

Variabilidade espacial de parâmetros físico-químicos de condutividade elétrica e dureza total em cálcio e magnésio da água de poços subterrâneos do semi-árido piauiense.

Iábita Fabiana Sousa¹, Paulo Justiniano Ribeiro Junior¹

^a*Departamento de ciências exatas, ESALQ/USP, e-mail: iabita.fabiana@gmail.com*

Resumo

O aquífero Serra Grande, umas das formações mais relevantes da mesorregião sudeste do estado do Piauí apresenta boas características de qualidade de água e vazões elevadas. Este trabalho teve como objetivo estudar a variabilidade espacial por meio da observação de parâmetros físico-químicos de condutividade elétrica, dureza total em cálcio e magnésio em 28 municípios do semi-árido piauiense por meio de métodos geoestatísticos, semivariogramas, modelos espaciais univariados e interpolação espacial por krigagem para construção de mapas que descrevam a concentração das variáveis em estudo. O modelo que melhor se ajustou aos dados de acordo com o critério de Akaike foi o modelo Esférico para a variável Dureza e o modelo exponencial para a variável Condutividade elétrica. Por meio do modelo geoestatístico avaliado e ajustado pelo método da máxima verossimilhança, foi possível produzir mapas de predição das concentrações de dureza total em cálcio e magnésio para a área em estudo.

Palavras-chave: Geoestatística; qualidade de água; Krigagem.

1. Introdução

O estado do Piauí possui grande potencial em reservas de água subterrânea. Cerca de 83% da superfície estadual encontram-se sobre terrenos sedimentares diferentemente dos demais estados do nordeste, onde predominam os terrenos cristalinos. Os solos assim geralmente possuem alta capacidade de infiltração, baixo escoamento superficial e boa drenagem natural. Estas características possibilitam a existência de um grande suprimento de água de boa qualidade.

A mesorregião sudeste do estado do Piauí de clima predominante semi-árido é caracterizada por baixas taxas pluviométricas e elevadas temperaturas, as quais, proporcionam elevado potencial de evapotranspiração, que associado à geologia sedimentar infere a essa região uma deficiência hídrica de corpos superficiais. Dentre as formações mais relevantes desta região, destaca-se o aquífero Serra Grande que apresenta boas características de qualidade de água e vazões ele-

vadas, o que se deve ao fato da formação Serra Grande ser constituída, em sua maioria, de espessos bancos de arenitos de granulação média a grosseira, portanto, apresenta boa transmissibilidade e alta capacidade de armazenamento (SILVA *et al.*, 2003).

Em função das características climáticas e geológicas da região, a água subterrânea constitui importante forma de reserva hídrica. O estudo desse recurso hídrico, em especial para consumo humano, apresenta uma conotação especial, por a mesma ser um bem insubstituível à manutenção da vida. Foram selecionados para análise duas variáveis físico-químicas, condutividade elétrica e a dureza total em cálcio e magnésio, que se encontram interligadas e são parâmetros que podem fazer inferir a qualidade da água.

A geoestatística constitui-se uma ferramenta poderosa para gerar com precisão superfícies interpoladas, uma vez que permite conhecer os resíduos dos erros. A sua aplicação pode ser

de grande valia, desde que as variáveis utilizadas satisfaçam às condições que determinam uma "variável regionalizada", e que, entre outras exigências, tenham uma estacionaridade estatística de segunda ordem e dependência espacial entre os pontos medidos, inferida através de funções semivariográficas.

Para a aplicação das técnicas de geoestatística, todas as informações devem ser referenciadas juntamente com um processo de amostragem dentro de uma região geográfica definida. Esse processo é viabilizado pela implantação de um sistema de coordenadas locais ou geográficas, no qual cada atributo da água terá suas informações quantitativas e/ou qualitativas associadas a um ponto no espaço. Diante deste contexto, este artigo analisou a distribuição espacial das variáveis físico-químicas supracitadas em 28 municípios do semi-árido piauiense.

2. Material e métodos

2.1 Material

Os dados utilizados provêm de um projeto conduzido pelo Instituto do Milênio do Semi-Árido - (IMSEAR) coordenado pela Embrapa Meio-Norte. O estudo foi realizado na mesoregião sudeste Piauiense onde ocorre parte da área de recarga do aquífero Serra Grande e sua grande exploração, localizada entre as latitudes $06^{\circ}3000''$ e $07^{\circ}5800''S$ e as longitudes $40^{\circ}2200''$ e $41^{\circ}4800''W$. Os poços existentes na área do estudo foram cadastrados, inventariados e georreferenciados por intermédio de GPS de navegação, verificando-se a presença de 2.165 poços. Coletaram-se amostras em 104 poços distribuídos espacialmente em 28 municípios (Figura 1), em que foram analisadas variáveis físicas, químicas e bacteriológicas. As amostras foram colhidas em períodos secos e chuvosos, sendo as análises das variáveis executadas em campo e em laboratório durante o ano de 2003.

Para realização deste estudo foram considerados as seguintes variáveis: condutividade elétrica e concentração de dureza total em cálcio e magnésio, de modo que a seguir está uma descrição das variáveis em estudo.

2.1.1 condutividade elétrica

Os sais dissolvidos e ionizados presentes na água transformam-na num eletrólito capaz de conduzir a corrente elétrica. Como há uma relação de proporcionalidade entre o teor de sais dissolvidos e a condutividade elétrica, podemos estimar o teor de sais pela medida de condutividade de uma água, ou seja, quando a condutividade é conhecida o seu teor salino é de aproximadamente dois terços desse valor (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2002). A não recomendação do consumo de água com elevada condutividade elétrica está associado à elevada mineralização que se manifesta sob forma de sabor desagradável. Para usos na irrigação o prejuízo está associado à salinização do solo.

2.1.2 Dureza da água

Refere-se à concentração total de íons alcalino-terrosos na água, particularmente de cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}), cujas concentrações são muito superiores à dos demais íons alcalino-terrosos encontrados em águas naturais. A dureza é normalmente expressa como número de equivalente de miligramas por litro (mg/L^{-1}) miliequivalente por litro (meq/L) de carbonato de cálcio ($CaCO_3$). Tal característica imprime à água a dificuldade em dissolver (fazer espuma) sabão pelo efeito do cálcio, magnésio e outros elementos como ferro, manganês, etc. Em geral usa-se o teor de cálcio e magnésio de uma água, expresso em teores de carbonato de cálcio para definir a dureza.

A dureza pode ser expressa como dureza temporária que é devida aos íons de cálcio e de magnésio que sob aquecimento se combinam com íons bicarbonato e carbonatos, podendo ser eliminada por fervura; permanente chamada de não carbonato mas devida aos íons de cálcio e magnésio que se combinam com sulfato, cloretos, nitratos e outros, dando origem a compostos solúveis que não podem ser retirados pelo aquecimento e dureza total que é a soma da dureza temporária e permanente (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2002).

Os sais de cálcio e magnésio (Ca e Mg) estão presentes na maior parte das águas subterrâneas porque os aquíferos são freqüentemente cons-

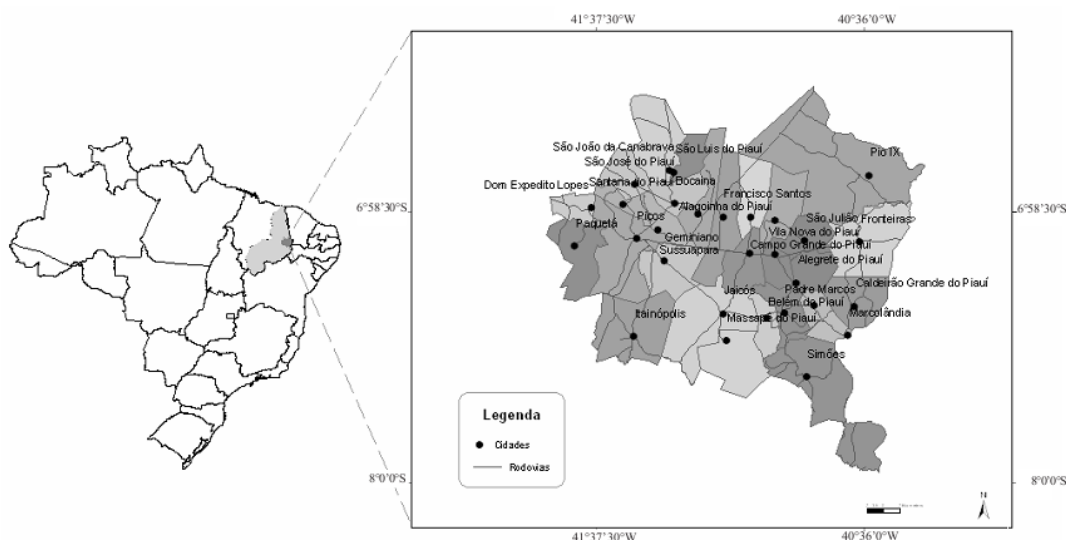


Figura 1: Localização da área e divisão política dos municípios inseridos na região em estudo. Fonte: Andrade Junior *et.al.*, (2006)

tituídos de calcário, uma mistura de carbonatos de magnésio e cálcio. Do ponto de vista da potabilização são admitidos valores máximos relativamente altos, típicos de águas duras ou muito duras. Atribui-se um efeito laxativo e sabor desagradável à água de elevada dureza. No Brasil, segundo a Portaria 518, de 25 de março de 2004 ANVISA/MS e Resolução 396/2008 do CONAMA, o valor máximo permissível de dureza total fixado pelo padrão de potabilidade, é de $500\text{mgCaCO}_3/\text{l}$.

2.2 Metodologia geoestatística

A modelagem geoespacial permite a descrição quantitativa da variabilidade espacial de variáveis de interesse espacialmente distribuídas e a estimativa não tendenciosa da variância mínima de valores desses atributos em locais não amostrados (BOGNOLA *et. al.*, 2007).

Composta por um conjunto de procedimentos, a análise geoestatística, tem por finalidade a escolha de um modelo inferencial que considere explicitamente o relacionamento espacial presente no fenômeno. Estes procedimentos englobam análise exploratória, geração e modelagem de semivariogramas, validação do modelo e interpolação de krigagem. Estas técnicas permitem descrever a distribuição das variáveis em estudo, indentificar observações atípicas tanto em relação ao tipo de

distribuição como também em relação aos vizinhos e buscar a existência de padrões na distribuição espacial.

No contexto do enfoque exploratório dos dados, buscou identificar e avaliar características da distribuição dos dados, tais como: a normalidade, existência de pontos discrepantes e tendências direcionais. Com esse estudo, foi possível buscar indicativos para o atendimento aos pressupostos necessários dos processos estocásticos na aplicação da metodologia geoestatística. Avaliou-se a presença de possíveis dados discrepantes através do gráfico de Box Plot e a normalidade dos dados originais, bem como a normalidade das diferenças em cada distância do semivariograma experimental. O teste utilizado para verificar a normalidade foi o teste de Shapiro-Wilk (1965).

O semivariograma é uma ferramenta básica de suporte às técnicas de Krigagem, pois permite representar quantitativamente a variação de um fenômeno regionalizado no espaço. A função que traduz a semivariância para as várias distâncias entre as observações é denominada por variograma experimental que pode ser estimado pela seguinte equação:

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

no qual: $N(h)$ representa o número de pares de valores medidos $[Z(x_i), Z(x_i + h)]$ separados por um vetor h . Para o estudo em questão, os valores de Z podem ser qualquer uma das propriedades estudadas, como por exemplo condutividade elétrica, enquanto os valores de x_i e $x_i + h$ são definidos de acordo com as posições das amostras. As hipóteses de estacionariedade e média constantes levam a postular um comportamento idealizado para o semivariograma experimental. Espera-se que observações mais próximas geograficamente tenham um comportamento mais semelhantes entre si do que aquelas separadas por maiores distâncias. Assim os valores das diferenças $[Z(x_i) - Z(x_i + h)]$, em geral, decrescem à medida que a distância "h" diminui. Na construção do variograma experimental, para além da distância entre as medidas, é necessário também considerar várias direções. Caso o fenômeno apresente um comportamento distinto conforme a direção, este designa-se por anisotrópico. Caso contrário, designa-se por isotrópico, isto é, apresenta um comportamento semelhante nas várias direções. É importante ressaltar que, na presença de estacionariedade de segunda ordem, há uma relação direta entre a correlação e a semivariância. Esta relação é dada pela seguinte expressão:

$$\gamma^*(h) = c(0) - \rho(h) \quad (2)$$

em que: $c(0)$ é a variância dos dados "sill" total, igual a $\tau^2 + \sigma^2$ que é o valor do semivariograma correspondente a seu alcance (ϕ), distância dentro da qual as amostras apresentam-se correlacionadas espacialmente τ^2 é o efeito pepita que corresponde ao valor da semivariância na interseção do eixo das ordenadas, σ^2 é a contribuição e $\rho(h)$ é a correlação entre dois pontos separados por uma distância h .

Após a construção do variograma experimental, é necessário determinar um modelo matemático que melhor se ajuste ao comportamento da dependência espacial. É importante que o modelo ajustado represente a tendência de $\gamma^*(h)$ em relação a h . Deste modo, as estimativas obtidas a partir da krigagem serão mais confiáveis.

Os modelos de variogramas e isotrópicos estão

divididos em: com patamar e sem patamar, podendo ou não, apresentar o efeito pepita. Os modelos com patamar mais utilizados são: o modelo esférico, o modelo exponencial e o modelo gaussiano (Gauss). Entre os modelos sem patamar encontram-se o modelo potência. Uma discussão mais detalhada pode ser obtida em Druk *et. al*, (2004). Estudos por meio da modelagem utilizando a distribuição Gaussiana foram propostas por Diggle e Ribeiro Junior (2002).

No presente trabalho ajustou-se o modelo exponencial representado por:

$$\gamma(h) = \begin{cases} \tau^2 + \sigma^2 \left[1 - e^{-(\frac{h}{\phi})}\right] & , |h| \neq 0 \\ 0 & , |h| = 0 \end{cases} \quad (3)$$

Os métodos de ajuste podem ser divididos em ajuste dos modelos ao semivariograma experimental que são: Método dos Quadrados Mínimos Ordinários e Método dos Quadrados Mínimos Ponderados e e método de ajuste denominado de a sentimento que é o Método da Máxima Verossimilhança (Maximum Likelihood - ML) (MELLO *et. al*, 2005)

Usualmente a comparação de modelos espaciais é feita utilizando o logaritmo da máxima verossimilhança, que é o que possui melhor ajuste para os dados observados. O critério de informação de Akaike (AIC) é obtido por meio da função *likGRF* do geoR. Segundo este critério, o melhor modelo é o que possui menor valor de AIC e sua estimativa é dada pela seguinte expressão:

$$AIC = -2\log\mathbf{L} + 2k \quad (4)$$

em que: $L(\hat{\theta})$ é o máximo da função de verossimilhança; k : o número de parâmetros no modelo; n : é o número de observações usadas na estimação do modelo em estudo.

O teste da razão de máxima verossimilhança (TRV) compara os modelos com e sem a estrutura de dependência espacial, também baseado no ln da razão entre duas verossimilhanças. Sob a hipótese H_0 : O modelo mais simples é o correto; O TRV usa a estatística:

$$L = 2\log\frac{L_1}{L_2} = 2[\log(L_2) - \log(L_1)] \quad (5)$$

em que: L_2 o máximo do logaritmo natural da função de verossimilhança para o modelo mais parametrizado e L_1 para modelo mais simples. Sob a hipótese de H_0 verdadeira $L \sim \chi^2_{(\delta, v)}$ com δ graus de liberdade (gl), sendo v é a diferença entre o número de parâmetros do modelo mais parametrizado e o modelo mais simples. Rejeita-se H_0 quando $L > \chi^2_{(\delta, v)}$.

Uma vez definido o modelo e validado o mesmo, a etapa seguinte refere-se à estimação de krigagem ordinária, na qual estima valores de variáveis para locais em que as mesmas não foram medidas a partir de valores adjacentes interdependentes. A partir da krigagem foram gerados mapas de variabilidade espacial dos atributos estudados e analisada a correlação espacial existente entre eles, para identificar as diferentes zonas homogêneas.

Para os cálculos estatísticos e geoestatísticos e para a produção dos gráficos, empregou-se o software livre estatístico R e o pacote geoR (RIBEIRO JR.; DIGGLE, 2001).

3. Resultados e discussão

Segundo Esteves (1998) a condutividade da água tende a aumentar com a temperatura e com a concentração de ions dissolvidos, em que os ions mais diretamente responsáveis são chamados de macronutrientes como: cálcio, magnésio, carbonato, potássio dentre outros. Portanto com o objetivo de obter mapas que descrevessem o comportamento das variáveis de interesse na área de estudo, por meio de predições em locais não amostrados, buscou-se a construção dos mapas de distribuição espacial tanto para as variáveis condutividade elétrica e dureza como quando considerando a correlação entre ambas. A variável condutividade elétrica foi considerada a variável principal e para se avaliar a correspondência entre elas, foi construído, para os pares de valores medidos no conjunto das coordenadas amostrais, um diagrama de dispersão e efetuado um teste de Correlação de Pearson. Apresentando uma correlação linear de 0,87, com 1% de significância, por meio da Figura 1 observa-se que a conduti-

vidade elétrica da água tende a aumentar com o aumento da dureza total

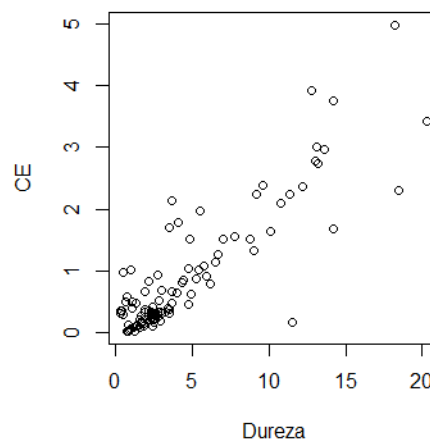


Figura 2: Diagrama de dispersão condutividade elétrica versus dureza em cálcio e magnésio

A princípio buscou-se estabelecer medidas quantitativas para cada uma das variáveis. A Tabela 1 mostra que a variável CE, apresentou uma média de $0,89dSm^{-1}$ e um desvio padrão de $0,98dSm^{-1}$ resultando uma grande variabilidade nos pontos amostrados, conforme coeficiente de variação (CV) de 110,58%. Já a variável Dureza apresentou média de $4,56meq/l$, desvio padrão $4.43meq/l$ e um CV de 97% representando uma dispersão um pouco menos acentuada que a variável CE, porém, também uma grande variabilidade nos dados. Dados discrepantes afetam substancialmente o comportamento do semivariograma, sobretudo na parte inicial do mesmo (DIGGLE e RIBEIRO JR., 2000). O teste Shapiro-Wilk rejeitou a hipótese de normalidade para ambas variáveis e o gráfico "box plot" apresentou a presença de dados candidatos a "outliers" ou discrepantes. Para corrigir os efeitos de pontos discrepantes nos dados e aproximar a distribuição normal aos valores das variáveis CE e Dureza, utilizou-se transformações Box-Cox (BOX e COX, 1964).

Para a análise geoestatística, procurou-se ajustar um modelo a estrutura de correlação espa-

Tabela 1: Estatísticas descritiva das variáveis em estudo, estatística do teste de Shapiro-Wilk e valor - P.

variável	Estatísticas descritivas					S.W. (Valor - P)
	Média	D.P.	min	mediana	max	
Condutividade Elétrica	0,89	0,98	0,30	0,42	4,98	< 0,0002
Dureza	4,56	4,43	0,32	2,72	20,34	< 0,0006

Nota: D.P.: desvio padrão, min.: mínimo e max.: máximo, S.W.: teste de Shapiro-Wilk

Tabela 2: Estimativas dos parâmetros dos modelos exponencial e esférico ajustado à estrutura de correlação espacial da variável Condutividade Elétrica(CE) e Dureza total em cálcio e magnésio.

Variável	Modelo	Estimativa dos parâmetros								AIC
		β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	σ^2	ϕ	τ^2	
CE	Exponencial	3819,96	193,74	-55,95	2,33	-3,81	0,5027	0,0065	0,0000	98,95
	Esférico	3831,65	194,48	-56,91	2,33	-3,88	0,5008	0,0153	0,0000	98,96
CE + Dureza	Exponencial	3819,96	193,74	-55,95	2,33	-3,81	0,5027	0,0065	0,0000	58,31
	Esférico	1290,29	71,61	-56,99	0,85	-3,93	0,1473	0,0549	0,1909	59,58
Dureza	Exponencial	5049,70	-247,19	-15,25	2,99	-0,96	0,2923	0,09	0,2879	462,80
	Esférico	5230,00	255,57	-12,69	3,09	-0,78	0,2846	0,2329	0,2979	460,20

cial para cada variável. Segundo a Tabela 2, as variáveis condutividade e dureza exigiram transformação nos dados, $\lambda = 0.06e\lambda = 0.02$ respectivamente. No entanto a variável condutividade elétrica mediante os dois modelos ajustados no qual teve melhor ajuste o modelo exponencial, que devido a estimativa σ^2 ter resultado nula, $\tau^2 + \sigma^2$ indicou um efeito pepita puro, ou seja, ausência de estrutura de dependência espacial, assim, como quando associada a co-variável dureza. Já dureza total em cálcio e magnésio pelo critério de informação de Akaike (AIC), o melhor ajuste foi obtido pelo modelo esférico que identificou estrutura de correlação espacial.

Com os resultados do modelo escolhido, foi possível, por krigagem ordinária, produzir o mapa de predição das concentrações Dureza dureza em cálcio e magnésio para a região sob estudo (Figura 3). Esse mapa indica as regiões em que ocorrem as maiores e as menores estimativas. Como pode ser observado, nos municípios que pertencem a região a direita do mapa identificou maiores concentrações de ions de cálcio e magnésio, o que pode está associado a existência de mineradoras na região. Acordando com que apresenta o plano territorial de desenvolvimento rural sustentável da região,(BRASIL, 2006) que identificou a mineração como uma atividade que vem se expandindo no Território, como em Fronteiras, Pio IX. Na região em que se localizam os municípios de Picos, Geminiano, Paquetá e Suassura apresenta-

ram águas um pouco mais duras que as localidades próximas.

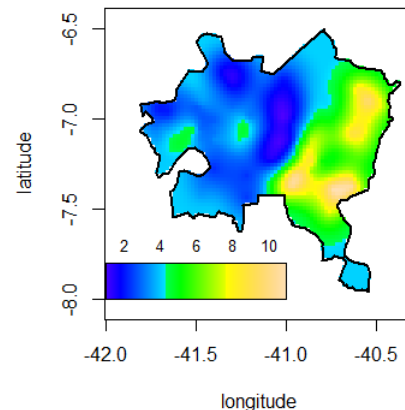


Figura 3: Interpolação por krigagem ordinária dos valores preditos para o modelo esférico - variável Dureza

4. Conclusões

O modelo que melhor se ajustou aos dados foi o modelo Esférico para a variável Dureza e o modelo exponencial para a variável Condutividade elétrica.

Através do modelo geoestatístico avaliado e ajustado pelo método da máxima verossimilhança, foi possível produzir mapas de predição

das concentrações de dureza total em cálcio e magnésio para a mesoregião sudeste do estado do Piauí.

Mesmo apresentando forte correlação a variável condutividade elétrica não apresentou-se estruturada espacialmente, nem quando correlacionada com a dureza total.

Referências

- [1] AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. Águas subterrâneas.2002. Disponível em <http://www.uniagua.org.br/public_html/website/estudo_aguas_subterraneas.pdf>. Acesso em: 20 de novembro 2012.
- [2] ANDRADE JR, A.S.; SILVA, E.F.F.; MELO, F.B.; LEAL, C.M. Uso e qualidade da água subterrânea para irrigação no Semi-Árido piauiense. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**,v.10, n.4, p.873-880, 2006.
- [3] BOGNOLA, I. A. et al. Modelagem uni e bivariada da modelagem espacial de rendimento de Pinus taeda L.**Floresta**, Curitiba, PR, v.38, n.2, abr./jun. 2008.
- [4] BOX, G. E. P; COX, D. R. An analysis of transformations (with Discussion). **Journal of the Royal Statistical Society**. Methodological. Series B, London, v. 26, p. 211-252, 1964.
- [5] BRASIL. CONAMA. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução n. 396 de 04 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. MMA.
- [6] BRASIL. Instituto do Milênio do Semi-Árido - IMSEAR/Embrapa meio-norte. Disponível em: <<http://www.cpamn.embrapa.br/qasap/index.php?id=trabalhos>>. Acesso em: 15 novembro 2012.
- [7] BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Padrão de potabilidade da água para consumo humano, Brasília, DF.
- [8] BRASIL.Plano Territorial de Desenvolvimento Rural Sustentável/2006. Disponível em: <http://sit.mda.gov.br/biblioteca_virtual/ptdrs/ptdrs_territorio096.pdf> Acesso em: 22 novembro 2012.
- [9] DIGGLE, P. J.; RIBEIRO JR, P. J. Bayesian Inference in Gaussian model based geostatistics **Geographical And Environmental Modelling**. Oxfordshire, v.6, n.2, p.129-146, 2002.
- [10] DRUCK, S.; CARVLHO, M.S.; Câmara, G.; Monteiro, A.V.M.**Análise Espacial de Dados Geográficos**. Brasília, EMBRAPA, 2004. 209p.
- [11] ESTEVES, F. A. **Fundamento da limnologia**. 2.ed. Rio de Janeiro: Interciência,FINEP, 1998.
- [12] MELLO, J. M.; BATISTA, J. L. F.; RIBEIRO JR, P. J.; OLIVEIRA, M. S. Ajuste e seleção de modelos espaciais de semivariograma visando à estimativa volumétrica de *Eucalyptus grandis*. **SCIENTIA FORESTALIS** n.69, p.25-37, dez.2005
- [13] R DEVELOPMENT CORE TEAM. R: A Language and Environment for Statistical Computing. **R Foundation for Statistical Computing**, 2012. Disponível em: <<http://www.r-project.org>>. Acesso em: 14 outubro 2012.
- [14] ; DIGGLE, P. J., geoR: A package for geostatistical analysis. **R-NEWS**, v.1, n.2, p.15-18, 2001.
- [15] SHAPIRO, S. S.; WILK, M. B. An analysis of variance test for normality (complete samples). **Biometrika**, London, v.53, n.3/4, p. 591-611, 1965.
- [16] SILVA, E.F.F.; ANDRADE JR, A.S. Sustentabilidade da água subterrânea no Semi-árido piauiense: uma questão de sobrevivência. **Prêmio Jovem Cientista 2003**.2003. 23p.