

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**CARACTERIZAÇÃO DO AMBIENTE HIDROGEOQUÍMICO DA OCORRÊNCIA DE
CROMO NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO MUNICÍPIO
DE SÃO JOSÉ DO RIO PRETO-SP**

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA

TF – 18/40

Aluna: Vilma Sayuri Chinen

Orientadora: Prof^a Dr^a Veridiana Teixeira de Souza Martins

Co-Orientadora: Msc. Ana Paula de Jesus Rios

São Paulo

Outubro, 2018

São Paulo, 30 de Outubro de 2018.

De acordo,

Vilma Sayuri Chinen

Msc. Ana Paula de Jesus Rios

Profª Drª Veridiana Teixeira de Souza Martins

*“Nada mudará a sociedade se os mecanismos de poder
que funcionam fora, abaixo e ao lado dos aparelhos de Estado
a um nível muito mais elementar, cotidiano, não forem
modificados” . **Michel Foucault***

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha mãe e minha irmã, Luzia e Érica, sem as quais não estaria concluindo essa fase tão importante. Agradeço pelo apoio incondicional, sem deixar faltar amor.

Agradeço ao companheirismo e as amizades que cultivei no Instituto de Geociências. Aos amigos do LiGea e a turma da Geo 55 que me acolheram, principalmente aqueles que fizeram meus dias mais coloridos, em viagens de campo, bandejões e em tantos outros momentos fora da USP. Obrigada Pringles, Narubia, Mét, Xucrute, Yaki, Pillow, Cruz, Gigi Cenourinha e Mulan, por sempre estarem ao meu lado, assim como aqueles que me ensinaram a ser muito mais do que uma colega de apartamento e conviveram comigo no CRUSP. Obrigada Patz, Guigui, Naomi, Leley, Cezin e Baby por compartilharem momentos tão marcantes.

Não menos importantes, agradeço a todos os funcionários que sempre estavam à disposição não só para ajudar, mas principalmente pela empatia (Neide, Roger, Sandrinha, Antônio, Zé Carlos, Adriano).

Agradeço aos professores que me ensinaram além dos livros e à Raquel, minha psicanalista, que sempre mostrou dedicação além do dever da profissão.

Agradeço às minhas professoras, Veridiana Martins pela confiança e oportunidade conferida e à Ana Rios pela parceria e amizade que criamos ao longo do ano. Sou extremamente grata por ter participado e colaborado neste projeto de grande importância social e científica.

Agradeço também ao Unissex pela colaboração no projeto. E aos professores Eduardo Colli e Wenderson Alexandre obrigada pelo apoio e exemplo.

Encerro essa jornada Uspiana com o sentimento de dever cumprido por não ter desistido frente às dificuldades que me fizeram quem sou hoje. Muito mais do que um diploma na mão, sei que educação é muito além de aulas e livros. Todos esses anos de USP sem dúvida me transformaram em uma cidadã mais consciente e em um ser humano melhor.

Que mais pessoas como eu formadas em escola pública, possam ter o mesmo acesso à educação de qualidade que nos é de direito.

Muito obrigada a todos que de uma forma ou de outra contribuíram para estar onde nunca acreditei que estaria.

RESUMO

No município de São José do Rio Preto - SJRP, região noroeste de SP, tem sido reportada, desde o final da década de 70, a presença de teores de cromo em amostras de água de poços de abastecimento públicos quanto privados, com casos em que teores de cromo ocorrem acima do limite de potabilidade (0,05 mg/L). Sendo uma substância é tóxica e carcinogênica em contato com a pele ou quando ingerida, apresenta potencial risco à saúde da população local. Dado a sua toxicidade, esse Trabalho de Formatura visou a caracterização do ambiente hidrogeoquímico da ocorrência de cromo em SJRP, com base em um banco de dados pré-existente com informações construtivas de poços, de descrições litológicas e resultados analíticos de amostras de água buscando compreender a relação entre as variações litológicas, condições químicas e físico-químicas que condicionam a ocorrência de cromo em águas subterrâneas de SJRP.

Para a análise hidrogeoquímica, o banco de dados de dados foi submetido à análises estatística descritiva e também pela análise multivariada de dados com o emprego dos métodos de Análise de Componentes Principais (ACP) e Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA – *Hierarchical Cluster Analysis*), assim como o emprego de diagramas tipo Stiff, Piper e gráficos do tipo Scatter Plot e Depth Profile para a classificação e caracterização representativa das subterrâneas locais.

Através da aplicação da técnica de ACP, os resultados gerados mostraram que as 3 primeiras Componentes Principais equivalem a 60 a 70% de variância cumulativa que representam os dados químicos de amostras de água subterrânea. Enquanto a aplicação de HCA gerou os principais grupos de água presentes, classificados em: bicarbonatadas cálcica, levemente magnesiana e águas bicarbonatadas sódica a potássica, ambas com baixo conteúdo de Cl^- , NO_3 e SO_4 associado, com apenas algumas exceções do primeiro grupo mostraram teores mais elevados de Cl^- , NO_3 .

Com o emprego de diagramas e gráficos para os laudos químicos, pode-se observar que as maiores concentrações de cromo ($\geq 0,05$ mg/L) aparecem em duas zonas distintas. Uma dessas zonas está localizada em profundidades intermediárias ou profundas sob condições oxidantes, e a outra em profundidades mais rasas com maiores concentrações de NO_3 . Os resultados das relações entre profundidade de poço *versus* parâmetros químicos e físico-químicos sugerem que a provável transição entre as zonas seria aos 110 metros, aproximadamente. Em ambos os casos os valores de pH ocorrem acima de 7 e com baixo conteúdo de STD. Foi observado que as maiores concentrações de cromo estão relacionadas ao baixo conteúdo de Na, Mn, SO_4 , Ca e alcalinidade.

ABSTRACT

In São José do Rio Preto (SJRP), located in the northwest region of the State of São Paulo (SP), the presence of chromium levels in water samples from public and private supply wells has been reported since the end of the decade of 1970. In some of these cases, chromium levels occur above the potability level (0.05 mg/L). As Cr is a toxic and carcinogenic substance that in contact with the skin or when ingested, presents a potential risk to the health of the local population. Given its toxicity, this project aimed to characterize the hydrogeochemical environment of the occurrence of chromium in SJRP, based on a pre-existing database with constructive information of wells, lithological descriptions and analytical results of water samples, seeking to understand the relationship between the lithological variations, chemical and physicochemical conditions that condition the occurrence of chromium in groundwater of SJRP.

For the hydrogeochemical analysis, the database was submitted to descriptive statistical analysis and also by multivariate analysis, with the use of the principal component Analysis (ACP) and Hierarchical grouping analysis (HCA – Hierarquic Cluster Analysis). Additionally, were created diagrams type Stiff, Piper and Scatter Plot and Depth Profile for the classification and characterization of local groundwater.

Through the application of the ACP technique, the results generated showed that the first 3 main components were equivalent to 60 to 70% of cumulative variance that represent the chemical data of groundwater samples. While the application of HCA generated the main water groups present, classified in: Calcic bicarbonate, lightly magnesium and bicarbonate sodium-potassium water, both with low contents of Cl^- , NO_3^- and associated SO_4^{2-} , and only a few exceptions from the first group which has higher levels of Cl^- , NO_3^- .

The use of diagrams and graphs for the chemical reports indicates that the highest concentrations of chromium (≥ 0.05 mg/L) appear in two distinct zones. One of these zones is located at intermediate or deep depths under oxidizing conditions, and the other in shallower depths with higher concentrations of NO_3^- . The results of the relationship between well depth versus chemical and physicochemical parameters suggest that the probable transition between the zones should be at 110 meters. In both cases the pH values occur above 7 and with low STD content. The highest chromium concentrations are probably related to the low content of Na, Mn, SO_4^{2-} , Ca and alkalinity.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. METAS E OBJETIVOS	2
3. TRABALHOS PRÉVIOS.....	3
3.1. Área de estudo.....	3
3.2. Hidrogeoquímica do cromo.....	6
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	9
4.1. Banco de dados.....	9
4.2. Análise Multivariada de Dados	10
4.2.1. ACP – Análise de Componentes Principais	10
4.2.2. Análise de Agrupamento Hierárquico ou (Hierarchical Cluster Analysis - HCA)	11
4.2.3. Classificação hidroquímica	12
4.3. Mapas, perfis, gráficos e diagramas	12
5. RESULTADOS OBTIDOS	13
5.1. Análise Estatística Descritiva e Análise Multivariada de Dados	13
5.1.1. Análise de Componentes Principais	15
5.1.2. Análise de Agrupamento Hierárquico ou (Hierarchical Cluster Analysis – HCA)	19
5.1.5. Análise Hidrogeoquímica	27
5.2. Seções Geológicas, mapas e modelo conceitual.....	34
6. INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	37
7. CONCLUSÕES.....	44
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICOS.....	46

Figura 1. Mapa geológico da região noroeste do estado de São Paulo, mostrando a Bacia Bauru. Extraído de Fernandes (2004).	4
Figura 2. Diagrama Eh-pH para sistema Cr-O ₂ -H ₂ O. Valores de Eh em Volts (V). Modificado de Guertin (2005).	7
Figura 3. Dendograma resultante da aplicação de HCA nas 62 amostras do Grupo Q.	20
Figura 4. Dendograma resultante da aplicação de HCA nas 18 amostras do Grupo FQ.	22
Figura 5. Grupos A e B e Sub-grupos A-1 e A-2 plotados em diagrama de Piper.	24
Figura 6. Grupo Q: Schoeller Plot com as diferenças composicionais dos Grupos A e B e Sub-grupos A-1 e A-2.	24
Figura 7. Diagrama Stiff para o Grupo A.	25
Figura 8. Diagrama de Stiff para o Grupo B.	25
Figura 9. Diagrama de Stiff para o SubGrupo A-1.	25
Figura 10. Diagrama de Stiff para o SubGrupo A-2.	25
Figura 11. Grupo Q: Scatter Plot de [Cr] e [SO ₄]	25
Figura 12. Schoeller Plot do Grupo FQ.	26
Figura 13. Gráfico radial do Grupo A.	27
Figura 14. Gráfico radial do Grupo B.	27
Figura 15. Depth profile da relação entre Profundidade do poço (m) e concentração de cromo (mg/L).	27
Figura 16. Depth profile da relação entre Profundidade do poço (m) e Eh (mV).	27
Figura 17. Gráfico da relação de faixas de Cr com [Mn].	28
Figura 18. Gráfico da relação de faixas de Cr com [Na].	28
Figura 19. Gráfico da relação de faixas de Cr com [NO ₃].	29
Figura 20. Gráfico da relação de faixas de Cr com [Cl].	29
Figura 21. Gráfico da relação de faixas de Cr com [HCO ₃].	30
Figura 22. Gráfico da relação de faixas de Cr com [Ca].	30
Figura 23. Gráfico da relação de faixas de Cr com [TDS].	31
Figura 24. Gráfico da relação de faixas de Cr com [K].	31
Figura 25. Gráfico da relação de faixas de Cr com profundidade de poço.	32
Figura 26. Gráfico da relação de faixas de Cr com ND.	32
Figura 27. Gráfico da relação de faixas de Cr com Eh.	33
Figura 28. Gráfico da relação de faixas de Cr com pH.	33
Figura 29. Perfil A-A'	35
Figura 30. Perfil B-B'	36
Figura 31. Modelo de fluxo de águas superficiais e subterrâneas da área de estudo.	37
Figura 32. Diagrama de Piper para todas as faixas de [Cr].	39
Figura 33. Diagrama de Piper das amostras do banco de dados e retirado de Bourotte et.al., (2009).	39
Figura 34. Diagrama de Stiff da amostra do poço C0026.	42
Figura 35. Diagrama de Stiff da amostra do poço CS0127.	42
Figura 36. Diagrama de Stiff da amostra do poço CS0051.	42
Figura 37. Diagrama de Stiff da amostra do poço 1538.	42
Figura 38. Scatter Plot da faixa de [Cr] ≥ 0,05 mg/L em relação a profundidade do poço.	43
Figura 39. Scatter Plot da faixa de [Cr] = 0,01 mg/L a 0,05 mg/L em relação a profundidade do poço.	43
Figura 40. Scatter Plot da faixa de [Cr] ≤ 0,01 mg/L em relação a profundidade do poço.	44

1. INTRODUÇÃO

A água subterrânea representa o principal recurso hídrico existente e disponível para o consumo humano, correspondendo a 30,1% do volume total de água doce do planeta Terra, (Shiklomanov, 1997). Devido a sua viabilidade vem sendo explorado cada vez mais como fonte primária de abastecimento e muitas vezes como forma complementar através da captação por poços profundos (CETESB, 2016).

Em 2006, cerca de 80% dos municípios do estado de São Paulo já eram abastecidos parcialmente ou exclusivamente por água subterrânea, o que evidencia e corrobora a relevância da água subterrânea como recurso hídrico disponível (CETESB, 2016).

Em vista desta crescente demanda por águas subterrâneas, a CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo vem desde 1990 monitorando a qualidade das águas subterrâneas de todos os aquíferos do estado de São Paulo através de uma rede de poços tubulares de abastecimento público de diversas substâncias, como o cromo (CETESB, 2016).

O cromo encontra-se amplamente distribuído na natureza, em solos, rochas, no ar e em água nas formas trivalente, essencial para a vida e também na forma hexavalente. Na forma hexavalente, o cromo apresenta alto risco a saúde humana, sendo uma substância tóxica e carcinogênica, motivos que justificam a importância do estudo dessas ocorrências naturais de cromo em águas subterrâneas (WHO, 2006).

John A. Izbiczi e outros, em 2008, estudaram a ocorrência de cromo no Deserto de Mojave, onde teores de cromo hexavalente ocorriam acima de 0,05 mg/L em águas alcalinas (pH entre 8 e 9) e oxidantes dos aquíferos deste deserto, no sul da Califórnia, nos Estados Unidos da América. A conclusão deste trabalho foi que o cromo era originado pela ação intempérica de rochas máficas e subordinadamente de rochas graníticas, (Izbiczi et al., 2008).

A ocorrência de anomalias de cromo hexavalente também tem sido observada no Brasil, como no caso de Urânia-SP. Nos estudos desenvolvidos por Almodovar (2000), na região de Urânia-SP, constatou-se a inexistência de indústrias, curtumes e antigas áreas de mineração que poderiam ser potenciais fontes de cromo. Essa constatação também foi feita em municípios próximos com características de ocupação, economia e clima similares, como São José do Rio Preto. Almodovar (2000) conclui também que, apesar de fertilizantes e defensivos agrícolas contendo cromo serem utilizados na região na década de 80, teores

elevados de cromo já tinham sido detectados em águas subterrâneas da região, desde a década de 70. Esses indícios reforçaram as hipóteses de origem natural para esse cromo.

Esta ocorrência de anomalias de cromo hexavalente de origem natural de Urânia-SP está associada a uma estratificação hidroquímica no Sistema Aquífero Bauru (SAB) (Bourotte et al, 2008). O cromo na forma hexavalente concentra-se nas zonas intermediárias e profundas do aquífero, onde o pH apresenta-se alcalino e Eh elevado (Bertolo et al., 2009). A possível origem para esse cromo são diopsídios cromíferos presentes no aquífero.

Nesta mesma região situa-se o município de São José do Rio Preto (SJRP), onde também tem sido reportada, desde o final da década de 70, a presença de teores de cromo em amostras de água de poços de abastecimento cadastrados, acima do limite de potabilidade (0,05 mg/L), apresentando potencial risco à saúde da população local (CETESB, 2016).

Diante deste cenário, é crucial a compreensão das condições hidrogeoquímicas e hidrogeológicas da ocorrência de cromo nas águas subterrâneas de São José do Rio Preto, possibilitando um adequado gerenciamento do recurso hídrico nesta área.

2. METAS E OBJETIVOS

Neste contexto, o estudo deste trabalho de formatura visou a caracterização do ambiente hidrogeoquímico da ocorrência de cromo em águas subterrâneas no município de São José do Rio Preto, com base em um banco de dados pré-existente com informações construtivas de poços, de descrições litológicas e resultados analíticos de amostras de água, buscando compreender a relação da variação litológica, condições químicas e físico-químicas com a ocorrência de cromo.

Para tais objetivos, a partir do banco de dados, elaborou-se, mapa das concentrações de cromo dos resultados analíticos utilizados, mapa de localização de poços instalados assim como o traçado utilizado para a construção de duas seções geológicas.

Para a análise hidrogeoquímica, classificou-se as amostras de água subterrânea através de diagramas tipo *Stiff*, *Piper*, gráficos tipo *Scatter Plot*, e também a análise estatística descritiva e análise multivariada de dados com o emprego dos métodos de *Análise de Componentes Principais (ACP)* e *Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA – Hierarquic Cluster Analysis)*.

3. TRABALHOS PRÉVIOS

3.1. Área de estudo

A história do município de SJRP iniciou-se no século XIX. Sua expansão urbana foi fomentada pela instalação da estrada de ferro em 1912, assim como as obras viárias das rodovias Transbrasiliana (BR-153) e Washington Luiz (SP-130) (São José do Rio Preto (SP), 2017).

A ocupação do município é caracterizada espacialmente por um sistema com forma radial, com predominância de residências e comércios, com algumas zonas industriais. Atualmente as principais atividades econômicas do município são: indústria metalúrgica, da madeira e mobiliário, atividades de serviços e comércios, além da construção civil. (São Paulo, 2012).

e atividades industriais, faz necessário o conhecimento aprofundado da dinâmica hidrogeoquímica local, bem como a preocupação em adotar parâmetros que indiquem se os poços possuem contribuições antrópicas ou não.

Geologicamente, a área de estudo encontra-se inserida no contexto geológico da Bacia Sedimentar do Paraná (BSP), especificamente onde afloram das rochas do Grupo Bauru que compõem a Bacia Intracontinental Bauru (BIB). A área da Bacia Sedimentar do Paraná de 370.000 km² abrange parcialmente os estados de São Paulo, Mato Grosso do Sul, Paraná e Minas Gerais e o Paraguai (Fernandes, 2004).

Tabela 1. Unidades litoestratigráficas definidas na porção oriental da Bacia Bauru e suas principais características, sem conotação estratigráfica (Fernandes, 1998).

Unidade Litoestratigráfica			Principais Características	Contexto Depositional
Grupo	Formação	Membro		
Bauru	Analcimitos Taiúva (Klu)		Rocha ígnea de natureza alcalina, marrom-clara a avermelhada, textura afanítica. Algumas vezes apresentam amígdalas e fraturas preenchidas por calcita.	Vulcânica extrusiva
	Marília	Echaporã	Arenitos finos a médios imaturos, com fração grossa a grânulos, de cores bege a rosa (pálidos), em unidades de aspecto maciço com intensa cimentação e nodulação carbonática, de espessura média de 1m; podem ocorrer discreta concentração de clastos e intercalações de lentes de lamitos arenosos	Zonas distais de leques aluviais
		Ponte Alta	Arenitos imaturos, lentes de conglomerados (casco-de-burro) e de lamitos, todos intensamente cimentados por carbonato (calcários impuros); acinzentados; de aspecto geral homogêneo (maciço). Podem ser separados três litotipos básicos: 1) calcário arenoso de aspecto maciço, 2) calcário conglomerático de matriz arenosa, e 3) calcário fino fragmentado (pseudobrecha).	Sistema fluvial entrelaçado, partes medianas de leques aluviais
		Serra Galga	Arenitos e arenitos conglomeráticos imaturos, de cor amarelo-pálido a avermelhados; em estratos lenticulares com frequente estratificação cruzada tabular a acanalada de médio a pequeno porte; de lentes de conglomerados e lamitos	Sistema fluvial entrelaçado, partes medianas de leques aluviais
	Uberaba		Arenitos muito finos/lamitos siltosos (c/ grãos de perovskita), matriz argilosa verde; intercalações secundárias de siltitos e argilitos; em estratos tabulares a lenticulares. Inclui materiais derivados de retrabalhamento de rochas ígneas efusivas e intrusivas (básicas, ultrabásicas, intermediárias e alcalinas).	Rios entrelaçados de baixa a média sinuosidade
	Presidente Prudente		Arenitos muito finos a finos de seleção moderada a má, matriz lamítica, de cores marrom-avermelhado claro a bege e lamitos argilosos marrom escuro (chocolate); feições de preenchimento de canais rasos com estratificação cruzada acanalada; corpos tabulares com estratificação sigmoidal interna, e com estratificação plano-paralela e estruturas de fluxo aquoso de regime inferior dominante e maciços.	Sistema fluvial meandrante arenoso fino, de canais rasos
	São José do Rio Preto		Arenitos muito finos a finos, com frações de areia média e grossa, frequentemente conglomerático, de seleção moderada a má, cor marrom-claro a bege, com estratificação cruzada acanalada a tabular tangencial na base (padrão festonado). Podem ocorrer intercalações subordinadas arenitos a siltitos com estratificação plano-paralela e estruturas de fluxo aquoso de regime inferior.	Sistema fluvial entrelaçado arenosa
	Vale do Rio do Peixe		Arenitos muito finos a finos, seleção moderada a boas, de cores marrom-claro, rosado a alaranjado; em estratos tabulares maciços ou com estratificação grosseira, intercalados com unidades de espessura submétrica, com estratificação cruzada e de lamitos arenosos maciços.	Lençóis de areia com campos de dunas baixas, com depósitos de loesse e de waals
	Araçatuba		Siltitos e arenitos muito finos, de cor cinza esverdeado, em estratos tabulares de aspecto maciço, em geral de espessura decimétrica.	Pantanal inferior
Caiuá	Rio Paraná		Arenitos finos a muito finos, de cor marrom-avermelhada a arroxeado, bem selecionados, com notável estratificação cruzada de média a grande porte.	Complexos de dunas eólicas de grande porte (draas), parte central de sand sea inferior
	Goio Erê		Arenitos finos a muito finos, submaturos, de cores marrom-avermelhada a cinza-arroxeado, em estratos tabulares de espessura decimétrica, intercalados, maciços ou com estratificação cruzada acanalada de médio a pequeno porte.	Zonas periféricas de sand sea, dunas eólicas médias e interdunas
	Santo Anastácio		Arenitos finos a muito finos, de cor marrom-claro, em estratos tabulares de aspecto maciço de espessura em geral decimétrica.	Lençóis de areia

Em termos de abastecimento de água, segundo os dados da publicação da Conjuntura Econômica (São Paulo, 2012), 28% da captação de água provém do principal rio da cidade, o Rio Preto, 49% do Sistema Aquífero Bauru e 23% do Sistema Aquífero Guarani. A captação dos aquíferos é feita através de 292 poços, dos quais 284 extraem água do Sistema Aquífero Bauru e apenas 8 poços extraem do Sistema Aquífero Guarani.

O SAB é um aquífero sedimentar de recarga livre, localmente semi-confinado que se estende regionalmente pela porção oeste do estado de São Paulo, em uma área de aproximadamente 117.000 km², que abrange os municípios de São José do Rio Preto, Araçatuba, Araraquara, Votuporanga, Presidente Prudente, Marília, Tupã, Lins, Bauru, Dracena, Andradina, Fernandópolis e outras (Silva *et al.*, 2005).

Em razão da grande variedade de Formações Estratigráficas presentes na Bacia Bauru, o SAB apresenta um comportamento hidrodinâmico heterogêneo reconhecido por Silva *et al.* (2005), distinguido através de perfis geofísicos dos aquíferos Caiuá, Santo Anastácio, Birigui, Adamantina e Marília e dos aquitardes Pirapozinho e Araçatuba.

3.2. Hidrogeoquímica do cromo

O cromo ocorre em estados de oxidação que variam de -4 à +6, porém na natureza ocorrem somente nos estados, Cr⁰, Cr⁺³, Cr⁺⁶. A concentração de cromo é 100 vezes maior em rochas ultramáficas ígneas e derivados, do que em rochas ígneas félsicas, e podem ocorrer em anfibólios, piroxênios, biotita, magnetita, olivina, plagioclásio, feldspato potássico e principalmente em cromita [(Mg, Fe²⁺) (Al, Cr, Fe³⁺)₂O₄] (Guertin *et al.*, 2005).

Em águas subterrâneas, as concentrações são baixas, não ultrapassando uma média de 0,01g/L, ocorrendo na forma trivalente e hexavalente (WHO, 2006).

Em meio aquoso, como indicado no diagrama (Figura 2), o cromo trivalente é estável sob condições de Eh entre 0 e 1.2 e pH entre 0 a 14, aparecendo frequentemente na forma Cr(OH)₄, e de cátions Cr⁺³, CrOH⁺², Cr (OH)₂⁺ e Cr(OH)₃. A estabilidade do cromo hexavalente aumenta sob condições de alto pH e de Eh (condições oxidantes), aparecendo na forma de ânions como HCrO₄⁻ e CrO₄⁻, mostrando sua especificidade de ocorrência em águas subterrâneas (Guertin *et al.*, 2005).

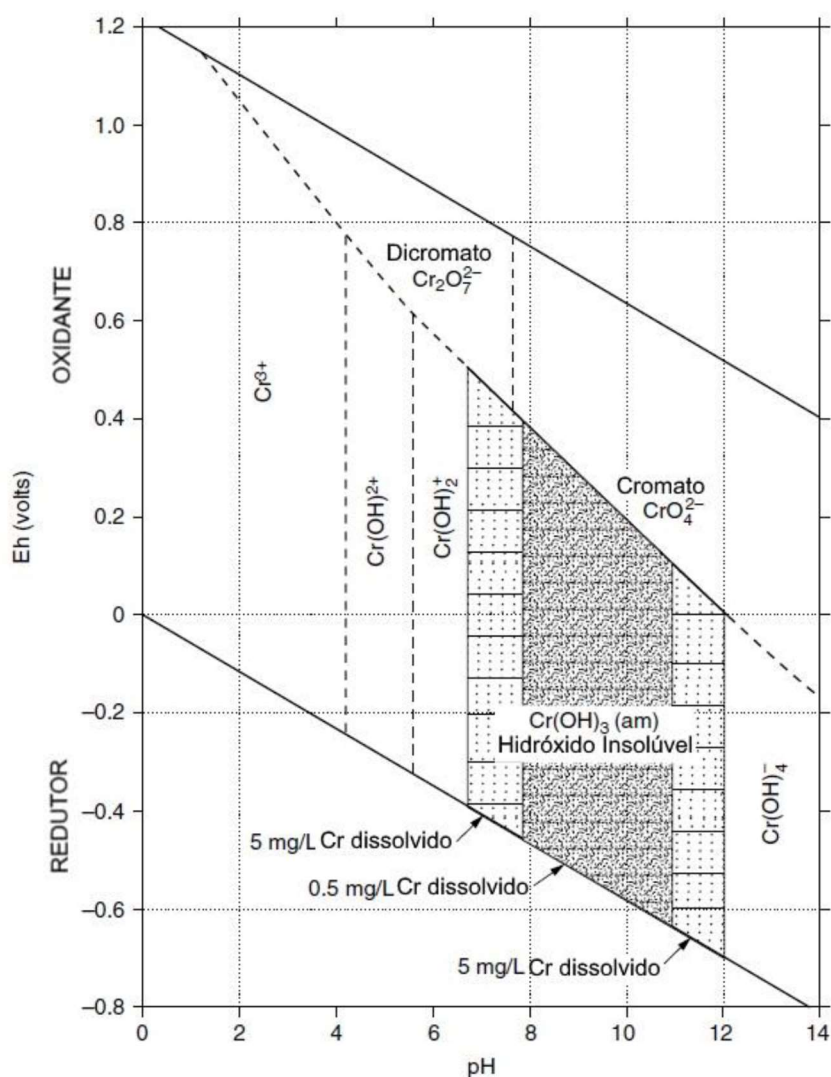
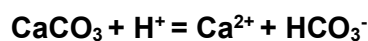


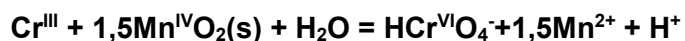
Figura 2. Diagrama Eh-pH para sistema Cr-O₂-H₂O. Valores de Eh em Volts (V). Modificado de Guertin (2005).

Em estudos de Bertolo *et al.* (2011 a, b), discute-se as possíveis reações geoquímicas de transformação de cromo trivalente para cromo hexavalente. As reações são categorizadas em dissolução/ precipitação de minerais portadores de cromo; reações redox; e reações de adsorção e dessorção.

Conforme visto nos estudos de Bertolo *et al.* (2011 a, b), nas águas subterrâneas a combinação de pH mais ácido e a presença de minerais carbonáticos, favorecem a reação da equação (1), assim como processos de dissolução de minerais portadores de cromo que liberam Cr (III) para a água, sendo oxidados para Cr (VI) principalmente pela presença de MnO₂, equação (2).



Equação 1. Dissolução da calcita.



Equação 2. Oxidação do cromo.

As reações de dissolução são favorecidas, sob condições de clima tropical. O Cr (III) e Cr (VI) em meio aquoso, podem ser facilmente adsorvido pela presença de hidróxidos de Al e Fe. Porém, sob condições de forte pH alcalino, em maiores profundidades, a capacidade de adsorção do Cr (VI) diminui, favorecendo a sua liberação para o aquífero. Assim como o aumento de concentrações de Na^+ na base do aquífero, sugere-se a reação de troca catiônica:



Equação 3. Reação de troca catiônica.

No caso de Urânia, Bertolo *et al.* (2011 a b), através de análises químicas e mineralógicas de solo e de rocha, puderam comprovar a ocorrência de anomalias geoquímicas de cromo devido a minerais portadores de cromo, em arenitos quartzosos, que constituem a Formação Vale do Rio do Peixe, na região noroeste do estado de São Paulo. Esses arenitos apresentaram média de 221 ppm de cromo, cujo valor é seis vezes maior que o conteúdo médio de cromo encontrado em arenitos (35 ppm). Cromita, ilmenita, rutilo, titanomagnetita e, principalmente, diopsídio, estão entre os minerais portadores de cromo potenciais para liberação de Cr (III) no aquífero Adamantina.

Camacho *et al.* (2000), identificaram no Vale León, México, dois tipos de água representativos dos aquíferos da região : i) águas bicarbonatadas cálcicas – magnesianas, resultantes da interação da água com rochas ultramáficas serpentinizadas e; ii) do tipo bicarbonatada sódica-cálcica, resultante da interação de fluidos hidrotermais com rochas félsicas. As concentrações de cromo total encontradas, tanto em águas superficiais, quanto em águas subterrâneas não ultrapassaram 0,015 mg/L.

Na região ocidental do Deserto de Mojave, através de análises isotópicas ($\delta^{52}\text{Cr}$ e $\delta^{53}\text{Cr}$), Izbicki *et al.* (2008) mostraram que a origem de cromo é geogênica e que além de condições de $\text{pH} > 7,5$ e oxidantes, as concentrações de cromo são controladas por processos de adsorção do cromo em superfície de óxidos de Fe e Mn, que constituem o aquífero aluvial (Izbicki *et al.*, 2008).

Lelli *et al.* (2013) realizaram um estudo detalhado na planície costeira de Cecina, na Toscana, Itália, onde identificaram ocorrência de cromo geogênica e antrópica. O conteúdo

de cromo geogênico associa-se a rochas ofiolíticas e serpentíníficas, conferindo a água fácies (Ca- HCO_3), enquanto a fonte antrópica estaria associada à contaminação por nitrato e intrusão de água marinha, conferindo a água fácies (Mg- HCO_3).

As concentrações encontradas e reportadas por Gonzalez *et al.* (2005), no aquífero de Aroma Red Sands (Califórnia-EUA), alcançaram valores de 0,015 a 0,39 mg/L para cromo total, sendo 70-100% de Cr na forma hexavalente. Assim como a ocorrência de cromo em Urânia-SP, as concentrações de cromo no aquífero, são atribuídas ao intemperismo de minerais silicáticos presentes em arenitos de sedimentos aluvionares.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Banco de dados

Para este trabalho foi utilizado um banco de dados pré-existente extraído do projeto de elaboração do caderno de estudo para restrição e controle de uso de águas subterrâneas do município de São José do Rio Preto, fruto da parceria DAEE, IG e SERVIMAR com enfoque para contaminação por nitrato (São Paulo, 2012).

O banco de dados que se encontra no Anexo 1 reúne informações, construtivas dos poços; características hidráulicas dos poços; descrições litológicas de sondagens de poços; e resultados analíticos de água subterrânea de poços instalados no município de São José do Rio Preto. Das informações construtivas de 2068 poços instalados no município de São José do Rio Preto (SJRP) apenas 161 laudos químicos de amostras de água subterrânea destes poços encontravam-se disponíveis. Dentre estes 161 resultados analíticos, 121 amostras continham valores de concentração para cromo total e somente 3 amostras para cromo hexavalente. Com o objetivo de melhorar a representatividade dos dados, foram adicionados 84 laudos de análises químicas provenientes de 1 poço localizado em SJRP mais 12 poços localizados em outros municípios próximos, porém pertencentes a mesma Bacia Hidrográfica UGRHI 15 – Turvo/Grande, cujos dados estão disponibilizados no site da CETESB. Em um total de 205 amostras de água subterrânea apenas 3 amostras continham valor para Cr (VI) e apenas uma amostra continha valores para Ca, Na e NO_3 . A análise hidroquímica final utilizou-se das amostras da CETESB.

Dentre os 205 laudos químicos, somente 80 amostras foram submetidas ao tratamento de Estatística Descritiva assim como para a Análise Multivariada de dados, devido à falta de resultados analíticos para todos os parâmetros químicos e físico-químicos de laudos de água subterrânea. De modo a viabilizar a aplicação da Análise de Componentes Principais e também da Análise de Agrupamentos Hierárquico as 80 amostras foram separadas em, Grupo Q e no Grupo FQ. O Grupo com 62 amostras composto

predominantemente por parâmetros químicos foi nomeado como Grupo Q, enquanto o Grupo com 18 amostras constitui-se tanto de parâmetros físico-químicos quanto de parâmetros químicos, sendo nomeado como Grupo FQ, como consta no Anexo 1.

Para que a classificação hidroquímica fosse a mais representativa possível, utilizou-se o total de 205 laudos químicos, gerando-se diagramas do tipo, *Piper*, *Stiff*, *Scatter Plot*, além do tipo *Depth Profile* que descreveram o sistema aquífero do município de São José do Rio Preto.

4.2. Análise Multivariada de Dados

4.2.1. ACP – Análise de Componentes Principais

Através da aplicação da Análise de Componentes Principais (ACP), uma técnica analítica fatorial, é possível reduzir o número de dimensões de observações (Hardle e Simar, 2007), de modo que a interpretação de determinado fenômeno seja simplificada (Andriotti, 1997).

O método ACP consiste em uma transformação ortogonal no espaço de dimensão p , das variáveis originais, em um novo conjunto de variáveis, nomeadas como Componentes Principais (CP's) representadas por eixos ortogonais de um elipsoide, cujas direções são nomeadas como autovetores e suas magnitudes como autovalores (Davis, 1973).

Como descrito por Davis (1973), essas CP's são expressas matematicamente na forma de matriz de variância-covariância ou de matriz de correlação. As variâncias são calculadas para todas as variáveis, sendo a variância total do sistema a soma das variâncias individuais.

Dentre as CP's geradas apenas as que possuem autovalores iguais ou maiores do que 1 são aceitas/ representam a variação do sistema (Kaiser, 1960).

Dado que é comum que as unidades de medidas das variáveis são diferentes, é razoável realizar a padronização das unidades de medida para que a influência de determinada (as) variável (eis) não seja maior do que outra (as). Para isso, a padronização é realizada de modo que as variáveis tenham média aritmética igual a zero e a variância igual à unidade (Andriotti, 1997), como na equação 4.

$$Z_i = \frac{X_i - \bar{X}_i}{S_i}$$

Equação 4. Fórmula matemática para padronização de unidades de medida.

Sendo X_i , valor de uma variável; $\bar{X}_i$ = média dos valores de determinada variável e S_i = desvio padrão.

Com o objetivo de minimizar o número de variáveis aplicou-se a rotação *Varimax*, cujo método de rotação utiliza a mínima variância (Hair et al., 2009).

4.2.2. Análise de Agrupamento Hierárquico ou (Hierarchical Cluster Analysis - HCA)

A aplicação da Análise de Agrupamentos Hierárquico ou *Hierarchical Cluster Analysis* é utilizada com finalidade de agrupar objetos em grupos mais ou menos homogêneos de tal forma que a relação entre os grupos seja revelada (Davis, 1973). Essa técnica é semelhante à fatorial, porque tem o objetivo de reduzir a estrutura dos dados, mas difere porque a fatorial (ACP) agrega variáveis com base em padrões de variações (variância), enquanto o agrupamento faz agregados baseados em distância (proximidade) (Hair et al., 2009). No caso do agrupamento hierárquico, os objetos mais semelhantes entre si são agrupados formando pequenos grupos. Com o decréscimo de similaridade, os subgrupos são agrupados sucessivamente até que um único grupo seja formado (Vicini e Souza, 2005).

Os agrupamentos podem ser realizados através de medidas de similaridade ou de dissimilaridade (distância). A medida de similaridade mais utilizada entre dois objetos é a Distância euclidiana (Hair et al., 2009).

$$D(A,B) = \left[\sum_{i=1}^p \frac{(x_i(A) - x_i(B))^2}{p} \right]^{1/2}$$

Equação 5. Fórmula da distância euclidiana.

Método de *Ward* é o algoritmo no qual a similaridade usada para juntar agrupamentos é calculada como a soma de quadrados entre os dois agrupamentos somados sobre todas as variáveis. Esse método tende a resultar em agrupamentos de tamanhos aproximadamente iguais devido à sua minimização de variação interna. (Hair et al., 2009).

Para se obter as similaridades de todas os pares de medidas calcula-se uma matriz $n \times n$. Posteriormente, a média das similaridades obtidas são utilizadas para o recálculo de similaridade entre os pares obtidos até que o processo seja reduzido para uma matriz 2×2 (Davis, 1973), sendo representado graficamente na forma de um dendograma.

A aplicação de análise multivariada de dados em dados geológicos vem crescendo na área de hidrogeologia, inclusive para estudos de ocorrências de cromo hexavalente em

águas subterrâneas como nos estudos de Izbisck et al, (2015). Para compreender a relação de elementos traço (V, Se, U, Ba e outros) sob condições de pH e Eh, os dados foram submetidos à Análise de Componentes Principais e à Análise de Agrupamentos. As relações observadas foram relacionadas através de coeficientes de correlação de Tau de Kendall devido a baixa variância dos elementos traço.

4.2.3. Classificação hidroquímica

A fim de obter possíveis relações existentes entre a variação de concentração de cromo total em relação à parâmetros químicos, físico-químicos, construtivos de poços das 205 amostras de água subterrânea optou-se por determinar três faixas de concentração para cromo, como listados abaixo:

- Concentrações menores ou iguais a 0,01 mg/L;
- Concentrações entre 0,01 mg/L e 0,05 mg/L;
- Concentrações iguais ou acima de 0,05 mg/L;
- Poços sem informação sobre a concentração de cromo.

4.3. Mapas, perfis, gráficos e diagramas

Os mapas de localização dos poços e o de concentrações de cromo foram produzidos no software *QGis Desktop 2.18.0*. com base cartográfica obtida em dados abertos na Cessão de Dados no site da Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo.

Os perfis geológicos foram elaborados com base no mapa de localização dos poços e vetorizados utilizando o *software Inkscape 0.92*.

Os dados submetidos à análise estatística e à análise multivariada de dados foram tratados utilizando-se o *software SSPS Statistics 25 (IBM)* e Microsoft excel 2010.

Os gráficos e diagramas usados para a descrição e classificação do conjunto de resultados analíticos das amostras de água subterrânea foram gerados através do *software Aquachem 2014,2*.

5. RESULTADOS OBTIDOS

5.1. Análise Estatística Descritiva e Análise Multivariada de Dados

Para os Grupos de dados Q e FQ, anteriormente a Análise Multivariada de Dados aplicou-se a análise estatística descritiva, obtendo-se valores de mínimo, máximo, média, desvio padrão, variância e o número de amostras analisadas em relação a cada parâmetro (N), como mostra as Tabelas 2 e 3.

A Tabela 2 dos resultados de análise estatística descritiva para o Grupo Q mostra que os valores de Al, Ba, Cu, Cr, Fe, Mn, Zn, NH_3 e F são os parâmetros cuja a variância é menor ou igual a 0,04, ou seja, são os parâmetros que apresentam-se mais homogêneos em relação aos demais parâmetros, alguns destes parâmetros apresentam valores diminutos o que influencia no valor de variância. Os maiores valores de variância refletem a maior amplitude de variação de valores de STD – Sólido Totais Dissolvidos e Alcalinidade de HCO_3 , respectivamente com valores de 1388,7 e 917,93.

A Tabela 3 dos resultados de análise estatística descritiva para o Grupo FQ mostra que os valores de Ba, Cr, Fe, Zn, NH_3 , F e H_2S são os parâmetros cuja a variância é menor ou igual a 0,009, são, portanto, os parâmetros que apresentam-se mais homogêneos em relação aos demais parâmetro, alguns destes parâmetros apresentam valores diminutos o que influencia no valor de variância. Os maiores valores de variância refletem a maior amplitude de variação de valores de Eh, STD – Sólido Totais Dissolvidos e Profundidade do poço, respectivamente com valores 4108,5, 1495,3 e 878,49.

Tabela 2. Resultados da análise estatística descritiva para parâmetros químicos e físico-químicos do Grupo Q.

ESTATÍSTICA DESCRITIVA – GRUPO Q						
Parâmetros	Unidade	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Variância
pH	-	5,0	9,0	6,8	0,8	0,7
STD	mg/l	50,000	286,000	149,730	37,266	1388,727
Alc. (HCO₃)		20,000	127,000	77,680	30,289	917,435
Na		2,450	73,400	13,261	15,548	241,737
K		0,100	8,970	3,933	2,254	5,082
Ba		0,005	0,307	0,135	0,079	0,006
Ca		0,521	43,500	20,272	10,429	108,762
Cu		0,005	0,021	0,006	0,003	0,000
Cr		0,005	0,044	0,020	0,009	0,000
Fe		0,005	0,171	0,020	0,023	0,001
Mg		0,050	12,600	6,024	2,730	7,454
Mn		0,003	0,020	0,013	0,008	0,000
Zn		0,020	1,000	0,101	0,201	0,040
NH₃		0,050	0,100	0,069	0,024	0,001
N-NO₃		0,050	9,140	3,275	2,222	4,937
F		0,100	1,570	0,157	0,205	0,042
SO₄		0,500	16,500	1,768	3,444	11,858
Al		0,010	0,032	0,016	0,006	0,000
N-NO₂		0,010	2,120	0,138	0,441	0,194
Número de amostras	62					

Tabela 3. Resultados da análise estatística descritiva para parâmetros químicos e físico-químicos do Grupo FQ.

ESTATÍSTICA DESCRITIVA – GRUPO FQ						
Parâmetros	Unidade	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Variância
Profundidade do poço	Metros	90,00	184,00	141,35	29,64	878,49
NE	Metros	28,92	67,20	47,77	14,35	205,86
ND		56,15	112,00	88,01	18,51	342,49
pH	-	6,01	8,99	7,15	0,86	0,75
Eh - ORP	mV	109,00	321,00	235,82	64,10	4108,53
OD	mg/l	0,95	2,00	1,46	0,37	0,14
TDS		29,00	156,00	86,06	38,67	1495,31
Dureza		8,30	86,30	36,81	24,79	614,72
Na		1,75	25,86	6,29	6,36	40,50
Ba		0,02	0,24	0,14	0,06	0,00
Cr		0,01	0,12	0,03	0,03	0,00
Fe		0,03	0,18	0,05	0,04	0,00
Zn		0,04	0,42	0,11	0,09	0,01
NH₃		0,03	0,10	0,03	0,02	0,00
N-NO₃		0,25	9,76	2,46	3,01	9,08
NO₃		1,11	43,22	10,90	13,34	178,00
Cl		0,25	20,29	3,08	5,26	27,68
F		0,00	0,65	0,06	0,15	0,02
SO₄		0,07	12,97	1,10	3,07	9,41
H₂S		0,00	0,03	0,01	0,01	0,00
Nº de Amostras	18					

5.1.1. Análise de Componentes Principais

Anteriormente à Análise Multivariada de Dados, realizou-se a padronização das unidades de medida de acordo com a equação 4 tanto para Análise de Componentes Principais (ACP) quanto para a Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA) através do software IBM SSPS *Statistics 25*.

Tanto o Grupo Q quanto o Grupo FQ submetidos à Análise de Principais Componentes resultaram em 5 Componentes Principais (CP).

Das 62 amostras do Grupo Q, submetidas à ACP, obteve-se 5 CP's, cuja variância cumulativa é 77,76 % como indicada na Tabela 4. As variáveis padronizadas são chamadas de *Zscores*. As variáveis destacadas indicam os maiores valores de correlação entre as variáveis. Dentre o intervalo de 0,7 a 1,0 estes valores indicam correlação positiva e dentre o intervalo -0,7 a -1,0 indicam correlação negativa.

A CP-1 cuja variância explicada representa 30,62% do Grupo Q mostra uma associação entre K, NO₃ e Ba com carregamento (*loading*) negativo de Na. A CP-2 com variância explicada de 20,72 % representa a associação do conjunto de variáveis (Ca, Mg e Alcalinidade_HCO₃). Enquanto a CP-3 possui correlação inversa entre Mn e Al. A CP-4 é composta somente por STD e a CP-5 somente por Cu.

Das 18 amostras do Grupo FQ, submetidas à ACP, obteve-se 5 CP's, cuja variância cumulativa é 88,32% como indicada na Tabela 6. A CP-1 que representa a maior variância do sistema (34,18%) é composta pelas variáveis: STD, Dureza, Cl e NO₃, enquanto a CP-2 é composta pela correlação positiva de Na, Cr, pH e correlação inversa com o par Ba e Eh. A CP-3 é composta pelos parâmetros construtivos profundidade do poço, nível estático (NE) e nível dinâmico (ND), além de CP-4 com SO₄ e CP-5 somente por Fe.

Uma dificuldade encontrada na aplicação da técnica de ACP foi de que os valores de variância de alguns elementos, principalmente o de Cr, apresentaram-se muito baixos, isto é, os valores variam pouco em relação ao total das amostras, dificultando na determinação das relações entre as demais variáveis. Esta dificuldade também acontece por conta de valores diminutos e foi relatada também por Izbicki et al., (2015), pois os dados de concentrações de elementos traço apresentavam-se relativamente homogêneos, refletindo em valores quase nulos de variância.

Tabela 4. Autovalores das Componentes Principais do Grupo Q com variância explicada e a variância cumulativa. As Componentes Principais estão destacadas.

Componente	Autovalores		
	Total	Variância Explicada (%)	Variância Cumulativa (%)
1	4,90	30,62	30,62
2	3,32	20,72	51,34
3	1,96	12,27	63,61
4	1,22	7,64	71,24
5	1,04	6,52	77,76
6	0,82	5,15	82,91
7	0,65	4,04	86,95
8	0,56	3,48	90,43
9	0,41	2,53	92,96
10	0,38	2,37	95,33
11	0,23	1,46	96,79
12	0,20	1,27	98,05
13	0,18	1,13	99,19
14	0,06	0,36	99,54
15	0,04	0,25	99,79
16	0,03	0,21	100,00

Tabela 5. Matriz de correlação das Componentes do Grupo Q rotacionadas com as variáveis. Os valores entre (0,7 a 1,0) e (-0,7 a -1,0) estão destacadas.

Matriz de Componentes Rotacionados					
Parâmetros	Componente				
	1	2	3	4	5
Zscore(K)	0,931	-0,108		-0,159	
Zscore: N-NO ₃	0,91	-0,126			0,122
Zscore(Ba)	0,896	-0,163			
Zscore(Na)	-0,739	-0,526		0,322	
Zscore(SO ₄)	-0,549	-0,47		0,355	
Zscore(F)	-0,513	-0,464	-0,268		
Zscore(Cr)	0,445	0,186		-0,396	0,127
Zscore(Ca)	0,107	0,895		0,141	
Zscore(Mg)		0,893		-0,116	
Zscore(Alc. (HCO ₃))	-0,436	0,839		0,192	
Zscore(Mn)			0,92	0,102	
Zscore(Al)		-0,241	-0,866		
Zscore(Fe)		-0,198	0,579	-0,162	0,389
Zscore(TDS)		0,388		0,842	
Zscore(pH)	-0,489	-0,209	-0,108	0,629	-0,117
Zscore(Cu)	0,101				0,941

Tabela 6. Autovalores das Componentes Principais do Grupo FQ com variância explicada e a variância cumulativa. As Componentes Principais estão destacadas.

Componente	Autovalores		
	Total	Variância Explicada %	Variância Cumulativa %
1	6,15	34,18	34,18
2	4,55	25,28	59,46
3	2,87	15,93	75,39
4	1,22	6,75	82,14
5	1,11	6,18	88,32
6	0,73	4,07	92,39
7	0,57	3,14	95,53
8	0,28	1,55	97,08
9	0,24	1,35	98,43
10	0,14	0,78	99,21
11	0,09	0,51	99,72
12	0,02	0,14	99,86
13	0,02	0,12	99,98
14	0,00	0,02	99,99
15	0,00	0,00	100,00

Tabela 7. Matriz de correlação das Componentes do Grupo Q rotacionadas com as variáveis. Os valores entre (0,7 a 1,0) e (-0,7 a -1,0) estão destacadas.

Matriz de Componentes Rotacionados					
Parâmetros (Zscore)	Componente				
	1	2	3	4	5
Zscore(TDS)	0,966	0,140			
Zscore(Hardness)	0,965			0,107	-0,115
Zscore(CI)	0,770		-0,347	0,250	-0,355
Zscore(NO ₃)	0,724	-0,181	-0,623	-0,116	
Zscore(Na)		0,940	-0,114		
Zscore(Cr)	-0,161	0,924			
Zscore(pH)	0,320	0,911	0,192		
Zscore(Ba)	0,404	-0,803	-0,246		0,265
Zscore(Eh)		-0,785		0,226	-0,234
Zscore(OD)	0,470	0,512	-0,386	-0,102	0,499
Zscore(ProfPoco)	-0,152	-0,191	0,936		0,141
Zscore(ND)		0,189	0,915		0,270
Zscore: NE		-0,110	0,904	0,180	-0,260
Zscore(F)	0,412	-0,183	-0,548		0,252
Zscore(SO ₄)		-0,196	0,146	0,902	
Zscore(H ₂ S)	-0,369	-0,480		-0,520	0,119
Zscore(Fe)	0,580		-0,144	-0,114	-0,707

5.1.2. Análise de Agrupamento Hierárquico ou (Hierarchical Cluster Analysis – HCA)

Como resultado da aplicação na *HCA* no Grupo Q obteve-se o dendograma da Figura 3, a qual mostra dois agrupamentos principais (Grupo A e Grupo B) e Sub-grupos derivados do Grupo A (A-1 e A-2). O dendograma resultante do Grupo FQ (Figura 4), mostra dois agrupamentos principais (Grupo A e Grupo B).

A dissimilaridade entre os agrupamentos gerados pode ser observada pelos maiores valores de média em relação a cada parâmetro, como destacado na Tabela 8.

Grupo Q

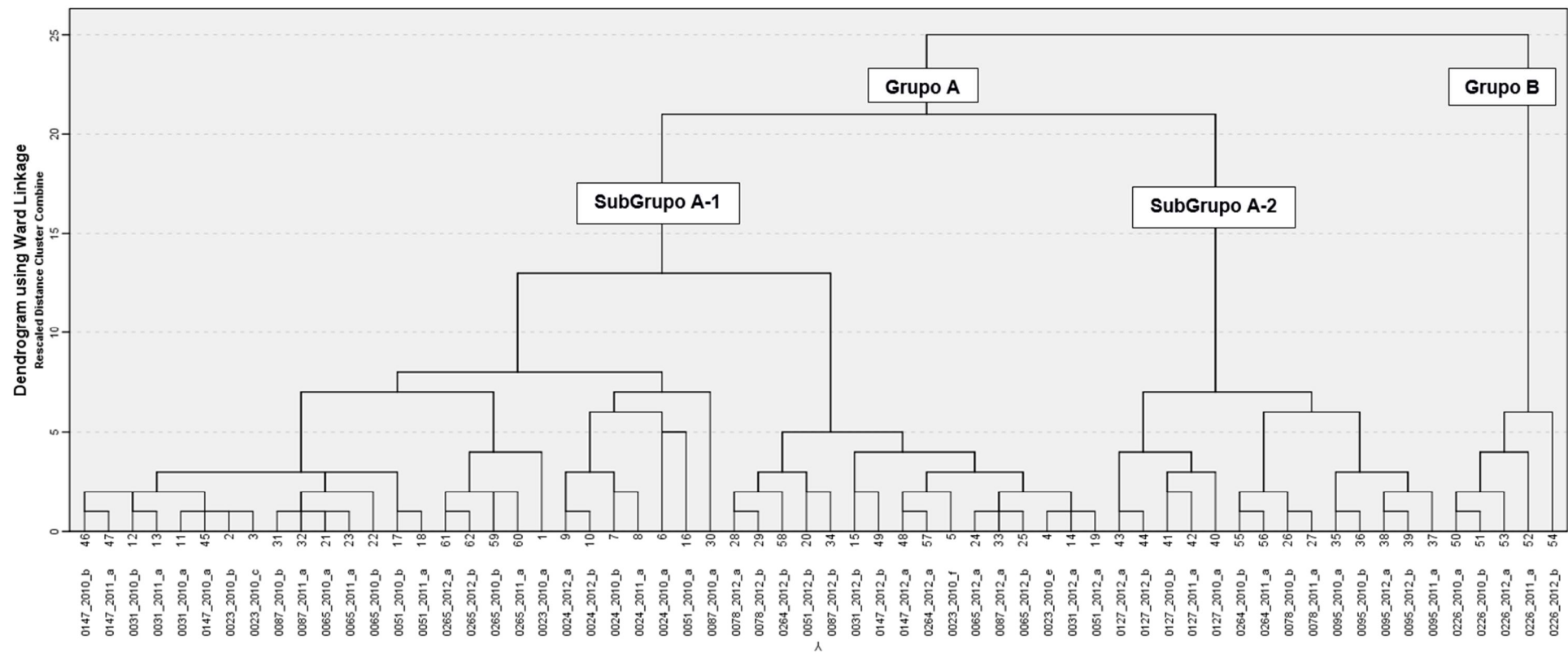


Figura 3. Dendrograma resultante da aplicação de HCA nas 62 amostras do Grupo Q.

Tabela 8. Valores de média para cada parâmetro dos agrupamentos gerados por HCA do Grupo Q.

PARÂMETROS	GRUPO A	GRUPO B	PARÂMETROS	SG-A1	SG-A2
pH	6,667	8,6	pH	6,697	6,948
STD	148,474	164	STD	141,613	157,839
Alc. (HCO ₃)	79,544	56,4	Alc. (HCO ₃)	86,258	69,097
Na	9,018	61,62	Na	9,850	16,671
K	4,263	0,169	K	3,443	4,423
Al	0,015	0,0202	Al	0,012	0,019
Ba	0,146	0,0084	Ba	0,123	0,146
Ca	21,986	0,725	Ca	22,793	17,750
Cu	0,006	0,005	Cu	0,006	0,006
Cr	0,021	0,00696	Cr	0,021	0,018
Fe	0,02	0,0144	Fe	0,023	0,016
Mg	6,547	0,0652	Mg	6,824	5,225
Mn	0,013	0,0132	Mn	0,017	0,009
Zn	0,107	0,0373	Zn	0,154	0,049
NH ₃	0,069	0,07	NH ₃	0,065	0,074
N-NO ₃	3,553	0,11	N-NO ₃	2,529	4,022
N-NO ₂	0,149	0,01	N-NO ₂	0,265	0,011
F	0,12	0,578	F	0,118	0,197
SO ₄	0,962	10,948	SO ₄	1,145	2,390

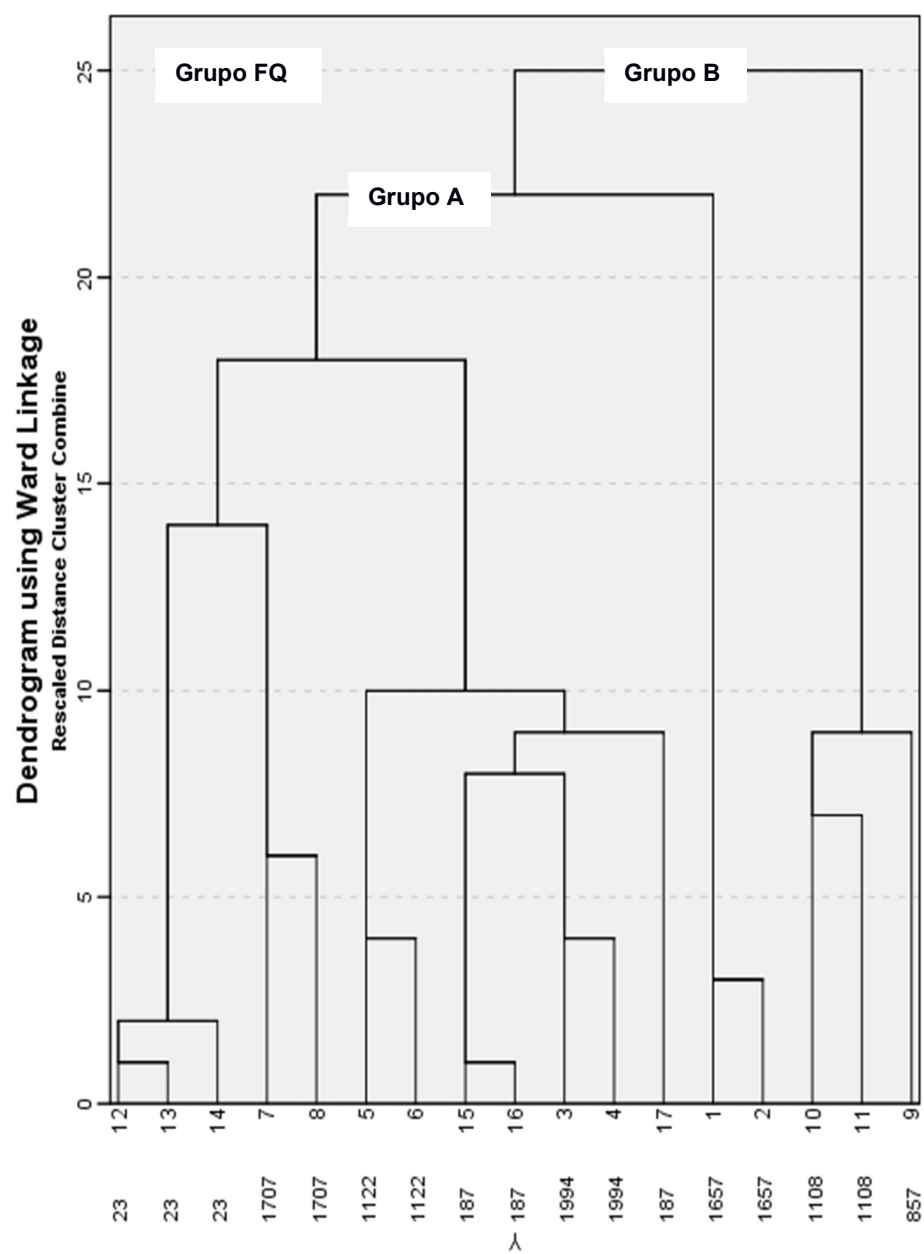


Figura 4. Dendrograma resultante da aplicação de HCA nas 18 amostras do Grupo FQ.

Tabela 9. Média dos valores dos parâmetros de agrupamentos gerados por HCA do Grupo FQ. Os *maiores valores de média em relação a cada parâmetros estão destacados*.

PARÂMETROS	GRUPO A	GRUPO B
Profundidade do poço	151,643	93,333
NE	50,732	33,947
ND	93,844	60,793
pH	7,121	7,257
Eh	234,786	240,667
OD	1,389	1,783
STD	74,786	138,667
Dureza	29,729	69,867
Na	6,308	6,228
Ba	0,126	0,189
Cr	0,035	0,022
Fe	0,040	0,093
Zn	0,116	0,069
NH₃	0,034	0,025
N-NO₃	1,261	8,060
NO₃	5,586	35,694
Cl	1,179	11,957
F	0,019	0,247
SO₄	1,209	0,610
H₂S	0,009	0,003

5.1.3. Grupo Q

A partir dos agrupamentos gerados pela aplicação de *HCA* e pela interpretação da média de valores dos parâmetros do grupo Q, pôde-se gerar diagramas do tipo do tipo *Piper* (Figura 5) e do tipo *Stiff* (Figuras 7 a 10), e gráficos do tipo *Schoeller Plot* (Figura 6) dos maiores valores de média para cada parâmetro de cada grupo. Com isto foram definidas as diferenças composicionais entre os Grupos A e Grupo B e Sub-Grupos A-1 e A-2.

Os gráficos mostram claramente a diferença composicional do Grupo A em relação ao Grupo B. O Grupo A apresenta as maiores concentrações médias para parâmetros, K, Ca, HCO₃, NO₃, Cr, Mn e Ba, enquanto o Grupo B possui as maiores concentrações médias somente para Na e SO₄ (Figura). As diferenças entre [SO₄] e [Cr] em cada grupo tornam-se mais evidentes no diagrama *Scatter Plot* (Figura x).

Os diagramas *Scatter Plot* gerados para concentração de cromo em relação aos parâmetros pH, [NO₃], [Mg] não resultaram em nenhuma correlação aparente, seja positiva ou negativa.

Grupo Q

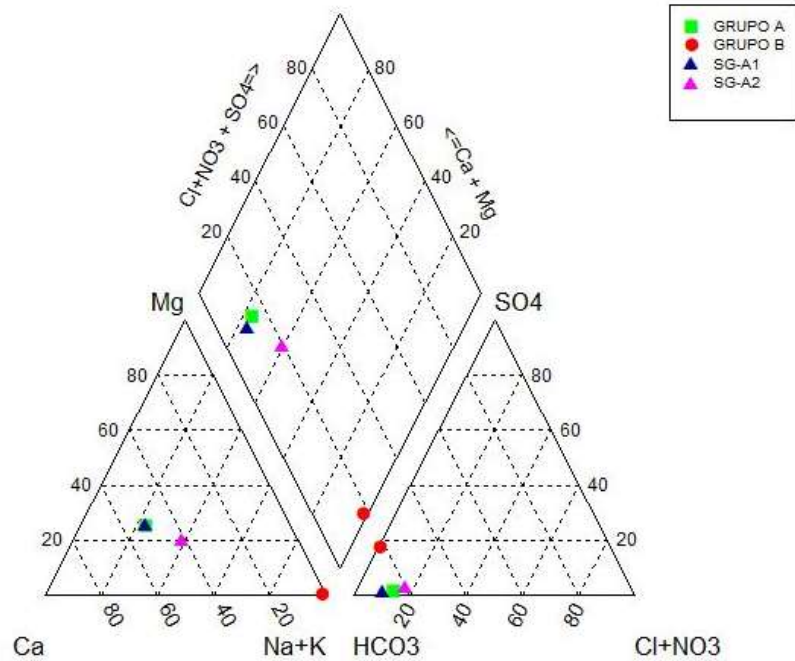


Figura 5. Grupos A e B e Sub-grupos A-1 e A-2 plotados em diagrama de Piper.

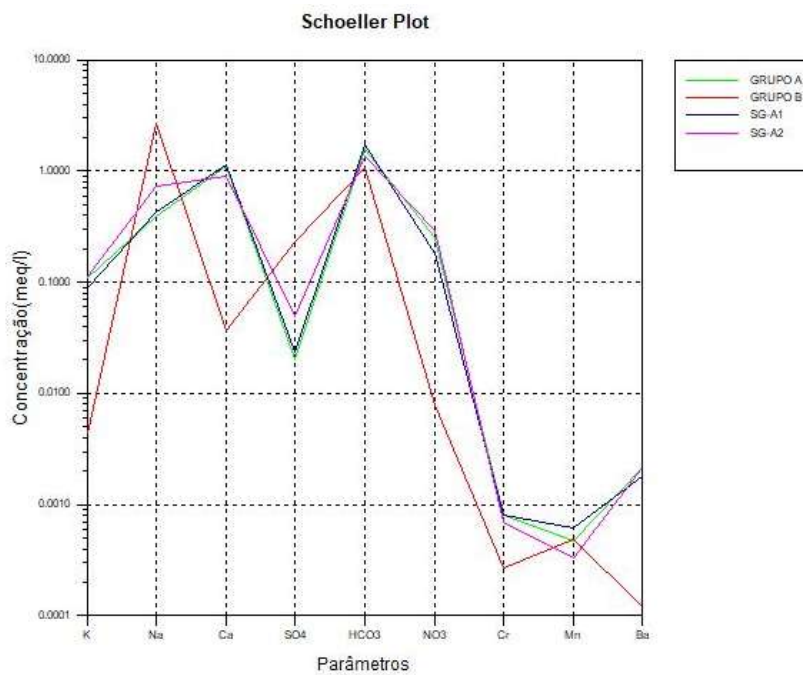


Figura 6. Grupo Q: Schoeller Plot com as diferenças composicionais dos Grupos A e B e Sub-grupos A-1 e A-2.

As diferenças sutis não observadas entre Grupos A e Grupo B e Sub-grupos (A-1 e A-2) podem ser melhor visualizadas pelos diagramas *Stiff* (Figuras 7 a 10).

Em relação aos Sub-grupos (A-1 e A-2), as Figuras 9 e 10 revelam que o Subgrupo o A-1 apresenta maior concentração relativa para, HCO_3 e Ca enquanto o Subgrupo A-2 mostra maior concentrações para Na e NO_3 .

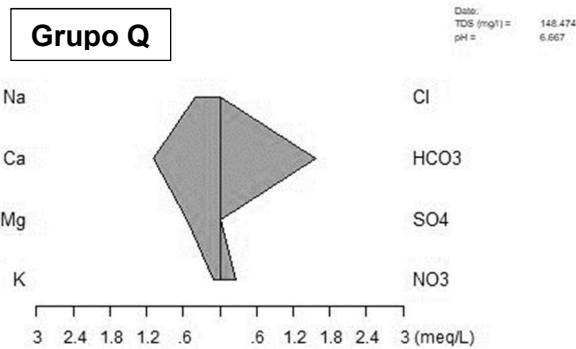


Figura 7. Diagrama Stiff para o Grupo A.

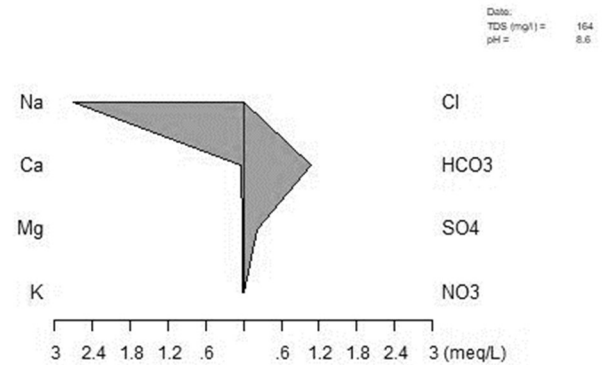


Figura 8. Diagrama de Stiff para o Grupo B.

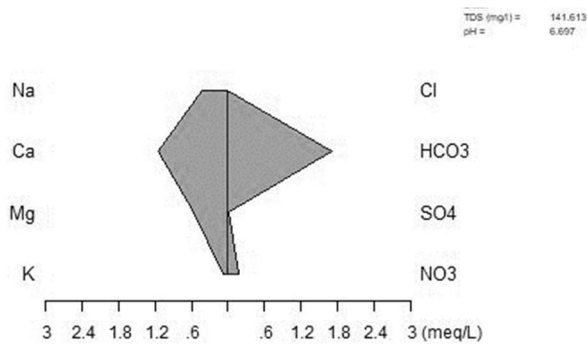


Figura 9. Diagrama de Stiff para o SubGrupo A-1.

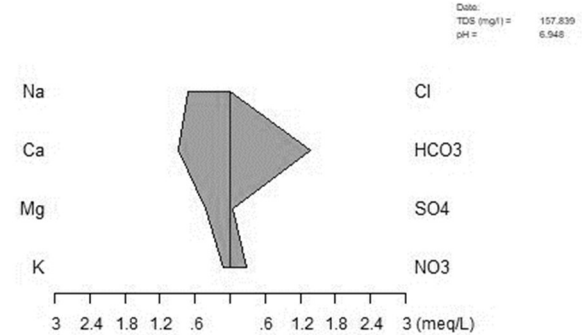


Figura 10. Diagrama de Stiff para o SubGrupo A-2.

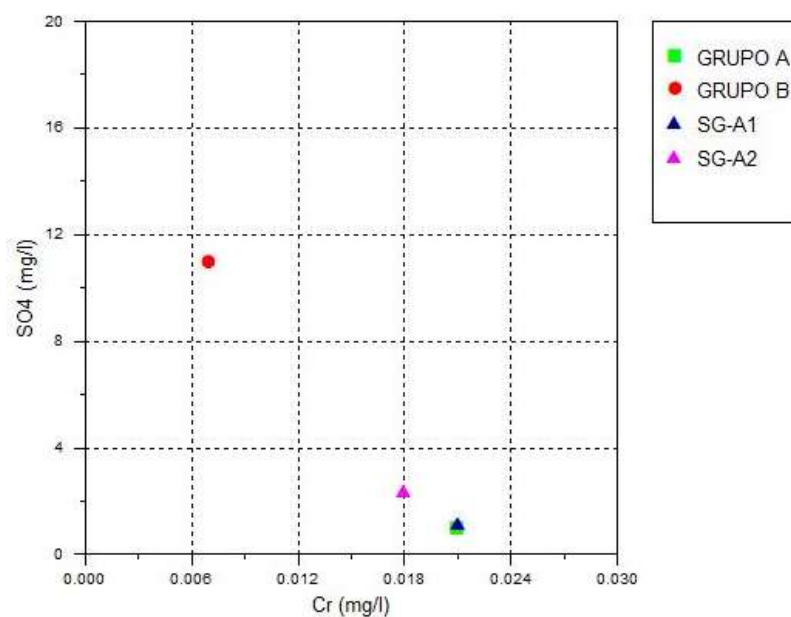


Figura 11. Grupo Q: Scatter Plot de [Cr] e [SO4]

5.1.4. Grupo FQ

Devido à ausência de resultados analíticos para íons Ca, K, Mg e HCO_3 em laudos pertencentes ao grupo FQ não foi possível gerar diagramas de *Piper* e *Stiff*. Entretanto, as diferenças composicionais entre os grupos podem ser visualizadas pelo diagrama *Schoeller Plot* (Figura 12).

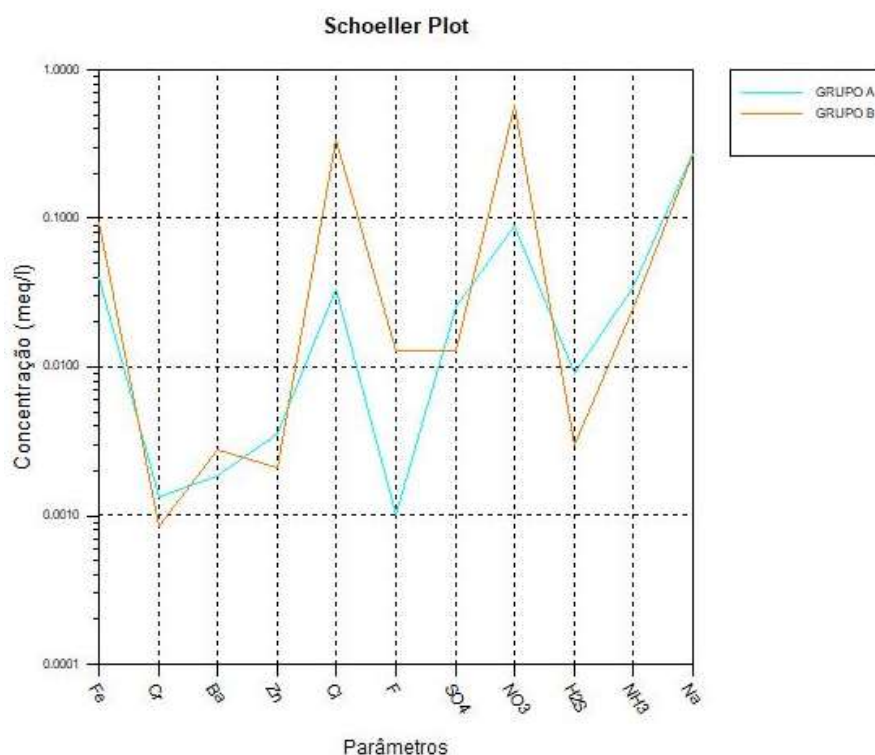


Figura 12. Schoeller Plot do Grupo FQ.

Grupo B possui as maiores concentrações médias de Fe, Ba, Cl, F e NO_3 em relação ao Grupo A, enquanto as concentrações de Cr, Zn e SO_4 , H_2S e NH_3 são maiores para o Grupo A.

Com relação aos compostos Na, Cl e NO_3 , pode ser observado que o Grupo B possui concentrações significativamente maiores do que o Grupo A, como pode ser visualizado pelos gráficos radiais (Figuras 13 e 14).

Em relação a [Cr] com a profundidade do poço e Eh (Figura 15), o Grupo A apresenta maior [Cr] em poços mais profundos e o Grupo B as concentrações são menores, assim como profundidade. Os valores de Eh são similares entre ambos os grupos (234 - 241 mV) (Figura 16).

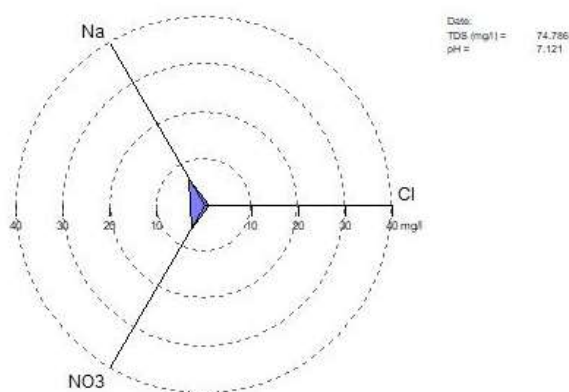


Figura 13. Gráfico radial do Grupo A.

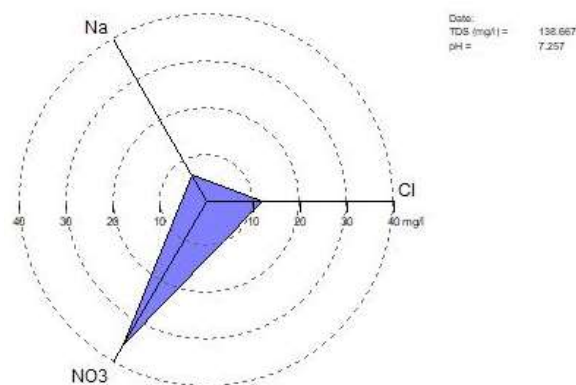


Figura 14. Gráfico radial do Grupo B.

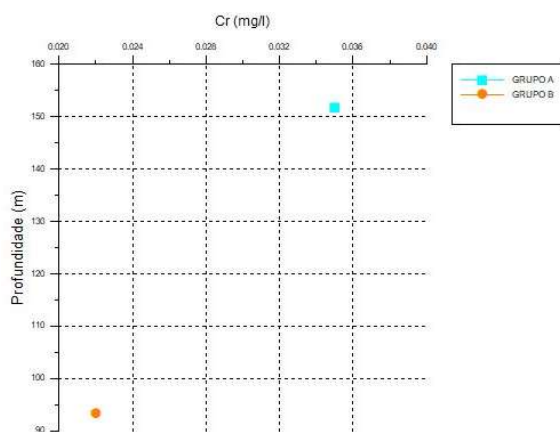


Figura 15. Depth profile da relação entre Profundidade do poço (m) e concentração de cromo (mg/L).

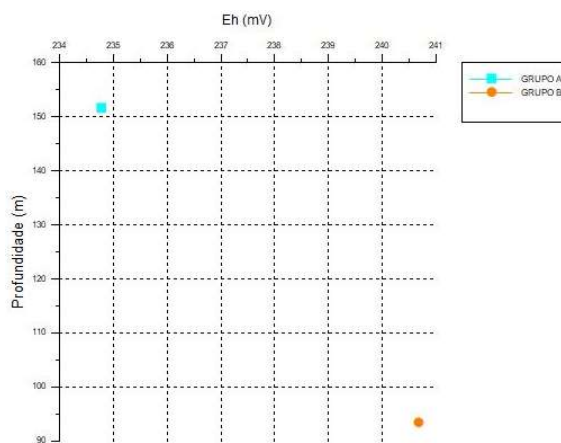


Figura 16. Depth profile da relação entre Profundidade do poço (m) e Eh (mV).

Com relação a concentração de $[Cl]$ e $[NO_3]$ as maiores concentrações são observadas no Grupo B, enquanto o Grupo A apresenta baixo teor. Para os poços mais profundos, o Grupo A apresenta uma maior média de $[Cr]$ e menor valor médio de Eh que o Grupo B.

5.1.5. Análise Hidrogeoquímica

Analisando as amostras do banco de dados, surgiram padrões de comportamentos que não foram detectados pela análise inicial ACP e HCA. As observações foram verificadas principalmente por gráficos das relações de concentração de Cr.

As maiores concentrações de Cr ($[Cr] \geq 0,05$ mg/L) estão associadas com baixos teores de Mn, Na (<30 mg/L), Cl, HCO_3 , STD (<100 mg/L) e Ca (<15 mg/L) (figuras de). Em relação ao K, a faixa de $[Cr] \geq 0,05$ mg/L associa-se a valores medianos.

No caso do NO_3 é verificado a ocorrência de valores altos para as três faixas de $[Cr]$. Quando todas as faixas de $[Cr]$ são comparadas, nota-se que há uma relação de ocorrência em valores altos e valores baixos. Isto ocorre com: NO_3 , Cl, Eh, STD e em menor escala com Na, pH, Mn, SO_4 e Ca.

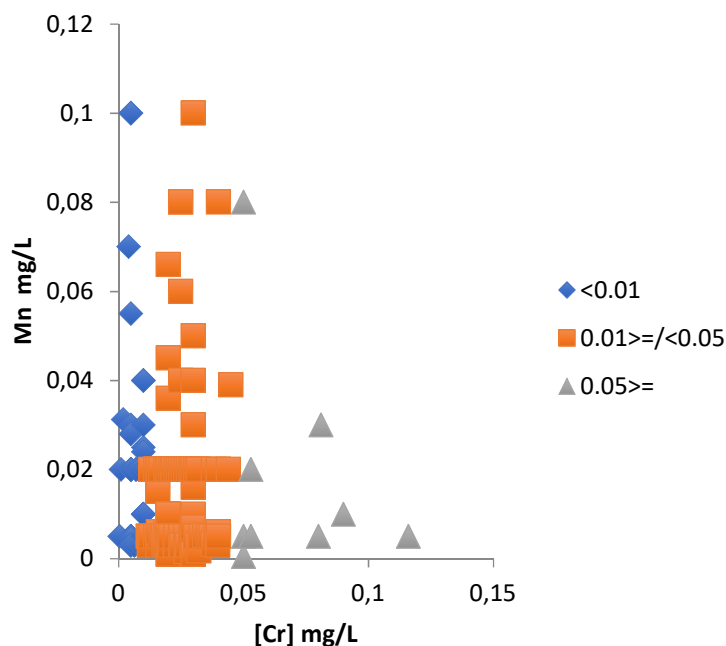


Figura 17. Gráfico da relação de faixas de Cr com [Mn].

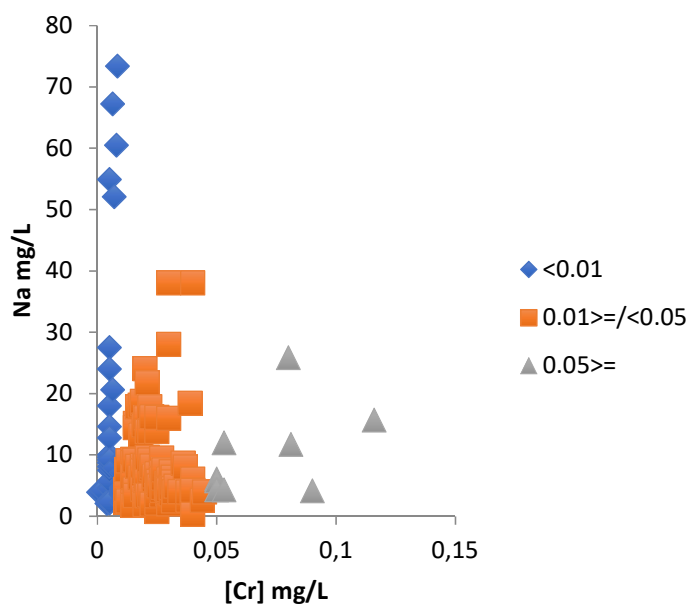


Figura 18. Gráfico da relação de faixas de Cr com [Na].

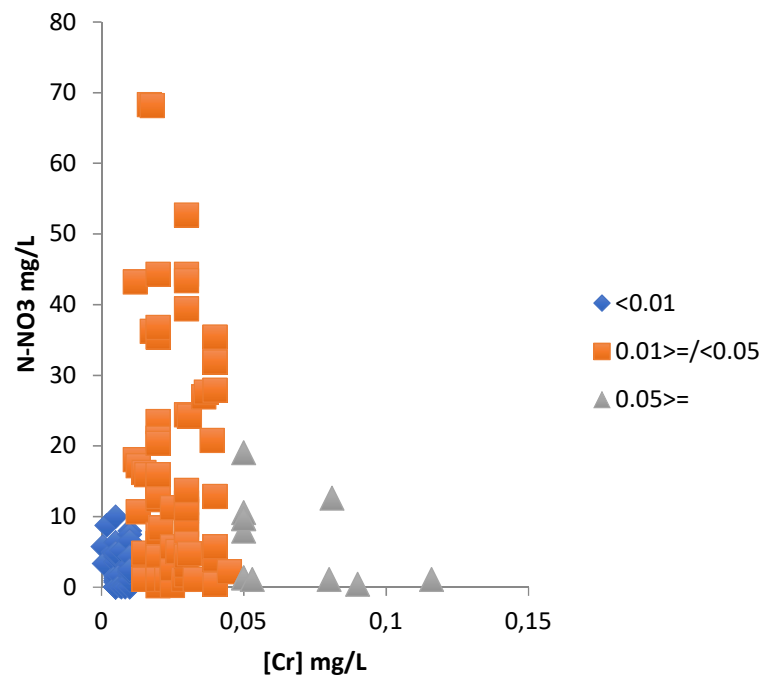


Figura 19. Gráfico da relação de faixas de Cr com [NO₃].

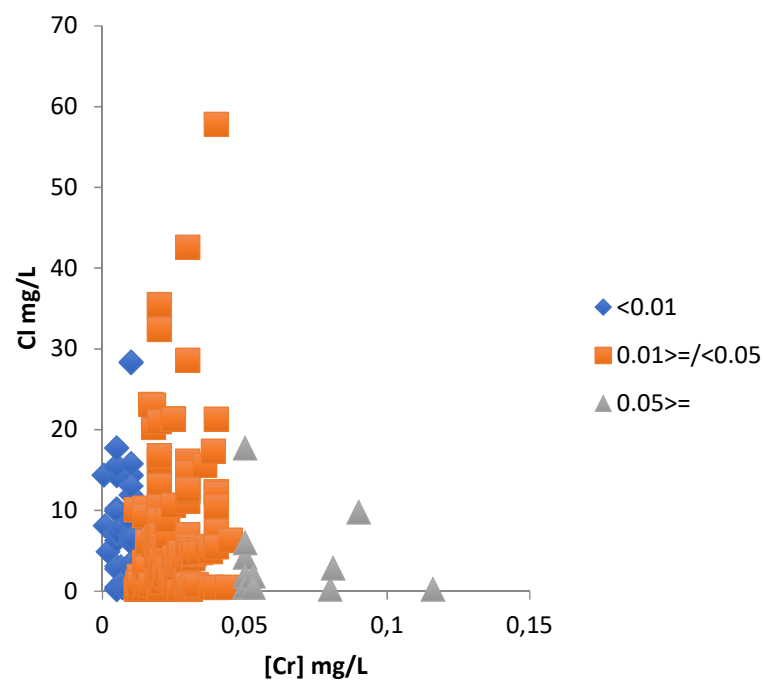


Figura 20. Gráfico da relação de faixas de Cr com [Cl].

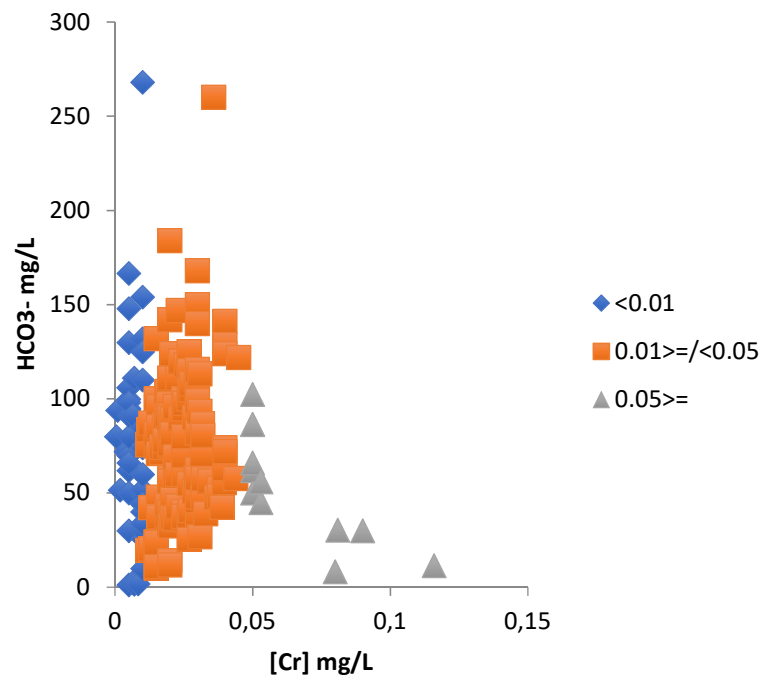


Figura 21. Gráfico da relação de faixas de Cr com [HCO₃].

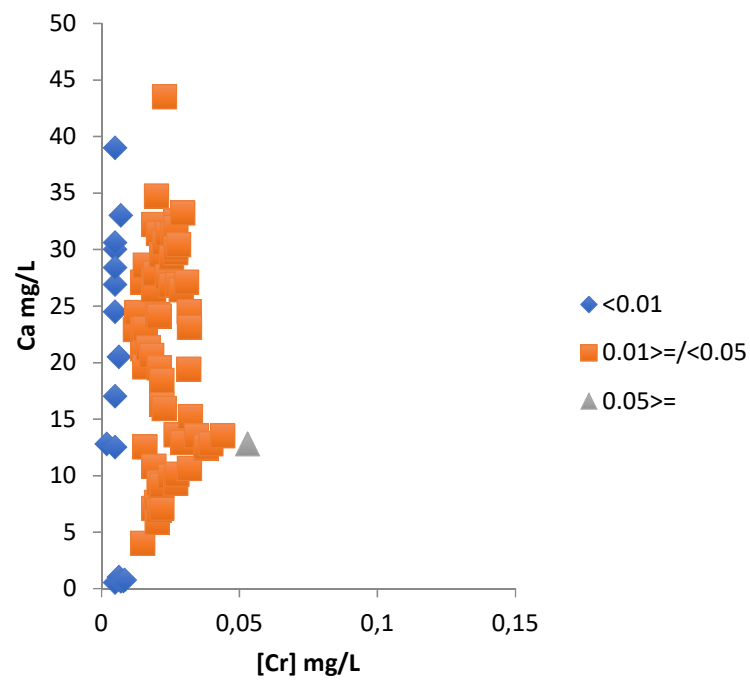


Figura 22. Gráfico da relação de faixas de Cr com [Ca].

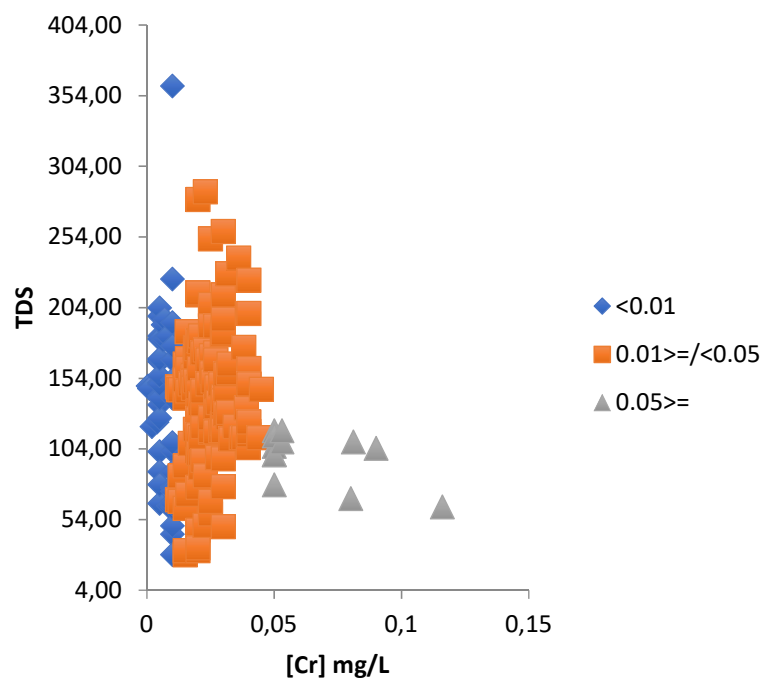


Figura 23. Gráfico da relação de faixas de Cr com [TDS].

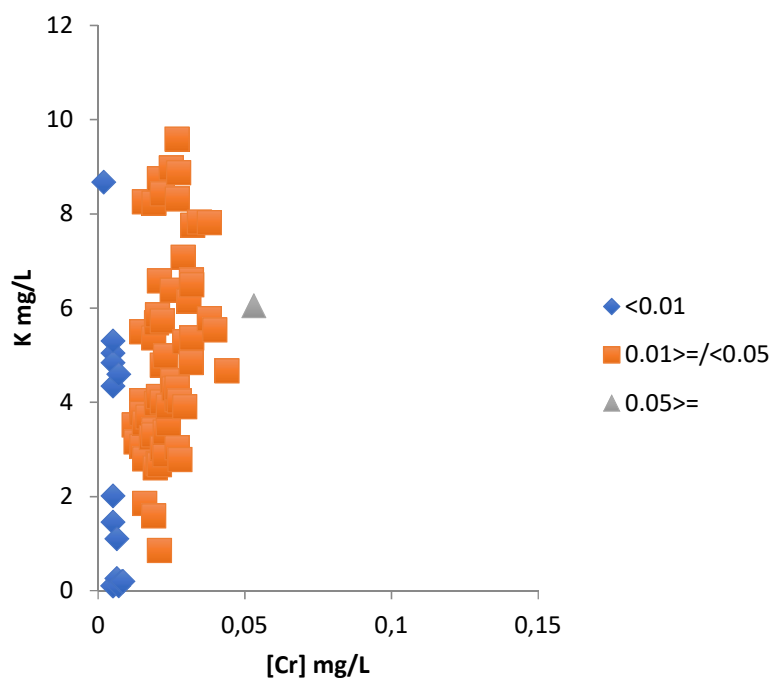


Figura 24. Gráfico da relação de faixas de Cr com [K].

Em termos de condições físico-químicas, as maiores concentrações de cromo ocorrem em duas condições distintas em relação a ND, profundidade do poço e de forma mais sutil Eh. Como pode ser observado através dos gráficos das Figuras 17 a 23, as concentrações de $[Cr] \geq 0,05$ mg/L ocorrem tanto em poços profundos quanto em intermediários (Figura

25). Em relação ao ND, os maiores teores ocorrem em torno de 100 a 120 metros e à níveis mais rasos de profundidade de ~40 metros (Figura 26).

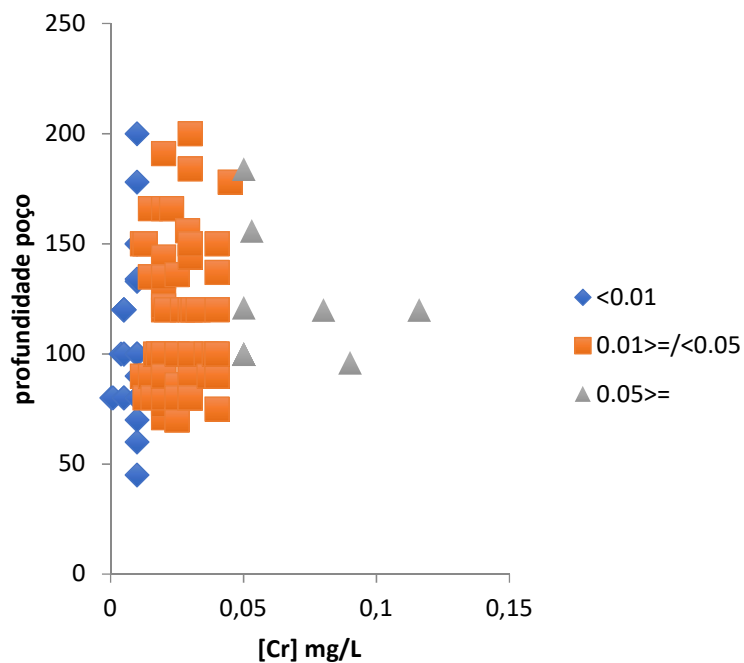


Figura 25. Gráfico da relação de faixas de Cr com profundidade de poço.

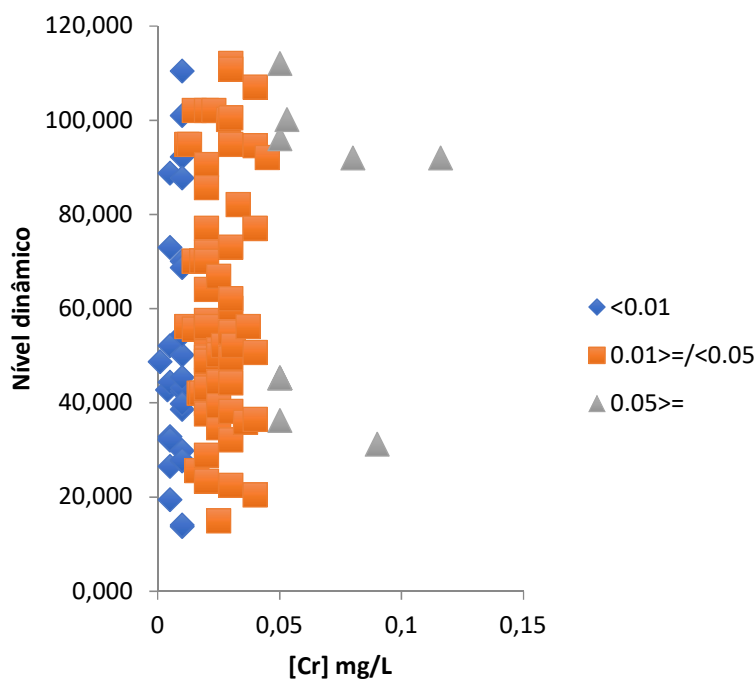


Figura 26. Gráfico da relação de faixas de Cr com ND.

Em relação ao Eh, apesar da baixa quantidade de dados, observa-se que as concentrações de $[Cr] \geq 0,05$ mg/L ocorrem tanto em Eh altos (condições mais oxidantes) quanto em Eh mais baixos (condições menos oxidantes) (Figura 27). Quanto ao pH os altos teores de cromo ocorrem para valores acima de 7 (Figura 28).

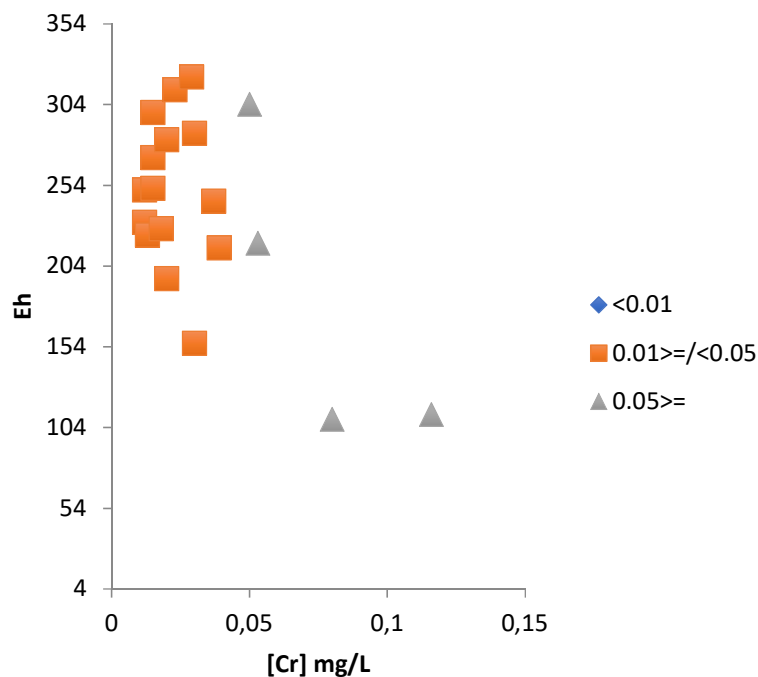


Figura 27. Gráfico da relação de faixas de Cr com Eh.

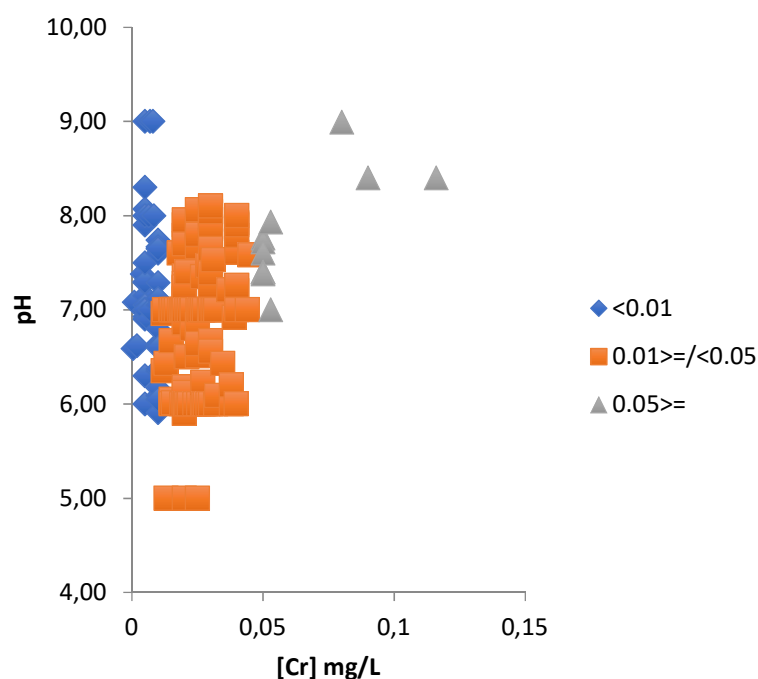


Figura 28. Gráfico da relação de faixas de Cr com pH.

5.2. Seções Geológicas, mapas e modelo conceitual.

A partir das informações construtivas e dos poços listados no Anexo 1 gerou-se através do QGis 2.18.0 um mapa de localização dos poços no município de São José do Rio Preto com escala de 1:100.000 utilizando como base topográfica os dados abertos disponíveis na Cessão de Dados no site da Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo,

A partir deste mapa para a construção das seções geológicas foi traçado duas direções ortogonais entre si, sendo a direção SW-NE correspondente a seção geológica A-A' e a direção NW-SE para a seção B-B'. Ambas as seções possuem escala horizontal de 1:50.000 e o exagero vertical utilizado é de 2 vezes. Para a construção destas seções utilizou-se as descrições litológicas dos poços, constatando-se 4 unidades estratigráficas, sendo as sedimentares baseadas na caracterização da Bacia Bauru por Fernandes, (2000).

De acordo com Fernandes, (2000) as unidades litoestratigráficas que compõem o município de SJRP são: Formação Vale do Rio do Peixe, Formação São José do Rio Preto, Formação Santo Anastácio e Formação Serra Geral. As informações que permitiram a construção destas seções e modelo, bem como as descrições litológicas se encontram no Anexo 1.

Para a realização do modelo conceitual de fluxo do aquífero utilizou-se as seções geológicas construídas, além de informações obtidas na bibliografia anteriormente citada. Constata-se que o fluxo superficial tende a seguir a topografia e o fluxo regional tem um sentido NE para SW (Figura 31).

Figura 29. Perfil A-A'

Figura 30. Perfil B-B'

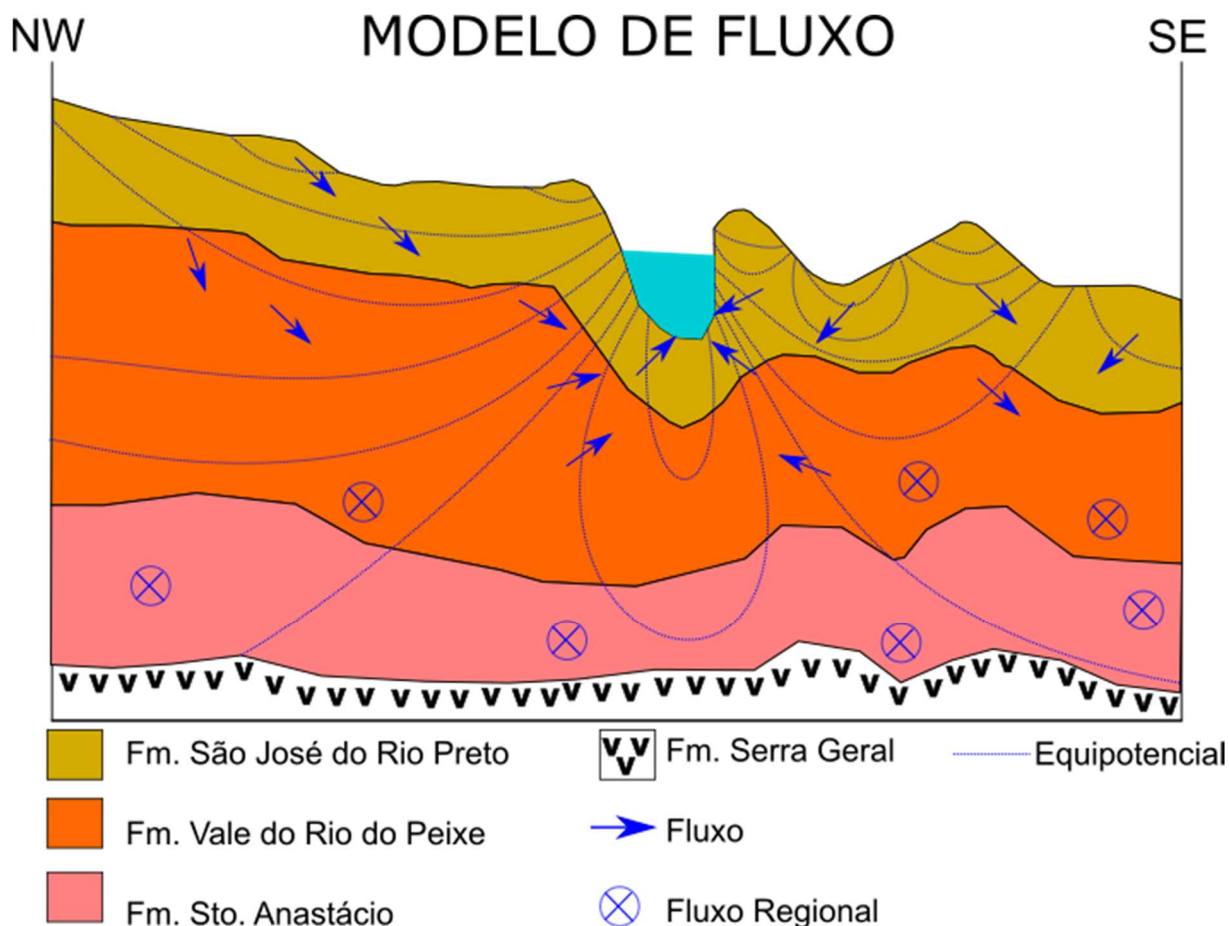


Figura 31. Modelo de fluxo de águas superficiais e subterrâneas da área de estudo.

Por fim, o mapa de ocorrências de cromo em águas subterrâneas do município de SJRP foi produzido utilizando também a base topográfica do mapa de poços com as informações das concentrações de cromo, categorizadas nas 3 faixas de concentração de cromo. Estes dois mapas se encontram no anexo 2. É possível notar que há uma maior concentração de informações no centro da cidade e com diversas ocorrências de teores expressivos de cromo.

6. INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Através da aplicação da ACP pode-se notar que dentre as 10 CP's geradas, as 3 primeiras componentes para ambos os grupos Q e FQ são representativas, correspondendo a uma variância cumulativa entre 60 a 70% do sistema.

No grupo Q, a CP-1 indica que a ocorrência de compostos inorgânicos de K, Ba e NO_3 estão correlacionados positivamente e inversamente com Na. A CP-2 mostra forte correlação entre Ca, Mg e Alcalinidade (HCO_3), evidenciando uma possível dissolução de minerais carbonáticos presentes nas unidades litoestratigráficas do aquífero. A CP-3 mostra

a relação inversa entre Mn e Al, essa associação pode ser explicada pela interação de óxidos e hidróxidos que compõe as rochas locais.

No grupo FQ, a CP-1 mostra uma correlação positiva entre STD, dureza, Cl e NO₃, cuja associação geralmente é encontrada em águas superficiais mais susceptíveis às contaminações antrópicas.. A CP-2 mostra uma forte correlação positiva entre a ocorrência de concentrações de Na, Cr e pH, inversamente correlacionados com Ba e Eh, sugerindo que o aumento de [Na], [Cr] e pH acompanham valores mais baixos de Eh (condições menos oxidantes/mais redutoras). Por fim, a CP-3 sugere que a variação de NE e ND são parâmetros condicionados à profundidade do poço.

Enquanto a aplicação da ACP gerou as associações de parâmetros (químicos, físico-químicos e construtivos) que tentam explicar a dinâmica hidroquímica, a HCA sugere os principais agrupamentos hidroquímicos dos dados de amostras de águas.

A aplicação do HCA no grupo Q indicou dois grupos hidroquímicos predominantes, sendo o Grupo A classificada como bicarbonatada cálcica e levemente magnesianas e o Grupo B classificada como bicarbonatada sódico-potássica, ambos os grupos com baixo conteúdo de Cl, NO₃ e SO₄. O Grupo A, subdivida em Subgrupo A-1 e A-2, diferenciam-se pela concentração de íons HCO₃ e NO₃, cujas concentrações são maiores para o Subgrupo A-2. (Figura 6).

A aplicação do HCA no grupo FQ evidenciou as relações entre os parâmetros físico-químicos com os parâmetros químicos. O Grupo A indicou que a maior média de [Cr] está associada a maior média de profundidade de poço e menor média de Eh, além de maiores valores médios de [SO₄] e [Zn] e menores de [NO₃] sugerindo que as amostras deste grupo são compostas predominantemente de águas mais profundas em relação ao Grupo A que apresentou menores médias de [Cr] para menores profundidades de poços e maior Eh assim como maiores valores médios de [Fe], [Ba], [Cl], [F] e [NO₃], corroborando a provável influência de contaminantes em amostras de água mais superficiais.

Para conferir os resultados obtidos pela aplicação das técnicas ACP e HCA e ampliar a interpretação hidrogeoquímica, os 205 laudos químicos foram tratados no software *Aquachem*. Pelo diagrama *Piper* (Figura 32) pode-se constatar que a maioria das amostras são águas bicarbonatadas cálcicas levemente magnesianas. Outros grupos encontrados em menor número são: bicarbonatadas calco-magnesianas levemente cloretadas, bicarbonatadas calco-magnesianas levemente sulfatadas e sódicas bicarbonatadas ligeiramente sulfatadas.

Comparativamente aos resultados obtidos por Bourotte *et.al.*, (2009), o diagrama *Piper* obtido assemelha-se ao diagrama de *Piper* representativo da zona intermediária

(Figura 33) do caso de Urânia - SP. A zona intermediária do aquífero de Urânia é representativa de amostras coletadas em profundidades que variam entre 21 a 70m, com média de pH=6,55 enquanto as amostras deste estudo apresentam média de pH=7,10 e profundidade média de 70m (Figura 33).

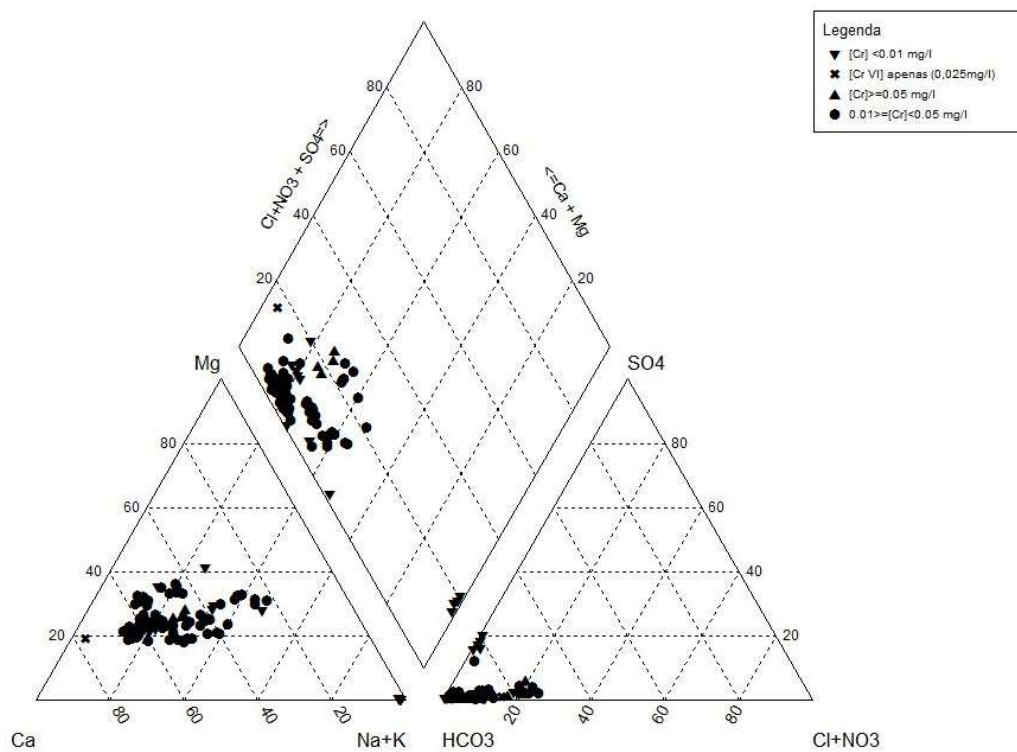


Figura 32. Diagrama de Piper para todas as faixas de [Cr].

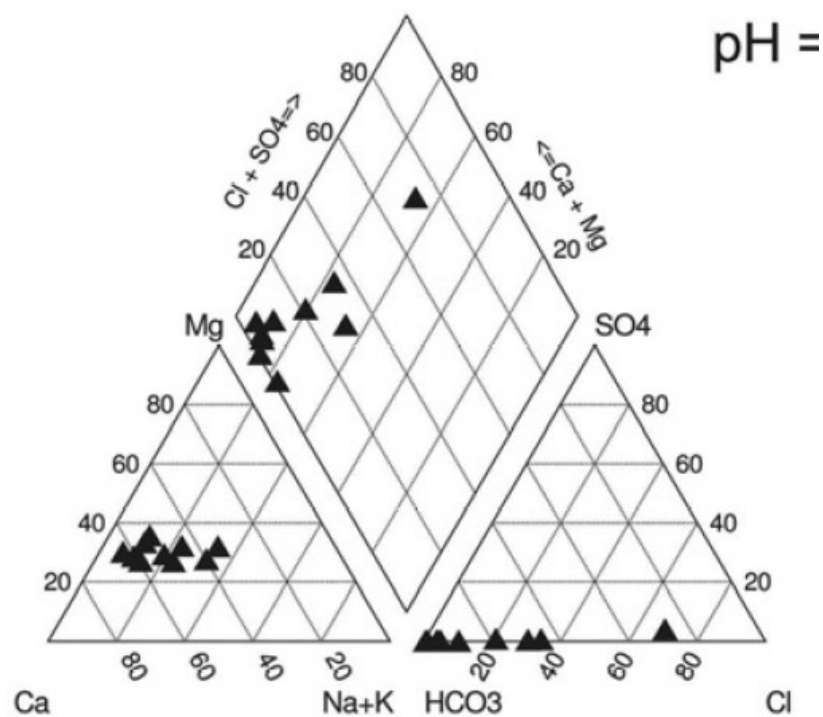


Figura 33. Diagrama de Piper das amostras do banco de dados e retirado de Bourotte et.al., (2009).

O Grupo de águas bicarbonatadas sódico-potássicas levemente sulfatadas pode ser representado por uma amostra do poço C0226 (Figura 34). O grupo possui pH elevado ($\text{pH} = 9$) e teor de Cr detectável de (0,005 a 0,0084 mg/L).

Através da análise *Rock Source Deduction*, do software *Aquachem* indica-se através de proporções índice que a provável fonte de Na seria a troca de íons, dissolução de plagioclásio (albita) e/ou dissolução de silicatos. Entretanto, na mesma análise, através dos demais indicadores, nota-se que a dissolução de plagioclásio é improvável.

O pH, teor de Na e diagrama *Piper* indicam que este poço possivelmente pertence a zona profunda do aquífero pois sua hidroquímica assemelha-se descrita por Bourotte et al, (2009) para zonas profundas. A alta [Na] em relação aos demais parâmetros químicos pode ser verificada no diagrama *Stiff* (Figura 32).

No grupo de águas bicarbonatadas cloretadas, a amostra representativa deste sistema é a CS0127, como mostra o diagrama de *Stiff* (Figura 35). Os altos índices de valores de Cl e NO_3 indicam que estas amostras foram expostas à influência antrópica.

No grupo de águas bicarbonatadas relativamente sulfatadas, a amostra representativa deste sistema é a amostra C0051 (Figura 36). Esta amostra apresenta apenas uma ocorrência de SO_4 elevado em um período de chuva. O poço encontra-se próximo a um complexo industrial que possui uma indústria de cosméticos, sendo uma possível causa do aumento deste composto na água.

De todos os laudos de amostras de AS, a única que contém valores específicos de concentração de cromo (VI) é a amostra do poço 1538. A Figura 37 indica que além de bicarbonatada cálcica, contém valor significativo de $\text{NO}_3 = 19,92 \text{ mg/L}$ e $\text{Cl} = 0,88 \text{ mg/L}$, além de valores de $\text{H}_2\text{S} = 0,025 \text{ mg/L}$ e $\text{CN} = 0,035$. Esses altos valores podem indicar influência antrópica, como uso popular de inseticidas.

A análise hidroquímica realizada com a categorização das faixas de concentração para cromo indica que a ocorrência de $[\text{Cr}] \geq 0,05 \text{ mg/L}$ ocorre em poços com profundidades intermediárias e profundas, porém sob condições físico-químicas distintas.

Através da distribuição de frequências de todas as amostras que contém concentrações de $[\text{Cr}] \geq 0,05 \text{ mg/L}$, foram obtidos gráficos Anexo 3 da relação de profundidade total de poços com as concentrações de Na, Cl, NO_3 , Mn, SO_4 , STD, além de valores de ND. Para os valores de ND revelou-se que as concentrações ocorrem em duas faixas de ~40 metros e de 100-120 metros.

Analisando os parâmetros que ocorrem nestas duas faixas de ND e comparando com a profundidade do poço foi possível separar em duas zonas hidrogeoquímicas, uma mais rasa até ~110 metros e outra mais profunda < 110 metros.

Em poços com profundidades mais rasas, com até 110 metros foi notado que há uma maior frequência de ocorrência de valores maiores de SO_4 , Na e uma maior frequência de ocorrência e valores máximos para Cl, NO_3 , Mn, STD. Para os poços mais profundos foram encontrados valores máximos de pH e uma maior frequência de ocorrência e valores máximos de Cr (embora apareçam teores elevados de Cr nos níveis mais rasos).

As observações verificadas com relação as faixas de [Cr] com o conteúdo de Mn mostram que teores menores de Mn ocorrem em poços com profundidades intermediárias a profundas. Isso indica que as possíveis reações de oxidação de Cr (III) para Cr (VI) que provavelmente ocorrem no aquífero sejam favorecidas em níveis intermediários e profundos do aquífero, como mostra a equação 2.

As Figuras do Anexo 3 mostram que as faixas de concentrações de cromo $\leq 0,01$ mg/L e valores entre 0,01 e 0,05 mg/L associam-se a alta densidade de amostras com altos teores de Cl e NO_3 predominantemente em poços com 60 a 130 metros de profundidade. Poços mais profundos possuem menos influência de $[\text{NO}_3]$ e poucas amostras com ocorrências de [Cl]. Com isso é possível concluir que a relação da [Cr] com a $[\text{NO}_3]$ ocorre em duas faixas, uma com alto teor de NO_3 e outra com baixo teor.

Outro comportamento identificado é que as ocorrências de cromo tendem a ocorrer de forma homogênea durante todas as faixas de ocorrência de [K], repetido em menor escala com [Ca], com uma maior predominância de ocorrências em teores mais baixos. Similarmente, e como esperado devido a litologia do local, a alcalinidade tem um comportamento parecido com o do Ca quando comparado com o Cr.

Nas Figuras 38 a 40 mostram que para concentrações de Cr $\leq 0,01$ mg/L a sua ocorrência distribui-se em qualquer profundidade de poço, enquanto a faixas de 0,01 mg/L e 0,05 mg/L associam-se predominantemente com poços cuja profundidade total variam entre 60 metros e 110 metros e a faixa de concentrações de $\geq 0,05$ mg/L ocorrem mais restritamente para profundidades de 80 a 180 metros de profundidade.

Apesar das faixas de concentração apresentarem uma aparente associação com as profundidades de poços, é difícil afirmar qual é a natureza da relação entre [Cr] e profundidade de poço pois os dados químicos não possuem informação da posição dos filtros de captação. Contudo é possível notar que há duas zonas preferenciais para a ocorrência de cromo, uma intermediária e outra mais profunda.

CS 0127

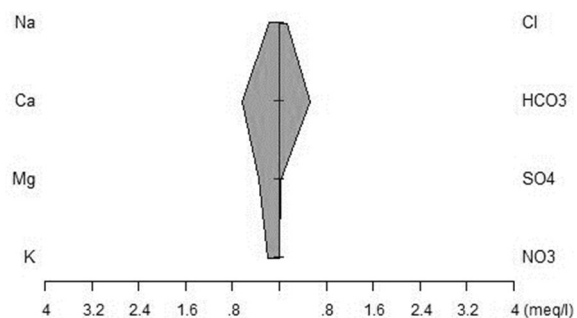


Figura 34. Diagrama de Stiff da amostra do poço C0026.

C 0226

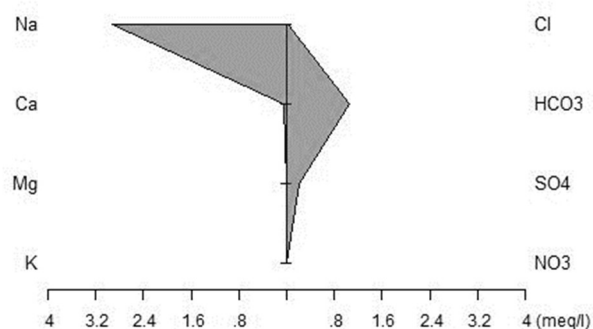


Figura 35. Diagrama de Stiff da amostra do poço CS0127.

C 0051

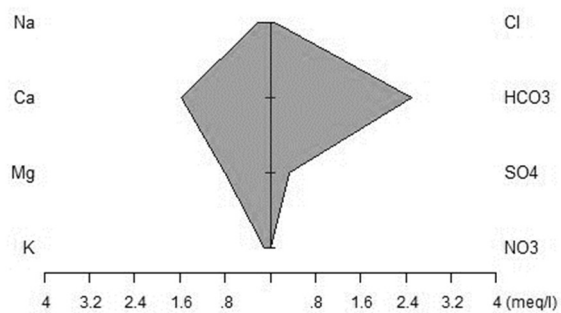


Figura 36. Diagrama de Stiff da amostra do poço CS0051.

1538, 04/10/2006

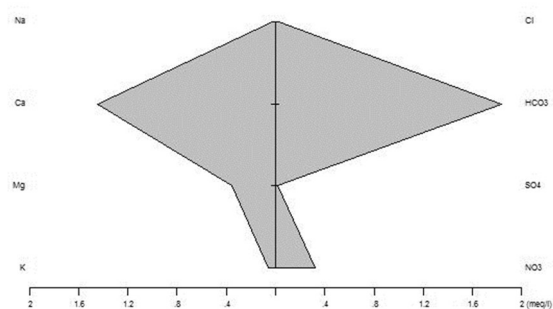


Figura 37. Diagrama de Stiff da amostra do poço 1538.

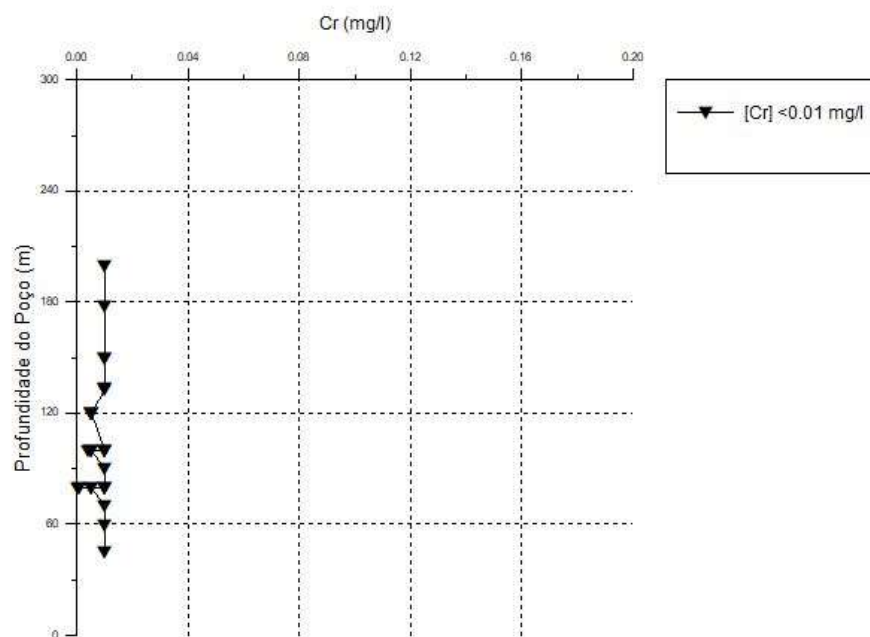


Figura 38. Scatter Plot da faixa de $[Cr] \geq 0,05 \text{ mg/L}$ em relação a profundidade do poço.

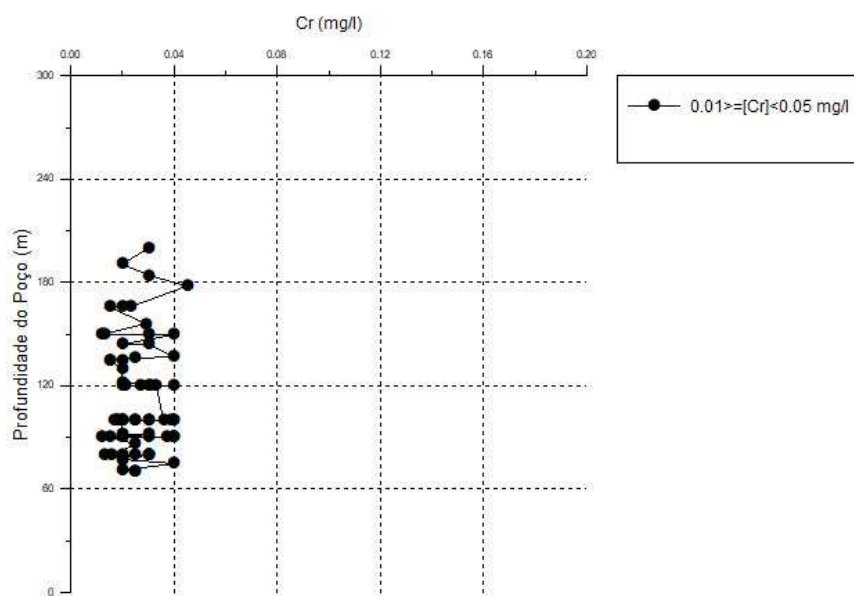


Figura 39. Scatter Plot da faixa de $[Cr] = 0,01 \text{ mg/L}$ a $0,05 \text{ mg/L}$ em relação a profundidade do poço.

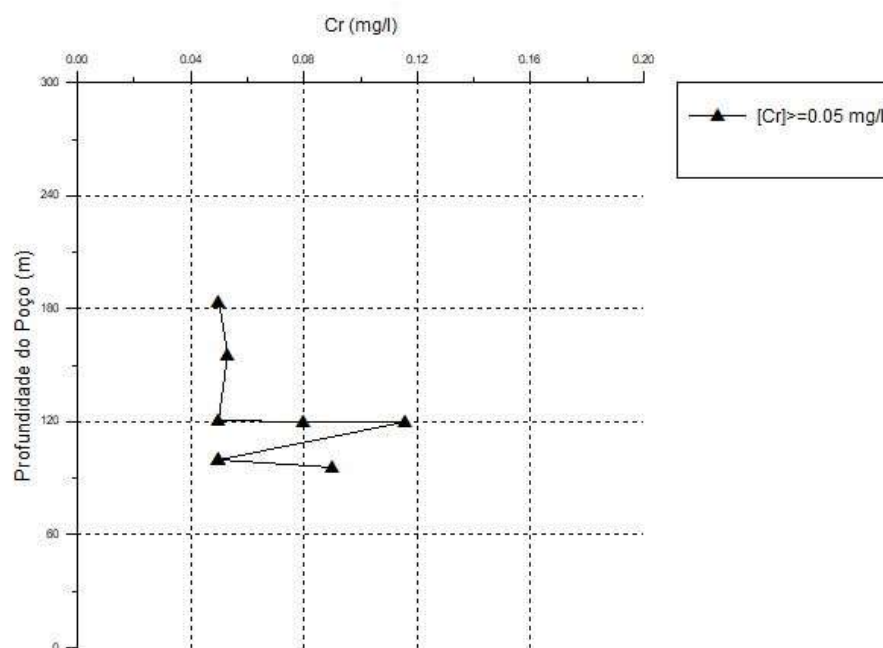


Figura 40. Scatter Plot da faixa de $[Cr] \leq 0,01$ mg/L em relação a profundidade do poço.

7. CONCLUSÕES

A compilação e tratamento do banco de dados permitiram a confecção de seções geológicas e um modelo de fluxo conceitual da área de estudo forneceram a base para que os dados químicos tratados pudessem ser interpretados.

As seções geológicas mostram que as rochas das Formações Vale do Rio do Peixe, São José do Rio Preto, Santo Anastácio e Serra Geral que compõem o município de SJRP interagem com a água subterrânea, refletindo na geoquímica dos dados de amostras de água. Os mapas gerados não evidenciam a existência ou inexistência de um padrão de distribuição horizontal ou lateral de cromo, uma vez que existe a alta densidade de poços instalados na área urbana do município e uma baixa densidade de informações sobre os teores de cromo.

A aplicação de ACP mostrou a combinação dos parâmetros químicos e físico-químicos que tenta emular o comportamento hidrogeoquímico do aquífero. As 3 primeiras CP's geradas para os grupos Q e FQ equivalem entre 60 a 70% de variância cumulativa representativo dos dados químicos de água subterrânea de SJRP. Um dos destaques é que a CP-1 do Grupo FQ mostra uma correlação positiva entre STD, Cl e NO_3 , indicando que as amostras deste grupo, mais rasas, sofrem influência antrópica.

A aplicação de HCA pôde auxiliar na confirmação das semelhanças e diferenças composicionais entre os dados de amostras de água de subterrânea. Através dos

agrupamentos resultantes da aplicação desta técnica as amostras foram separadas em grupos e associados aos resultados obtidos por meio do tratamento hidrogeoquímico. Foram classificadas em: bicarbonatadas cálcica levemente magnesiânica e águas bicarbonatadas sódica a potássica. Foi possível também separá-las em grupos de acordo com influência de NO_3 e Cl , conforme visto na análise de ACP.

Através da análise das relações entre os parâmetros, principalmente SO_4 , NO_3 , Cl , Na , Mn , STD , ND e Cr foi possível separar em duas zonas hidrogeoquímicas, uma mais rasa até ~110 metros e outra mais profunda < 110 metros. Em ambas há ocorrência de Cr mas principalmente na zona mais profunda. Junto com os gráficos de correlação com outros elementos é possível ver que as maiores concentrações ocorrem nesta zona. Contudo esta é uma hipótese que não pode ser afirmada com indubitabilidade devido aos dados disponíveis.

Considerando o tamanho do banco de dados e o tempo disponível, as metas e objetivos propostos neste Trabalho de Formatura produziram resultados plausíveis que assemelham-se com as relações observadas no estudo de ocorrência de cromo no Aquífero Adamantina em Urânia – SP (Bertolo *et al.* 2011 a b), assim como as ocorrências de cromo em outras localidades como no Vale León – México, no Deserto de Mojave – EUA, na planície costeira de Toscana, Itália e no aquífero de Aroma Red Sands na Califórnia – EUA.

Estudos mais aprofundados sobre a ocorrência de cromo em São José do Rio Preto serão essenciais para que medidas de gerenciamento deste recurso sejam viabilizadas dado a toxicidade do cromo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almodovar, M. L. N. (2000). *A origem natural da poluição por cromo no aquífero adamantina, município de Urânia (SP)*. Tese (Doutorado). São Paulo: Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo, 214.
- Andriotti, J. L. S. Análise de Componentes Principais: Fundamentos de uma técnica de análise de dados multivariada aplicável a dados geológicos. *Acta Geológica Leopoldensia*, v. 20, n. 44, p. 27 - 50.1997.
- Bertolo, R. A., Marcolan, L. N. O., Bourotte, C. L. M. (2009). Relações água-rocha e a hidrogeoquímica do cromo na água subterrânea de poços de monitoramento multiníveis de Urânia, SP, Brasil. *Geologia USP. Série Científica*, 9(2), 47-62.
- Bertolo, R., Bourotte, C., Marcolan, L., Oliveira, S., Hirata, R. (2011). Anomalous content of chromium in a Cretaceous sandstone aquifer of the Bauru Basin, state of São Paulo, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 26: 1353-1363.
- Bertolo, R. Bourotte, C., S. Hirata, R., Marcolan, L., Sracek, O. (2011). Geochemistry of natural chromium occurrence in a sandstone aquifer in Bauru Basin, São Paulo State, Brazil. *J. Applied Geochemistry*. 31, 69–80.
- Bourotte, C. L. M, Marcolan, L. N.O, Bertolo, R.A. (2008). Estratificação das concentrações de cromo hexavalente nas águas subterrâneas do Aquífero Adamantina, município de urânia, SP, Brasil. *Revista Águas Subterrâneas*.
- Camacho, J., & Armienta, M. A. (2000). Natural chromium contamination of groundwater at Leon Valley, Mexico. *Journal of Geochemical Exploration*, 68(3), 167-181.
- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. (2016). Qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo 2013–2015.
- Davis, J.C. (1973). *Statistics and Data Analysis in Geology*. Segunda edição. John Wiley & Sons, Inc.
- Fernandes, L. A. (1998). *Estratigrafia e evolução geológica da parte oriental da Bacia Bauru* (Ks, Brasil). Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 216p.
- Fernandes, L. A. (2004). Mapa litoestratigráfico da parte oriental da Bacia Bauru (PR, SP, MG), escala 1: 1.000. 000. *Boletim Paranaense de Geociências*, 55, 53-66.

Fernandes, L. A., & Coimbra, A. M. (2000). Revisão estratigráfica da parte oriental da Bacia Bauru (Neocretáceo). *Revista brasileira de Geociências*, 30(4), 717-728.

Gonzalez, A. R., Ndung'u, K., & Flegal, A. R. (2005). Natural occurrence of hexavalent chromium in the Aromas Red Sands Aquifer, California. *Environmental science & technology*, 39(15), 5505-5511.

Guertin, J. Jacobs, J. A. Avakian, C. P. (2005). *Chromium (VI) Handbook*. CRC Press, Boca Raton. 761p.

Hair, J. F., Black, W. C., Babin, B. J., Anderson, R. E., & Tatham, R. L. (2009). *Análise multivariada de dados*. Bookman Editora.

Härdle, W., & Simar, L. (2007). Applied multivariate statistical analysis (Vol. 22007, pp. 1051-8215). Berlin: Springer.

Izbicki, J. A., Ball, J. W., Bullen, T. D., & Sutley, S. J. (2008). Chromium, chromium isotopes and selected trace elements, western Mojave Desert, USA. *Applied Geochemistry*, 23(5), 1325-1352.

Izbicki, J. A., Wright, M. T., Seymour, W. A., McCleskey, R. B., Fram, M. S., Belitz, K., & Esser, B. K. (2015). Cr (VI) occurrence and geochemistry in water from public-supply wells in California. *Applied Geochemistry*, 63, 203-217.

Kaiser, H. F. (1960). The application of electronic computers to factor analysis. *Educational and psychological measurement*, 20(1), 141-151.

Lelli, M., Grassi, S., Amadori, M., Franceschini, F. (2013). Natural Cr (VI) contamination of groundwater in the Cecina coastal area and its inner sectors (Tuscany, Italy). *Environmental Earth Sciences*, 71 (9), 3907-3919.

Vicini, L., Souza, A. M. (2005). *Análise multivariada da teoria à prática*. Santa Maria: UFSM, CCNE.

São Paulo, Secretaria de Estado do Meio Ambiente, Instituto Geológico; Secretaria de Estado de Saneamento e Recursos Hídricos, Departamento de Águas e Energia Elétrica (2011). Projeto São José do Rio Preto: restrição e controle de uso de água subterrânea. São Paulo.

Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. Mapa topográfico do estado de São Paulo. Escala 1:50.0000. Acesso em: 7 de Setembro de 2018, <<https://www.ambiente.sp.gov.br/cpla/cessao-de-dados/>>.

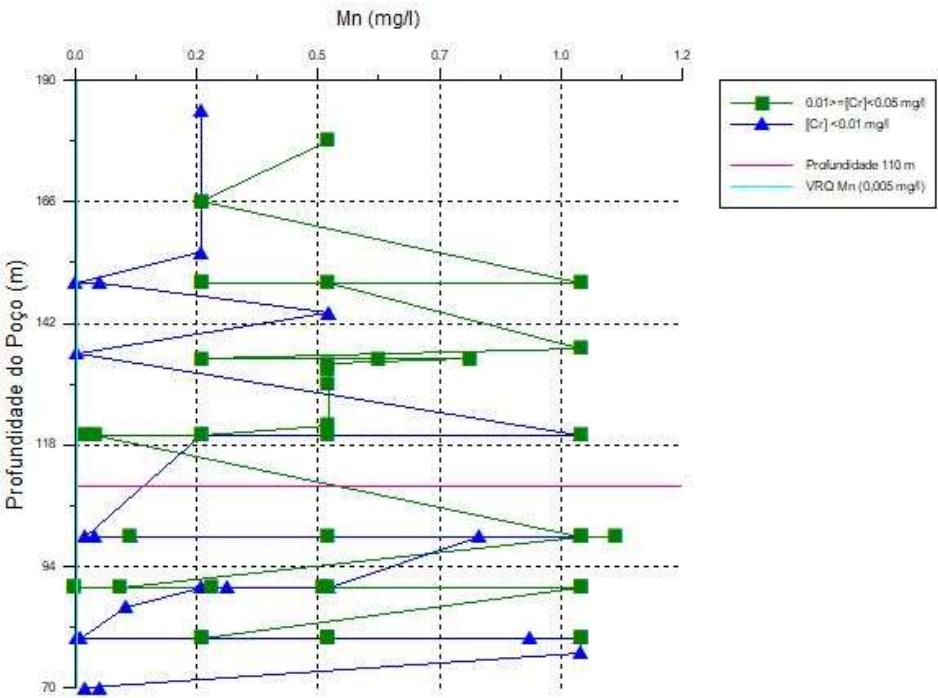
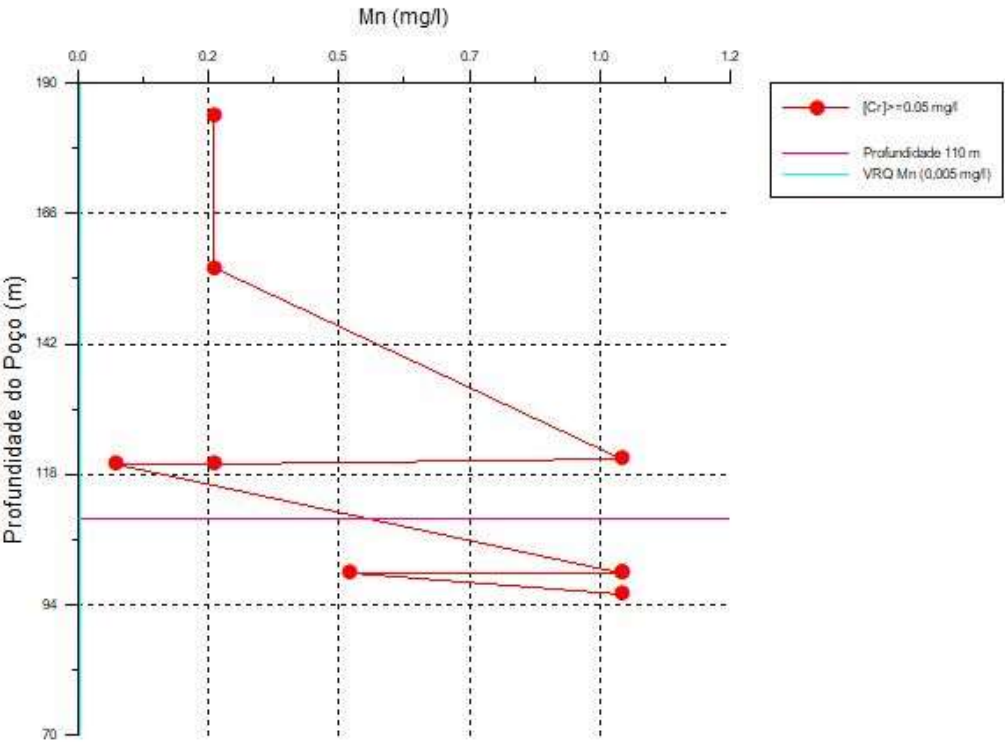
Secretaria Municipal de Planejamento Estratégico, Ciência, Tecnologia e Inovação de São José do Rio Preto. (2017). Conjuntura Econômica de São José do Rio Preto. São José do Rio Preto, 32, 108p.

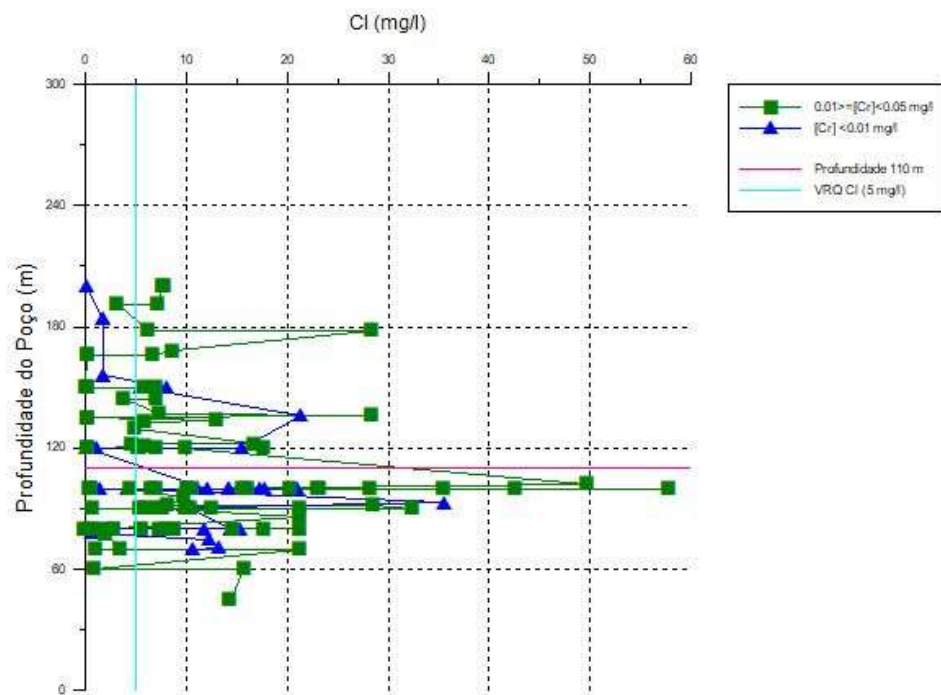
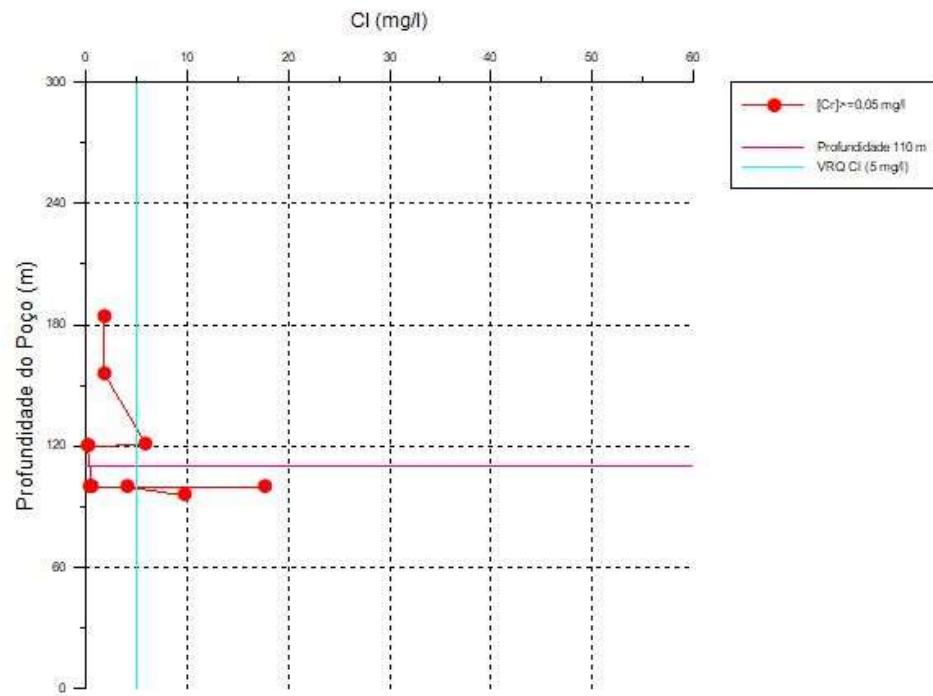
Shiklomanov, I. A. (1997). Assessment of water resources and water availability in the world. Comprehensive Assessment of the Freshwater Re-sources of the World.

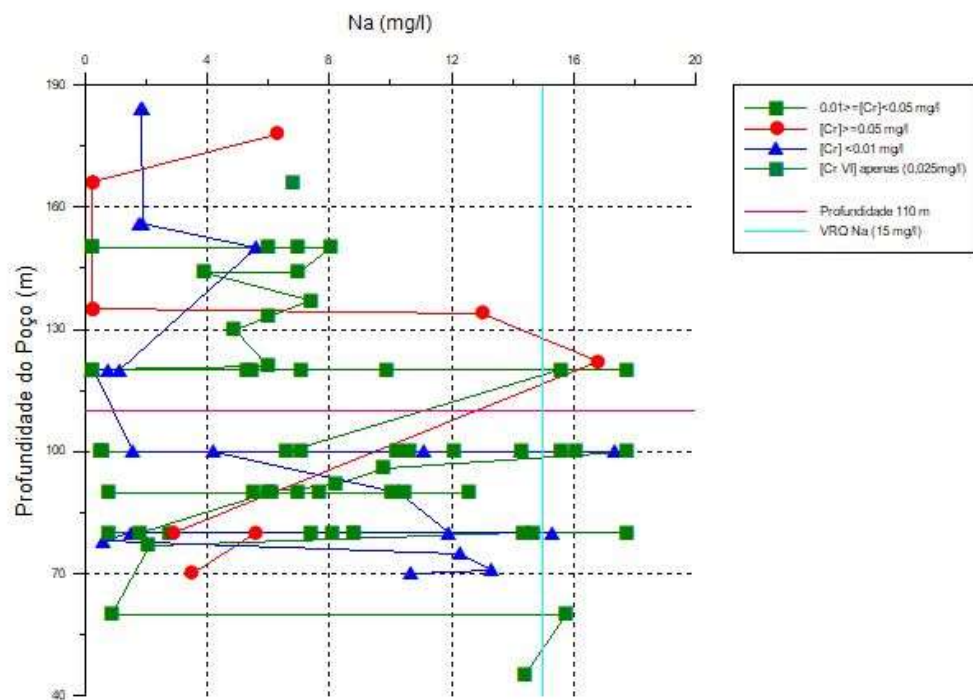
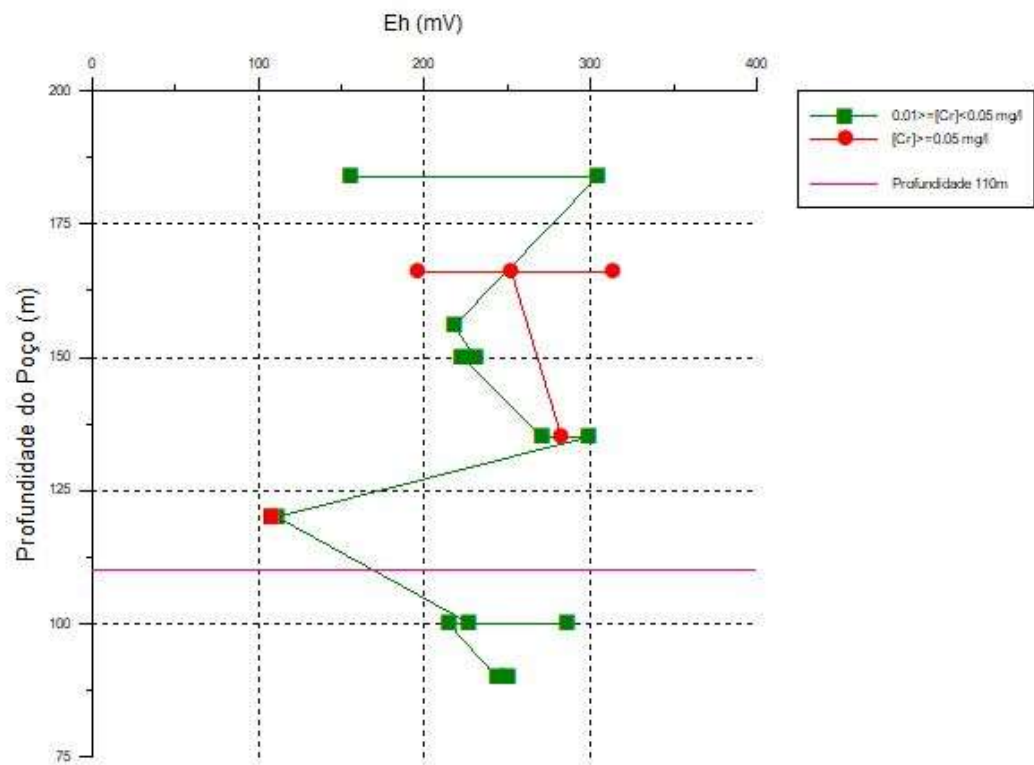
Silva, F.P.; Kiang, C.H. (2005). Caetano-Chang, M.r. Hidroestratigrafia do Grupo bauru (K) no Estado de São Paulo. *Águas Subterrâneas*,19(2), p.19-36.

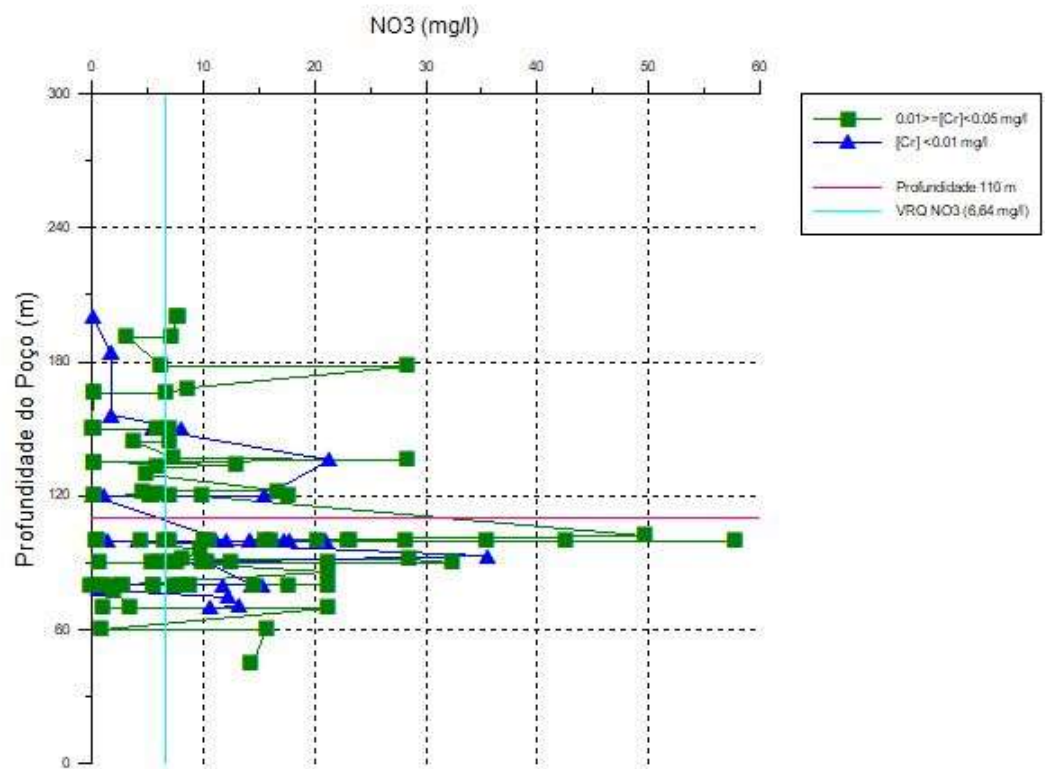
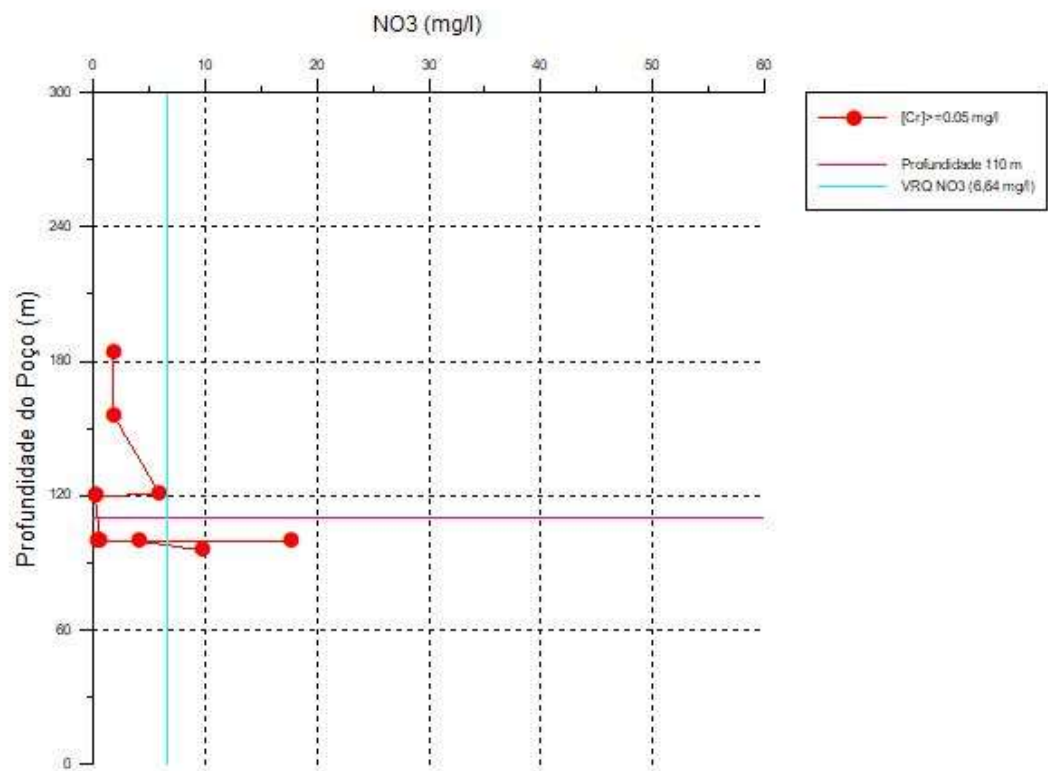
World Health Organization. (2006). *Guidelines for drinking-water quality*. Vol. 2, Health criteria and other supporting information.

ANEXO 3 – Diagramas do tipo *Depth Profile*

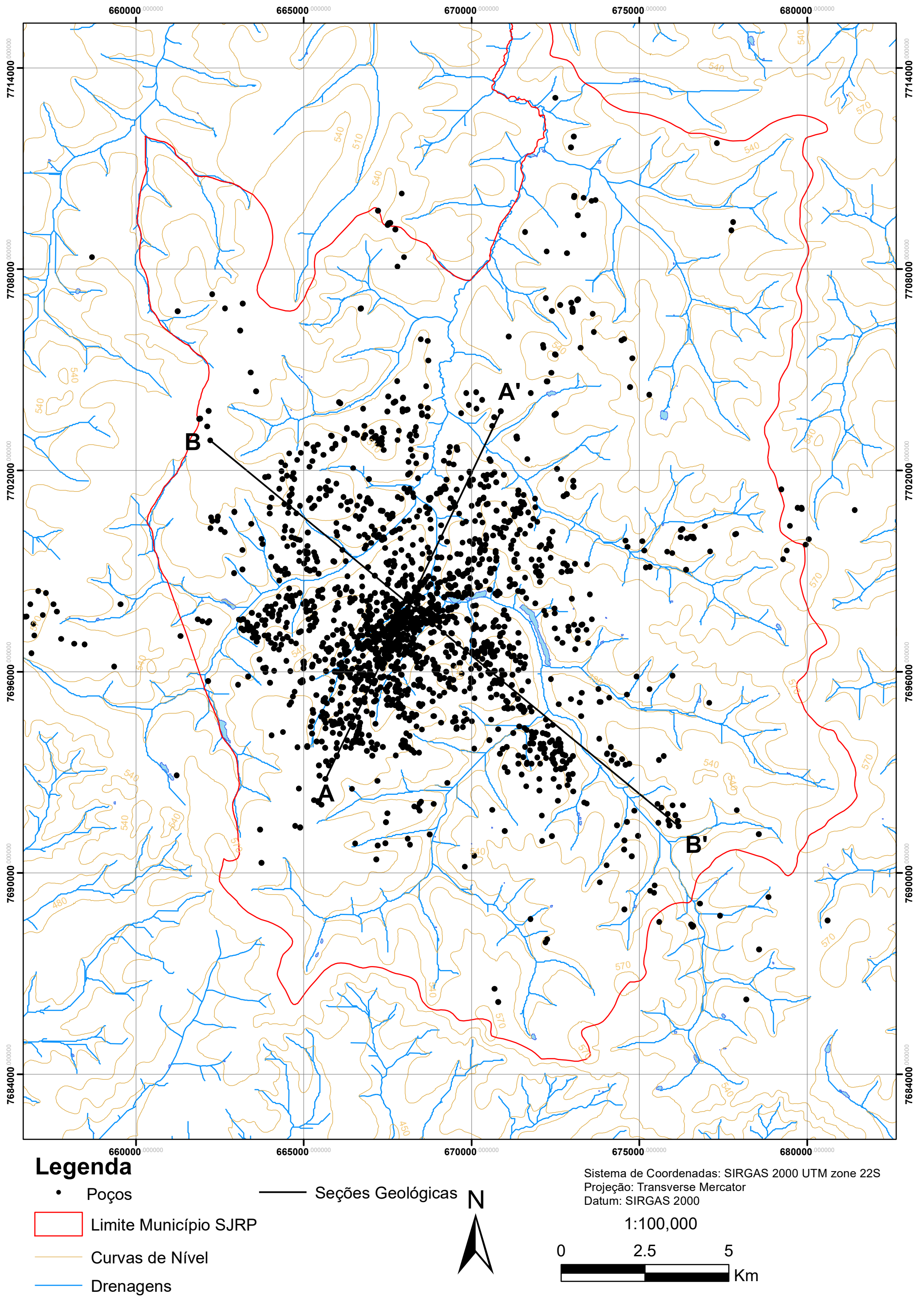








Localização dos poços em São José do Rio Preto (SP)



Concentração de cromo em São José do Rio Preto (SP)

