes são referentes à água subterrânea, sendo que 1,7% deste valor, ou seja, 24,2 milhões de km³ de água doce são distribuídas de forma desigual pelos continentes, a fim de ser utilizada para consumo humano [36].

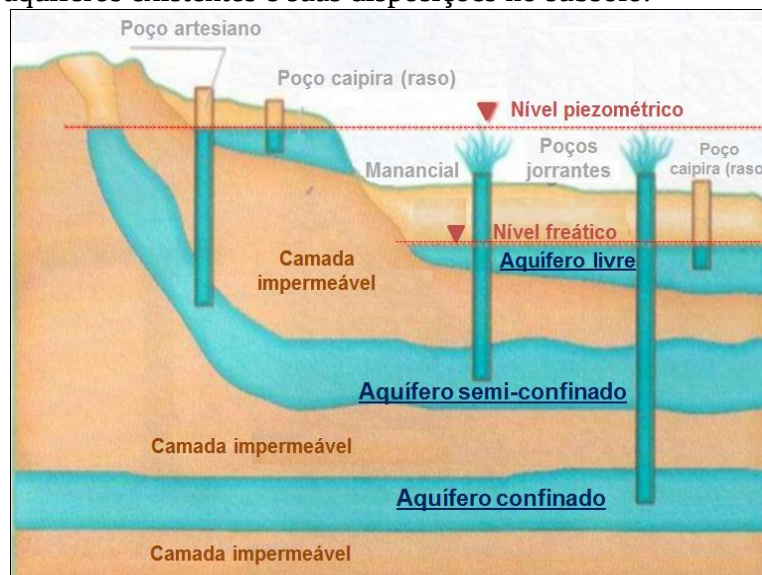
Figura 5: Disposição percentual de água na Terra.



Fonte: Editado de Instituto Geológico e Mineiro (2001) [35].

Deste modo, existem três tipos de aquíferos mais especificamente estudados (Figura 6):

Figura 6: Tipos de aquíferos existentes e suas disposições no subsolo.



Fonte: Editado de BOGOTÁ, D. C. (2012) [37].

- **Aquíferos Livres:** Se localizam no nível freático, onde afloram as nascentes, os rios e lagoas. Ou seja, é todo aquele onde o nível de água encontra-se em equilíbrio com a pressão atmosférica. Por ser acessível, este tipo de aquífero é comumente explorado, exibindo, assim, um potencial de contaminação a ser considerado. Além disso, possui uma camada de rocha permeável que é diretamente semipreenchida com água oriunda da recarga pluvial ao longo de sua extensão. Sua limitação é constituída por uma formação rochosa impermeável [35].
- **Aquíferos Semi-confinados:** É consistido por camadas de menor permeabilidade nas suas extremidades. Havendo uma diferença de pressão entre a camada externa e interna (aquífero livre e aquífero confinado, respectivamente), a percolação da água ocorre, preferencialmente, ao longo da camada semi-confinante do aquífero. Em alguns casos, a água armazenada nas camadas semi-confinadas abastece o aquífero livre, por meio de fraturas ou falhas geológicas⁶.
- **Aquíferos Confinados:** Ocorrem nas bacias sedimentares – rochas profundas – e são constituídos de uma camada de rocha permeável e totalmente saturada, com limitações impermeáveis e semipermeáveis nas extremidades, sendo a sua recarga de modo indireto. Acerca da perfuração e uso de poços artesianos, a escavação de um aquífero confinado faz com que a água armazenada suba à superfície. Isso acontece, pois os pesos das camadas impermeáveis que ficam acima deste aquífero, exercem, no aquífero confinado, uma forte pressão interna maior que a pressão atmosférica externa, fazendo com que a água aflore naturalmente e ultrapassando além do nível piezométrico⁷ do aquífero [35].

Vale ressaltar, neste momento, que as camadas rochosas impermeáveis encontradas na natureza, nem sempre possuem estruturas físicas regulares, como ilustrado na Figura 6. Alternativamente, as camadas impermeáveis podem ser fisicamente deformadas e irregulares. Segundo a Associação Brasileira de Água Subterrânea (ABAS), em geral, os aquíferos possuem três características distintas bem definidas (Figura 7):

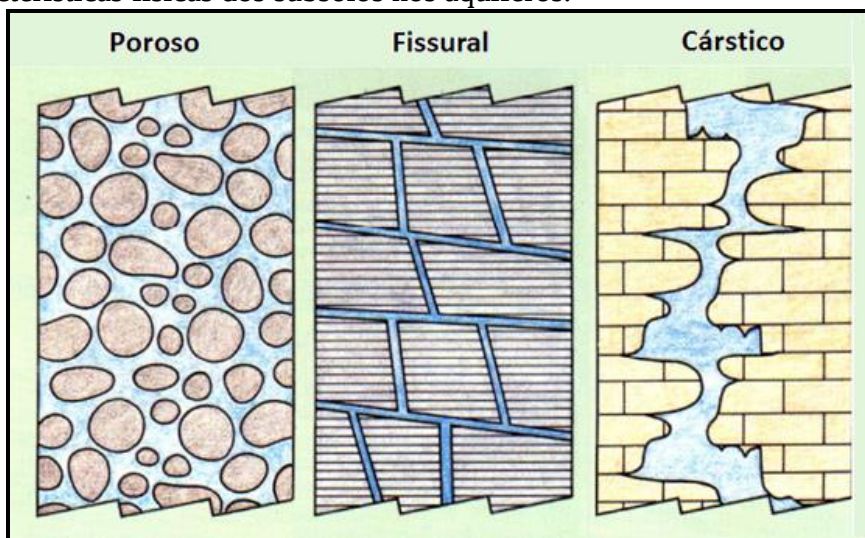
- **Aquífero Poroso:** É constituído por minerais sedimentares consolidados, sedimentos não consolidados ou terrenos arenosos. O movimento da água ocorre entre os poros de tamanhos variados consistidos de areia, silte e argila.

⁶ Ruptura ou cisão de uma ou mais camadas de rochas ou faixas estreitas da superfície que é responsável pelo deslocamento de suas partes.

⁷ O mesmo que superfície potenciométrica, é delimitada pela altura dos níveis estáticos de um aquífero.

- **Aquífero Fissural (fraturado):** Composto por rochas ígneas⁸ e metamórficas⁹ e maciças, por onde a água atravessa as fraturas, fendas e falhas, devido à movimentação das placas tectônicas. Ex.: basalto, granitos, gabros, filões de quartzo, etc. Os poços que são perfurados nesse tipo de terreno proveem pouco volume de água por hora. Poços perfurados onde existem fraturas capazes de conduzir água, possuem uma orientação preferencial, como é o caso das grandes bacias sedimentares brasileiras [38].
- **Aquífero Cársticos:** Composto por rochas calcárias ou carbonáceas, dolomitos e mármore. O fluxo de água passa pelas fraturas descontínuas (diaclases). Essas fraturas são oriundas da dissolução do carbonato pela água, podendo ser de variados tamanhos, podendo formar, inclusive, rios subterrâneos [33].

Figura 7: Características físicas dos solos nos aquíferos.



Fonte: Editado de BOSCARDIN BORGHETTI et al. (2004) [22].

Os aquíferos são armazenados em diferentes espécies de rochas, porém, as águas subterrâneas mais significantes são encontradas em rochas porosas e permeáveis, como o arenito e o calcário. Através desta característica, as águas subterrâneas percolam mais rapidamente tornando seu bombeamento mais ágil e fácil, que os demais métodos de extração de água. Outros aquíferos são evidentes em áreas onde a rocha tem sua estrutura mais densa, como o granito ou basalto que possuem fissuras e fraturas [39].

De modo geral, a competência de armazenamento de água subterrânea que os materiais não consolidados e as rochas têm, segundo o Instituto Geológico Mineiro, depende tanto do grau de

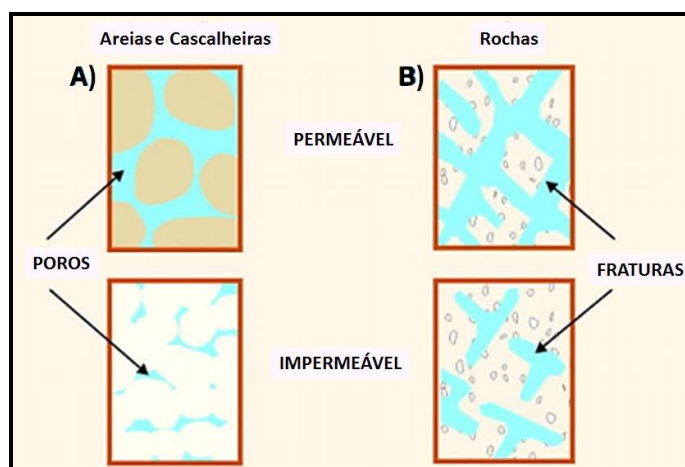
⁸ As rochas ígneas ou magmáticas são formadas pelo resfriamento e solidificação do magma pastoso geradas no interior da Terra, no manto ou crosta terrestre e podem, de maneira geral, ser classificadas sob dois critérios: texturais e mineralógicos. Exemplos: basalto e granito.

⁹ É um tipo de rocha derivado da transformação de rochas magmáticas ou sedimentares que sofrem modificação em sua composição atômica, devido à influência das diferentes condições do ambiente em que estão inseridas em comparação aos locais onde foram originalmente formadas. Exemplo: mármore.

porosidade, que pode chegar até 45%, quanto da inter-relação entre esses poros e variação do tamanho das fraturas existentes nas rochas.

Uma estrutura porosa, conforme ilustra a Figura 8A, é quando se tem um conglomerado de pequenos grãos que possuem espaços vazios (poros ou fraturas) na sua estrutura, onde a água pode acumular-se e esvair-se, fazendo com que a camada de rocha adquira um caráter de permeabilidade. A Figura 8B ilustra a estrutura com fraturas.

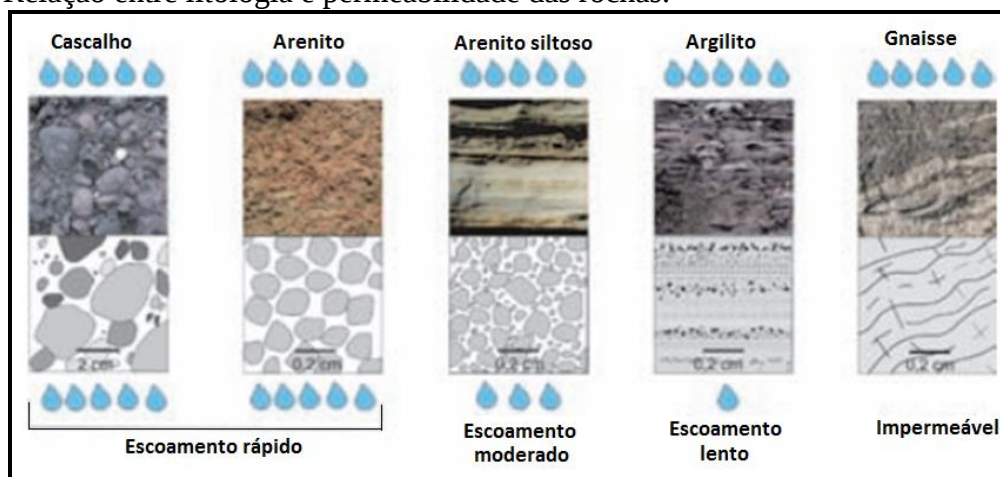
Figura 8: Porosidade e Permeabilidade. (A) Características dos poros oriundos de areia e cascalhos, em camada permeável e impermeável; (B) Fraturas em rochas em camada permeável e impermeável.



Fonte: Editado de Instituto Geológico e Mineiro (2001) [24].

Em linhas gerais, conforme a dimensão e disposição homogênea dos poros na rocha maior a permeabilidade de água no meio. Como exemplo ilustrado na Figura 9, apesar de o argilito e siltito possuírem um alto grau de porosidade variante de 35% a 60% a sua capacidade de absorção de água, apresenta baixa capacidade permeabilizante, inviabilizando o processo de exploração, captação e distribuição de água [26].

Figura 9: Relação entre litologia e permeabilidade das rochas.



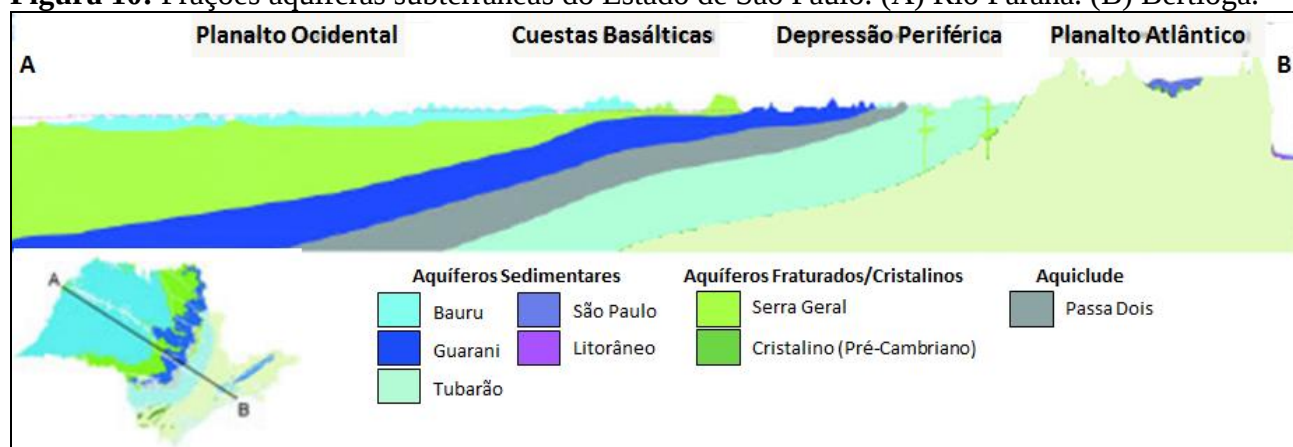
Fonte: Editado de Associação Brasileira de Água Subterrânea (ABAS, 2005) [26].

Assim como ocorre em areias limpas, se em um terreno possuir macro poros e bem interconectados, este será também bastante permeável. O inverso ocorre nas rochas ígneas e metamórficas, onde o solo é pouco permeável uma vez que os micro poros são semifechados [40, 41].

2.2.2 Os Aquíferos no Estado de São Paulo

O modelo representado pela Figura 10 ilustra as frações dos aquíferos ao longo do Estado de São Paulo (em escala de 1:250.000, IBGE), que tem início nas proximidades de Bertioga (B), passando por São Paulo (margeando o rio Tietê) e Botucatu, até chegar no rio Paraná (A), a noroeste do Estado. De modo geral, procura-se discorrer acerca dos aquíferos do sentido oeste para leste, acompanhando os dois tipos existentes de classificação dos solos: sedimentares – Bauru, Guarani, Tubarão, Furnas, São Paulo, Taubaté e Litorâneo – nesta ordem, e fraturados – Serra Geral e Pré-Cambriano [42-45].

Figura 10: Frações aquíferas subterrâneas do Estado de São Paulo. (A) Rio Paraná. (B) Bertioga.



Fonte: Editado de (LOPES et al. 2004) e (LEITE et al. 2004) [42, 43];

- **Aquíferos Guarani e Tubarão:** Sob a Depressão Periférica, são inclusos os aquíferos Tubarão e Guarani, que possui como característica as finas rochas sedimentares que compõe um aquíclode¹⁰ do Grupo Passa Dois. O aquífero Guarani emerge estreita e irregularmente sobre o aquíclode Passa Dois, sendo armazenado a oeste do Estado, na Formação Serra Geral. Sua ocorrência é mensurada em mais de 1900 metros [42-45].

¹⁰ Rochas que apesar de terem uma grande porosidade, possuem uma permeabilidade baixa não permitindo que a água flua em seu meio. Elas se comportam como um meio impermeável.

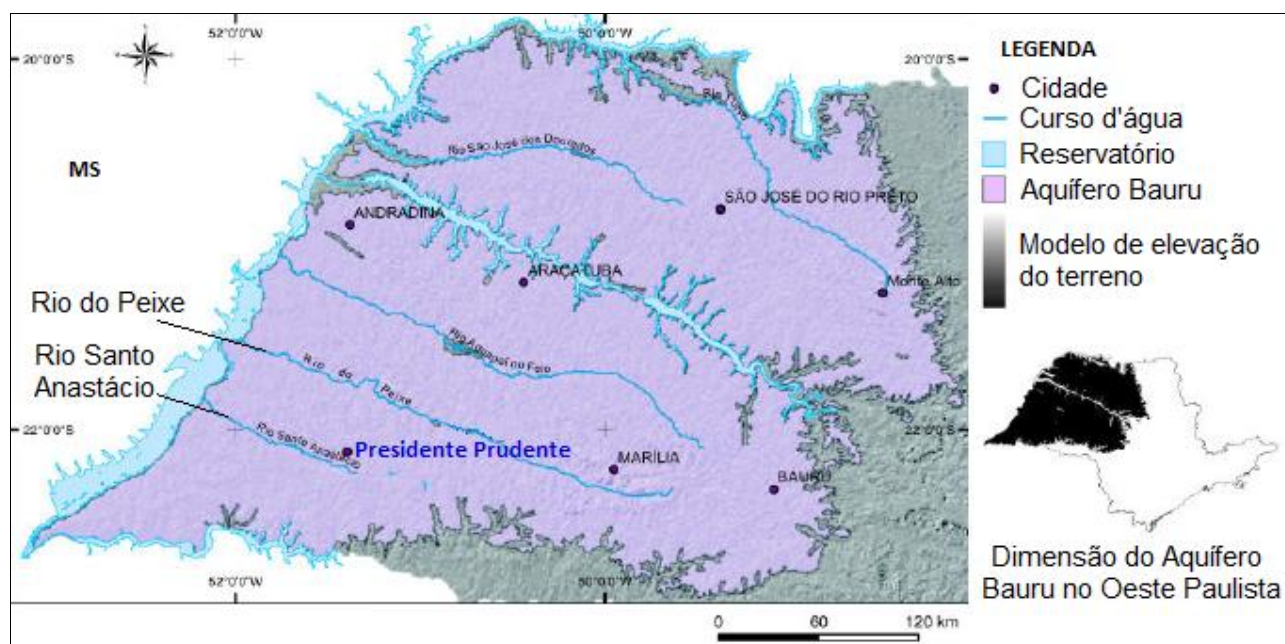
- **Aqüífero Litorâneo:** destoa-se dos demais por ser o único aquífero quaternário existente. É caracterizado por seus sedimentos oriundos das costas das planícies do litoral sul.
- **Aqüífero Serra Geral:** Situa-se, de modo geral, encoberto pelos sedimentos constituintes do Aqüífero Bauru. Mais precisamente, o aquífero Serra Geral, tem ocorrência nas regiões que variam entre as Cuestas Basálticas e regiões com depressões, o qual vai de norte, pelas margens do rio Grande, a sul margeando o rio Paranapanema.
- **Aqüífero Pré-Cambriano:** é localizado desde as ribanceiras da Serra do Mar até a fronteira com a Depressão Periférica. A este aquífero estão empregados as Bacias de São Paulo e Taubaté, ambas de idade terciária [42-45].

2.2.3 O Aqüífero Bauru

2.2.4 Aspectos Gerais

Abrangendo cerca da metade da região Oeste Paulista, o Aqüífero Bauru (Figura 11) é cercado ao norte pelo Rio Grande, a sul pelo Rio Paranapanema, a leste pelo afloramento da Formação Serra Geral, e a oeste pelo Rio Paraná e é mensurado em aproximadamente 96.880 km² de extensão, atingindo aproximadamente 40% da área total do Estado de São Paulo.

Figura 11: Delimitação do aquífero Bauru.



Fonte: Editado de Mapa de águas subterrâneas do Estado de São Paulo. Escala 1:1.000.000. DAEE/IG/IPT/CPRM (2005) [46].

Nesta região, são encontradas cidades como Araçatuba, Araraquara, Bauru, Presidente Prudente e São José do Rio Preto, dentre outras. Haja vista que o Grupo Bauru constitui-se de rochas sedimentares porosas e permeáveis que facilitam a sua exploração, a fácil perfurabilidade deste aquífero permite a extração de grande volume de água, garantindo aos municípios o uso da reserva hídrica subterrânea do aquífero Bauru para se desenvolverem.

As rochas sedimentares caracterizadas por este aquífero são compostas pelos Grupos Bauru e Caiuá e são dispostas na Bacia Bauru [47]. Antes disso, o processo de sedimentação desta bacia ocorreu, primeiramente, sob circunstâncias desérticas com depósitos de areia seca e formações de dunas e interdunas úmidas, e posteriormente sob clima semi-árido, onde pode-se notar um maior vestígio de sistemas fluviais e leques aluviais¹¹ [48, 49].

A respeito das esferas de confinamento de fluxo das águas, as formações geológicas do Grupo Bauru e Caiuá são subdivididas em Bauru Médio/Superior – Grupo Bauru e Bauru Inferior/Caiuá – Grupo Caiuá [50].

As características particulares do aquífero do Grupo Bauru, como a superfície de contato com os basaltos da Formação Serra Geral, a espessura saturada, a potenciometria e a potencialidade são características estudadas e fundamentadas nas informações cadastrais de mais de mil poços explorados pelo DAEE.

Os sedimentos rochosos componentes do aquífero Bauru localizam-se sobre os basaltos da Formação Serra Geral. Em concordância com CAMPOS et al. (2000), os estudos realizados com mais de 800 poços obtiveram a superfície de contato com o basalto, que se mostraram totalmente permeáveis chegando a Formação Serra Geral [51].

As cotas topográficas na região das Cuestas Basálticas medem aproximadamente 600 metros de altitude, enquanto que essa medida cai para 100 metros acima do nível do mar no sentido que se aproxima da região de Presidente Prudente/SP.

O valor de espessura saturada que o aquífero possui é de aproximadamente 75 metros, podendo ser notadas de 150 a 200 metros nas regiões de Presidente Prudente e São José do Rio Preto. As espessuras variantes entre 150 e 230 metros que vão ao longo do Rio Santo Anastácio até o Rio Paraná, são justificadas pela forma inconstante das superfícies basálticas, o que implica em larguras mais espessas. Por outro lado, a medida aferida nos interflúvios do Rio do Peixe e Aguapeí, ocorrem em cerca de 100 metros, semelhante às regiões próximas aos afloramentos basálticos da Formação Serra Geral (sul) e do Aquífero Bauru (leste e norte), onde são mensuradas as menores espessuras [46].

¹¹ Os leques aluviais são depósitos sedimentares em forma de leque (ou cone) encontrados comumente em áreas de sopé de regiões montanhosas, especialmente sob condições de clima semi-árido ou árido (SUGUIO, 2003).

A surgência do aquífero Bauru pode ser encontrada localmente em camadas semi-confinantes ou confinantes ou regionalmente de forma livre. Considerando o aquífero Serra Geral (leste) e os rios Paraná (oeste) e Paranapanema (sudoeste), as cotas potenciométricas oscilam entre 600 a 300 metros [52].

Nesta região do Oeste Paulista, o fluxo das águas subterrâneas segue no sentido do Rio Turvo, Rio Preto, Rio São José dos Dourados, Rio Tietê, Rio Aguapeí, Rio do Peixe e Rio Santo Anastácio, até atingir o Rio Paraná e Rio Paranapanema [46].

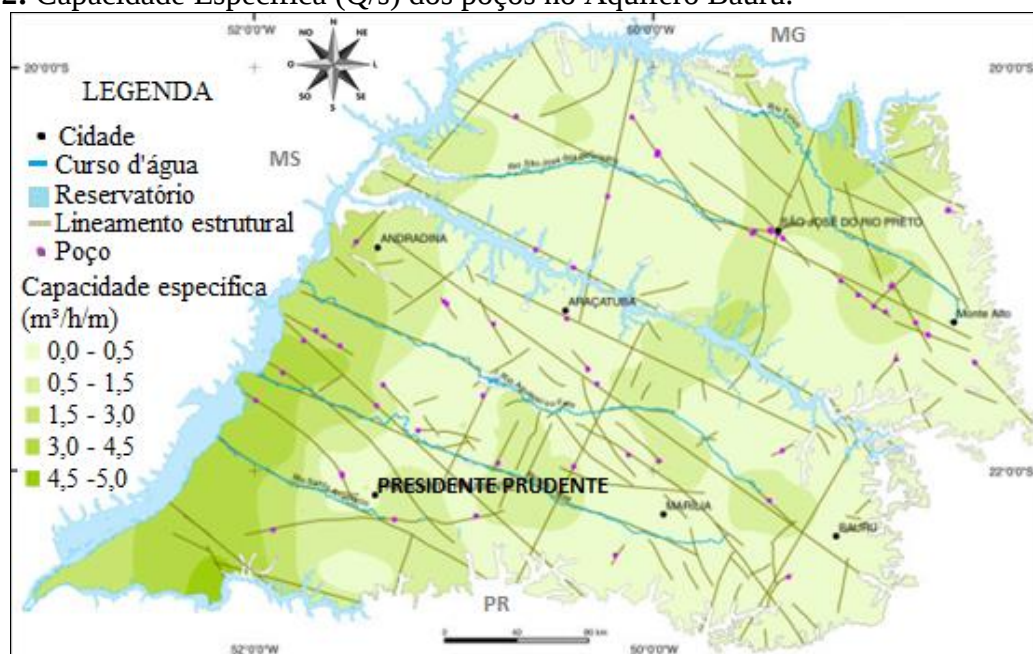
2.2.5 Potencialidade do Aquífero Bauru

Para este estudo, atentou-se aos atributos referentes à capacidade específica (Q/s), condutividade hidráulica (K), transmissividade (T) e coeficiente de armazenamento (S) que é evidenciado pela porosidade.

A capacidade específica (Q/s) que se dá no Oeste Paulista é aproximadamente superior a 1,6 m³/h/m, como é apresentado na Figura 12. Analisou-se também, a possibilidade da interferência de estruturas tectônicas frente à capacidade específica dos poços do Aquífero Bauru. Para poços distantes até 1 km dos delineamentos estruturais (cerca de 70 poços) e para poços distantes a mais de 1 km (cerca de 450 poços), foram criadas curvas de distribuição acumulada. Como resultados, identificou-se que os poços próximos a 1 km apresentaram capacidade específica média de 0,53 m³/h/m, enquanto que os poços distantes a mais de 1 km registraram médias de 0,37 m³/h/m, confirmando assim, a hipótese da interferência de estruturas tectônicas no Aquífero Bauru.

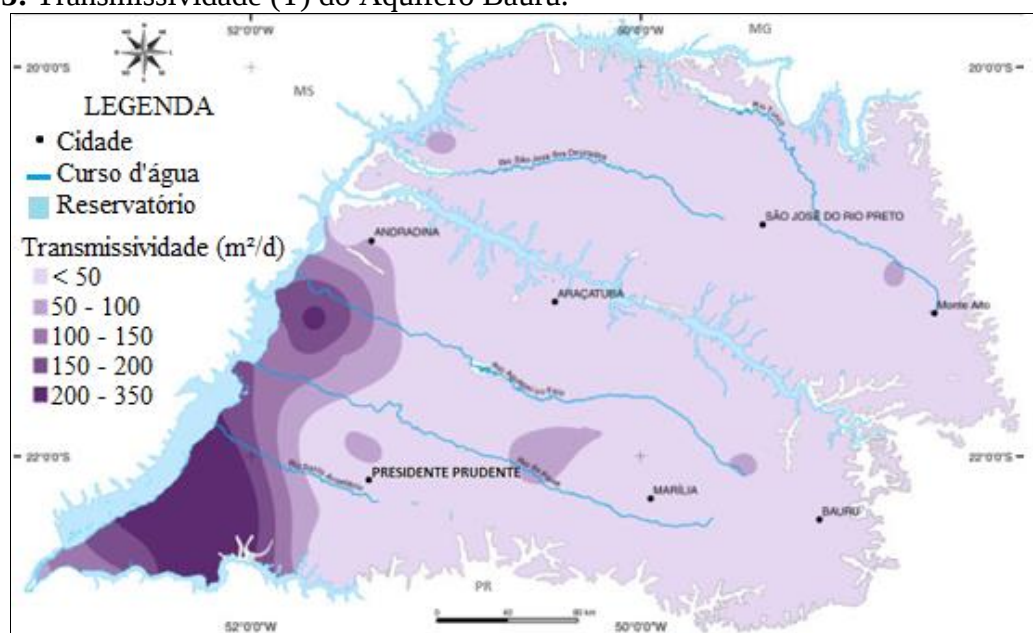
Análises realizadas em mais de 100 poços, indicaram uma condutividade hidráulica relativa (K) de 0,002 m/d a 3,66 m/d neste aquífero, como mostrado pela Figura 13. Deste modo, de acordo com as análises realizadas em poços cadastrados no Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE), estima-se que a transmissividade (T) encontra-se em torno de 0,14 a 328 m²/d. As zonas onde emergem as águas do Aquífero Bauru Inferior/Caiuá, na região extrema do Oeste Paulista, apresentam índices maiores a 200 m²/dia [28]. Outra característica importante a ser ressaltada é a porosidade efetiva, que é medida no Bauru Médio/Superior em aproximadamente 5%, e no Bauru Inferior/Caiuá alternando entre 10 a 15% [53].

Figura 12: Capacidade Específica (Q/s) dos poços no Aquífero Bauru.



Fonte: Editado de Mapa de águas subterrâneas do Estado de SP. Escala 1:1.000.000. DAEE/IG/IPT/CPRM (2005) [46].

Figura 13: Transmissividade (T) do Aquífero Bauru.

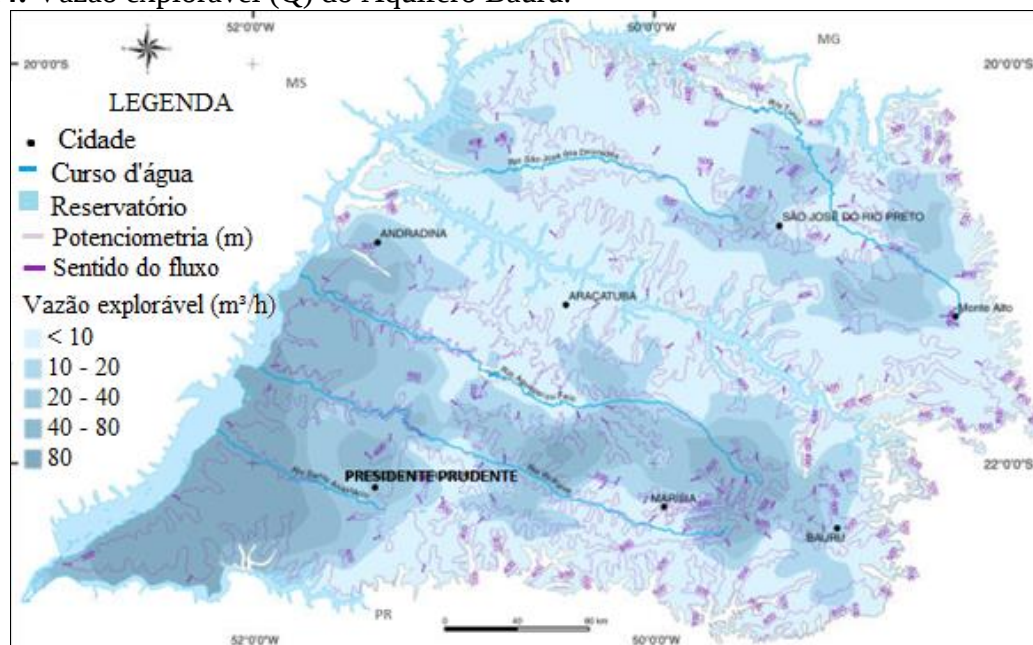


Fonte: Editado de Mapa de águas subterrâneas do Estado de SP. Escala 1:1.000.000. DAEE/IG/IPT/CPRM (2005) [46].

Para o cálculo da vazão explorável (Q), foram considerados os parâmetros pré-determinados: transmissividade (T), potencimetria, base do aquífero e o coeficiente de armazenamento (S), definido com referência na geometria e distribuição espacial das formações apresentadas no Mapa Geológico do Estado de São Paulo [54]. De acordo com dados da potencimetria efetuada a partir da base de poços, as vazões exploráveis no domínio Bauru Médio/Superior (Figura 14) são na ordem de 10 m³/h, chegando a 40 m³/h na região de Mirassol/SP e São José do Rio Preto/SP e a variações de 40 a 80 m³/h nas regiões de Tupã/SP e Herculândia/SP,

que também são observados nos rios Paraná e Paranapanema, regiões estas associadas ao domínio Bauru Inferior/Caiuá, onde além de apresentar uma transmissividade aproximada de 300 m²/d, tem sua espessura saturada entre 100 a 200 metros [51, 52].

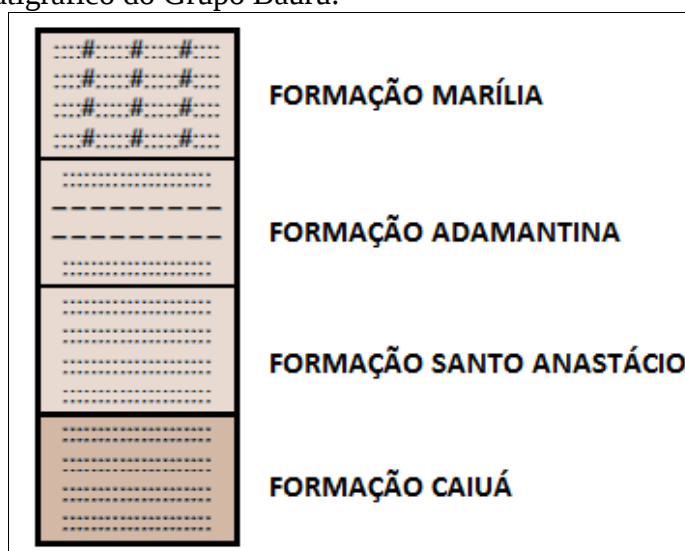
Figura 14: Vazão explorável (Q) do Aquífero Bauru.



Fonte: Editado de Mapa de águas subterrâneas do Estado de SP. Escala 1:1.000.000. DAEE/IG/IPT/CPRM (2005) [46].

Com idade mesozóica, o Grupo Bauru, pertencente à Bacia Sedimentar do Paraná que aflora de modo mais intensivo na região centro-oeste do Estado de São Paulo, é constituído por quatro formações geológicas: Caiuá, Santo Anastácio, Adamantina (Figura 15).

Figura 15: Perfil Estratigráfico do Grupo Bauru.



Fonte: Editado de Mapa de águas subterrâneas do Estado de São Paulo. Escala 1:1.000.000. DAEE/IG/IPT/CPRM (2005) [46].

- **Formação Marília:** É constituída por arenitos grosseiros a conglomeráticos, com grãos angulosos, teor de matiz variável, ricos em feldspatos, minerais pesados e minerais instáveis maciços ou com acabamento incipiente. Apresenta nódulos de cimentos carbonáticos que aparecem dispersos nos sedimentos, ou concentrados em níveis ou zonas. Esta Formação ocorre a centro sul do Estado, entre os vales dos rios Tietê e Paranapanema com espessura máxima de 180m. Na região oeste do Estado de São Paulo, o contato basal do Grupo Bauru é com as rochas da Formação Serra Geral (Grupo São Bento), que é constituída por rochas vulcânicas de coloração cinza-escura. Suas principais características hidrodinâmicas são, em média, as seguintes: Capacidade específica, $Q/s = 0,1$ a $1 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}$ e transmissividade, $T = 10$ a $50 \text{ m}^2/\text{dia}$;
- **Formação Adamantina:** Com espessura estimada em 190 m, esta formação é constituída por bancos de arenitos de granulação de fina a muito fina, cor de róseo a castanho, portando estratificação cruzada de espessuras entre 2 a 20 m, alternados com bancos de lamitos, siltitos e arenitos lamíticos, de cor castanho-avermelhado a cinza-castanho, maciços ou com acabamento plano-paralelo grosseiro. É comum a ocorrência de cimento e nódulos carbonáticos. O contato inferior da Formação Adamantina normalmente se dá com a Formação Santo Anastácio, ou diretamente com o embasamento basáltico. Suas principais características hidrodinâmicas são: Vazão explorável, $Q = 5$ a $50 \text{ m}^3/\text{h}$, $Q/s = 0,5$ a $3 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}$ e $T = 10$ a $100 \text{ m}^2/\text{dia}$;
- **Formação Santo Anastácio:** Constitui-se de arenitos marrom-avermelhados a arroxeados, de granulação fina a média com grãos arredondados. Apresenta a ocorrência de quartzo e feldspatos. É composto por cimentos carbonáticos, sendo comuns orifícios atribuídos à sua dissolução. A Formação Santo Anastácio, de espessura máxima variante entre 80 a 100 m, ocorre em áreas que acompanham as cotas mais baixas dos vales dos rios afluentes do Paraná, no Oeste do Estado. As suas principais características hidrodinâmicas são, em média, as seguintes: $Q = 5$ a $20 \text{ m}^3/\text{h}$, $Q/s = 0,3$ a $1 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}$ e $T = 20$ a $200 \text{ m}^2/\text{dia}$;
- **Formação Caiuá:** É constituída por arenitos de coloração arroxeadas, com estratificação cruzada de grande porte e de granulação fina a média. Possui grãos arredondados de quartzo, feldspato e calcedônia. A Formação Caiuá aflora no extremo sudoeste do Estado de São Paulo, na região do Pontal do Paranapanema, estendendo-se ao norte pelo Rio Paraná até a o Rio Peixe. Tem continuidade pelos Estados do Paraná e Mato Grosso do Sul, com espessura máxima de 200 m. Suas principais características hidrodinâmicas são: $T = 100$ a $300 \text{ m}^2/\text{dia}$, $Q/s = 1$ a $4 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}$ e $Q = 80$ a $120 \text{ m}^3/\text{h}$.

2.2.6 Qualidade Química e Hidrogeoquímica do Aquífero Bauru

As águas do Sistema Aquífero Bauru são classificadas como bicarbonatadas cálcicas, magnesianas, e bicarbonatadas sódicas. Constatase a predominância de dois grandes grupos químicos para o Aquífero Bauru/Caiuá:

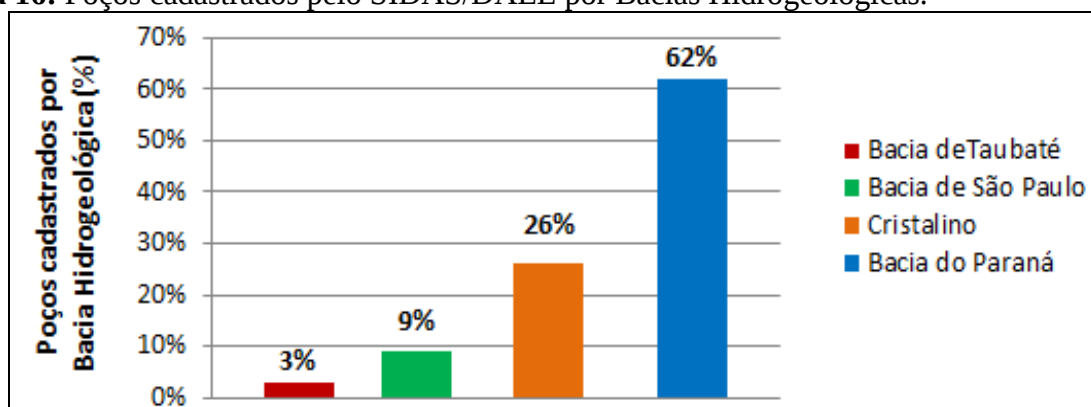
- Águas fortemente bicarbonatadas, cálcicas e calco-magnesianas;
- Águas fracamente bicarbonatadas, calco-magnesianas.

A divisão destes grupos atribui às águas de teores salinos mais elevados aos domínios geomorfológicos de maiores altitudes, correlacionando-os de acordo com a classificação da época da Formação Bauru Médio e Superior. Em contrapartida, as águas de menores concentrações salinas, (praticamente desmineralizadas), são associadas às regiões de menores altitudes, correspondendo ao domínio de ocorrência do Bauru Inferior e do Caiuá, de acordo com a classificação da época. Como característica da região sudeste do Estado de São Paulo, o baixo índice de sais nas águas subterrâneas é devido ao elevado teor pluviométrico na região e a drenagem dos aquíferos, que circula por trajetos curtos. Em relação aos valores de pH das águas dos aquíferos mencionados, para o Aquífero Caiuá o pH varia de 7,0 a 8,0. Para o Aquífero Santo Anastácio, varia de 5,5 a 6,5. Para o Aquífero Adamantina varia de 5,3 a 10,3 e para o Aquífero Marília varia de 6,6 a 6,7. Em geral, a qualidade das águas dos aquíferos do Grupo Bauru é classificada como excelente para o consumo humano, animal e para os usos industriais e agrícolas, com algumas exceções localizadas [46].

2.5.3 Poços Cadastrados

De acordo com os dados do Sistema de Informação de Águas Subterrâneas (SIDAS) e a Diretoria de Procedimentos de Outorga e Fiscalização (DPO) do DAEE, ao longo de toda extensão do estado paulista são contabilizados cerca de 18 mil poços cadastrados. Deste montante, 62% situam-se na Bacia do Paraná, 26% no Embasamento Cristalino, 9% na Bacia de São Paulo e 3% na Bacia de Taubaté, como apresentado na Figura 16.

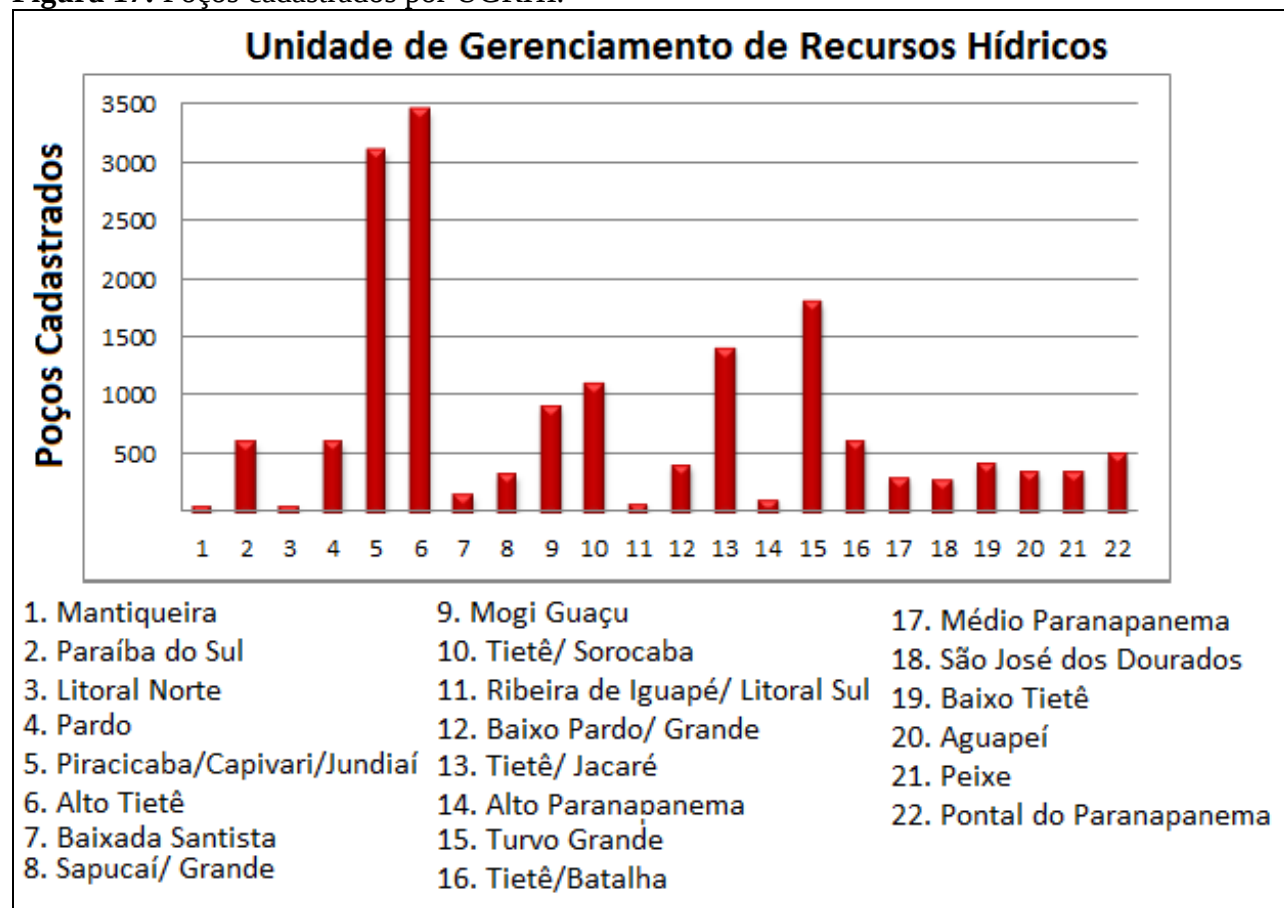
Figura 16: Poços cadastrados pelo SIDAS/DAEE por Bacias Hidrogeológicas.



Fonte: Editado de Águas subterrâneas no Estado de São Paulo - Diretrizes de Utilização e Proteção. DAEE/LEBAC (2013) [55].

A partir das informações cadastrais das Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI), também é possível visualizar a quantidade de poços existentes por UGRHI (Figura 17). Afere-se que em aproximadamente 300 municípios, dos quais se sobressaem Araraquara, Campinas, Presidente Prudente, Ribeirão Preto, São Carlos, São José do Rio Preto, São Paulo, Sorocaba, entre outros, são notados pouco mais de um poço/km².

Figura 17: Poços cadastrados por UGRHI.



Fonte: Editado de Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. DAEE/LEBAC, 2013 [55].

Além disso, foi possível classificar o destino e a finalidade do uso da água subterrânea para o abastecimento público, e seus resultados são descritos na Tabela 1:

Tabela 1: Distribuição da água subterrânea para abastecimento público.

FINALIDADE	POÇOS	POÇOS (%)	VAZÃO (m³/h)	VAZÃO (%)
Industrial	1.010	6	27.074	7
Agricultura	1.064	7	33.282	9
Doméstico	4.447	28	59.981	16
Sanitário	4.838	30	115.443	30
Outros	2.503	16	61.081	16

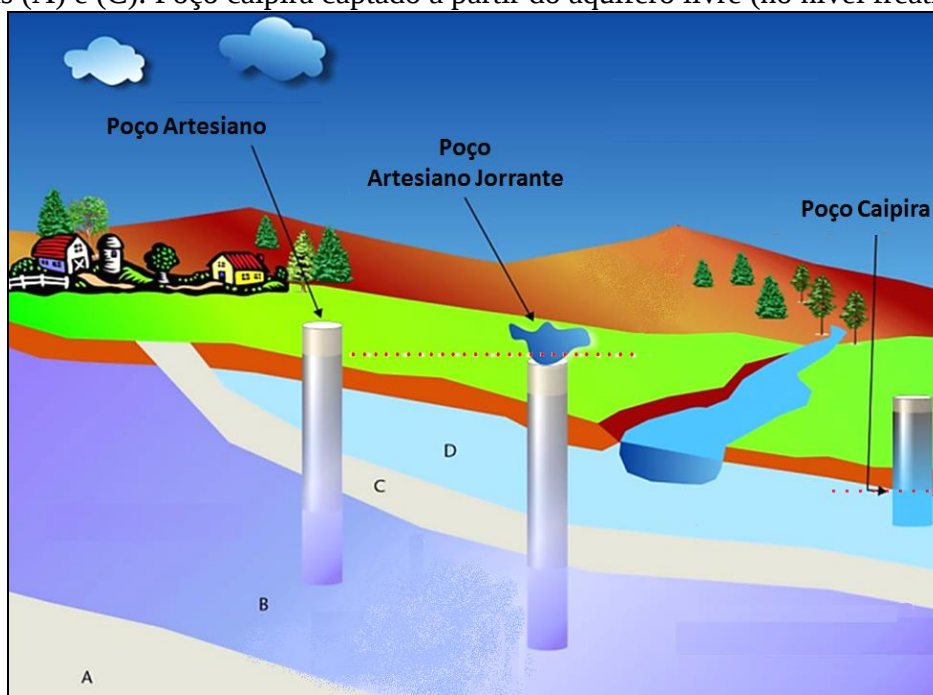
Fonte: Editado de Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo - Diretrizes de Utilização e Proteção. DAEE/LEBAC, 2013 [55].

2.3 Poços Artesianos

Ao se perfurar poços nesses dois tipos de aquíferos (livre e confinado), encontram-se três tipos de poços artesianos (Figura 18):

- **Poço Artesiano:** Localiza-se acima do nível piezométrico e capta a água do aquífero confinado abaixo da camada de rocha impermeável. A captação ocorre de forma manual ou com bombas comuns [24].
- **Poço Jorrante:** Fica localizado na zona piezométrica e jorra a água livremente sem necessidade de bombas. Isso ocorre devido a pressão subterrânea ser maior que a pressão externa [24].
- **Poço Caipira:** Também conhecido como poço raso ou cacimbas. Encontra-se ao longo do aquífero não confinado, sendo estes, os rios, nascentes, lagos, açudes e represas onde o índice de contaminação é mais elevado. A água captada é oriunda da água da chuva presente no nível freático. Outra característica deste tipo de poço é a perda de vazão na estiagem e pode secar com facilidade [56].

Figura 18: Tipos de poços artesianos. Poço artesiano comum e poço artesiano jorrante captado a partir do aquífero confinado (nível piezométrico) (B), que se localiza entre camadas de rochas impermeáveis (A) e (C). Poço caipira captado a partir do aquífero livre (no nível freático) (D).



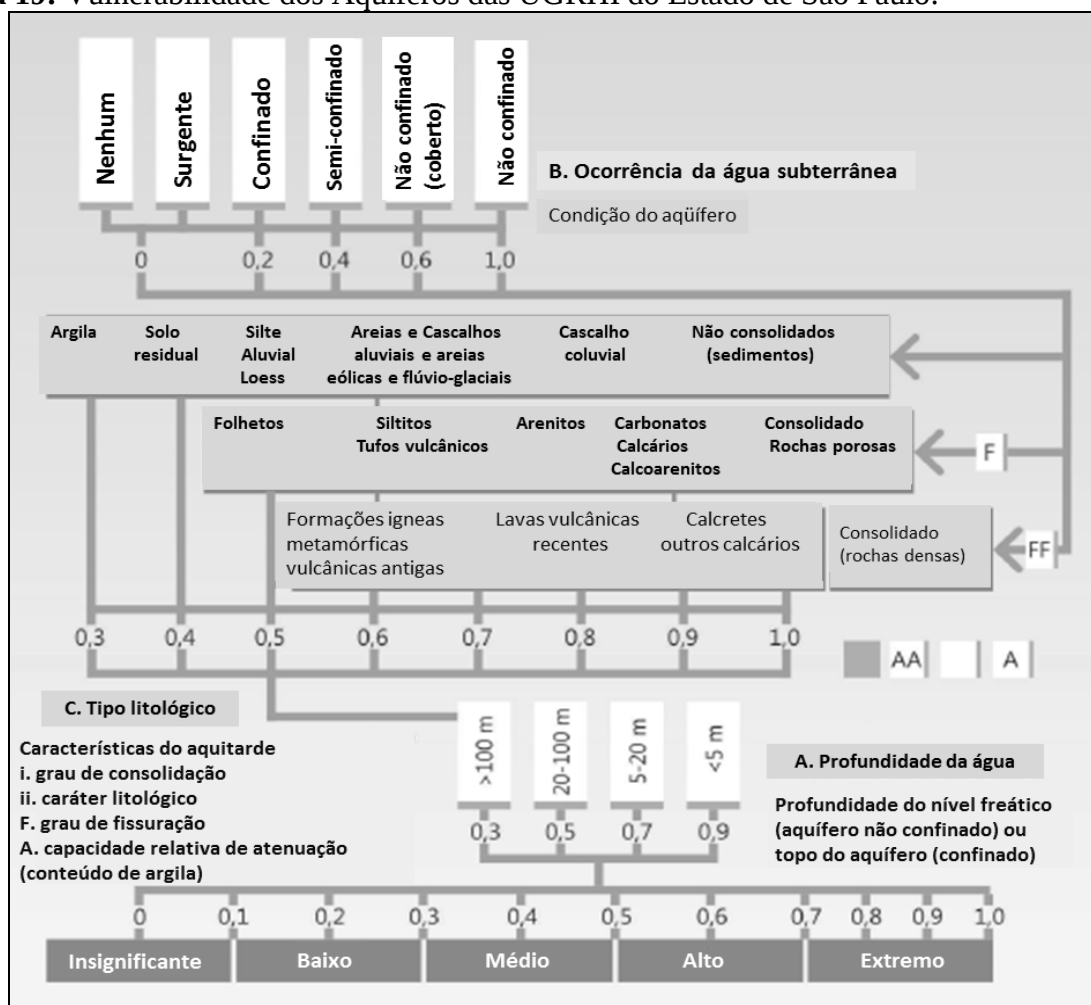
Fonte: Editado de Instituto Geológico e Mineiro (2001) [24].

2.4 Suscetibilidade dos Aquíferos frente à Contaminação

Acerca da qualidade salina das águas subterrâneas do Grupo Bauru, CAMPOS (1993) afirma que a faixa de pH pode variar de 4,59 (ácido) a 9,64 (básico), onde em aproximadamente 58% destas águas situadas em zonas planálticas, há o prevaecimento de águas bicarbonatadas cálcicas [57]. Em contrapartida, nas zonas ao redor dos vales, encontram-se águas bicarbonatadas cálcico-magnesianas (11%). Por fim, segundo DAEE 1979b, no extremo Oeste Paulista é evidenciado águas bicarbonatadas sódicas [53].

Através da adaptação da metodologia sugerida por FOSTER e HIRATA (1988) para identificar os índices de probabilidade à contaminação das reservas hídricas ao longo do Estado, criou-se um Esquema de Vulnerabilidade dos Aquíferos das UGRHI do Estado de São Paulo (Figura 19), que considera três parâmetros principais: ocorrência do aquífero, tipo litológico e profundidade do nível de água. A multiplicidade desses parâmetros criou um indicativo de contaminação em uma escala oscilante entre insignificante (0) a extrema (1) [58].

Figura 19: Vulnerabilidade dos Aquíferos das UGRHI do Estado de São Paulo.



Fonte: Editado de Mapa de águas subterrâneas do Estado de São Paulo. DAEE/IG/IPT/CPRM (2005) [46].

2.4.1 Contaminação de Águas Subterrâneas

O termo “qualidade de água” não abrange somente o seu estado de pureza, mas também suas características físicas, biológicas e químicas, sendo designadas distintas finalidades para a mesma. Por isso, órgãos como o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) [14], a Agência Nacional de Águas (ANA), a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), dentre outros citados anteriormente, por meio de suas políticas normativas quanto ao uso da água, procuraram definir parâmetros para a identificação dos limites aceitáveis de agentes estranhos. Deste modo, a CETESB (2014), responsável pelo controle, fiscalização, monitoramento, licenciamento, preservação e recuperação da qualidade das águas, ar e solo, definiu valores de referência para a disposição de diversos metais potencialmente tóxicos na água. Na Tabela 2 estão representados apenas os metais cádmio, chumbo e cobre, os quais são estudados neste trabalho:

Tabela 2: Valores orientadores de metais para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo.

Elemento	CAS nº	Solo (mg kg ⁻¹ peso seco)					Água Subterrânea (µg L ⁻¹)
		Valor de Referência Qualidade (VRQ)	Valor de Prevenção (VP)	Valor de Intervenção (VI)			Valor de Intervenção (VI)
				Agrícola	Residencial	Industrial	
Cádmio	7.440-43-9	< 0,5	1,3	3,6	14	160	5
Chumbo	7.439-92-1	17	72	150	240	4.400	10
Cobre	7.440-50-8	35	60	760	2.100	10.000	2.000

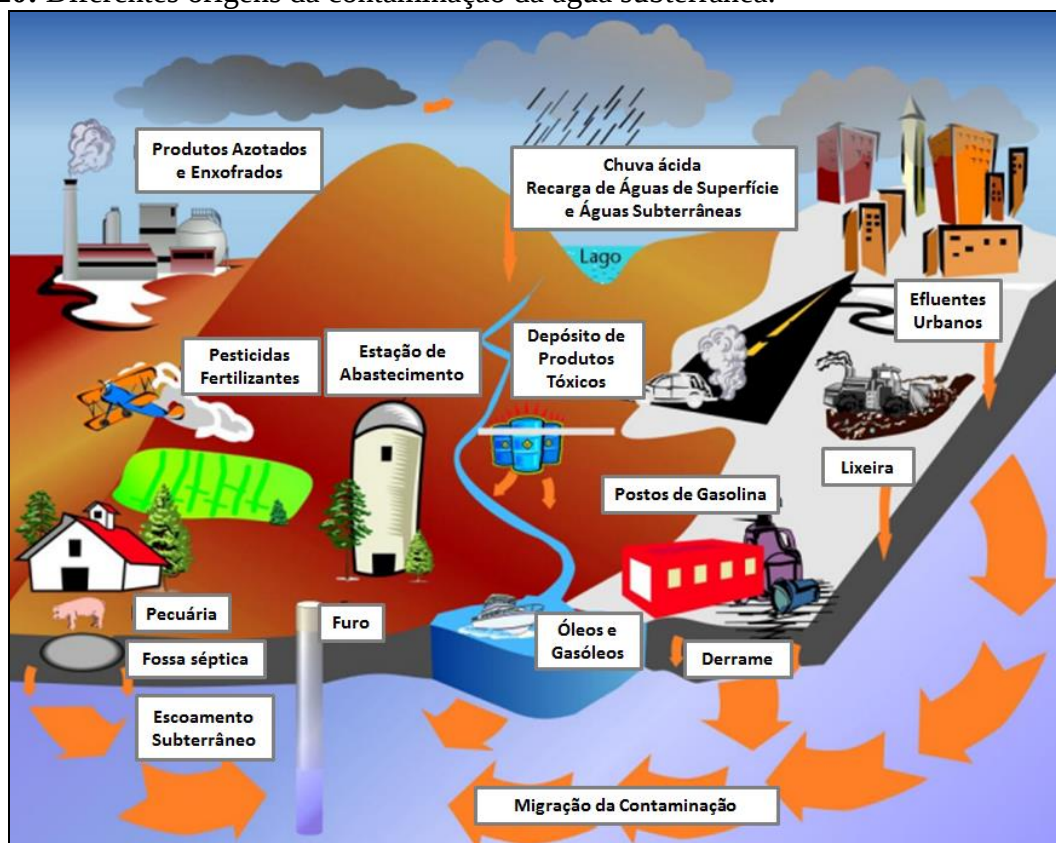
Fonte: Editado de CETESB (2014).

O processo de contaminação destas águas é um amplo problema, visto que as mesmas apresentam um grau elevado de suscetibilidade à contaminação inerente do uso da terra e da influência antrópica [59].

No que tange ao contexto histórico do processo de contaminação de águas subterrâneas, existe uma preocupação crescente acerca dos riscos de contaminação provocada por poluentes urbanos, industriais e agrícolas, devidamente ilustradas na Figura 20. Quanto aos poluentes urbanos, podem ser citados os rejeitos provenientes do uso doméstico, onde há o despejo de dejetos nos efluentes que não são tratados posteriormente, bem como as fossas sépticas e chorume resultante de aterros sanitários que promovem a contaminação dos lençóis freáticos por meio da ação de microrganismos patogênicos [60-64]. Na agricultura e pecuária, faz-se o uso constante de fertilizantes e pesticidas além da entrada de resíduos animais nas águas oriundas de aquíferos ou poços [65] e por fim, no âmbito industrial, abrangendo indústrias alimentícias, metalúrgicas, petroquímicas, nucleares, minerais, farmacêuticas, eletroquímicas e fabricantes de fertilizantes e pesticidas, nos quais os resíduos da produção são descartados na atmosfera, no solo, em águas superficiais e subterrâneas.

Acidentes envolvendo produtos tóxicos, orgânicos e inorgânicos em estações de captação e tratamento de água para abastecimento público e privado têm ocorrido com grande frequência, podendo assim provocar, efeitos nocivos à saúde humana [66].

Figura 20: Diferentes origens da contaminação da água subterrânea.



Fonte: Editado de Instituto Geológico e Mineiro (2001) [35].

Os meios naturais são também outra forma de contaminação dos recursos hídricos subterrâneos. A inter-relação entre a água armazenada e a rocha faz com que haja o aumento da concentração de diversas substâncias, tornando água, em alguns casos, imprópria para consumo.

Esse tipo de contaminação por meios naturais são raros e podem ser notados em aquíferos, onde a água armazenada nos interstícios rochosos, quando transmitidas para o aquífero, dissolvem as espécies químicas tornando alta a concentração dessas substâncias. Segundo FREEZE e CHERRY (1979) os elementos ferro (Fe), manganês (Mn) e flúor (F), arsênio (Ar), cromo (Cr), cádmio (Cd), níquel (Ni), zinco (Zn) e cobre (Cu) são os mais corriqueiramente encontrados [67].

Por outro lado, o próprio solo, devido suas características particulares, contribui para o abrandamento da concentração de várias substâncias contaminantes na água subterrânea, porém não todas. Diferentemente das rochas fraturadas (pouco reativas), as áreas predominantes de rochas não consolidadas, sofrem processo de atenuação em menor grau. Deste modo, a zona não saturada funciona como um filtro natural diminuindo a contaminação de água subterrânea. Isso se dá devido a sua localização no solo, a sua contribuição na recarga do aquífero, ao ambiente ser propício à diminuição de poluentes e pela ação dos microrganismos existentes em alta quantidade e pela dispersão que acompanha o fluxo da água subterrânea [68].

Afirma-se ainda que a percolação da água subterrânea na zona saturada ocorre muito lentamente (cerca de 0,2 m/dia em curto espaço de tempo, chegando a índices ainda menores em tempos longínquos), segundo REBOUÇAS (2002) [30].

Em condições químicas aeróbicas e alcalinas, ocorre a separação, sorção¹² e desaparecimento de microrganismos patogênicos, além da precipitação de metais potencialmente tóxicos, dentre outras substâncias orgânicas e inorgânicas, como carbonatos, sulfatos e hidróxidos, biodegradação de hidrocarbonetos sintéticos naturais, etc.

Apesar disso, o baixo grau de contaminação por vias naturais não ocorre similarmente para todas as zonas não saturadas dos outros aquíferos. Algumas espécies de rochas e detritos sedimentares possuem capacidade filtrante melhor que outras. Em suma, a vulnerabilidade à contaminação de um aquífero é uma característica intrínseca, onde considera-se os adjetivos litológicos e hidráulicos do aquífero¹³, determinante na sensibilidade do aquífero em ser contaminado.

2.4.2 Metais Potencialmente Tóxicos em Águas Subterrâneas

Para grande parte dos organismos vivos é vital a presença de alguns metais no processo metabólico, contudo em porções muito pequenas, com exceção daqueles considerados macronutrientes essenciais à saúde como sódio (Na), potássio (K) e magnésio (Mg). Os micronutrientes, como o vanádio (Va), crômio (Cr), manganês (Mn), zinco (Zn), cobalto (Co), níquel (Ni) e cobre (Cu), são tóxicos e nocivos para a saúde quando excedem certas concentrações. Todavia, chumbo (Pb), mercúrio (Hg), e cádmio (Cd) são metais potencialmente tóxicos e que não desempenham funções nutricionais ou bioquímicas para o organismo humano [69, 70]. Além de serem responsáveis pela mobilização de metais presentes no solo como alumínio (Al), ferro (Fe) e manganês (Mn), os microrganismos agem também como fontes potenciais de nitrato e substâncias orgânicas com alto teor de toxicidade, gerando efeitos nocivos ao homem e ao meio ambiente [71].

Os íons metálicos – em específico àqueles considerados como potencialmente tóxicos – têm recebido atenção especial devido a efetivas contribuições no processo de contaminação em ambientes aquáticos [72]. Efeitos adversos de caráter físico e bioquímico como intoxicação,

¹² Refere-se à ação de absorção e adsorção ocorrendo simultaneamente. Exemplo: a absorção é a incorporação de uma substância em um estado para outro de um estado diferente, como líquidos sendo absorvidos por um sólido. Adsorção é a adesão física ou ligação de íons e moléculas na superfície de outra molécula. O processo inverso da sorção é a dessorção.

¹³ É uma formação geológica que, embora possa armazenar quantidades importantes de água, é de natureza semipermeável e, portanto, transmite água a uma taxa muito baixa - o que inviabiliza o seu aproveitamento a partir de poços e/ou furos de captação de água.

processos carcinogênicos, teratogênicos e mutagênicos são decorrentes do acúmulo destes metais na água [73].

Estudos desenvolvidos por SILVA e FERNANDES (2013) [74] em uma empresa localizada no Distrito Industrial I, no município de Presidente Prudente/SP, objetivaram análises do solo e da água subterrânea, a fim de identificar possíveis contaminações causadas devido ao descarte irregular de resíduos do rerrefino do óleo lubrificante diretamente no solo. Para análises do solo e da água subterrânea, foram estudados os metais cádmio (Cd), chumbo (Pb), arsênio (As), crômio (Cr), alumínio (Al) e ferro (Fe), e também realizou-se análises de BTEX, PAH e THP. De acordo com os padrões estabelecidos pela CETESB, foi constatada, neste estudo, a contaminação apenas de TPH na amostra de água coletada no poço de monitoramento mais próximo da Empresa Delta, em Presidente Prudente/SP. O restante das análises químicas, tanto para os sedimentos quanto para as outras amostras de água subterrânea, estavam de acordo com os padrões estabelecidos pela CETESB.

Nesta mesma vertente, YABE e OLIVEIRA (1998) [4] desenvolveram estudos na bacia do ribeirão Cambé no município de Londrina-PR, com o intuito de identificar metais tóxicos, como o alumínio (Al), cálcio (Ca), cádmio (Cd), crômio (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), magnésio (Mg), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn) por meio de espectrometria de emissão atômica acoplada com plasma de argônio induzido (ICP-AES) onde confirmaram a presença dos metais supracitados, nesta região.

Deste modo, mesmo que em concentrações diminutas, os metais presentes nas águas subterrâneas merecem um olhar mais cuidadoso devido à elevada toxicidade, ocasionando efeitos danosos em longo prazo, principalmente na absorção destes metais pelos organismos. Devido ao risco constante de contaminação das águas subterrâneas, condutas eficientes, tais como avaliações periódicas são necessárias quando o assunto é a proteção dos recursos hídricos subterrâneos [59]. A importância da proteção destes tipos de água se dá pelo fato das mesmas apresentarem características que as tornam apropriadas para o processo de irrigação e, também para o consumo humano [75].

2.4.3 Cádmio, chumbo e cobre

O cádmio, na natureza, é encontrado na forma de óxidos, cloretos ou derivados de enxofre, (óxido de cádmio, cloreto de cádmio, sulfato de cádmio, sulfito de cádmio, dentre outros). As atividades oriundas da ação humana incluem a mineração, consumo e dejetos de produtos que

levam cádmio em sua composição (baterias, pigmentos, estabilizadores de produtos, na combustão de compostos carbônicos, papel de cigarro, etc [76-78]).

Dentre as formas de intoxicação por cádmio, causados pelo mau uso, pode-se encontrar a pneumonite, edema pulmonar, bem como a destruição de suas células epiteliais. Além do mais, o cádmio também pode levar a disfunções renais, hipertensão, danos reprodutivos e principalmente ao câncer. O cádmio possui um caráter cumulativo no organismo, especialmente nos rins e fígado e seu o tempo de meia vida é cerca de 20 a 40 anos [76, 79-81].

O chumbo, devido a sua atuação industrial elevada, é comumente encontrado como contaminante ambiental. Ele está presente nas indústrias petrolíferas, de tintas e corantes, de cerâmica, etc. Os compostos de chumbo são lipossolúveis, ou seja, de fácil absorção na pele. Sua contaminação ocorre pelas vias aéreas e digestivas, podendo causar danos ao sistema nervoso central e escassez de outros elementos essenciais ao organismo [82].

Os elementos cádmio e chumbo podem ser encontrados em quantidades mais elevadas no sangue de pessoas que fazem uso do cigarro e também nos indivíduos que convivem com fumantes. O tabagista encontra na planta do tabaco índices de chumbo radioativo e as causas de sua inalação estão associadas ao aumento da incidência de câncer de pulmão [82].

O cobre origina-se de fenômenos naturais como erupções vulcânicas e dispersão pelo vento. Este metal pode ser encontrado oriundo de ações antropogênicas, como mineração, queima de carvão, resíduos urbanos, indústrias de pigmentos, em tubulações, na agricultura, etc [76]. Apesar de ser um micronutriente essencial para os humanos que também possui um poder antioxidante, o cobre em altas concentrações no organismo, pode causar irritações nos olhos e nariz, bem como diarreias e alergias [78].

3. OBJETIVOS

Objetivou-se com esse trabalho, a determinação e quantificação dos metais cádmio, chumbo e cobre em amostras de água de poço artesiano, em pontos específicos no município de Presidente Prudente/SP, ao extremo Oeste do Estado, assentando-se sobre o Aquífero Bauru.

3.1 Objetivos Específicos e Justificativa

Objetivou-se a realização de um estudo tangente a um diagnóstico ambiental frente à potencialidade dos metais ao longo do tempo. Os resultados obtidos foram comparados com os índices orientadores pela CETESB para a existência destes metais em águas subterrâneas. Por fim, analisou-se os dados estatisticamente, a fim de verificar o grau de similaridade entre os poços

estudados baseando-se no comportamento dos metais em relação às medidas de pH, profundidade e tempo.

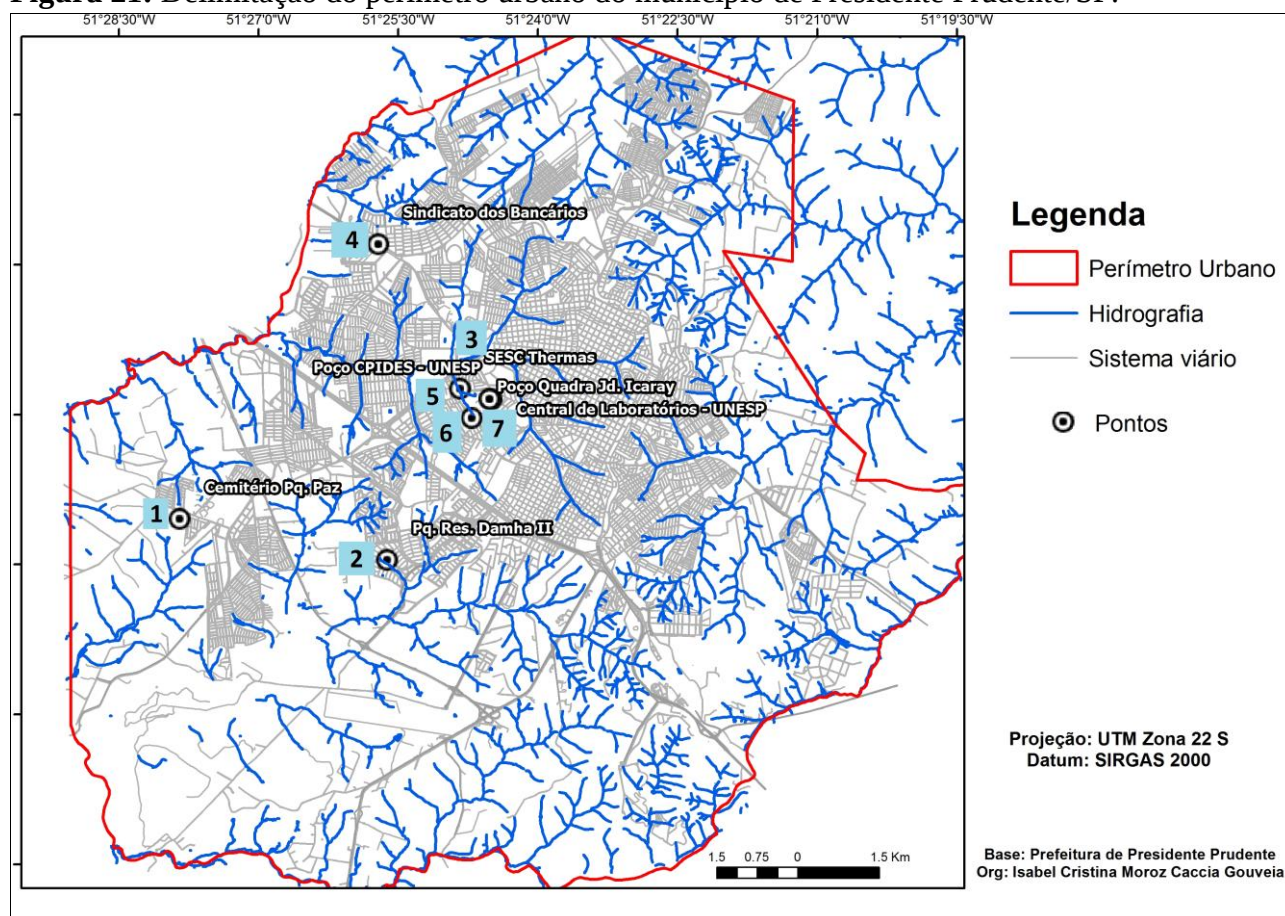
4. METODOLOGIA

4.1 Área de Estudo

Os locais de estudo desse trabalho são compreendidos na área urbana do município de Presidente Prudente/SP (Figura 21), situado no Oeste do Estado de São Paulo, a aproximadamente 435 m acima do nível do mar. Segundo o último censo realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2010), o município de Presidente Prudente /SP está situado entre as coordenadas geográficas 22°07'33"S (latitude) e 51°23'20"O (longitude), distanciando-se 575 km da capital, ocupando uma área total de 562,974 km². A distribuição da população é estimada em 220.599 habitantes, distribuídos em 4.255 na área rural e 203.370 na área urbana (2014) [83].

Se limitando aos municípios de Flórida Paulista, Pirapozinho, Caiabu, Álvares Machado e Santo Expedito, o município de Presidente Prudente/SP pertence à Bacia Hidrográfica do Rio Paraná, que possui em seu território sub-bacias de pequenos e médios córregos sendo drenados pelos córregos do Veado e do Cedro, pertencentes à bacia do rio Santo Anastácio e pelo córrego da Onça e rio Mandaguari, que pertencem à Bacia do Rio do Peixe [84].

Figura 21: Delimitação do perímetro urbano do município de Presidente Prudente/SP.



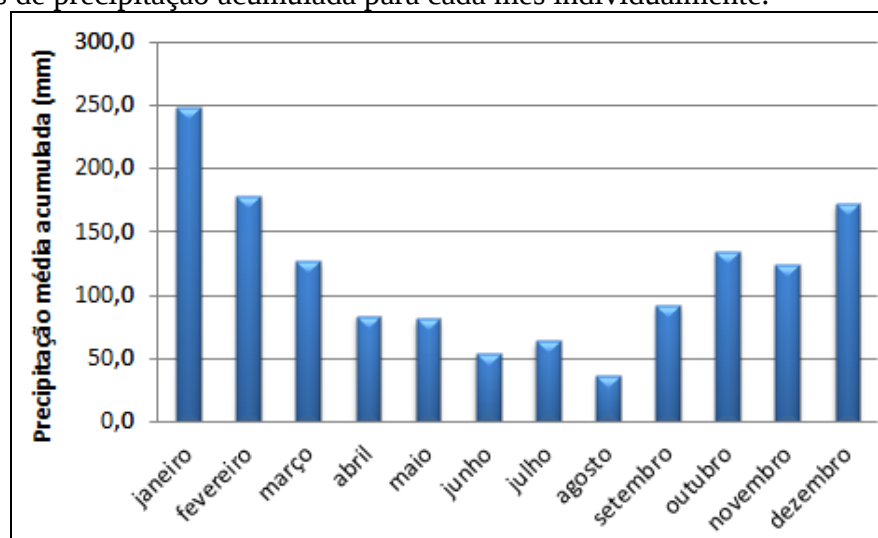
Fonte: MOROZ-CACCIA Gouveia, I.C.; et al. 2016.

Climaticamente, nesta região há o predomínio do clima tropical com vegetação arbórea esparsa [85, 86]. Além disso, destaca-se as estações úmidas no verão com máximas de temperaturas que ultrapassam uma média anual de 21,6°C, e clima seco no inverno, onde as temperaturas mínimas chegam a menos de 18°C (IBGE, 2010) [83].

Podendo sofrer conturbações causadas pela circulação do ar atmosférico nesta região, o clima tropical possui também como característica, uma grande oscilação pluviométrica [87].

Apontamentos climatológicos dos últimos 13 anos (de 2004 à 2016) pela Estação Meteorológica do *Campus* da FCT/UNESP de Presidente Prudente/SP podem ser verificados na Figura 22, onde plotou-se um gráfico indicando as médias de precipitação acumulada para cada mês individualmente. Observa-se que o período quente e úmido concentram-se entre os meses de outubro a março, enquanto que o período seco e frio entre os meses de abril a setembro. Este regime pluviométrico está diretamente relacionado ao balanço hídrico e sua capacidade de exedência e deficiência de água no solo, bem como na recarga dos aquíferos freáticos subterrâneos.

Figura 22: Médias de precipitação acumulada para cada mês individualmente.



Fonte: Elaborado pela autora a partir dos dados da Estação Meteorológica da UNESP – FCT, Presidente Prudente/SP.

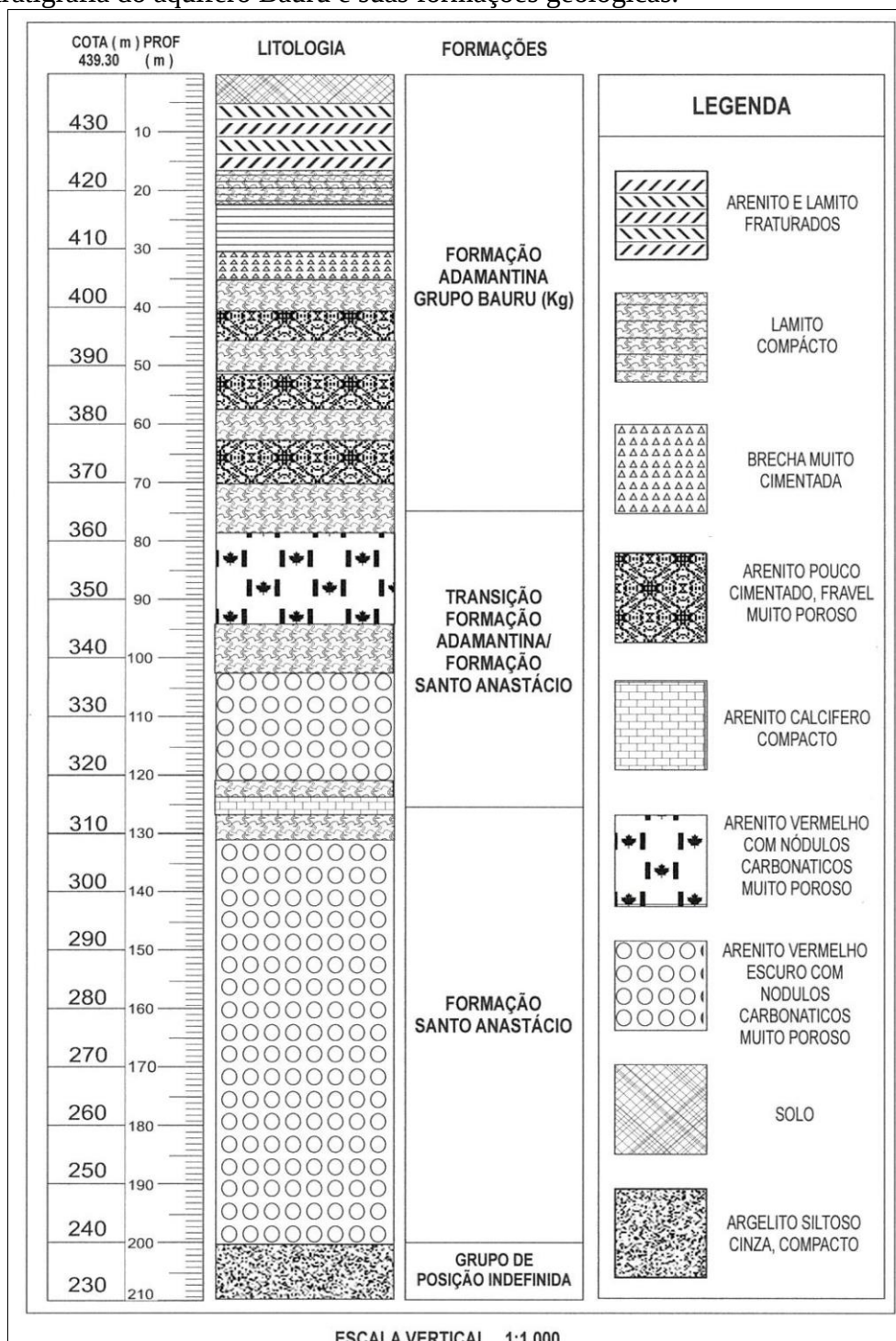
O município de Presidente Prudente/SP e região são banhados ao norte (N) pelo Rio do Peixe, e ao sul-sudoeste (SSW) pelo rio Santo Anastácio. Indo em direção de leste (E) a oeste (W), o fluxo corrente desses dois rios segue de modo concomitante até desaguar-se no rio Paraná. Deste mesmo modo, o Rio Paranapanema está situado ao sul a cerca de 30 km do limite da cidade, que se encaminha até seu desemboque no Rio Paraná. Em nível urbano, Presidente Prudente/SP se estende ao longo dessas duas bacias supracitadas, por dois caminhos: percorrendo a norte, nordeste e leste por meio do Rio do Peixe e também atravessando o curso superior do Rio Mandaguari. Por outro lado, o município se expande ao sul, sudoeste e oeste transpondo a nascente da bacia do rio Santo Anastácio, e pela cabeceira do Córrego do Limoeiro. Sendo assim, o espaço estudado neste trabalho, situa-se em regiões de nascentes de bacias hidrográficas [88].

Inclusa no Grupo Bauru, a formação geológica de maior destaque e representatividade espacial são os arenitos da Formação Adamantina (IPT, 1981), que atua como aquífero livre, sendo então, suscetível à contaminação, uma vez que sua recarga ocorre sobre toda sua área aflorante [53]. Na Formação Adamantina, os aspectos de cimentação podem ser observados, com mesclas de detritos lamíticos e depósitos areníticos. A interposição desses materiais, vistos no perfil compacto da rocha, indica a oscilação de zonas distintas entre si frente à condutividade hidráulica. Por sua vez, a condutividade hidráulica, pôde ser comparativamente aferida, realizando a escavação de poços tubulares observando-se a ocorrência do escoamento em profundidades variadas. Os diversos níveis de saturação que ocorrem na essência da rocha é resultado da alternância de detritos que reagem de modo inconstante frente à condutividade hidráulica (GODOY, 1989) [89].

No que se refere às unidades aquíferas do Grupo Bauru, os depósitos da Formação Adamantina, de acordo com a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

(SABESP), aparecem mais intensamente entre a zona que vai do topo do solo e desce até uma cota aproximada de 340 m do aquífero freático (Figura 23). Porém, na região intermediária subsequente que varia entre as cotas 360 e 310 m, encontra-se a Formação Santo Anastácio, que de maneira geral, é a formação mais aceita para este intervalo e que por sua vez, possui características de aquífero semi-confinado, com melhor qualidade de água para exploração que aquela encontrada na Formação anterior [90].

Figura 23: Estratigrafia do aquífero Bauru e suas formações geológicas.



Fonte: Editado de GODOY, M. C. T. F., 1999.

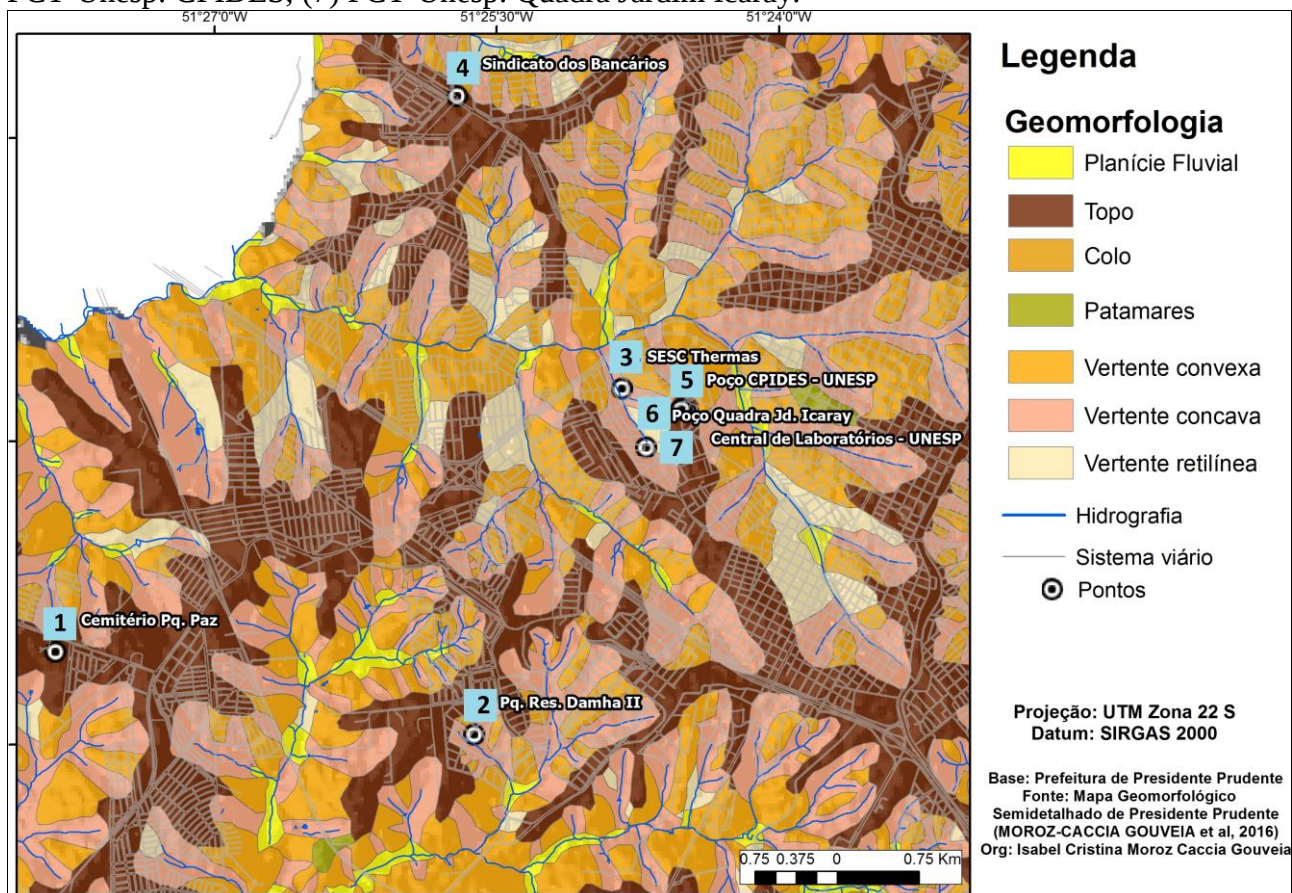
4.2 Locais de Coleta

Devido a maior acessibilidade para requerer autorização que permitisse a realização das coletas, a primeira etapa deste trabalho consistiu na definição dos tipos de poços a serem estudados. Deste modo, optou-se por realizar um levantamento dos poços subterrâneos públicos ativos no município. Para isto, fez-se necessário uma visita ao Departamento de Água e Energia Elétrica (DAEE) de Presidente Prudente/SP, onde foi possível ter acesso às outorgas concedidas e cadastradas por este órgão para perfuração e utilização de um poço, bem como obter informações relevantes referentes às características específicas dos poços. Em seguida, foi possível realizar a visita em cada ponto predefinido e assim selecionar os pontos de coleta de água subterrânea estudados neste trabalho.

Os pontos de amostragens, Ponto 1 (P1), Ponto 2 (P2) e Ponto 4 (P4) correspondem ao Cemitério Parque da Paz, Parque Residencial Damha II e Clube do Sindicato dos Bancários, respectivamente, e os pontos 3 (P3), 5 (P5), 6 (P6) e 7 (P7), que são encontrados mais próximos entre si, correspondem ao SESC Thermas, Central de Laboratórios na FCT-UNESP, CPIDES (Centro de Promoção para Inclusão Digital Escolar e Social - FCT-UNESP) e Quadra de futebol do Jardim Icaray localizada na rua atrás da FCT-UNESP, respectivamente.

A Figura 24 apresenta a localização dos pontos de coleta, bem como a estrutura geomorfológica de Presidente Prudente/SP, com destaques para as formas de relevo existentes onde os pontos de coleta estão inseridos. É mostrado também a hidrografia e o sistema viário do município. Alguns pontos estão localizados em cabeceiras de drenagem com formato de anfiteatro e morfologias de vertente côncavas, concentradoras de fluxo de água superficiais.

Figura 24: Localização dos pontos de coleta de água subterrânea e geomorfologia existente no município de Presidente Prudente/SP: (1) Cemitério Parque da Paz; (2) Parque Residencial Damha II; (3) SESC Thermas; (4) Sindicato dos Bancários; (5) FCT-Unesp: central de laboratórios; (6) FCT-Unesp: CPIDES; (7) FCT-Unesp: Quadra Jardim Icaray.



Fonte: Mapa Geomorfológico Semidetalhado de Presidente Prudente (MOROZ-CACCIA Gouveia, I.C.; et al. 2016).

Ressalta-se também, as distâncias aproximadas entre os pontos de coleta (Tabela 3):

Tabela 3: Distância (km) existente entre os pontos de coleta.

PARTIDA	CHEGADA	DISTÂNCIA (km)
P1	P4	6,29
	P2	4,36
	P3, P5, P6 e P7	5,92
P2	P4	5,98
	P3, P5, P6 e P7	3,27
P4	P3, P5, P6 e P7	3,52

Fonte: Elaborada pela autora a partir de dados disponibilizados pelo DAEE de Presidente Prudente/SP.

A Tabela 4 apresenta os dados e características das localizações onde as coletas são realizadas (pontos de 1 a 7):

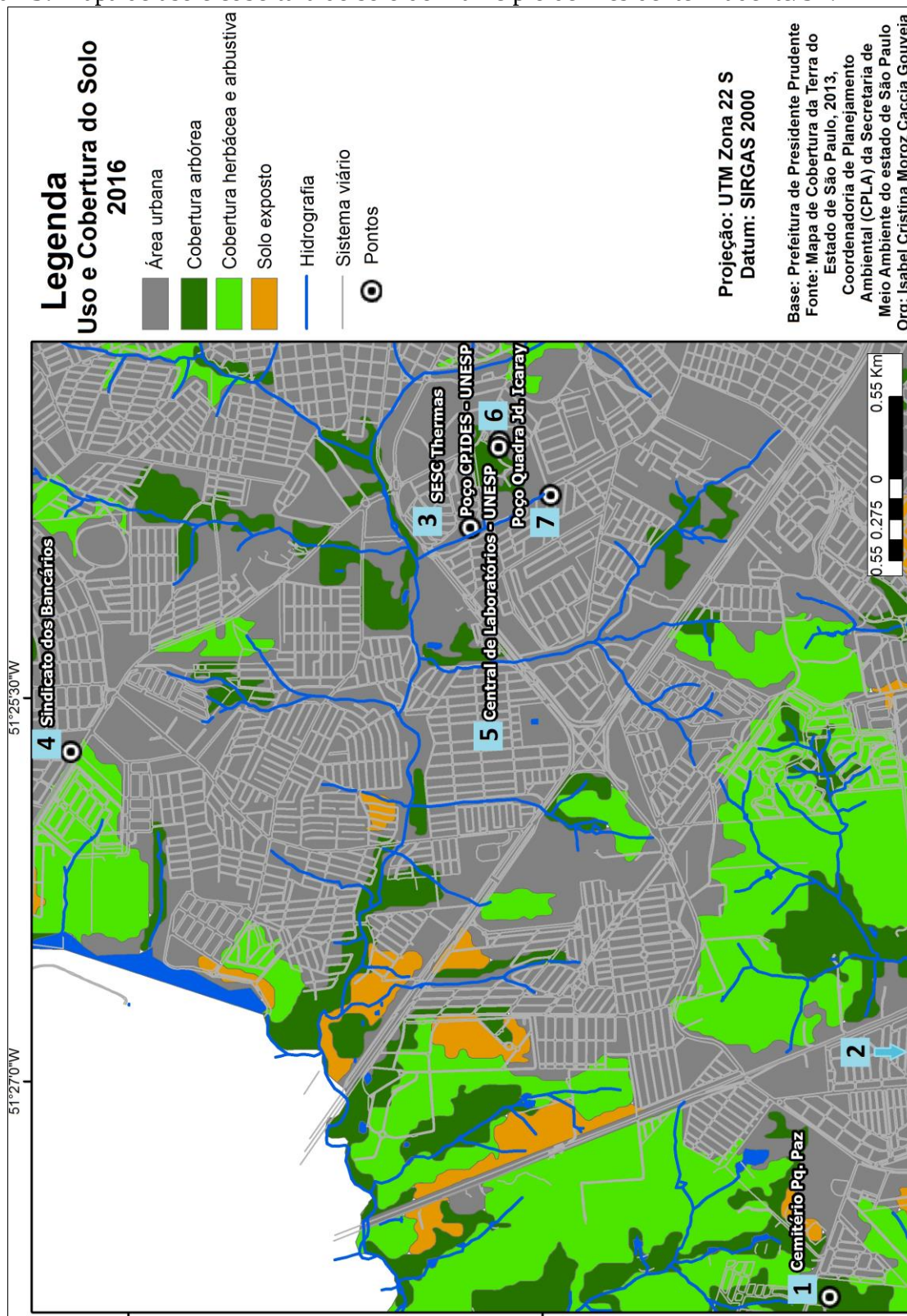
Tabela 4: Características das áreas onde foram realizadas as coletas.

PONTO	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
Coordenadas (Latitude/Longitude)	22°08'32,98"S 51°27'49,79"O	22°9'0,14"S 51°25'23,60"O	22°07'11,62"S 51°24'50,49"O	22°05'47,72"S 51°25'42,95"O	22°07'21,18"S 51°24'29,77"O	22°07'20,57"S 51°24'30,98"O	22°07'31,86"S 51°24'42,25"O
Altitude (m)	435	420	408	449	446	445	422
Profundidade (m)	120	110	195	175	170	190	172
Vazão (m³/h)	4	5	154	96	33	18	5,48
Nível dinâmico (m)	101,73	66	98	79,84	97,05	91,14	97,05
Nível estático (m)	42,35	32	65	57	61,36	61,36	61,36
Bombeamento (h/dia)	6	6	7	12	20	4	14
Uso	Exploração de água bruta para irrigação	Exploração de água bruta para consumo humano	Recreação. Abastecimento das piscinas	Exploração de água bruta para consumo humano	Exploração de água bruta para manutenção/ higienização	Exploração de água bruta para irrigação	Exploração de água para abastecimento público
Aspecto local	Área verde. Espaço amplo. Baixo fluxo populacional	Área residencial. Alto fluxo veicular e populacional	Clube destinado a práticas de lazer: Piscinas. Alto fluxo veicular e populacional	Clube destinado a práticas de lazer: Piscinas. Alto fluxo veicular e populacional	Área verde. Espaço amplo. Alto fluxo veicular e populacional	Área verde. Espaço amplo. Alto fluxo veicular e populacional	Área urbanizada. Residencial. Alto fluxo veicular e populacional

Fonte: Elaborada pela autora a partir de dados disponibilizados pelo DAEE de Presidente Prudente/SP.

Por fim, a Figura 25 representa o mapa de uso e cobertura vegetal da terra em Presidente Prudente/SP, com destaques para áreas de solo exposto e áreas cobertas pela vegetação.

Figura 25: Mapa de uso e cobertura do solo do município de Presidente Prudente/SP.



Fonte: Elaborado por MOROZ-CACCIA Gouveia, I.C.; et al. 2016 com base no Mapa de Cobertura da Terra do Estado de São Paulo, (2013) pela Coordenadoria de Planejamento Ambiental (CPLA) da Secretaria de Meio Ambiente do Estado de São Paulo.

4.3 Periodicidade das coletas das amostras

As coletas das amostras de água subterrânea foram realizadas quinzenalmente ao longo dos meses de Agosto à Dezembro de 2015.

Uma vez que as estações do ano apresentam características ímpares, como clima quente e úmido no verão e ameno e seco no inverno optou-se por acompanhar as amostragens seguindo a cronologia das estações do ano, que são compreendidas entre primavera-verão (01 de setembro a 28 de fevereiro), e outono-inverno (01 de março a 31 de agosto), a fim de verificar resultados mais significativos.

4.3 Coleta das Amostras

Segundo a CETESB (2015) [91], as metodologias de coleta, técnicas de preservação e acondicionamento de amostras, métodos de análise, e outros aspectos, necessitam ser considerados, para que os estudos comportem resultados bastante precisos sobre a influência do método de disposição dos resíduos, na qualidade da água subterrânea. Deste modo, o processo de amostragem da água subterrânea foi embasado nos métodos seguidos pela norma adaptada pela ABNT [92] NBR 13.895, de junho de 1997, “Construção de poços de monitoramento e amostragem”. Devido os poços escolhidos possuírem torneira para saída de água, não se teve a preocupação de caráter operacional no que tange ao bombeamento manual da água subterrânea. Tomou-se cuidado somente em atender às condições de amostragem regulamentadas pela CETESB.

Como ilustrado nas Figuras 26 e 27 para garantir a integridade química das amostras coletadas foram seguidos alguns critérios em cada coleta:

- Uso de luvas descartáveis;
- Uso de frascos descartáveis de polietileno com tampa de polipropileno hermeticamente fechados e esterilizados;
- Respeito ao tempo mínimo de espera de vazão de água antes de cada coleta.

Em cada ponto de coleta, as tampas dos amostradores foram removidas e a amostra de água foi coletada diretamente na torneira de cada poço até a borda do recipiente após a vazão de aproximadamente 5 minutos. Posteriormente, as amostras foram devidamente identificadas ao final de cada coleta.

Figura 26: Frasco coletor utilizado nas amostragens.



Figura 27: Realização das coletas nos pontos de 5 a 7.



4.4 Análise de pH

As amostras de água foram submetidas às medidas de pH a cada coleta, utilizando um pHmetro 781 da Metrohm.

4.5 Otimização dos Parâmetros Experimentais

Estudos foram realizados para se obter as melhores condições para a análise simultânea dos metais Cd, Pb e Cu em amostras de água subterrânea via técnica eletroquímica. Os parâmetros experimentais otimizados foram: volume da amostra, tempo de pré-concentração e intervalo de varredura de potencial para identificação dos metais. Assim, um parâmetro foi variado, enquanto os demais foram fixados.

Os parâmetros experimentais otimizados para análises estão listados na Tabela 5:

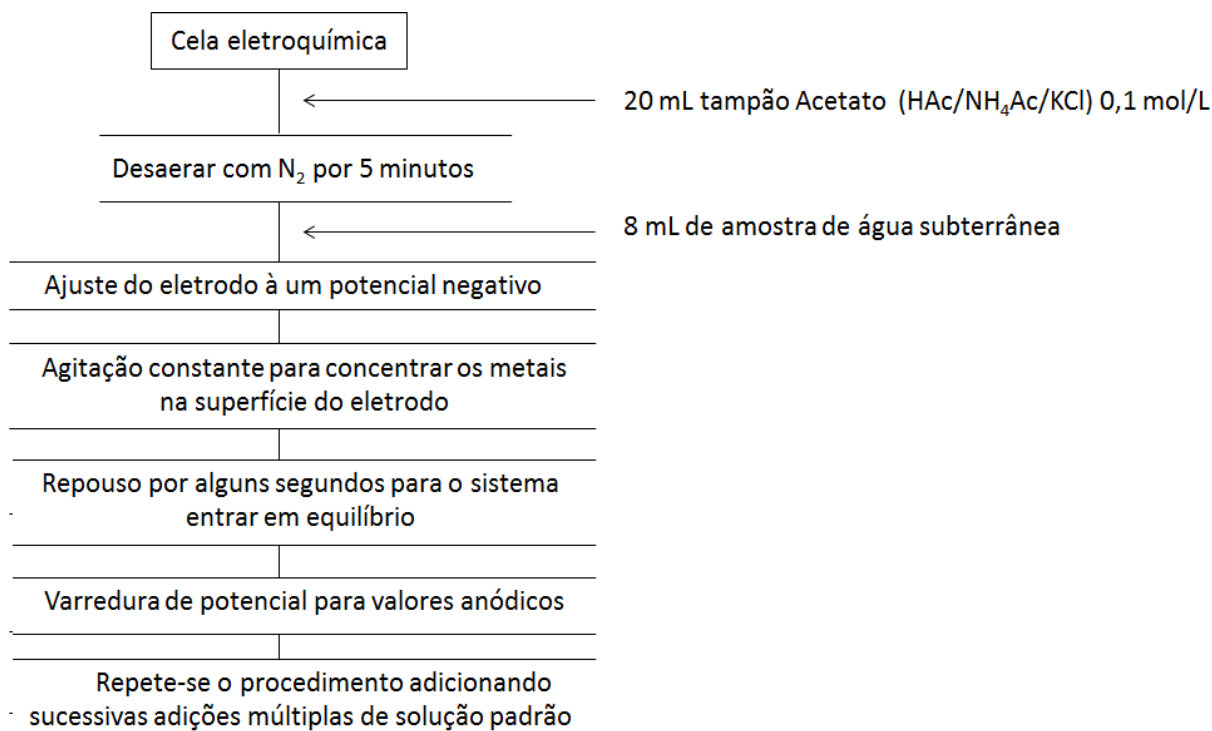
Tabela 5: Parâmetros voltamétricos utilizados na determinação de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} por voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica em amostras de água subterrânea.

PARÂMETROS EXPERIMENTAIS	VALORES
Tempo de purga com N_2	30 s
Amplitude de Pulso	50 mV
Velocidade de Varredura	30 mV s^{-1}
Potencial de Deposição	-0,9 V
Intervalo de Potencial de Varredura para Cd^{2+} e Pb^{2+}	-0,9 V à -0,2 V vs. Ag/AgCl (KCl 3M)
Intervalo de Potencial de Varredura para Cu^{2+}	-0,2 V a 0,2 V vs. Ag/AgCl (KCl 3M)
Tempo de Deposição	300 s
Volume da Amostra	8,0 mL

4.6 Análise voltamétrica: Determinação e quantificação dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em amostras de águas subterrâneas.

Técnicas voltamétricas que empregam o eletrodo de mercúrio como eletrodo de trabalho oferecem condições para que as análises realizadas sejam rápidas, simultâneas e precisas. Sendo também de baixo custo e de fácil execução, essa técnica permite detecção de elementos com concentrações inferiores a $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, devido à interação dos íons metálicos que entram em contato com a superfície do eletrodo atingindo assim o interior da gota de mercúrio, formando uma amálgama, o que caracteriza a sensibilidade desta técnica para estudos de espécies que são encontradas em baixas concentrações no ambiente [93, 94]. Além de ser muito aplicada em estudos de amostras de água, já foram utilizadas em outras vertentes como, na determinação de pesticidas em alimentos, cádmio em leite, níquel e vanádio em petróleo [95-97]

Após os tratamentos descritos anteriormente, cada amostra foi analisada quanto suas concentrações de Cd, Pb e Cu por análise voltamétrica por redissolução anódica com pulso diferencial utilizando eletrodo de mercúrio no modo gota pendente, como eletrodo de trabalho, de acordo com o procedimento da Metrohm descrito em VA Application Note nº V-86 [98], com algumas adaptações, conforme ilustrado na Figura 28:

Figura 28: Fluxograma referente à metodologia de análise de Cd, Pb e Cu.

As análises dos metais Cd, Pb e Cu foram efetuadas em triplicatas em um processador voltamétrico modelo 797 VA Computrace (Metrohm), empregando uma cela eletroquímica convencional composta por três eletrodos, sendo o eletrodo de mercúrio no modo gota pendente (HMDE - *Hanging Mercury Drop Electrode*) como trabalho, um eletrodo de referência o eletrodo de Ag/AgCl em KCl 3 mol L⁻¹ e um eletrodo auxiliar com um fio de platina. Após os estudos das melhores condições operacionais para a determinação dos metais empregando a voltametria de pulso diferencial por redissolução anódica, obteve-se os voltamogramas adicionando-se à célula eletroquímica 20 mL de tampão acetato (0,1 mol/L), sendo o eletrólito suporte (branco) utilizado para as determinações dos metais de interesse. Em seguida, a solução foi desaerada borbulhando-se gás nitrogênio por um período de 5 minutos antecedentes das análises. Uma vez que estes metais potencialmente tóxicos são depositados no eletrodo de mercúrio através da eletrólise de seus íons, adicionou-se 8 mL da amostra de água subterrânea e em seguida ajustou-se inicialmente o potencial do eletrodo a um valor suficientemente negativo para que ocorresse a redução dos íons à sua forma metálica, os quais são eletrodepositados sobre a gota pendente de mercúrio, no eletrodo. A etapa de pré-concentração foi efetuada sob constante agitação em -0,9 V (vs. Ag/AgCl) para concentrar os metais na superfície do eletrodo e em seguida deixou-se a solução em repouso por 30 segundos para que o sistema entrasse em equilíbrio.

Na etapa seguinte, procedeu-se uma varredura de potencial, em um intervalo de -0,9 V a 0,2 V e velocidade de varredura de 30 mV s⁻¹ no qual os analitos Cd, Pb e Cu foram redissolvidos para

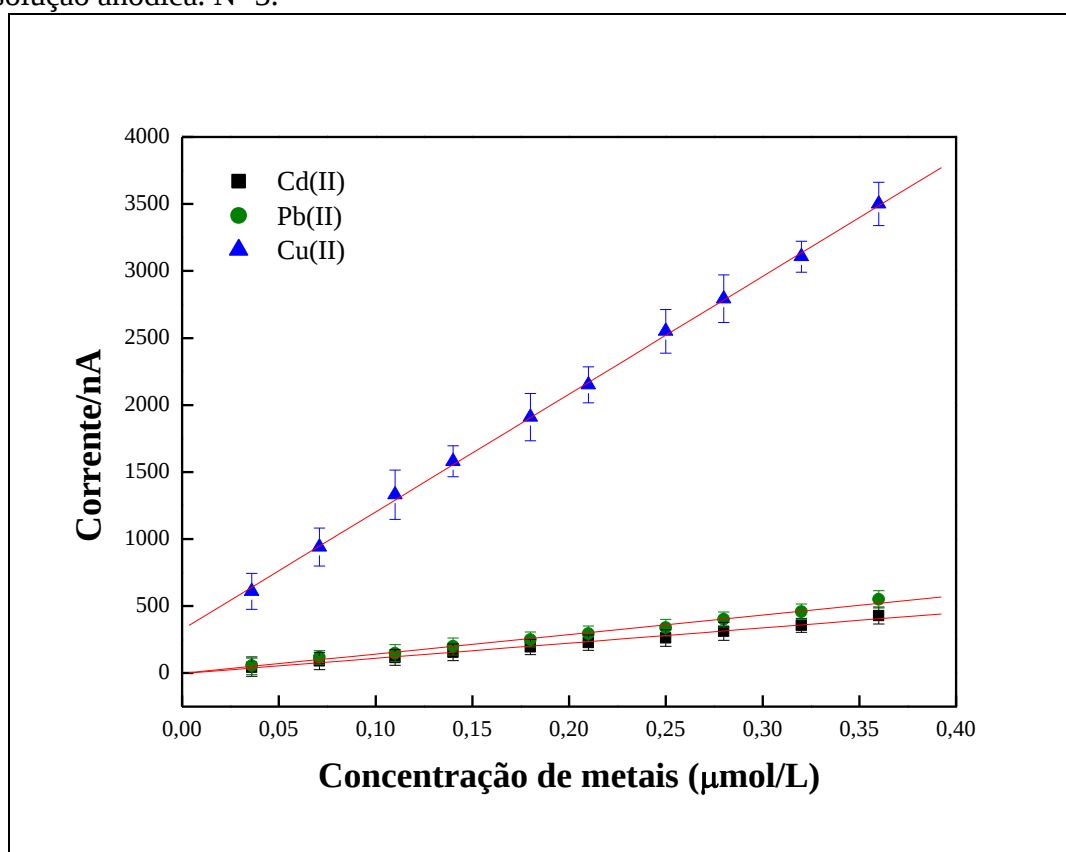
a solução, devido à sua reoxidação [97, 99]. Desta maneira, através do método de adição múltipla de padrão foi possível obter os valores das correntes de pico correspondente de cada metal. Repetiu-se tal procedimento com sucessivas adições de 1,0 μL de solução padrão de Cd (II), Pb (II) e Cu (II) $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, obtendo-se assim, resultados indicando as concentrações reais dos metais em mol por litro e em micrograma por litro nas amostras de água subterrânea.

Os valores de potenciais de - 0,6 V, - 0,4 V e 0,0 V vs. Ag/AgCl são referentes a oxidação dos metais Cd, Pb e Cu, respectivamente. Todos os reagentes utilizados foram de grau ultra puros: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich) e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich).

Após a otimização das condições operacionais para a determinação dos metais nas amostras de água subterrânea por voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica e os demais parâmetros referentes a esta técnica, como amplitude de pulso de 50 mV e velocidade de varredura de 30 mV s^{-1} foram realizadas medidas voltamétricas a fim de se obter as curvas analíticas referentes às concentrações de cada metal nas amostras.

A Figura 29 apresenta a curva de calibração para os metais Cd, Pb e Cu obtida pela voltametria de redissolução anódica. O eletrodo apresentou resposta linear para os metais no intervalo de concentração 0,03 a $0,37 \mu\text{mol L}^{-1}$. Os coeficientes de correlação (r) das retas obtidas foram 0,9952; 0,9957 e 0,9996 para o Cd(II), Pb(II) e Cu(II), respectivamente.

Figura 29: Curva de calibração para os metais Cd(II) e Pb(II) e Cu(II) obtida pela voltametria de redissolução anódica. N=3.



Nas condições da faixa linear estimou-se a sensibilidade (inclinação da curva analítica) e limite de detecção (LD) calculado através da equação, para os metais Cd, Pb e Cu que estão listados na Tabela 6:

$$LD = \frac{3S_b}{S} \quad (1)$$

onde **S_b** é a estimativa do desvio padrão da média aritmética do branco e o **S** é o valor da inclinação da reta obtida. Estes resultados, conforme Tabela 6 demonstraram que o método analítico utilizado apresentou baixo limite de detecção, sendo apto a ser empregado nas determinações dos metais em estudo.

Tabela 6: Valores de sensibilidade e limite de detecção para os metais Cd, Pb e Cu obtidos pela regressão linear da curva analítica de cada metal.

SENSIBILIDADE (nA L μmol^{-1})			LIMITE DE DETECÇÃO (LD) ($\mu\text{mol L}^{-1}$)		
Cádmio	Chumbo	Cobre	Cádmio	Chumbo	Cobre
1,136	1,449	8,783	0,0032	0,0095	0,7604

Após a otimização do sistema de análise, a determinação da concentração dos metais foi investigada por método de adição múltipla de padrão em amostras de água subterrânea.

4.7 Análises Estatísticas dos Dados: Análise de Componentes Principais (PCA)

Também chamada de Principal Component Analysis, esta técnica é uma análise da estatística multivariada que consiste em transformar um conjunto de variáveis originais em outro conjunto de variáveis de mesma dimensão denominadas de componentes principais (CP) de características próprias: cada componente principal é uma combinação linear de todas as variáveis originais, são independentes entre si e estimados com o propósito de reter, em ordem de estimação, o máximo de informação, em termos da variação total contida nos dados. A análise de componentes principais é associada à ideia de redução de massa de dados, com menor perda possível da informação. Procura-se redistribuir a variação observada nos eixos originais de forma a se obter um conjunto de eixos ortogonais não correlacionados.

A análise agrupa os indivíduos de acordo com sua variação, isto é, os indivíduos são agrupados segundo suas variâncias, ou seja, segundo seu comportamento dentro da população, representado pela variação do conjunto de características que define o indivíduo.

Foi realizada uma análise descritiva dos dados, construção de gráficos, tabelas e mapas para análise dos resultados. Os resultados obtidos pela voltametria foram comparados com os valores de

referência estabelecidos pela CETESB e posteriormente foram submetidos à análise estatística multivariada chamada de Análise de Componentes Principais (PCA).

A técnica por PCA se baseia na correlação linear e é aplicada para a determinação comportamental de uma variável ou grupos de variáveis em relação às demais. Métodos de análises multivariados permitem compreender regularidades no comportamento das variáveis e para testar formas diferentes de associação entre elas [100].

De posse dos resultados, uma planilha de correlação com dados de 245 amostras de água subterrânea, foi construída considerando as medidas de pH, profundidades de cada ponto, periodicidade quinzenal e concentrações de Cd, Pb e Cu. A planilha foi projetada no software Statistica 7 para um tratamento logarítmico e estudo exploratório dos dados. Com isso, puderam-se determinar as componentes principais mais significativas, selecionando as componentes que exibiram um percentual maior, a fim de se reter a maior porcentagem na variabilidade dos dados. Com a pretensão de verificar o comportamento dos metais Cd, Pb, e Cu a nível de concentração frente a profundidade e as medidas de pH dos poços onde as coletas foram realizadas, optou-se por realizar uma análise multivariada através do método de Análise de Componentes Principais (PCA). Para esta análise foram aplicados todos os valores obtidos nas amostragens feitas quinzenalmente durante o período entre agosto/2015 e dezembro/2016. Os estudos foram divididos em Análise Espacial e Análise Temporal.

O software empregado adota o critério de Kaiser-Guttman, mais conhecido como *Eigenvalue*, para uma análise mais precisa [101]. Este critério propõe uma análise rápida e objetiva do número de fatores a ser retido. Cada fator retido apresenta um *Eigenvalue* que é referido ao total da variabilidade explicada por este fator. Como o intuito das análises fatoriais é reter certo número de variáveis observadas em um número menor de fatores, apenas fatores com *Eigenvalue* > 1 são retidos [102]. Neste trabalho, foram considerados fatores com *Eigenvalue* > 7.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Medidas de pH nas amostras de água subterrânea

Após cada coleta, as medidas de pH foram aferidas imediatamente. A Tabela 7 apresenta as médias das medidas de pH nas amostras, efetuadas quinzenalmente entre agosto/2015 à dezembro/2016. Os dados completos destas medidas estão dispostos no Apêndice A, ao final deste trabalho. Observou-se a variação do pH entre 6 e 7 para a maioria dos pontos de coleta, exceto para os pontos P5 (FCT/Unesp – central de laboratórios) e P7 (FCT/Unesp – quadra Jd. Icaray) (Figura

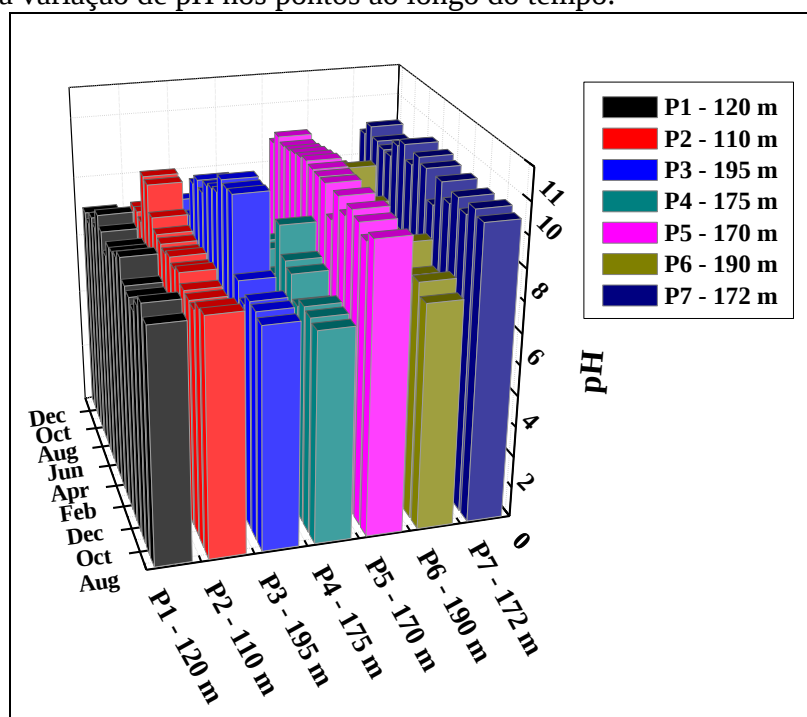
30). Com a dispersão de valores de pH correspondentes às coletas, os resultados medidos indicam que os pontos P5 e P7 são os que apresentam maior progressividade na alcalinidade das amostras. Este resultado pode ser justificado devido estes pontos situarem em proximidade, e por isso, acredita-se que a água subterrânea coletada de cada um destes dois poços seja oriunda de um mesmo ambiente.

Tabela 7: Médias das medidas de pH nas amostras, efetuadas quinzenalmente entre agosto/2015 à dezembro/2016.

DATA	P1 (120 m)	P2 (110 m)	P3 (195 m)	P4 (175 m)	P5 (170 m)	P6 (190 m)	P7 (172 m)
ago/15	7,52 ± 0,233*	7,61 ± 0,028*	7,13 ± 0,029*	6,79 ± 0,113*	9,32 ± 0,042*	7,24 ± 0,027*	9,49 ± 0,205*
set/15	7,87 ± 0,127*	7,51 ± 0,410*	7,26 ± 0,226*	6,88 ± 0,262*	9,01 ± 0,318*	7,63 ± 0,035*	9,65 ± 0,042*
out/15	7,51 ± 0,382*	7,21 ± 0,226*	7,29 ± 0,085*	6,96 ± 0,608*	9,33 ± 0,071*	7,31 ± 0,141*	9,26 ± 0,177*
nov/15	7,07 ± 0,163*	7,23 ± 0,255*	6,91 ± 0,042*	6,69 ± 0,028*	9,47 ± 0,170*	7,29 ± 0,035*	9,55 ± 0,219*
dez/15	7,22 ± 0,445*	7,26 ± 0,064*	7,39 ± 0,955*	7,43 ± 1,245*	9,05 ± 0,453*	8,06 ± 0,771*	9,13 ± 0,679*
jan/16	7,31 ± 0,007*	7,55 ± 0,191*	9,77 ± 0,007*	7,58 ± 1,401*	9,42 ± 0,014*	7,36 ± 0,071*	9,58 ± 0,042*
fev/16	7,93 ± 0,064*	7,39 ± 0,226*	9,71 ± 0,007*	8,45 ± 0,438*	8,46 ± 1,089*	7,23 ± 0,120*	8,63 ± 0,021*
mar/16	7,67 ± 0,509*	7,53 ± 0,064*	9,76 ± 0,021*	6,66 ± 0,042*	9,38 ± 0,049*	7,29 ± 0,021*	9,56 ± 0,148*
abr/16	7,55 ± 0,481*	7,37 ± 0,049*	9,17 ± 0,120*	6,39 ± 0,028*	9,36 ± 0,035*	7,37 ± 0,014*	9,71 ± 0,078*
mai/16	7,49 ± 0,321*	7,44 ± 0,074*	9,05 ± 0,598*	6,94 ± 0,820*	9,38 ± 0,105*	7,58 ± 0,682*	9,26 ± 0,806*
jun/16	6,96 ± 0,948*	7,51 ± 0,085*	8,91 ± 0,643*	6,49 ± 0,021*	9,44 ± 0,007*	7,89 ± 0,608*	9,71 ± 0,198*
jul/16	7,51 ± 0,049*	7,81 ± 0,071*	8,48 ± 1,082*	6,71 ± 0,106*	9,34 ± 0,127*	7,54 ± 0,120*	9,47 ± 0,233*
ago/16	7,81 ± 0,509*	8,65 ± 0,007*	8,66 ± 0,841*	6,11 ± 0,417*	9,25 ± 0,057*	8,64 ± 0,750*	8,92 ± 0,643*
set/16	7,15 ± 0,247*	8,71 ± 0,141*	8,33 ± 0,127*	5,69 ± 0,028*	9,15 ± 0,530*	7,81 ± 0,912*	8,93 ± 0,636*
out/16	7,26 ± 0,382*	6,96 ± 0,226*	7,04 ± 0,085*	6,71 ± 0,608*	9,08 ± 0,071*	7,06 ± 0,141*	9,01 ± 0,177*
nov/16	6,82 ± 0,163*	7,08 ± 0,255*	6,66 ± 0,042*	6,44 ± 0,028*	9,22 ± 0,170*	7,04 ± 0,035*	9,31 ± 0,219*
dez/16	6,97 ± 0,445*	7,01 ± 0,064*	7,14 ± 0,955*	7,18 ± 1,237*	8,81 ± 0,453*	7,81 ± 0,771*	8,88 ± 0,672*

*DP: Desvio padrão (±).

Figura 30: Gráfico da variação de pH nos pontos ao longo do tempo.



A elevação de pH conforme a proximidade do embasamento de rochas basálticas é devido à decomposição da analcima¹⁴ pela água que percola [103]. O comportamento do pH pode ser dito também pela dissolução de carbonatos na água ao longo das camadas aquíferas, onde nas zonas mais próximas à superfície, o pH apresenta valores levemente ácidos. Deste mesmo modo, a presença de cimento carbonáceo nascentes indica maiores índices de dissolução dos carbonatos junto à superfície, o que favorece o aumento do pH devido a lixiviação do solo, bem como a sua tendência em se depositar nas porções basais dos aquíferos [104, 105].

O cádmio pode ser conduzido à solubilização devido à ação do intemperismo uma vez que na água subterrânea este metal pode estar presente na forma iônica ou na forma de hidróxidos [106]. Na ocorrência de sulfatos de cádmio no aquífero, que são altamente solúveis em água, há a evidência de pH mais baixo, indicando sua leve acidez. Entretanto, o carbonato de cádmio e o hidróxido de cádmio são insolúveis e podem precipitar-se em condições básicas, ou seja, em altos valores de pH [107].

O chumbo, por sua vez, encontra-se na água subterrânea sob a forma iônica solúvel (Pb^{2+}) e dentre outros hidróxidos em baixas concentrações. Porém, tem sua mobilidade afetada pelo pH, matéria orgânica, dureza, oxigênio dissolvido e presença de outros metais. Em condições de pH 6 a 8, o chumbo pode precipitar-se na forma de carbonato ($PbCO_3$) e fosfato ($PbPO_4$), formando compostos insolúveis. Em pH ácido forma o sulfato de chumbo ($PbSO_4$), substância pouco solúvel. Em pH levemente ácido (4 a 6), os complexos orgânicos contendo chumbo podem ser lixiviados, acarretando no aumento em potencial das concentrações deste elemento neste meio [107].

O cobre é um elemento que comumente ocorre em baixas concentrações na água subterrânea devida sua pequena solubilidade e são também encontrados associados a outros elementos químicos, dando origem a diversos minerais. As atividades responsáveis pela introdução de cobre na água são: corrosão de tubos de cobre e de latão por águas ácidas, fungicidas usados na preservação da madeira e indústria de mineração, fundição, galvanoplastia e refino. Em ambientes mais profundos na crosta terrestre são encontrados na forma de sulfetos, como $CuFeS_2$ (calcopirita) CuS (covelita) e Cu_2S (calcocita), e em zonas mais superficiais são notados na forma de óxidos e hidróxidos como Cu_2O (cuprita), CuO (tenorita) e $CuCO_3, Cu(OH)_2$ (malaquita). O Cu pode se infiltrar através de óxidos, argilas e húmus¹⁵ acarretando na contribuição no aumento da

¹⁴ Aluminossilicato hidratado de sódio do grupo das zeolitas, mineral cúbico, branco ou incolor, às vezes usado como gema; analcita. Em geral, é incorporado em rochas sedimentares alcalinas, em especial arenitos, embora seja também frequente em rochas vulcânicas como o basalto.

¹⁵ Matéria orgânica depositada no solo, resultante da decomposição de animais e plantas mortas, de seus subprodutos ou produzidos por minhocas. O processo de formação do húmus é chamado humificação e pode ser natural, quando produzido espontaneamente por bactérias e fungos do solo (os organismos decompositores), ou artificial, quando o homem induz a produção de húmus, adicionando produtos químicos e água a um solo pouco produtivo. Vários agentes externos como a humidade e a temperatura contribuem para a humificação.

alcalinidade do meio, Em soluções de pH menores que 7,0 há o predomínio de Cu na sua forma iônica Cu^{2+} , Porém, em pH mais alcalinos, é encontrado na forma de hidróxidos [107].

5.2 Determinação e quantificação dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em amostras de águas subterrâneas.

A partir da análise quantitativa dos metais nos pontos de coleta, foi possível determinar as concentrações de Cd, Pb e Cu nas águas subterrâneas no período de agosto de 2015 a dezembro de 2016, e estes resultados estão apresentados no Apêndice B.

Para um melhor entendimento, calculou-se a média entre as concentrações dos metais nos poços de P1 a P7 ao longo do tempo. Assim, os resultados obtidos foram divididos de acordo com as informações dos dados meteorológicos ao longo dos anos, como é visto na Figura 22, e foram classificados entre períodos úmido (compreendidos entre outubro a março), e seco (de abril a setembro), como apresentados na Tabela 8:

Tabela 8: Médias das concentrações de Cd, Pb e Cu (μgL^{-1}) para os pontos de P1 à P7 entre o período úmido e seco.

CLIMA	PERÍODO ÚMIDO**			PERÍODO SECO**		
Pontos	$[\text{Cd}^{2+}]$	$[\text{Pb}^{2+}]$	$[\text{Cu}^{2+}]$	$[\text{Cd}^{2+}]$	$[\text{Pb}^{2+}]$	$[\text{Cu}^{2+}]$
P1	$9,38 \pm 6,19^*$	$32,09 \pm 72,63^*$	$314,66 \pm 543,29^*$	$7,14 \pm 6,17^*$	$28,76 \pm 80,28^*$	$183,05 \pm 201,54^*$
P2	$7,91 \pm 5,72^*$	$17,93 \pm 17,44^*$	$409,22 \pm 611,61^*$	$8,07 \pm 5,59^*$	$28,77 \pm 80,22^*$	$137,24 \pm 112,47^*$
P3	$9,81 \pm 8,03^*$	$8,81 \pm 6,95^*$	$307,87 \pm 314,04^*$	$14,28 \pm 11,04^*$	$11,59 \pm 10,49^*$	$199,65 \pm 233,39^*$
P4	$11,21 \pm 14,34^*$	$12,18 \pm 17,73^*$	$330,58 \pm 446,31^*$	$15,71 \pm 14,36^*$	$13,12 \pm 13,30^*$	$144,98 \pm 176,27^*$
P5	$11,26 \pm 12,86^*$	$18,02 \pm 21,54^*$	$298,68 \pm 363,11^*$	$13,75 \pm 14,18^*$	$14,22 \pm 13,09^*$	$122,78 \pm 171,99^*$
P6	$8,91 \pm 7,27^*$	$11,02 \pm 12,67^*$	$450,54 \pm 674,82^*$	$14,18 \pm 11,97^*$	$15,51 \pm 13,13^*$	$100,66 \pm 96,11^*$
P7	$10,26 \pm 8,54^*$	$11,33 \pm 8,79^*$	$624,78 \pm 698,49^*$	$10,61 \pm 9,81^*$	$13,51 \pm 12,67^*$	$185,41 \pm 203,83^*$

*DP: Desvio padrão ($\pm$). **Valores em μgL^{-1} . Fonte: Elaborado pela autora com base nos resultados obtidos entre agosto/2015 a dezembro/2016.

Deste modo, de acordo com a Tabela 8, verifica-se que as concentrações de Cd^{2+} e Pb^{2+} , de um modo geral, apresentaram-se ligeiramente inferiores no período úmido, não representando distinções significativas frente ao período de estiagem. Em contrapartida, as concentrações de Cu^{2+} se mostraram superiores no período úmido, frente ao período seco. Segundo a CETESB, os valores orientadores em referência de qualidade em águas subterrâneas para o abastecimento público em relação aos metais Cd, Pb e Cu são de $5 \mu\text{gL}^{-1}$, $10 \mu\text{gL}^{-1}$ e $2000 \mu\text{gL}^{-1}$ respectivamente. Como visto na Tabela 8, os dados de Cd^{2+} e Pb^{2+} apresentaram valores excedentes ao recomendado, ao passo que Cu^{2+} se manteve dentro da cota permitida pela legislação.

5.3 Análise Estatística

Após a construção da matriz de correlação entre os dados das 245 medidas feitas nas amostras de água subterrânea dos poços estudados, realizou-se um tratamento logarítmico dos dados: $\log(\text{variável}+1)$ para os parâmetros de profundidade e concentração dos metais, a fim de se obter uma normalização dos dados e em seguida aplicou-se a PCA.

Procurou-se investigar a correlação existente ao longo do tempo, entre as medidas de pH, profundidades diferentes dos poços e concentração dos metais. Assim, os estudos foram divididos entre análises Espaciais (E) e análises Temporais (T).

A Tabela 9 apresenta duas componentes principais (CP) mais importantes com o percentual da variabilidade explicada por cada uma delas e os valores dos vetores por parâmetro. Tanto as análises E quanto as análises T frente às variáveis de profundidade, pH e concentração dos metais, apresentaram o mesmo Factor Loading, restando um total de 75,82% da variabilidade dos dados:

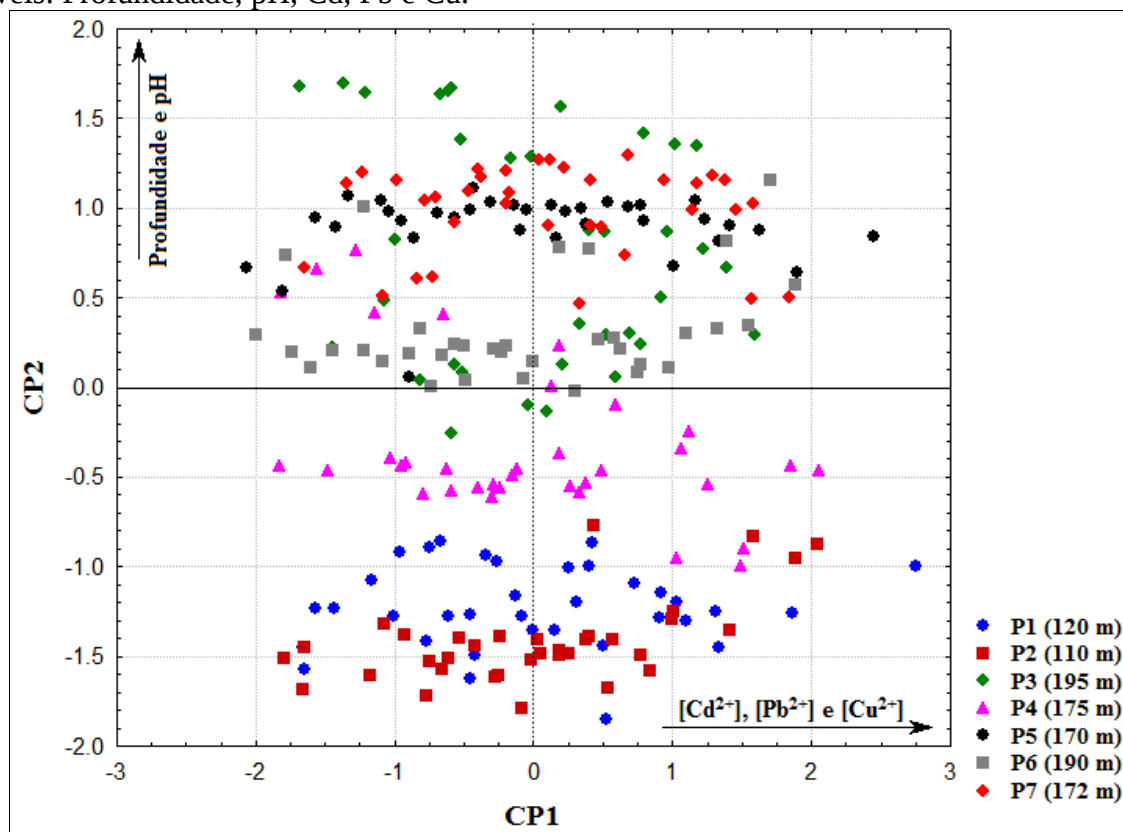
Tabela 9: Factor Loading – Retenção da variabilidade dos dados para os eixos CP1 e CP2 e as relações existentes entre pH, profundidade e concentrações de Cd, Pb e Cu para as análises E e T.

VARIÁVEIS	Eigenvalue: 75,82%	
	CP1 (X) (50,98%)	CP2 (Y) (24,89%)
Profundidade	-0,012880	0,810882
pH	0,055282	0,757441
Cádmio	0,929911	0,065642
Chumbo	0,924260	-0,096515
Cobre	0,907978	-0,003595

Como pode ser observado na Tabela 9, a CP1 explica que 50,98% da variabilidade dos dados apresentou associação significativa e positiva com Cd, Pb e Cu. Já a CP2 que explica 24,89% da variância dos dados, mostrou associação significativa e positiva com o pH e profundidade.

Análise Espacial: No âmbito da análise E que se refere às correlações espaciais entre profundidade e pH, os agrupamentos dos 7 poços em relação às variáveis analisadas podem ser observados na Figura 31:

Figura 31: Gráfico de Escores nas componentes principais CP1 e CP2, frente à análise E, nas variáveis: Profundidade, pH, Cd, Pb e Cu.



Percebe-se que não houve uma divisão comportamental em relação às tendências na variação das concentrações de metais. Porém, o gráfico apresentou uma definição entre profundidade e pH, explicando que poços mais profundos apresentaram pH mais alcalinos, como é verificado nos pontos P5 e P7 com índices de pH entre 7,69 e 9,84, sendo a média total das amostras igual a 9,25. Embora o ponto P6 apresente profundidade maior que os pontos P5 e P7, os valores máximos e mínimos de pH encontrados no ponto P6, variaram entre 6,96 e 9,17 (média 7,54).

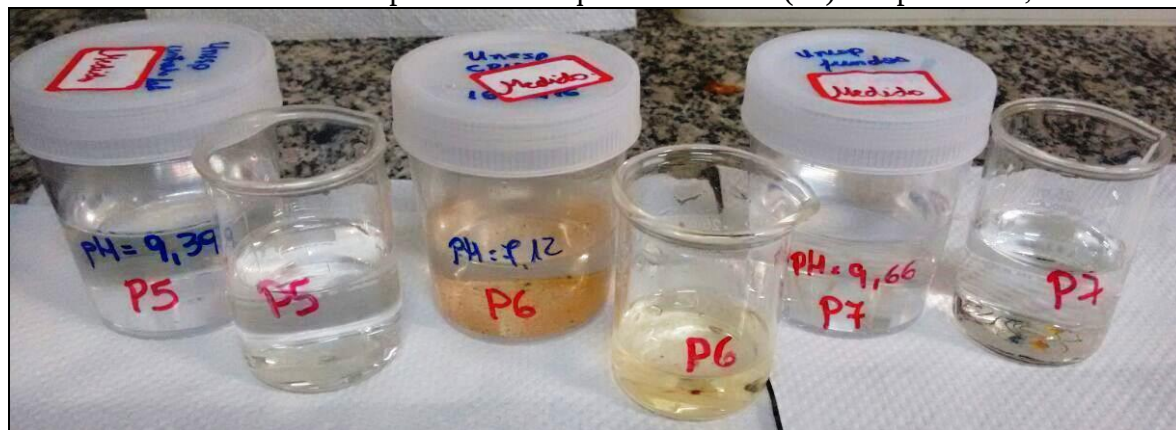
Em poços tubulares de maior profundidade, devido às camadas rochosas atuarem como um filtro, casos de turbidez e de coloração da água podem ocorrer quando há o indício de alta concentração de ferro dissolvido no meio. Este fator pode ser eliminado através de tratamentos adequados: limpeza e manutenção das fontes, poços e sistemas de armazenamento de água [108]. Além disso, a cor e a turbidez também aparecem alteradas em alguns locais devido à presença de ferro, materiais particulados de argila e silte, notadamente em poços abandonados e sem exploração, como é o caso do ponto P6. Considerando então que as amostras neste ponto (P6) apresentaram fragmentos de sedimentos, como terra e areia, caracterizando-a em uma amostra esteticamente turva de coloração marron-alaranjada. Este indício permitiu a constatação da inexistência de filtros nas

bombas, ou de algum tipo de danificação. Sabe-se que a presença de materiais sedimentáveis podem se aglomerar no fundo dos reservatórios acarretando no desenvolvimento de elementos patogênicos.

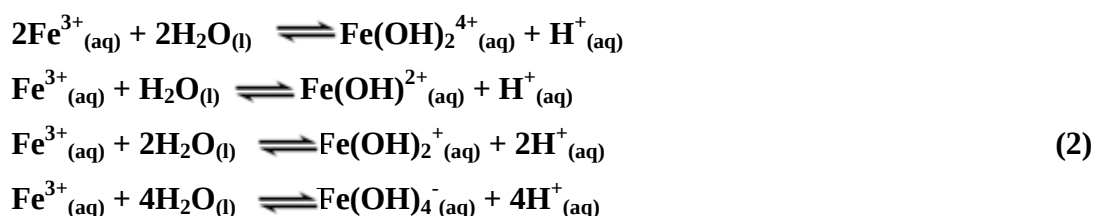
Desta maneira, deu-se a suspeita da presença de íons ferro (Fe^{3+}) neste ponto. Sabe-se que o Fe^{3+} reage com o tiocianato (KSCN) para dar uma série de compostos intensamente coloridos. Dependendo da concentração do tiocianato pode ser obtida uma série de complexos, que são vermelhos e podem ser formulados como $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$, sendo $n = 1, 2$, etc. Em baixas concentrações do íon tiocianato (SCN^-), a espécie colorida predominante é $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$. Em concentrações um pouco mais elevadas, a espécie predominante é $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^{1+}$ e em concentrações muito elevadas, é predominante a espécie $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. Na determinação colorimétrica deve-se usar um grande excesso de tiocianato, pois este aumenta a intensidade e também a estabilidade da cor [109].

Desta forma, realizou-se uma análise colorimétrica (teste qualitativo) nas amostras dos pontos P5, P6 e P7, adicionado 1mL de KSCN , e o resultado obtido está apresentado da Figura 32:

Figura 32: Análise colorimétrica para o estudo qualitativo de $\text{Fe}(\text{III})$ nos pontos P5, P6 e P7.



Foi possível constatar visivelmente a presença de íons Fe^{3+} no ponto P6, que é justificada pelas reações que podem ocorrer:



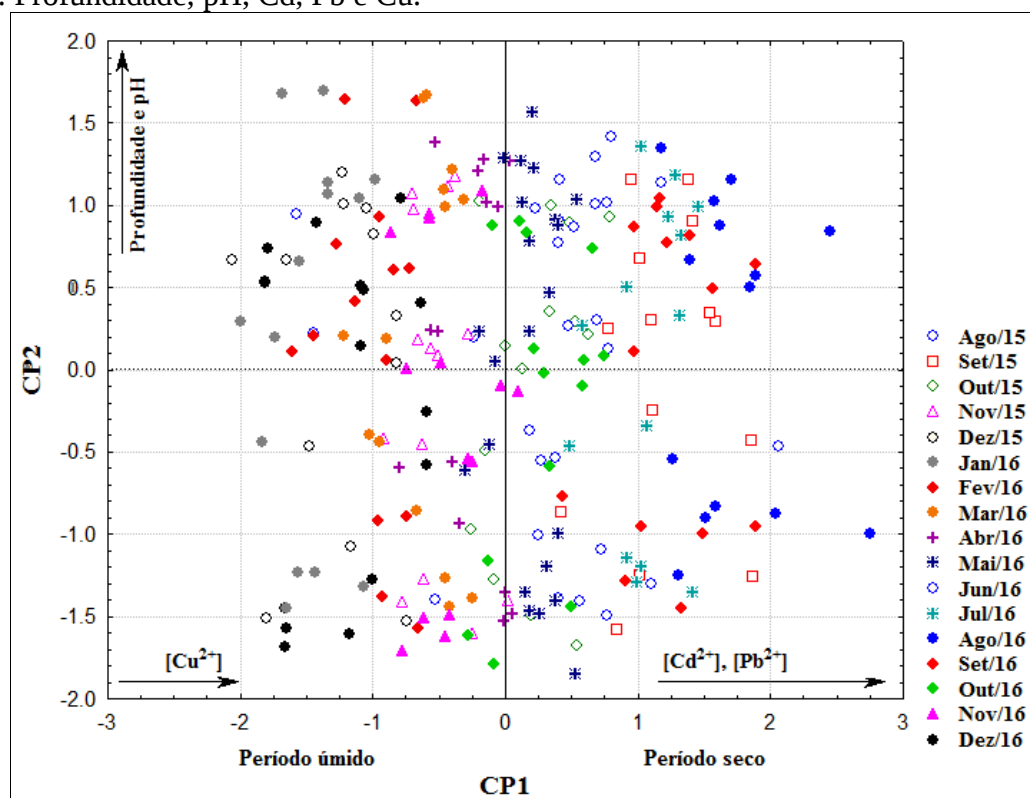
Assim, justifica-se o abaixamento do pH do ponto P6, pois os íons Fe^{3+} na presença de água, libera íons H^{+} , indicando a diminuição da basicidade deste ponto em comparação aos pontos P5 e P7. De acordo com a CETESB (2012), as concentrações de ferro no aquífero Bauru, podem chegar

à $4 \mu\text{gL}^{-1}$. O elevado índice deste elemento nas amostras de água pode tanto estar associado às precárias condições dos poços tubulares, quanto estar relacionado à composição da rocha matriz [110]. Mesmo assim, baixos índices de ferro fazem necessários à saúde, uma vez que o ferro é o transportador de oxigênio para a corrente sanguínea, e sua ausência no organismo pode acarretar em anemias [111].

De acordo com a Portaria nº 2.914 de 2001 do Ministério da Saúde, o valor de pH ideal de águas para o consumo humano está compreendido de 6,0 à 9,5 [112]. Deste modo, notou-se que a grande maioria das amostras apresentaram valores de pH em conformidade com o estabelecido pelo Ministério da Saúde e a Companhia de Pesquisas e Recursos Minerais (2012), que indica níveis aceitáveis entre 4,59 à 9,64. Por outro lado, baixos índices de pH, corrobora para a elevação do potencial corrosivo das águas, em especial quando são transportadas ou armazenadas em sistemas metálicos [113]. Verificou-se também que apenas o ponto P6 apresentou turbidez na amostra coletada e, por fim, apenas os pontos P5 e P7 apresentaram os maiores índices de pH (alcalinos) e pouco acima do permitido pelo Ministério da Saúde (2001) [112].

Análise Temporal: No que se refere a análise T, procurou-se analisar o comportamento da variação das concentrações dos metais ao longo dos meses compreendidos entre agosto/2015 à dezembro/2016. Os agrupamentos em relação aos parâmetros analisados foram (Figura 33):

Figura 33: Gráfico de Escores nas componentes principais CP1 e CP2, frente à análise T, nas variáveis: Profundidade, pH, Cd, Pb e Cu.



Novamente foi exibido um perfil de associação significativa entre a variação das concentrações de Cd, Pb e Cu em relação a variação de tempo. Foi possível observar o comportamento similar e sazonal para o aumento e diminuição das concentrações dos metais, onde, no período úmido nota-se o aumento nas concentrações de cobre, e no período seco, o aumento nas concentrações de cádmio e chumbo.

Conforme apresentado no Apêndice A, de modo geral, os valores médios de pH das águas de todos os poços estudados variaram entre 5,67 e 9,84. Essa elevada variação se refere à composição química das águas, que pode sofrer interferência pelo tipo de formação geológica em que a água é armazenada, pelo nível de contaminação e pelo método de captação e armazenamento de água que é realizado.

Para um estudo mais efetivo, optou-se por refazer as análises com o objetivo de se trabalhar com uma maior retenção da variabilidade dos dados (%). Assim, excluiu-se da planilha o parâmetro de Profundidade, mantendo-se as variáveis de pH, Cd, Pb e Cu. A resposta da correlação dos dados (Factor Loading) para estas últimas quatro variáveis, foi a mesma para as análises E e T (Tabela 10). Diferentemente do que observado anteriormente (Tabela 9), nota-se que a CP1 (eixo x) explica 63,66% da variabilidade dos dados, apresentando associação significativa com Cd, Pb e Cu, ao passo que a CP2 (em y) explica 25,05% da variância dos dados, referindo-se ao pH. Apesar do aumento da retenção da variabilidade dos dados neste caso, a variável pH se manteve agrupando em eixo diferente dos demais metais, como visto anteriormente, indicando que variável de Profundidade não influencia na correlação dos dados analisados.

Tabela 10: Factor Loading – Retenção da variabilidade dos dados para os eixos CP1 e CP2 e as relações existentes entre pH e concentrações de Cd, Pb e Cu para as análises E e T.

VARIÁVEIS	Eigenvalue: 88,72%	
	CP1 (X) (63,66%)	CP2 (Y) (25,05%)
pH	-0,057210	-0,997714
Cádmio	-0,930624	0,076352
Chumbo	-0,923609	0,015777
Cobre	-0,907828	-0,031446

Análise Espacial: Os agrupamentos dos poços em comparação com as variáveis pH e concentração dos metais são mostrados na Figura 34.

Análise Temporal: Analisou-se os agrupamentos gerados em comparação ao período de 1 ano e 5 meses (17 meses), e os resultados são apresentados na Figura 35.

Figura 34: Gráfico de Escores nas componentes principais CP1 e CP2, frente à análise E, nas variáveis: pH, Cd, Pb e Cu.

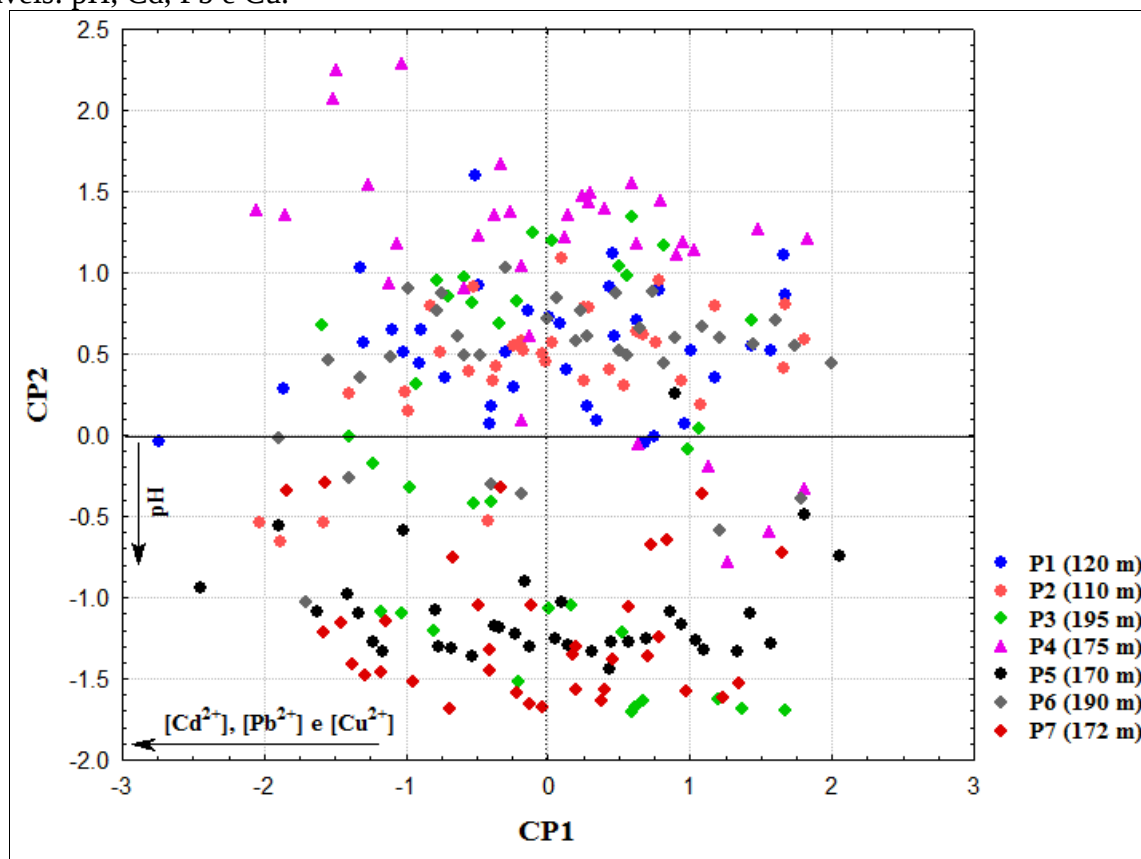
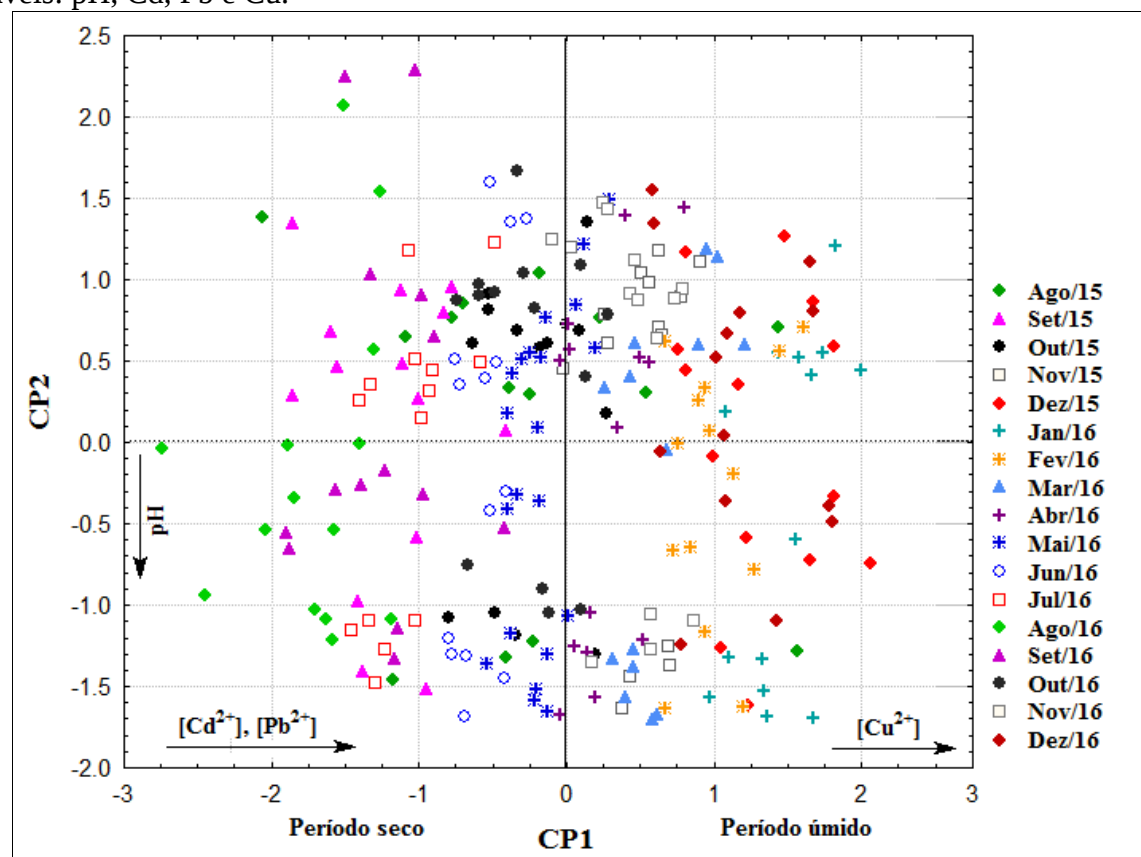


Figura 35: Gráficos de Escores nas componentes principais CP1 e CP2, frente às análises T, nas variáveis: pH, Cd, Pb e Cu.



Diante da análise de ambos gráficos E e T, nota-se que a variação das concentrações de Cd, Pb e Cu e o valor de pH medido se mantém sazonalmente semelhante de um ano pro outro. Na Figura 34 é evidenciado o agrupamento dos poços de profundidades e índices de pH semelhantes, como é o caso de P1 e P2, P3 e P6 e P5 e P7. Na Figura 35 é visto uma melhor resposta de agrupamento em CP1 (no eixo X), do que em CP2 (em Y). Esta evidência pode ser justificada pelas estações úmidas e secas, onde os agrupamentos à esquerda no eixo x (CP1) se refere ao período úmido que compreende os meses de novembro, dezembro, janeiro, fevereiro, março e abril. Os agrupamentos à direita no eixo x (CP1) referem-se ao período seco, onde estão compreendidos os meses de maio à outubro. Com esta análise pôde-se constatar o acréscimo das concentrações dos metais Cd e Pb na estiagem, e o acréscimo das concentrações de Cu em períodos chuvosos.

Como já mencionado anteriormente, aquífero significa reserva de água subterrânea que é formado pela água da chuva que se infiltra no solo e percola nos espaços entre as rochas, escorrendo muito devagar em direção ao fundo do subsolo. Enquanto a água precipitada vai penetrando no solo, ela vai sendo filtrada, perde turbidez, cor e fica cada vez mais limpa. Porém, pode levar décadas para caminhar algumas centenas de metros, e, ao encontrar rochas impermeáveis compactas, há a formação do aquífero freático [114]. Aquíferos são gigantescas esponjas subterrâneas, dentro das quais a água se move muito lentamente, alguns poucos centímetros por dia. Uma vez que a poluição penetra, leva muito mais tempo para ser eliminada no aquífero, do que em lagos ou rios. E alguns poluentes ficam presos ao solo, persistindo por muito tempo e remediar estes problemas é extremamente difícil e dispendioso [115].

Nesse sentido, haja vista o tipo de solo, a permeabilidade e os sistemas de fraturas existentes no solo do município de Presidente Prudente/SP, verifica-se que estes fatores corroboram para a alteração das rochas cristalinas, que por sua vez, servem de vias para percolação da água de chuva. Em decorrência disto, o intemperismo físico e químico das rochas subjacentes e a erosão resultam na formação de vales e depressões que alojam os leitos fluviais. Sob condições climáticas rigorosas, a decomposição química causada pelas águas pluviais na área em estudo, acarreta em solos residuais areno-argilosos e argilosos relativamente espessos [114]. Com isso, pode-se afirmar então, que há uma leve influência da precipitação em relação à variação das concentrações dos metais ao longo dos anos, como pôde ser verificados com os dados de precipitação acumulada nos últimos 13 anos (Figura 22), e os resultados apresentados na Tabela 8.

Por fim, realizou-se um último estudo excluindo-se a variável pH, mantendo-se apenas: Profundidade, Cd, Pb e Cu. Novamente, a resposta da correlação dos dados (Factor Loading) para estas variáveis, foi a mesma para as análises E e T (Tabela 11):

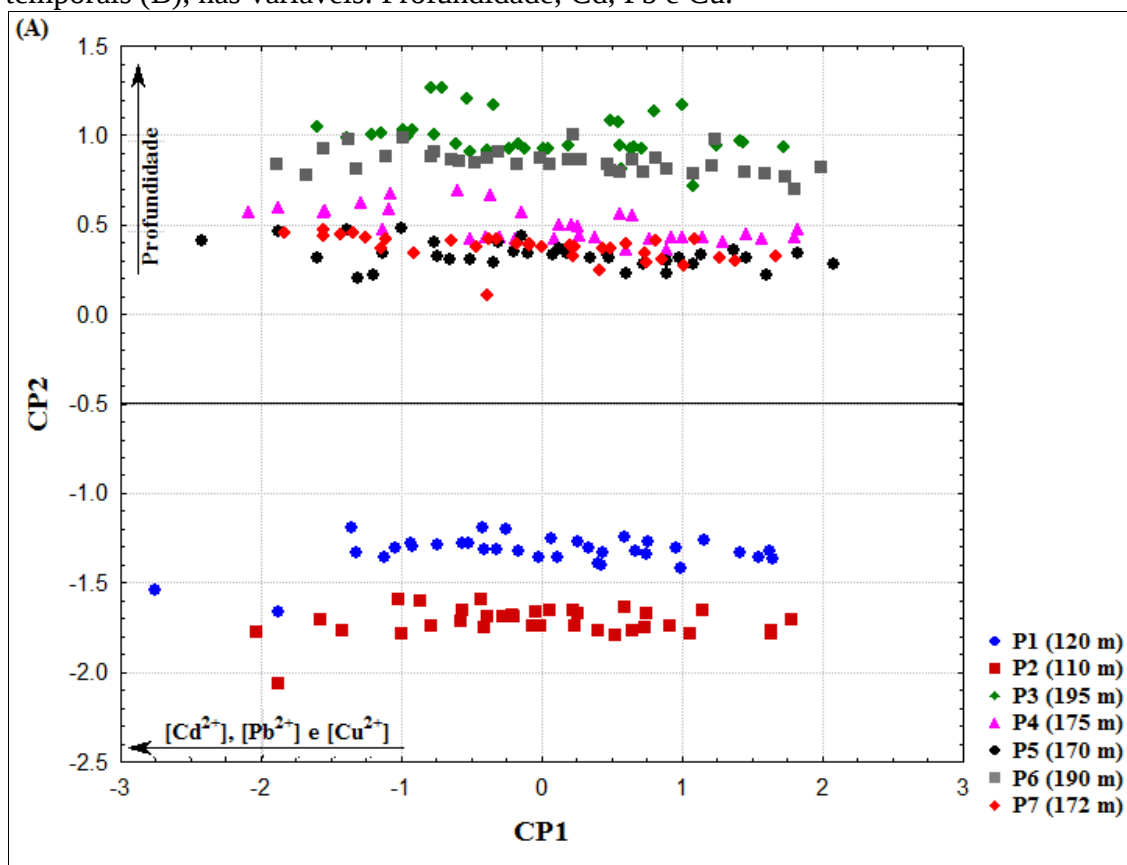
Tabela 11: Factor Loading – Retenção da variabilidade dos dados para os eixos CP1 e CP2 e as relações existentes entre Profundidade e concentrações de Cd, Pb e Cu para as análises E e T.

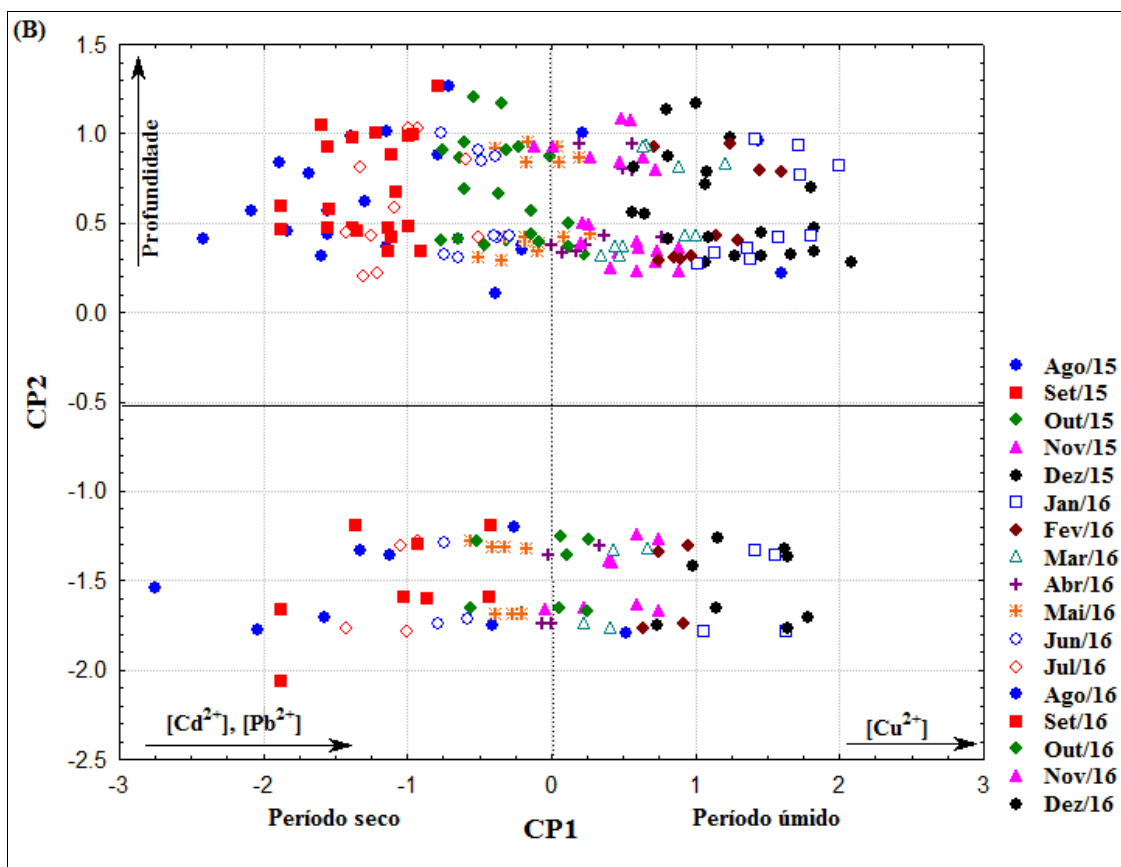
VARIÁVEIS	Eigenvalue: 89,62%	
	CP1 (X) (63,61%)	CP2 (Y) (26,01%)
Profundidade	0,021249	0,996345
Cádmio	-0,930621	0,174577
Chumbo	-0,924715	-0,127081
Cobre	-0,907313	-0,026210

Análise Espacial e Temporal (E e T): Nota-se que a CP1 explica que 63,61% da variabilidade dos dados, apresentando associação significativa com Cd, Pb e Cu, ao passo que a CP2 explica 26,01% da variância dos dados, referindo-se a profundidade.

Procurou-se analisar os agrupamentos tanto em relação a variação dos metais frente às profundidades dos 7 poços estudados (espacialmente), quanto suas variações a nível temporal. A Figura 36 apresenta os gráficos de análises Espaciais (E) em (A) e Temporais (T) em (B):

Figura 36: Gráficos de Escores nas componentes principais CP1 e CP2, frente às análises espaciais (A) e temporais (B), nas variáveis: Profundidade, Cd, Pb e Cu.





Nestes dois estudos (A e B), pôde-se verificar que os agrupamentos são observados nitidamente para os eixos y (CP2) em ambos os casos. Na Figura 36 A em CP2 (Y), é verificado as correlações existentes referindo-se às profundidades dos poços frente à variação de concentrações dos metais, onde novamente é verificado os agrupamentos para os poços de profundidade e valores de pH similares, como é exibido para P1 e P2, distinguindo-se dos demais. Por outro lado, na Figura 36 B é visto em CP2 (Y), as correlações existentes entre as profundidades dos poços frente à variação de concentrações dos metais ao longo do tempo. Sendo assim, constata-se que de fato as variações das concentrações dos metais Cd, Pb são independentes de Cu, mas se comportam de modo regular e semelhante nos seus poços de origem, além de evidenciar a distinção entre poços mais rasos (P1 e P2) e mais profundos.

Por fim, atentando-se para o eixo CP1 (eixo x), pontua-se o comportamento na variação das concentrações dos metais que também se mantém alterando regularmente de um ano pro outro. Este fato, novamente se justifica pelos períodos sazonais: precipitação nos períodos úmidos (de novembro à abril) – agrupamentos à direita do eixo x em CP1 e estiagem nos períodos de seca (agrupamentos à esquerda do eixo x em CP1) em relação ao período seco (de maio à outubro) – agrupamentos à direita do eixo x em CP1, que mostra o aumento das concentrações de Cd e Pb nos períodos secos, e o aumento das concentrações de Cu nos períodos úmidos. Esses valores podem ser justificados devido a seus comportamentos em água subterrânea, seja pelas ações antropogênicas ao longo dos anos, ou pelas reações químicas naturais de equilíbrio que ocorrem sob o aquífero.

Um estudo realizado em Dhaka, Bangladesh (KHAN et al, 2016), que é uma capital que compartilha muitos dos problemas de gestão de água comuns às grandes cidades e que está localizado em uma das maiores bacias flúvio-deltaicas do mundo, teve como finalidade a análise do comportamento dos aquíferos homogêneos e heterogêneos de Dhaka e região em relação às suas vulnerabilidades. Em muitas situações, as águas subterrâneas são utilizadas para abastecimento de água em deltas¹⁶ devido à incerteza na disposição de água superficial e alta vulnerabilidade à contaminação, como ocorre no Delta do Bengala. Diante desta incerteza e também do rápido crescimento populacional nos centros urbanos há o agravamento dos problemas de esgotamento e contaminação das águas subterrâneas. Além disso, há o aumento na recarga vertical dentro e ao redor da cidade, onde as águas superficiais e próximas da superfície são contaminadas com metais potencialmente tóxicos, compostos orgânicos, nitratos e outros poluentes, de modo frequente [116].

Numerosos estudos realizados nos últimos quarenta anos abordaram a influência da heterogeneidade do aquífero no transporte de solutos. De fato, a importância da heterogeneidade local no controle do transporte de contaminantes é vista também nos aquíferos afetados pelo Camboja e Bangladesh. Na escala da bacia, considera-se a heterogeneidade em características geológicas que abrange dezenas de quilômetros e muitas ordens de magnitude na condutividade hidráulica (K). No estudo foi representada explicitamente a heterogeneidade do aquífero em um modelo de fluxo de água subterrânea para explorar a existência e previsibilidade de fluxos rápidos e a vulnerabilidade associada dos recursos hídricos subterrâneos à contaminação em torno do centro de bombeamento de megacidade de Dhaka. Foi observado que o bombeamento de águas subterrâneas, induz caminhos de fluxo preferenciais que ameaçam a qualidade da água subterrânea bem fora dos limites da cidade. Como resultados obtidos ressalta-se que o fluxo preferencial através da estratigrafia típica dos aquíferos flúvio-deltaicos pode contaminar águas subterrâneas profundas (maiores que 150 m) em uma década, ou seja, quase um século mais rápido do que o previsto por modelos homogêneos calibrados para os mesmos dados. Também foram estudadas como as interações entre a heterogeneidade do aquífero e a exploração de água subterrânea prejudicam os recursos hídricos que abastecem esta região. Foi verificado que a exploração e o bombeamento de águas subterrâneas em Dhaka têm sido cada vez mais intensos, estendendo-se para áreas periféricas onde a água subterrânea superficial que é suscetível à contaminação, penetra no solo com alto potencial de migração. Todas as simulações mostraram que o bombeamento mudou o sistema hidrológico natural, dentro e fora do centro da cidade. Nas áreas circunvizinhas até 25 km do centro

¹⁶ Designa-se por delta a foz de um rio formado por vários canais ou braços do leito do rio. Esse tipo de foz é comum em rios de planícies, devido à pequena declividade e pequena capacidade de descarga de água, o que favorece o acúmulo de areia e aluviões na foz do rio. Tem a perfeita forma de um leque, ou triângulo, que é o mesmo formato da letra grega maiúscula com esse nome (Δ), de onde provém portanto a designação delta.

da cidade, as reservas hidráulicas subterrâneas maiores que 150 m, são mais afetadas diante daquelas em que a água subterrânea é recarregada da superfície. Em geral, o bombeamento de Dhaka fez com que os níveis das águas subterrâneas caíssem mais de 60 m ao longo dos últimos 50 anos, e os níveis estão atualmente declinando a uma taxa de mais de 3 m por ano em áreas do centro da cidade. Esta alteração maciça à hidrologia subterrânea expandiu o problema de gestão local para regional. O excesso de bombeamento reduz os níveis de água além do limite e induz a migração descendente de águas subterrâneas rasas, transportando diversos contaminantes.

Diante do exposto, é possível correlacionar com o que acontece no aquífero Bauru. De modo geral, a água subterrânea, no aquífero Bauru, situada não tão profundamente sob o solo, possui características potáveis para consumo. Mas, há evidências de poços onde foram identificadas concentrações de metais em inconformidade com padrões de potabilidade permitidos pelas legislações [117]. Devido o aquífero Bauru ser um aquífero livre, sua recarga é feita por toda sua extensão, e por isso, a sua suscetibilidade à poluição é aumentada [28].

Por possuírem tendências toxicológicas frente à qualidade da água subterrânea destinada ao consumo, os elementos Cd, Pb e Cu analisados, necessitam de estudos tangentes a sua identificação e quantificação, haja visto que doses elevadas destes elementos podem oferecer riscos à saúde pública se não forem devidamente monitorados.

A concentração de metais encontrada nas águas subterrâneas é causada, possivelmente, pela espécie das rochas da região – capaz de fornecer meios de atenuar ou acentuar tais concentrações, tanto através das ações antropogênicas, quanto por reações naturais que ocorrem no aquífero. Fatores, como: adsorção de elementos a partículas em suspensão na coluna d'água e pluviosidade acumulada ao longo dos anos implicaram na época de amostragem contribuindo para as oscilações das concentrações destas substâncias no aquífero [118]. Metais potencialmente tóxicos como Cd, Pb e Cu, podem concentrar-se ou acumular-se no solo e nas rochas, possibilitando eventualmente atingir a água subterrânea por meio de erosões devido situações específicas de certas atividades agrícolas, e, principalmente industriais, como a existência de poços mal vedados [119].

6. CONCLUSÃO

Existem diversas definições para “qualidade de vida”, mas não se pode negar que com a ausência de boas condições para a manutenção da saúde pública não é possível ter qualidade de vida. Para isso, o acesso faz-se necessária as mínimas condições de saneamento.

A partir de dados fornecidos pelo DAEE, CETESB e SABESP, foi possível identificar os poços disponíveis em Presidente Prudente/SP e assim, definir os pontos para a realização das coletas.

As pesquisas empreendidas neste trabalho, que fora desenvolvido ao longo de um período de 1 ano e 5 meses de coleta de água subterrânea utilizada para abastecimento e consumo humano, nos pontos estudados, apresentaram valores de pH em conformidade com padrões estabelecidos pelo Ministério da Saúde.

Para a realização de um diagnóstico ambiental dos elementos determinados, de modo geral, se mostraram em acordo com as normativas estabelecidas pela CETESB, com exceção de Cd e Pb que mostraram-se excedentes em alguns períodos de tempo.

Acerca do pH, para os pontos P5 e P7, que apresentaram valores mais alcalinos, foi possível verificar a relação similar e proporcional existente entre aumento de pH com o aumento de profundidade, justificado pelo tipo de rocha encontrado na região.

Para os elementos determinados, Cd, Pb e Cu, o método de análise pela voltametria de redissolução anódica com mercúrio como eletrodo de trabalho (HMDE) foi satisfatório para varreduras conjuntas de Cd e Pb separadamente de Cu. Os parâmetros experimentais otimizados: volume da amostra e tempo de pré-concentração selecionados, foram 8,0 mL e 300 s, respectivamente, uma vez que demonstraram um maior incremento na magnitude de corrente e ser suficiente para realizar as análises dos metais Cd, Pb e Cu em amostras de água subterrânea.

O método de identificação e determinação dos metais mostrou-se satisfatório, exibindo baixos limites de detecção e de sensibilidade.

Os resultados da PCA apontaram uma grande semelhança entre as amostras em relação à sazonalidade, profundidade, pH e variações de concentração dos metais. Isto é possível devido os poços se situarem sob a mesma formação geológica, e possivelmente captam água do mesmo aquífero.

As análises de componentes principais (PCA), indicaram similaridade no comportamento do aumento e diminuição das concentrações de Cd, Pb e Cu, tendo este último, um comportamento independente para as variações de suas concentrações. Além disso, indicou também similaridade no comportamento nos poços de menores profundidades (P1 e P2).

Diante do exposto, ressalta-se a necessidade da fiscalização e controle da potabilidade da água subterrânea que é destinada ao abastecimento público. Além disso, também é importante o estudo da área abrangente pelo aquífero, bem como o estudo do uso da terra da região e a finalidade do uso da água, para que sejam minimizados os riscos de proliferação de doenças, que ocasionam em problemas na saúde pública, devido à presença de contaminantes.

REFERÊNCIAS

- [1] NASCIMENTO, C. C. Urbanização- processo, causas e efeitos. **Meio Ambiente: Qualidade de Vida e Desenvolvimento**, 1992.
- [2] SALOMON, J. J.; SAGASTI, F. and SACHS-JEANTET, C. Da tradição à modernidade. **Estudos Avançados**, v. 7, n. 17, p. 07-33, 1993.
- [3] RAVIKUMAR, P.; MEHMOOD, M. A. and SOMASHEKAR, R. K. Interpretation of Groundwater Quality and Radon Estimation in the Selected Region of Bangalore North Taluk, Karnataka, India. **Research & Reviews : Journal of Ecology and Environmental Sciences**, v. 3, n. 2, p. 73-81, 2015.
- [4] YABE, M. J. S. and OLIVEIRA, E. D. Metais pesados em águas superficiais como estratégia caracterização de bacias hidrográficas. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 551-556, 1998.
- [5] JALALI, M. Salinization of groundwater in arid and semi-arid zones: an example from Tajarak, western Iran. **Environmental Geology**, v. 52, n. 6, p. 1133-1149, 2007.
- [6] SUBRAMANI, T.; RAJMOHAN, N. and ELANGO, L. Groundwater geochemistry and identification of hydrogeochemical processes in a hard rock region, Southern India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 162, n. 1-4, p. 123-137, 2010.
- [7] KJELDSSEN, P. and CHRISTENSEN, T. H. A simple model for the distribution and fate of organic chemicals in a landfill: MOCLA. **Waste Manag Res**, v. 19, n. 3, p. 201-16, 2001.
- [8] JALALI, M. Hydrochemical identification of groundwater resources and their changes under the impacts of human activity in the Chah basin in western Iran. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 130, n. 1-3, p. 347-364, 2007.
- [9] RAO, N. S. Factors controlling the salinity in groundwater in parts of Guntur district, Andhra Pradesh, India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 138, n. 1-3, p. 327-341, 2008.
- [10] EAMUS, D., *et al.* A functional methodology for determining the groundwater regime needed to maintain the health of groundwater-dependent vegetation. **Aust J Bot**, v. 54, p. 97-114, 2006.
- [11] CETESB. Legislação Brasileira: Amostragem de águas subterrâneas. **Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental**, 1999.
- [12] CETESB. Valores Orientados para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo. **Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental**, 2014.
- [13] NRIAGU, J. O. A Silent Epidemic of Environmental Metal Poisoning. **Environmental Pollution**, v. 50, n. 1-2, p. 139-161, 1988.
- [14] CONAMA. Resolução CONAMA nº237, de 19 de dezembro de 1997. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**, p. 30841-30843, 1997.
- [15] BAIRD, C. Química Ambiental. **Ed. Bookman**, 2.ed, p. 556-557, 2002.
- [16] BODO, B. A. Heavy-Metals in Water and Suspended Particulates from an Urban Basin Impacting Lake-Ontario. **Science of the Total Environment**, v. 87-8, p. 329-344, 1989.
- [17] BUBB, J. M.; RUDD, T. and LESTER, J. N. Distribution of Heavy-Metals in the River Yare and Its Associated Broads .2. Copper and Cadmium. **Science of the Total Environment**, v. 102, p. 169-188, 1991.
- [18] PACHECO, W. F., *et al.* Voltammetry: A Brief Review About Concepts. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.
- [19] BRASIL. Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano. **Secretaria de Vigilância em Saúde**, p. 212, 2006.
- [20] BRASIL. FUNASA - Fundação Nacional da Saúde. **Manual prático de análise de água. 4. ed**, Brasília-DF, p. 150, 2013.
- [21] MELO, G. B. Efluentes Atmosféricos e Qualidade do Ar. **Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG**, Belo Horizonte - MG, 1997.

- [22] BORGHETTI, N. R. B.; BORGHETTI, J. R. and ROSA FILHO, E. F. Aquífero Guarani: a verdadeira integração dos países do Mercosul. **GIA: Fundação Roberto Marinho**, p. 214, 2004.
- [23] PROENÇA, C. A. Determinação de Cd, Pb e Cu em particulados atmosféricos da região de Presidente Prudente por análise voltamétrica utilizando eletrodo de mercúrio. **Dissertação de Mestrado. IBILCE/UNESP: Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas**, São José do Rio Preto-SP, 2014.
- [24] IGM. Instituto Geológico Mineiro. Hidrogeologia: Água Subterrânea - Conhecer para proteger e preservar. **Instituto Nacional de Meteorologia**, 2001. Disponível em: <http://www.ineg.pt/download/2848/agua_subterranea.pdf> Acesso em: 15/07/2016>.
- [25] OLIVEIRA, M. R. D., OLIVEIRA, Mara R.; Investigação da Contaminação por Metais Pesados da Água e do Sedimento de Corrente nas margens do Rio São Francisco e tributários, a jusante da Represa da Cemig, no município de Três Marias, Minas Gerais, 2007.
- [26] ABAS, Associação Brasileira de Água Subterrânea. Disponível em: <<http://www.abas.org/educacao.php>>. Acessado em 27/07/2016.
- [27] REBOUÇAS, A. C. Diagnóstico do setor hidrogeológico. **ABAS - Associação Brasileira de Água Subterrânea**, 1996.
- [28] IRITANI, M. A. and EZAKI, S. As águas subterrâneas do Estado de São Paulo. **Secretaria de Estado do Meio Ambiente – SMA. 3ª edição**, Disponível em: <<http://www.ambiente.sp.gov.br/publicacoes/files/2013/04/01-aguas-subterraneas-2012.pdf>>. Acesso em 31/08/2016, 2012.
- [29] SHIKLOMANOV, I. A. World water resources: a new appraisal and assessment for the 21st century. . **Paris: UNESCO**, p. 76, 1998.
- [30] REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B. and TUDINSI, J. G. Águas Doces no Brasil: Capital ecológico, uso e conservação. **2ª ed. Ed. Escrituras, São Paulo-SP**, 2002.
- [31] REBOUÇAS, A. C. Groundwater in Brazil. v. 11, p. 209-214, 1988.
- [32] LÓSSIO, R. and SANTOS, M. S. T. Comunicação rural e desenvolvimento local: a recepção do Programa Águas Subterrâneas do Nordeste do Brasil - Proasne - no povoado de Samambaia – PE. **FUNDAJ - Fundação Joaquim Nabuco**, Recife-PE, 2003.
- [33] ROCHA, L. A. B. D. Sistema Aquífero Guarani. Disponível em: <<http://www.outorga.com.br/pdf/Artigo%20312%20-%20Sistema%20Aqu%C3%ADfero%20Guarani.pdf>>. Acesso em 29/04/2016.
- [34] UNESCO. Internationally Shared (Transboundary) Aquifer Resources Management: Their significance and sustainable management. . **International Hydrological Programme - IHP. Non Serial Publications in Hydrology**, Paris: UNESCO, 2001.
- [35] IGM. Instituto Geológico Mineiro. Hidrogeologia: Água Subterrânea - Conhecer para proteger e preservar. **Instituto Nacional de Meteorologia**, 2001. Disponível em: <http://www.ineg.pt/download/2848/agua_subterranea.pdf> Acesso em: 15/07/2016>.
- [36] KORZUN, V. World Water Balance and Water Resources of the Earth. **Estudios e Informes en Hidrología**,. Paris, UNESCO, v. 25, 1978.
- [37] BOGOTA, D. C. X-rays taken of gigantic aquifer in Valle del Cauca. **Agencia de Notícias UN - Universidad Nacional de Colombia**, 2012. Disponível em: <<http://agenciadenoticias.unal.edu.co/detalle/article/x-rays-taken-of-gigantic-aquifer-in-valle-del-cauca.html>>. Acesso em 21/07/2016.
- [38] CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental: Inventário de Resíduos Sólidos. **Secretaria de Estado do Meio Ambiente – SMA. São Paulo-SP**, 2003.
- [39] OSKIN, B. Aquifers: Underground Stores of Freshwater. Disponível em: <<http://www.livescience.com/39625-aquifers.html>> Acesso em 29/04/2016.
- [40] FETTER, C. W. Applied hydrogeology. **Charles E. Merrill Publishing Company. Columbus. 3º ed**, p. 691, 1994.
- [41] DOMENICO, P. A. and SCHWARTZ, F. W. Physical and Chemical Hydrogeology. **New York. John Wiley and Sons. 2ª edition**, 1998.

- [42] LEITE, C. A. S. and SCHOBENHAUS, C. Folha SF.23 - Rio de Janeiro-RJ em: Carta geológica do Brasil ao Sistema de informações Geográficas. **Programa Geologia do Brasil. Brasília-DF**, 2004.
- [43] LOPES, R. C. and SCHOBENHAUS, C. Folha SF.22 - Paranapanema em: Carta geológica do Brasil ao Sistema de Informações Geográficas. **Programa Geologia do Brasil. Brasília-DF**, v. 28, p. 34-43, 2008.
- [44] PERROTTA, M. M. and SCHOBENHAUS, C. Folha SG.22 - Curitiba-PR em: Carta geológica do Brasil ao Sistema de Informações Geográficas. **Programa Geologia do Brasil, Brasília-DF. CPRM**, 2004,
- [45] SALVADOR, E. D. and SCHOBENHAUS, C. Folha SG.23 - Iguape em: Carta geológica do Brasil ao Sistema de Informações Geográficas. **Programa Geologia do Brasil. Brasília-DF. CPRM**, 2004.
- [46] DAEE; IG; IPT and CPRM. Mapa de águas subterrâneas do Estado de São Paulo. **DAEE-Departamento de Águas e Energia Elétrica. IG-Instituto Geológico. IPT-Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. CPRM-Serviço Geológico do Brasil**, 2005.
- [47] FERNANDES, L. A. and COIMBRA, A. M. A cobertura cretácea suprabasáltica no Estado do Paraná e Pontal do Paranapanema-SP: Os grupos Bauru e Caiuá. **Congresso Brasileiro de Geologia. Boletim de Resumos Expandidos. São Paulo-SP**, v. 2, p. 506-508, 1992.
- [48] SUGUIO, K. Introdução à Sedimentologia. **Edgard Blücher. São Paulo-SP**, 2003.
- [49] FERNANDES, L. A. Estratigrafia e evolução geológica da parte oriental da Bacia Bauru **Tese de Doutorado. Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo - USP**, São Paulo-SP, 1998.
- [50] DAEE. Estudo de águas subterrâneas na Região Administrativa 2. **Departamento de Água e Energia Elétrica**, Santos-SP, v. 2, 1979a.
- [51] CAMPOS, J. E. Carta Hidrogeológica do Estado de São Paulo. **Joint World Congress on Groundwater. Anais ABAS**, Fortaleza-CE, 2000.
- [52] IBGE. Mapa topográfico do Estado de São Paulo. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**, Rio de Janeiro-RJ. Disponível em: <www.ibge.gov.br/pub/Cartas_e_Mapas>. Acesso em 01/09/2016, 2001.
- [53] DAEE. Estudo de Águas Subterrâneas nas Regiões Administrativas 10 e 11. **Departamento de Água e Energia Elétrica**, Presidente Prudente-SP e Marília-SP, v. 1 e 2, 1979b.
- [54] PERROTTA, M. M. Mapa Geológico do Estado de São Paulo. **Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil**, CPRM, São Paulo-SP, 2005.
- [55] DAEE and LEBAC. Águas subterrâneas no Estado de São Paulo: Diretrizes de Utilização e Proteção. **Departamento de Águas e Energia Elétrica. Laboratório de Estudo de Bacias. Instituto Geociências e Ciências Exatas**, São Paulo-SP, p. 09, 2013.
- [56] AVICULTURA. Disponível em <<https://pt.engormix.com/MA-avicultura/administracao/artigos/abastecimento-agua-sanitizacao-producao-animal-t222/124-p0.htm>> Acessado em: 30/04/2016.
- [57] CAMPOS, H. C. N. S. Caracterização e cartografia das províncias hidrogeoquímicas do Estado de São Paulo. **Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (USP)**, p. 117. São Paulo-SP, 1993.
- [58] FOSTER, S. and HIRATA, R. C. A. Groundwater pollution risk evaluation: a survey manual using available data. **Pan American Center for Sanitary Engineering and Environmental Sciences**, p. 98. Lima, Peru, 1988.
- [59] ZHANG, Q.; YANG, X.; ZHANG, Y. and ZHONG, M. Risk assessment of groundwater contamination: a multilevel fuzzy comprehensive evaluation approach based on drastic model. **Scientific World Journal**, 2013.
- [60] AL-KHATIB, I. A. and ARAFAT, H. A. Chemical and microbiological quality of desalinated water, groundwater and rain-fed cisterns in the Gaza strip. **Desalination**, Palestine, v. 249, p. 1165-1170, 2009.

- [61] AYDIN. The microbial and physico-chemical quality of groundwater in west Thrace, Turkey. **Pol J Environ Stud**, v. 16, n. 3, p. 377-383. Turkey, 2007.
- [62] MISHRA, A. and BHATT, V. Physico-Chemical and Microbiological Analysis of Under Ground Water in V. V Nagar and Near by Places of Anand District, Gujarat, India. **E-Journal of Chemistry**, v. 5, n. 3, p. 486-492. India, 2008.
- [63] FREITAS, M. B. D. and ALMEIDA, L. M. D. Qualidade da água subterrânea e sazonalidade de organismos coliformes em áreas densamente povoadas com saneamento básico precário. **X Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas**, 1998.
- [64] FREITAS, M. B. D.; BRILHANTE, O. M. and ALMEIDA, L. M. D. Importância da análise de água para a saúde pública em duas regiões do Estado do Rio de Janeiro: enfoque para coliformes fecais, nitrato e alumínio. **Análise de Água e Saúde Pública**, v. 17, p. 651-660. Rio de Janeiro-RJ, 2001.
- [65] RAMIREZ, E.; ESPERANZA, R. and MARIA ELENA, M. Microbiological and physicochemical quality of well water used as a source of public supply. **Air, Soil and Water Research**, p. 105, 2010.
- [66] HEXEMER, A. M., *et al.* An investigation of bacteriological and chemical water quality and the barriers to private well water sampling in a Southwestern Ontario Community. **J Water Health**, v. 6, n. 4, p. 5-521. Ontario, 2008.
- [67] FREEZE, R. A. and CHERRY, J. A., *Original Groundwater*. 1979.
- [68] MACFARLANE, D. S.; CHERRY, J. A.; GILLHAM, R. W. and SUDICKY, E. A. Migration of contaminants in groundwater at a landfill: A case study. **Groundwater flow and plume delineation. Jour. Hydrology.**, v. 63, p. 1-29, 1983.
- [69] TOLEDO, V. E., *et al.* Evaluation of levels, sources and distribution of toxic elements in PM10 in a suburban industrial region, Rio de Janeiro, Brazil. **Environ Monit Assess**, v. 139, n. 1-3, p. 49-59. Rio de Janeiro-RJ, 2008.
- [70] QUITÉRIO, S. Evaluation of Levels, Sources and Distribution of Airborne Trace Metals in Seven Districts of the Baixada Fluminense, Rio de Janeiro, Brazil. **Atmospheric Environment**, Rio de Janeiro-RJ, 2005.
- [71] NORDBERG, G. F.; GOYER, R. A. and CLARKSON, T. W. Impact of effects of acid precipitation on toxicity of metals. **Environmental Health Perspectives**, v. 63, p. 169-180, 1985.
- [72] GRANEY, J. R. and ERIKSEN, T. M. Metals in pond sediments as archives of anthropogenic activities: a study in response to health concerns. **Applied Geochemistry**, v. 19, n. 7, p. 1177-1188, 2004.
- [73] WU, J. T., *et al.* Effects of vegetative-periodic induced rhizosphere variation on the uptake and translocation of metals in *Phragmites australis* (Cav.) Trin ex. Steudel growing in the Sun Island Wetland. **Ecotoxicology**, v. 22, n. 4, p. 608-618, 2013.
- [74] SILVA, A. C. D. and FERNANDES, C. R., *Análise de contaminação do solo e água subterrânea em área utilizada para descarte de rejeitos provenientes do refinamento de óleo lubrificante na cidade de Presidente Prudente – SP*. 2013: Trabalho de Graduação. Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista (UNESP). Presidente Prudente-SP.
- [75] QUEVAUVILLER, P. The progress state of European implementation of the WFD. **Houille Blanche-Revue Internationale De L'Eau**, v. 4, p. 55-57. France, 2006.
- [76] WHO. Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulphur dioxide. **World Health Organization. Summary of Risk Assessment**, Geneva, 2006.
- [77] AZEVEDO, F. A. and CHASIN, A. A. M. Metais: Gerenciamento da toxicidade. **Editora Atheneu**, p. 554. São Paulo-SP, 2003.
- [78] BOWLER, R. M. and CONE, J. E. Segredos em Medicina do Trabalho. United States, 2001.
- [79] NAPCA. Control techniques for particulates air pollutants, education and welfare. **National Air Pollution Control Administration Publication. Dept. of Health**, Washington, 1969.
- [80] MOHANRAJ, R.; AZEEZ, P. A. and PRISCILLA, T. Heavy metals in airborne particulate matter of urban Coimbatore. **Arch Environ Contam Toxicol**, v. 47, n. 2, p. 162-7, 2004.

- [81] ERNST, W. G. Overview of naturally occurring Earth materials and human health concerns. **Journal of Asian Earth Sciences**, v. 59, p. 108-126, 2012.
- [82] GIMBERT, F., *et al.* How subcellular partitioning can help to understand heavy metal accumulation and elimination kinetics in snails. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 27, n. 6, p. 1284-1292, 2008.
- [83] IBGE. Censo demográfico 2010. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**, Rio de Janeiro-RJ, 2010.
- [84] SMC. História de Presidente Prudente-SP. Disponível em: <<http://museu.presidentepudente.sp.gov.br/historiapp.php>>. Acessado em: 02/06/2015. **Secretaria Municipal de Cultura**, Presidente Prudente-SP, 2015.
- [85] KOPPEN, W. Climatología. **Fondo de Cultura Económica**, p. 478. México, 1948.
- [86] MONTEIRO, C. A. F., *A dinâmica climática e as chuvas no Estado de São Paulo: Estudo em forma de Atlas*, USP/IGEOG. 1973.
- [87] SANT'ANNA NETO, J. L. and BARRIOS, N. A. Z. Variabilidade e tendência das chuvas na região de Presidente Prudente-SP. **Revista de Geografia da UNESP**, v. 11, p. 63-76. Presidente Prudente-SP, 1992
- [88] GODOY, M. C. T. F. Estudo hidrogeológico das zonas não saturada e saturada da Formação Adamantina, em Presidente Prudente, Estado de São Paulo. **Tese de Doutorado. Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo (USP)**, São Paulo-SP, 1999.
- [89] GODOY, M. C. T. F. Mapeamento geotécnico preliminar da região urbana de Presidente Prudente. **Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo (EESC/USP)**, v. 2. São Carlos-SP, 1989
- [90] GODOY, M. C. T. F. Estudo de viabilidade para a instalação de poço tubular destinado ao abastecimento de água para a Faculdade de Ciência e Tecnologia – UNESP, Presidente Prudente-SP. **Comunicação interna**, p. 18. Presidente Prudente-SP, 1997.
- [91] CETESB. Amostragem e monitoramento das águas subterrâneas. **Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental**, 1999.
- [92] ABNT. NBR 13.895: Construção de Poços de Monitoramento e Amostragem. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, Rio de Janeiro-RJ, 1997.
- [93] LOCATELLI, C.; GARAI, T. and FAGIOLI, F. Critical comparison of alternating current and differential pulse voltammetry in the determination of some heavy metals in sea-water **Microchimica Acta** v. 107, n. 1, p. 41-48, 1992.
- [94] RILEY, T. and WATSON, A. Polarography and other Voltammetric Methods. **John Wiley & Sons**, London, 1987.
- [95] GALLI, A., *et al.* Electroanalytical techniques for the determination of pesticides in foods. **Química Nova**, v. 29, p. 105-112, 2006.
- [96] OSTAPCZUK, P.; VALENTA, P.; RÜTZEL, H. and NÜRNBERG, H. W. Application of differential pulse anodic stripping voltammetry to the determination of heavy metals in environmental samples. **Science of the Total Environment**, v. 60, p. 1-16, 1987.
- [97] GILBERT, D. D. and GILBERT, D. D. Pulse polarographic determination of nickel and vanadium. **Analytical Chemistry**, v. 37, p. 1102-1103, 1965.
- [98] METROHM. Cadmium, lead, and copper in drinking water. **VA Application Note** v. 86.
- [99] RATH, S. O uso de técnicas voltamétricas na análise de solos e água. **VIII Encontro Nacional sobre Métodos dos Laboratórios da Embrapa. Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas**, Jaguariúna, 2003.
- [100] MENDONÇA, E. C. C. N. and SOUZA, P. S. Aplicação da técnica de análise de componentes principais para caracterização de águas de poços artesianos de áreas urbanas de Goiânia e Aparecida de Goiânia-GO. **Revista Pluralis**, v. 1, n. 1, p. 19-36. Disponível em: <<http://www.prp.ueg.br/revista/index.php/revistapluralisvirtual/article/view/237>>. Acessado em 12/04/2017, 2011.

- [101] PATIL, V. H.; SINGH, S. N.; MISHRA, S. and DONAVAN, D. T. Efficient theory development and factor retention criteria: Abandon the 'eigenvalue greater than one' criterion. **Journal of Business Research**, v. 61(2), p. 162-170, 2008.
- [102] FLOYD, F. J. and WIDAMAN, K. F. Factor analysis in the development and refinement of clinical assessment instruments. **Psychological Assessment**, n. 7, p. 286-299, 1995.
- [103] BARISON, M. R. Estudo hidrogeoquímico da porção meridional do Sistema Aquífero Bauru no Estado de São Paulo. p. 151. Rio Claro-SP, 2003.
- [104] GODOY, M. C. T. F., et al., *Características do cimento dos depósitos sedimentares da Bacia Bauru: Região de Presidente Prudente - SP*.
- [105] PAULA E SILVA, F.; CHANG, H. K. and CAETANO-CHANG, M. R. Perfis de referência do Grupo Bauru (K), oeste do Estado de São Paulo. **Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo (USP)**, v. 22, p. 21-32, 2003.
- [106] SHUQAIR, S. M. S. Estudo da contaminação do solo e água subterrânea por elementos tóxicos originados de rejeitos das minas de carvão de figueira no Estado do Paraná. **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**. 2002.
- [107] RIBEIRO, J. A. S. Balanço Mineral Brasileiro: Cobre. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/cobre.pdf>>. Acesso em: 19/09/2016. 2001.
- [108] COMPANHIA DE PESQUISAS DE RECURSOS MINERAIS. **Serviço Geológico do Brasil**. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=1377&sid=129>>. Acesso em: 11/04/2017, 2013.
- [109] UFJF. Otimização de um método espectrofotométrico para quantificação de ferro. **Departamento de Química – UFJF - Universidade Federal de Juiz de Fora-MG**. Disciplina de Metodologia Analítica. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/nupis/files/2012/03/Apostila.pdf>>. Acessado em: 11/04/2017, 2012.
- [110] CETESB. Relatório de qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo: 2010-2012. **São Paulo-SP**. p. 258. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-subterraneas/111-publicacoes-e-relatorios>>. Acessado em: 11/04/2017, 2012.
- [111] CAPOANE, V. Qualidade da água e sua relação com o uso da terra em duas pequenas bacias hidrográficas. **Dissertação de Mestrado em Ciência do Solo. Universidade Federal de Santa Maria - UFSM**, p. 106. Santa Maria-SC, 2011.
- [112] BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília-DF. Disponível em: <http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/port_2914_qualidade_h2o.pdf> Acessado em: 11/04/2017, 2011.
- [113] COMPANHIA DE PESQUISAS DE RECURSOS MINERAIS. Projeto de rede integrada de monitoramento as águas subterrâneas: relatório diagnóstico Sistema Aquífero Bauru-Caiuá nos Estados de São Paulo, Mato Grosso do Sul e Paraná, Bacia do Paraná. **Serviço Geológico do Brasil. Belo Horizonte-MG**. Disponível em: <http://cprm.gov.br/publique/media/VOLUME%2014_Sistema%20Aquifero%Bauru_Caiua_SP_P_R_MS%20.pdf>. Acessado em: 11/04/2017, 2012.
- [114] NASCIMENTO, S. A. D. M. and BARBOSA, J. S. F. Qualidade da água do aquífero freático no Alto Cristalino de Salvador, Bacia do Rio Lucaia, Salvador, Bahia. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 35, n. 4, p. 543-550, 2005.
- [115] Água Subterrânea. **Portal São Francisco**. Disponível em: <<http://www.portalsaofrancisco.com.br/meio-ambiente/agua-subterranea>>. Acesso em 25/05/2017.
- [116] KHAN, M. R., et al. Megacity pumping and preferential flow threaten groundwater quality. **Nat Commun**, v. 7, p. 12833, 2016.

- [117] SISTE, N. A. and SOUZA, A. T. A qualidade da água das minas utilizadas para fins de potabilidade em pontos de afloramentos do aquífero Bauru no entorno de Presidente Prudente-SP. **Colloquium Exactarum**, v. 5, n. Especial, p. 141-148, 2013.
- [118] SISINNO, C. L. S. and MOREIRA, J. C. Avaliação da contaminação e poluição ambiental na área de influência do aterro controlado do Morro do Céu, Niterói-RJ. **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro-SP, v. 12, p. 515-523, 1996.
- [119] RESENDE, A. V. Agricultura e qualidade da água: contaminação da água por nitrato. **Embrapa Cerrados**, n. 57, p. 29, 2002.

APÊNDICE A – Medidas de pH nas amostras efetuadas quinzenalmente entre agosto/2015 à dezembro/2016.

Medidas de pH nas amostras, efetuadas entre agosto/2015 à dezembro/2016.

DATA	P1 (120 m)	P2 (110 m)	P3 (195 m)	P4 (175 m)	P5 (170 m)	P6 (190 m)	P7 (172 m)
05/ago	7,69	7,59	7,11	6,87	9,29	7,22	9,35
20/ago	7,36	7,63	7,15	6,71	9,35	7,26	9,64
04/set	7,78	7,79	7,42	6,7	9,23	7,66	9,62
19/set	7,96	7,21	7,1	7,07	8,78	7,61	9,68
04/out	7,24	7,05	7,23	7,39	9,28	7,41	9,14
19/out	7,78	7,37	7,35	6,53	9,38	7,21	9,39
03/nov	7,19	7,51	6,88	6,67	9,59	7,32	9,71
18/nov	6,96	7,15	6,94	6,71	9,35	7,27	9,4
03/dez	7,54	7,31	6,72	6,55	9,37	7,52	9,61
18/dez	6,91	7,22	8,07	8,31	8,73	8,61	8,65
02/jan	7,32	7,42	9,77	6,59	9,43	7,41	9,55
17/jan	7,31	7,69	9,78	8,57	9,41	7,31	9,61
01/fev	7,89	7,55	9,72	8,76	9,23	7,15	8,62
16/fev	7,98	7,23	9,71	8,14	7,69	7,32	8,65
02/mar	8,03	7,49	9,75	6,69	9,35	7,31	9,46
17/mar	7,31	7,58	9,78	6,63	9,42	7,28	9,67
01/abr	7,89	7,34	9,26	6,37	9,39	7,38	9,66
16/abr	7,21	7,41	9,09	6,41	9,34	7,36	9,77
01/mai	7,19	7,42	9,12	6,32	9,39	7,34	9,76
16/mai	7,46	7,39	9,62	6,63	9,27	7,05	9,69
31/mai	7,83	7,53	8,43	7,87	9,48	8,35	8,33
15/jun	6,29	7,57	8,45	6,48	9,44	8,32	9,56
30/jun	7,63	7,45	9,36	6,51	9,45	7,46	9,84
15/jul	7,55	7,86	7,72	6,64	9,43	7,46	9,64
30/jul	7,48	7,76	9,25	6,79	9,25	7,63	9,31
14/ago	7,44	8,66	9,26	6,41	9,29	9,17	9,38
29/ago	8,16	8,65	8,07	5,82	9,21	8,11	8,47
13/set	6,97	8,81	8,24	5,71	8,78	8,45	8,48
28/set	7,32	8,61	8,42	5,67	9,53	7,16	9,38
13/out	6,99	6,8	6,98	7,14	9,03	7,16	8,89
28/out	7,53	7,12	7,1	6,28	9,13	6,96	9,14
12/nov	6,94	7,26	6,63	6,42	9,34	7,07	9,46
27/nov	6,71	6,9	6,69	6,46	9,1	7,02	9,15
12/dez	7,29	7,06	6,47	6,31	9,12	7,27	9,36
27/dez	6,66	6,97	7,82	8,06	8,48	8,36	8,41

APÊNDICE B – Concentrações dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} ($\mu\text{g/L}^{-1}$) nos pontos de 1 a 7 no ano de 2015 e 2016 em Presidente Prudente/SP.

Concentrações dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} ($\mu\text{g/L}^{-1}$) nos pontos de 1 a 7 no ano de 2015 em Presidente Prudente/SP.

P1 - Cemitério Pq. Paz - [C] µg/L				P2 - Pq. Res. Damha II - [C] µg/L				P3 - SESC Termas - [C] µg/L				P4 - Sindicato dos Banc - [C] µg/L			
Coletas	Cádmio	Chumbo	Cobre	Coletas	Cádmio	Chumbo	Cobre	Coletas	Cádmio	Chumbo	Cobre	Coletas	Cádmio	Chumbo	Cobre
05/ago	10,77	8,43	214,89	05/ago	3,07	7,61	84,00	05/ago	2,07	1,04	43,89	05/ago	7,61	16,92	114,64
20/ago	14,57	42,05	315,3	20/ago	7,72	16,68	244,82	20/ago	28,04	4,68	566,68	20/ago	59,33	81,67	404,87
04/set	12,66	328,76	292,96	04/set	19,61	19,98	408,04	04/set	37,18	44,72	381,04	04/set	48,50	46,96	635,58
19/set	12,65	10,62	220,94	19/set	17,93	19,77	258,02	19/set	36,07	9,07	193,03	19/set	19,49	28,38	397,21
04/out	7,22	7,65	135,42	04/out	12,35	16,75	196,74	04/out	26,14	8,77	134,01	04/out	12,71	8,68	101,57
19/out	6,04	6,94	97,23	19/out	8,22	11,79	166,36	19/out	20,92	8,56	96,11	19/out	8,40	7,67	88,17
03/nov	5,02	4,21	67,68	03/nov	7,82	9,98	119,01	03/nov	8,46	4,09	48,30	03/nov	3,75	7,54	48,81
18/nov	3,93	3,88	59,28	18/nov	7,27	9,00	53,74	18/nov	7,94	3,76	47,85	18/nov	2,73	4,91	44,53
03/dez	3,02	2,48	30,45	03/dez	3,25	5,94	46,85	03/dez	7,45	1,88	45,02	03/dez	2,49	2,31	13,27
18/dez	1,04	1,65	24,56	18/dez	1,18	1,05	18,58	18/dez	6,73	1,03	42,14	18/dez	2,29	2,03	3,29

P5 -UNESP - central Lab-[C] µg/L				P6 - UNESP - CPIDES - [C] µg/L				P7 - UNESP -Jd. Icaray - [C] µg/L			
Coletas	Cádmio	Chumbo	Cobre	Coletas	Cádmio	Chumbo	Cobre	Coletas	Cádmio	Chumbo	Cobre
05/ago	1,41	2,71	12,29	05/ago	12,18	5,47	50,84	05/ago	3,62	20,69	560,36
20/ago	10,03	10,65	142,91	20/ago	18,45	22,96	156,79	20/ago	16,23	25,25	677,54
04/set	37,88	33,74	240,3	04/set	35,96	44,42	336,34	04/set	24,6	24,89	733,8
19/set	29,97	22,63	147,72	19/set	24,23	36,59	163,48	19/set	13,00	21,89	505,34
04/out	20,14	22,12	126,86	04/out	15,14	19,57	158,71	04/out	9,69	11,47	383,94
19/out	14,95	15,82	60,93	19/out	8,56	7,35	156,44	19/out	5,46	8,82	96,86
03/nov	6,93	8,90	23,93	03/nov	6,87	6,10	94,30	03/nov	3,54	8,78	89,87
18/nov	4,59	7,34	22,73	18/nov	5,81	5,44	33,24	18/nov	3,41	3,76	85,97
03/dez	3,86	6,85	7,33	03/dez	5,57	5,22	18,73	03/dez	1,59	1,48	82,20
18/dez	1,40	1,78	2,26	18/dez	5,08	1,56	17,29	18/dez	1,37	1,30	22,37

Concentrações dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} ($\mu\text{g/L}^{-1}$) nos pontos de 1 a 7 no ano de 2016 em Presidente Prudente/SP.

P1 - Cemitério Pq. Paz - [C] $\mu\text{g/L}$				P2 - Pq. Res. Damha II - [C] $\mu\text{g/L}$				P3 - SESC Thermas - [C] $\mu\text{g/L}$				P4 - Sindicato dos Banc - [C] $\mu\text{g/L}$			
Coletas	Cádmio	Chumbo	Cobre	Coletas	Cádmio	Chumbo	Cobre	Coletas	Cádmio	Chumbo	Cobre	Coletas	Cádmio	Chumbo	Cobre
02/jan	1,49	2,67	13,73	02/jan	1,12	2,61	13,61	02/jan	2,01	2,02	6,87	02/jan	1,66	1,74	7,18
17/jan	2,00	2,87	15,31	17/jan	2,01	4,51	35,49	17/jan	3,04	2,46	11,19	17/jan	2,07	2,37	10,06
01/fev	3,62	5,45	18,21	01/fev	2,73	4,52	42,05	01/fev	3,07	3,22	15,78	01/fev	2,22	2,71	25,47
16/fev	3,93	7,88	22,51	16/fev	2,86	5,48	90,28	16/fev	3,75	3,76	84,04	16/fev	2,86	3,01	28,51
02/mar	4,47	7,97	24,56	02/mar	3,77	7,74	94,29	02/mar	3,89	3,83	96,11	02/mar	3,15	3,33	38,69
17/mar	4,95	9,02	44,08	17/mar	4,72	8,43	119,01	17/mar	3,98	3,99	97,06	17/mar	3,28	3,64	43,89
01/abr	5,58	9,09	53,85	01/abr	5,58	10,02	180,03	01/abr	4,38	4,12	109,46	01/abr	3,75	4,68	49,17
16/abr	6,51	15,91	73,86	16/abr	5,72	10,5	207,25	16/abr	5,73	5,52	204,97	16/abr	4,55	4,91	165,19
01/mai	8,10	16,55	87,65	01/mai	7,79	10,62	209,92	01/mai	6,13	6,87	244,82	01/mai	5,22	5,48	175,36
16/mai	8,96	16,69	134,97	16/mai	8,22	11,79	214,89	16/mai	7,72	7,61	326,44	16/mai	5,81	7,28	198,58
31/mai	9,35	17,23	169,09	31/mai	8,48	12,02	315,32	31/mai	8,46	11,71	351,33	31/mai	7,05	9,46	296,51
15/jun	11,3	17,35	221,01	15/jun	9,38	17,07	326,99	15/jun	9,01	14,18	381,84	15/jun	8,03	10,44	318,42
30/jun	11,45	17,44	433,15	30/jun	10,23	23,01	402,94	30/jun	15,28	14,6	410,89	30/jun	8,51	11,49	381,84
15/jul	13,76	20,69	508,11	15/jul	10,77	32,78	501,52	15/jul	18,85	16,17	451,94	15/jul	8,61	11,57	566,68
30/jul	14,12	25,25	560,36	30/jul	14,57	42,05	1033,76	30/jul	18,88	16,68	561,35	30/jul	23,23	15,23	635,58
14/ago	16,23	38,56	677,54	14/ago	20,12	43,44	1034,27	14/ago	20,92	21,66	573,52	14/ago	28,04	15,39	996,56
29/ago	27,17	328,76	2390,46	29/ago	21,53	69,86	2624,77	29/ago	21,05	23,35	1311,52	29/ago	28,07	20,32	1823,83
13/set	24,6	24,89	733,81	13/set	12,66	328,76	292,96	13/set	19,61	19,98	958,14	13/set	37,18	38,09	381,04
28/set	13,01	21,89	505,34	28/set	12,65	10,62	220,94	28/set	17,93	19,77	408,04	28/set	36,07	18,76	193,03
13/out	9,69	12,97	383,94	13/out	7,22	7,65	135,42	13/out	12,35	16,75	258,02	13/out	26,14	10,33	134,01
28/out	5,46	11,47	96,86	28/out	6,04	6,94	97,23	28/out	8,22	11,79	196,74	28/out	20,92	9,07	96,11
12/nov	3,54	8,82	89,87	12/nov	5,02	4,21	67,68	12/nov	7,82	10,52	166,36	12/nov	8,47	8,77	48,33
27/nov	3,41	8,78	85,97	27/nov	3,93	3,88	59,28	27/nov	7,27	9,98	119,01	27/nov	7,94	8,56	47,85
12/dez	1,59	3,76	82,22	12/dez	3,02	2,48	30,45	12/dez	3,25	9,01	53,74	12/dez	7,45	4,09	45,02
27/dez	1,37	1,48	22,37	27/dez	1,04	1,65	24,56	27/dez	1,18	5,94	46,85	27/dez	6,73	3,76	42,14

P5 - UNESP- central Lab -[C] µg/L				P6 - UNESP - CPIDES - [C] µg/L				P7 - UNESP -Jd. Icaray - [C] µg/L			
Coletas	Cádmio	Chumbo	Cobre	Coletas	Cádmio	Chumbo	Cobre	Coletas	Cádmio	Chumbo	Cobre
02/jan	3,64	3,02	7,59	02/jan	1,41	1,08	6,35	02/jan	1,77	2,67	24,33
17/jan	3,84	4,06	12,71	17/jan	1,62	2,38	7,08	17/jan	2,21	4,11	46,13
01/fev	3,86	4,37	22,03	01/fev	2,01	2,71	8,11	01/fev	2,97	4,51	50,84
16/fev	4,01	5,21	22,73	16/fev	2,35	3,07	10,77	16/fev	3,07	5,18	63,44
02/mar	5,27	5,95	64,92	02/mar	3,52	3,77	12,29	02/mar	4,92	5,25	82,23
17/mar	5,65	6,21	94,09	17/mar	3,57	3,87	42,86	17/mar	5,23	5,47	87,39
01/abr	6,97	6,85	114,64	01/abr	3,78	4,16	134,28	01/abr	5,76	5,75	156,79
16/abr	7,00	7,04	158,33	16/abr	4,15	4,29	142,91	16/abr	6,33	5,94	327,22
01/mai	7,61	7,09	278,92	01/mai	6,87	5,44	155,22	01/mai	7,07	6,21	361,99
16/mai	8,23	11,97	303,78	16/mai	6,98	7,02	179,95	16/mai	7,82	6,69	404,92
31/mai	9,81	12,96	371,66	31/mai	7,44	7,11	393,05	31/mai	9,41	7,26	462,55
15/jun	11,12	15,6	404,25	15/jun	10,03	8,05	469,85	15/jun	9,69	7,65	506,2
30/jun	12,58	16,92	404,87	30/jun	10,09	10,04	478,73	30/jun	12,18	11,47	535,86
15/jul	13,92	41,01	531,01	15/jul	11,15	10,65	571,43	15/jul	18,45	16,42	1657,84
30/jul	14,33	48,72	576,51	30/jul	15,95	21,88	1842,59	30/jul	21,91	19,09	1923,33
14/ago	25,45	50,48	612,14	14/ago	19,76	41,24	1882,91	14/ago	24,19	22,96	1958,86
29/ago	59,33	81,67	1539,68	29/ago	27,83	44,35	2014,39	29/ago	32,27	32,96	1983,26
13/set	48,51	46,96	635,58	13/set	37,88	33,74	240,32	13/set	35,96	44,42	336,34
28/set	19,49	28,38	397,21	28/set	29,97	22,63	147,72	28/set	24,23	36,59	163,48
13/out	12,71	8,68	101,57	13/out	20,14	22,12	126,86	13/out	15,14	19,57	158,71
28/out	8,41	7,67	88,17	28/out	14,95	15,82	60,93	28/out	8,56	8,93	156,44
12/nov	3,75	7,54	48,81	12/nov	6,93	8,92	23,93	12/nov	6,87	7,35	94,34
27/nov	2,73	4,91	44,53	27/nov	4,59	7,34	22,73	27/nov	5,81	6,12	33,24
12/dez	2,49	2,31	13,27	12/dez	3,86	6,85	7,33	12/dez	5,57	5,44	17,29
27/dez	2,29	2,03	3,29	27/dez	1,44	4,52	2,26	27/dez	5,08	5,22	6,35