



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Geociências

OSVALDO JORGE BRITO RUIAS

HIDROGEOQUÍMICA E USO DE INDICADORES DE QUALIDADE (CAFEÍNA,
NITRATO, CLORETO, BORO E POTÁSSIO) NA ÁGUA SUBTERRÂNEA DA
PLANÍCIE DO RIO ATIBAIA, CAMPINAS, SÃO PAULO - BRASIL

CAMPINAS/SP

2020

OSVALDO JORGE BRITO RUIAS

HIDROGEOQUÍMICA E USO DE INDICADORES DE QUALIDADE (CAFEÍNA,
NITRATO, CLORETO, BORO E POTÁSSIO) NA ÁGUA SUBTERRÂNEA DA
PLANÍCIE DO RIO ATIBAIA, CAMPINAS, SÃO PAULO - BRASIL

TESE APRESENTADA AO INSTITUTO DE
GEOCIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE
CAMPINAS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR
EM CIÊNCIAS NA ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS
NATURAIS

ORIENTADORA: PROFA. DRA. SUELI YOSHINAGA PEREIRA

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO OSVALDO JORGE
BRITO RUIAS E ORIENTADA PELA PROFA. DRA.
SUELI YOSHINAGA PEREIRA

CAMPINAS

2020

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Geociências
Marta dos Santos - CRB 8/5892

R878h Rupias, Osvaldo Jorge Brito, 1987-
Hidrogeoquímica e uso de indicadores de qualidade (caféina, nitrato, cloreto, boro e potássio) na água subterrânea da planície do rio Atibaia, Campinas, São Paulo - Brasil / Osvaldo Jorge Brito Rupias. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Sueli Yoshinaga Pereira.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.

1. Geoquímica. 2. Águas subterrâneas. 3. Caféina. 4. Fossas sépticas. I. Pereira, Sueli Yoshinaga, 1961-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Geociências. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Hydrogeochemistry and use of quality indicators (caffeine, nitrate, chloride, boron and potassium) in the groundwater of the Atibaia river plain, Campinas, São Paulo - Brazil

Palavras-chave em inglês:

Geochemistry

Groundwater

Caffeine

Septic tanks

Área de concentração: Geologia e Recursos Naturais

Titulação: Doutor em Geociências

Banca examinadora:

Sueli Yoshinaga Pereira [Orientador]

Camila de Vasconcelos Muller Athayde

Lucio Carramillo Caetano

Ana Elisa Silva de Abreu

Wanilson Luiz Silva

Data de defesa: 10-12-2020

Programa de Pós-Graduação: Geociências

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-6802-1447>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/7283588355564250>



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

AUTOR: Osvaldo Jorge Brito Rupias

**HIDROGEOQUÍMICA E USO DE INDICADORES DE QUALIDADE (CAFEÍNA,
NITRATO, CLORETO, BORO E POTÁSSIO) NA ÁGUA SUBTERRÂNEA DA
PLANÍCIE DO RIO ATIBAIA, CAMPINAS, SÃO PAULO - BRASIL**

ORIENTADORA: Prof^ª. Dr^a. Sueli Yoshinaga Pereira

Aprovado em: 10 / 12 / 2020

EXAMINADORES:

Prof^ª. Dr^a. Sueli Yoshinaga Pereira - Presidente

Prof^ª. Dr^a. Ana Elisa Silva de Abreu

Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

Prof^ª. Dr^a. Camila de Vasconcelos Müller Athayde

Prof. Dr. Lucio Carramillo Caetano

A Ata de Defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora consta no processo de vida acadêmica do aluno.

Campinas, 10 de dezembro de 2020.

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

SOBRENOME:	Rupias
NOME:	Osvaldo Jorge Brito
DATA DE NASCIMENTO:	14 de Junho de 1987
NACIONALIDADE:	Moçambicana
NATURALIDADE:	Beira/Sofala
FILIAÇÃO:	Jorge Brito Rupias e de Lúcia Anita Pereira Muzumbana

2. FORMAÇÃO ACADÉMICA

2017-2020:	Doutorado em Geociências, na área de Geologia e Recursos Naturais no Instituto de Geociências na Universidade Estadual de Campinas – Brasil.
2014-2016:	Mestrado em Engenharia Geológica no ramo de Recursos Geológicos na Universidade de Aveiro – Portugal. Concluído com a dissertação intitulada <i>“Caracterização mineralógica, geoquímica e tecnológica de argilas de Cafumpe-Moçambique”</i> .
2009-2010:	Licenciatura em Ensino de Química na Universidade Pedagógica de Moçambique – Beira, através da apresentação e defesa da monografia científica com o tema <i>“Potencialidades do Herbário Químico como meio didático no ensino de Química”</i> .
2006-2008:	Bacharelato em Ensino de Química na Universidade Pedagógica de Moçambique – Beira.

4. EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

20013-Atual	Professor da Universidade Licungo em Beira-Moçambique, atuando nas disciplinas de Química Geral, Química Inorgânica, Química Analítica e recentemente em Hidrogeologia.
2018-2018:	Foi monitor do Programa Estágio Docente (PED) na disciplina de Geoquímica do curso de graduação em Geologia na Universidade Estadual de Campinas.
2011-2013:	Professor e Assistente Coordenador do Curso de Licenciatura em Ensino de Química na Universidade Católica de Moçambique-CED.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu pai e a minha mãe (ambos falecidos), que tanto sonharam para que eu pudesse alcançar este título acadêmico. Dedico também aos meus filhos Lúcia e Sidney, para que futuramente sigam a mesma trajetória por mim percorrida.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero agradecer profundamente à minha orientadora Profa. Dra. Sueli Yoshinaga Pereira, pelo apoio científico, atenção, pronta intervenção e apoio incondicional em todas as etapas da pesquisa. Os seus conhecimentos, experiência e visão científica permitiram-me abordar novos temas, que foram tomados como base para a realização deste trabalho. A sua contribuição no âmbito da definição das linhas mestras deste estudo, e nas incansáveis revisões e sugestões para este texto, foram essenciais.

Às professoras Ana Elisa de Abreu e Adriana Marques vão meus agradecimentos pelo apoio técnico durante a pesquisa. Agradeço também a todos os professores e funcionários da secretaria do programa de Pós-graduação em Geociência na UNICAMP pelo bom atendimento e hospitalidade durante a minha permanência nesta prestigiada instituição.

Agradeço ao Sr. Luís Bernardino da Silva pelo apoio e acompanhamento durante a campanha de cadastramento e nas duas campanhas de amostragem.

Agradeço aos colegas Joaquim Ernesto, Joana Alencar e Glaucielen Faria Ribeiro pelo apoio prestado durante o trabalho de campo e nas insistentes consultas acerca do uso do *software* ArcGis e por me proporcionarem excelentes companhias em momentos de lazer.

Agradeço a minha mulher Isabel Pedro Aleixo e a minha família pela paciência e compreensão por vários períodos de ausência.

Agradeço aos amigos Alber Sousa, Antônio Fortes, Jafar Ngope, Lucas Simão, Pedro Herculano Arrone, Manuel Taque e a todos os amigos moçambicanos, brasileiros, Cabo-verdianos e Guineenses, Que contribuíram e possibilitaram momentos agradáveis de distração sempre que possível.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo nº 2018/18185-0.

EPÍGRAFE

“O mundo é formado não apenas pelo que já existe, mas pelo que pode efetivamente existir”.

Milton Santos

RESUMO

Os aquíferos aluviais apresentam elevada vulnerabilidade à contaminação, principalmente em área com ocupação periurbanas sem sistema de saneamento básico. Devido à importância da qualidade da água subterrânea nestas áreas, este trabalho visa entender as características hidrogeoquímicas e uso conjunto de indicadores de qualidade (cafeína, nitrato, cloreto, Boro e potássio) na água subterrânea para avaliar a possível contaminação por fossas sépticas domésticas. Para a realização do trabalho foram realizadas duas campanhas de amostragem, sendo a primeira em Abril e a segunda em Agosto/2019, onde foram amostradas águas subterrâneas de 20 poços domésticos incluindo uma amostra do rio e uma amostra do meandro abandonado para análise de parâmetros hidroquímicos e 10 amostras para análise de cafeína. Os parâmetros pH, Eh, CE e Oxigênio Dissolvido (OD) foram medidos no local de amostragem através da sonda multiparâmetro. Os ânions e o cátion NH_4^+ foram analisados por meio da técnica de cromatografia iônica (IC), a alcalinidade foi medida pelo método de Titulação Acidimétrica, os cátions maiores e os elementos traços foram analisados através da técnica de Espectrometria de Massa com plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), o Carbono Orgânico Dissolvido (COD) foi analisado através do analisador de carbono Multi N/C 2100S (Analytik Jena) e por último a cafeína foi analisada através da técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC). As fácies hidroquímicas determinadas pelo diagrama de Piper permitiu classificar as águas como Ca-HCO_3 (30%), Ca-Na-HCO_3 (25%) e Na-Ca-HCO_3 (15%) no período chuvoso e Ca-HCO_3 (30%), Na-Ca-HCO_3 (30%) e Na-Ca-Cl (20%) no período seco sugerindo águas rasas e de pouco tempo de residência. As águas subterrâneas da área de estudo são controladas majoritariamente pelo intemperismo incongruente de silicatos e processos de troca iônica, assim como pelas fontes antropogênicas que atuam como contribuintes secundários. Os índices de saturação mostraram os estados de supersaturação ($\text{SI} > 0$) para os minerais: goethita, caulinita e ilita, e subsaturação ($\text{SI} < 0$) para os minerais: calcita e dolomita. As águas subterrâneas estavam subsaturadas na maioria das amostras e supersaturadas noutras amostras em relação à fase mineral $\text{Fe}(\text{OH})_3$ resultantes de micropartículas coloidais. Os resultados mostram ainda que as correlações significativas entre o NO_3^- e o Cl^- e correlações fracas entre o NO_3^- e o K confirmam que as águas subterrâneas estão sendo impactadas por fossas sépticas domésticas. As correlações entre K, B e COD indicam a introdução simultânea no aquífero, principalmente através de fossas sépticas e o transporte a aproximadamente a mesma velocidade. No entanto, a cafeína que foi analisada em 10 amostras, apenas foi detectada em 3 amostras (30%) e quantificada em apenas 1 amostra (10%) no período chuvoso e foi detectada em 2 amostras (20%) e quantificada em apenas 1 amostra (10%) no período seco. A presença de cafeína em níveis detectáveis em algumas amostras e quantificáveis no meandro é também uma indicação de contaminação por esgotos domésticos. Portanto, a cafeína, não se revelou um traçador ideal na área de estudo porque se degrada rapidamente dependendo das condições de oxi-redução, capacidades de sorção e atividade microbiana.

Palavras-Chave: Hidrogeoquímica; águas subterrâneas; cafeína; fossas sépticas.

ABSTRACT

Alluvial aquifers are highly vulnerable to contamination, especially in areas with peri-urban occupation without a basic sanitation system. Due to the importance of groundwater quality in these areas, this work aims to understand the hydrogeochemical characteristics and the simultaneous use of quality indicators (caffeine, nitrate, chloride, boron and potassium) in groundwater to assess possible contamination by domestic septic tanks. To develop this research, two sampling campaigns were carried out, the first in April and the second in August / 2019, where groundwater from 20 domestic wells was sampled including a river and an abandoned meander for analysis of hydrochemical parameters and 10 samples for caffeine analysis. The pH, Eh, EC and Dissolved Oxygen (DO) parameters were measured at the sampling site using the multiparameter probe. Anions and NH_4^+ cation were analyzed using the Ion Chromatography (IC) technique, alkalinity was measured by the Acidimetric Titration method, the larger cations and trace elements were analyzed using the Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry technique (ICP-MS), the Dissolved Organic Carbon (DOC) was analyzed using the Multi N/C 2100S carbon analyzer (Analytik Jena) and finally the caffeine was analyzed using the High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) technique. The hydrochemical facies determined by the Piper diagrams allowed to classify the waters as Ca-HCO_3 (30%), Ca-Na-HCO_3 (25%) and Na-Ca-HCO_3 (15%) in the wet season and Ca-HCO_3 (30%), Na-Ca-HCO_3 (30%) and Na-Ca-Cl (20%) in the dry season, suggesting shallow water and a short residence time. The groundwater in the study area is controlled mainly by the incongruous weathering of silicates and ion exchange processes, as well as by the anthropogenic sources that act as secondary contributors. The saturation indices showed the oversaturation states ($\text{SI} > 0$) for the minerals: goethite, kaolinite and illite, and undersaturation ($\text{SI} < 0$) for the minerals: calcite and dolomite. Groundwater was undersaturated in most samples and oversaturated in other samples in relation to the $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mineral phase resulting from colloidal microparticles. The results also show that the significant correlations between NO_3^- and Cl^- and weak correlations between NO_3^- and K confirming that groundwater is being impacted by domestic septic tanks. Correlations between K^+ , B and COD indicate the simultaneous introduction into the aquifer, mainly through septic tanks and transport at approximately the same velocity. However, the caffeine that was analyzed in 10 samples, was only detected in 3 samples (30%) and quantified in only 1 sample (10%) in the wet season and was detected in 2 samples (20%) and quantified in only 1 sample (10%) in the dry season. The presence of caffeine at detectable levels in some samples and quantifiable in the abandoned meander is also an indication of contamination by domestic sewage. Therefore, caffeine has not proved to be an ideal tracer in the study area because it degrades rapidly depending on oxy-reduction conditions, sorption capacities and microbial activity.

Keywords: Hydrogeochemistry; groundwaters; caffeine; septic tanks.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Fontes e vias para os CEs que entram nas águas subterrâneas (RGA: Recarga Gerenciada de Aquífero; ETE: Estação de Tratamento de Esgoto) adaptado de Sui et al. (2015).....	29
Figura 2.2: Fórmula estrutural da cafeína (Holstege & Holstege, 2014).	33
Figura 2.3: Esquema de reação da síntese de cafeína de Fischer em 1898 (Oestreich-Janzen, 2015).	33
Figura 2.4: Diagrama Eh x pH mostrando a área de estabilidade da água, tendo na parte superior a linha que delimita a sua oxidação e na parte inferior o limite da sua redução. Áreas de predominância obtidas para água de chuva (1), rios e lagos (2) e águas subterrânea (3) são mostradas para exemplificar (Jardim, 2014).	44
Figura 2.5: Diagrama de distribuição de espécies para o sistema CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} na água (Feitosa et al., 2008).....	49
Figura 3.1: Localização da área de estudo e dos pontos de amostragem (Fonte: Autor).	57
Figura 3.2: Modelo digital de elevação da área de estudo (adaptado de São Paulo, 1979). ...	58
Figura 3.3: Mapa de declividade da área de estudo (Fonte: São Paulo, 1979)	59
Figura 3.4: Mapa geológico da área de estudo, escala 1:250.000 (adaptado de Instituto Geológico, 2009).	62
Figura 3.5: Principais unidades aquíferas do estado de São Paulo. Fonte DAEE e UNESP, (2013).....	64
Figura 3.6: Perfil geológico esquemático do Estado de São Paulo. Fonte: modificado de DAEE et al. (2005).....	64
Figura 4.1: Sondas Multiparâmetros YSI Professional Plus; Fonte: a) https://www.clean.com.br/Produto/Detalhe/16 acessada no dia 22/10/2018 e b) Autor.	66
Figura 4.2: Características construtivas dos poços; a) poço de péssima qualidade com cobertura improvisada de mosaico, b) poço de péssima qualidade com cobertura improvisada de concreto e diversos acessórios, c) poço de boa qualidade com uma cobertura externa e o entorno devidamente limpo.	67
Figura 4.3: Localização dos pontos de amostragem.	69
Figura 4.4: Procedimentos de amostragem e filtração; a) Coleta de amostra; b) filtração em campo; c) frascos usados para condicionamento das amostras; d) filtração à vácuo de amostras de cafeína no laboratório, e) e f) papel de filtro com particulados >0,22 μm	71

Figura 4.5: Procedimento da titulação ilustrando o ponto final através da mudança de cor devido a presença do indicador; a) antes da titulação, cor azul; b) ponto final, cor cinza claro.	74
Figura 4.6: Representação esquemática de um sistema de cromatografia de íons com supressão de condutividade. Fonte: (Auler, 2006).	75
Figura 4.7: Cromatograma de ânions, com sinal de condutividade em função do tempo. (Fonte: Enzweiler, 2017).	76
Figura 4.8: Diagrama de Piper (Feitosa et al., 2008).	81
Figura 4.9: Representação esquemática dos processos que controlam a geoquímica das águas subterrâneas (Adaptado de Adimalla & Qian, 2019; Gibbs, 1970; Nagaraju et al., 2016).	82
Figura 4.10: Diagrama de USSL para classificação da água para irrigação (Feitosa et al., 2008).	85
Figura 4.11: Esquematização de gráfico Boxplot (Reis, 1997)	95
Figura 4.12: Escala de coeficiente de correlação de Pearson positiva e negativa (Fonte: Oper, 2019).	96
Figura 4.13: Comportamento das variáveis nos eixos x e y. a) Correlação Negativa, b) ausência de correlação e c) correlação positiva (Fonte: Oper, 2019).	96
Figura 4.14: Elipsóide de densidade constante (Fonte: Vicini, 2005).	98
Figura 4.15: Dendograma horizontal (Vicini, 2005).	100
Figura 4.16: Dendograma vertical (Vicini, 2005).	101
Figura 5.1: Mapas potenciométricos da área de estudo, a) período chuvoso b) período seco.	106
Figura 5.2: Regressão linear dos cátions e ânions em relação à condutividade eléctrica.	109
Figura 5.3: Diagramas <i>boxplot</i> para os parâmetros pH à esquerda e CE à direita para os dois períodos.	113
Figura 5.4: Diagramas <i>boxplot</i> para os parâmetros STD à esquerda e Eh à direita para os dois períodos.	114
Figura 5.5: Diagramas <i>boxplot</i> para os parâmetros OD à esquerda e COD à direita para os dois períodos.	114
Figura 5.6: Distribuição espacial de pH e cafeína na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.	115
Figura 5.7: Distribuição espacial de Eh e cafeína na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.	115

Figura 5.8: Distribuição espacial de OD e cafeína na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.....	116
Figura 5.9: Distribuição espacial de STD e cafeína na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.....	116
Figura 5.10: Distribuição espacial de COD e cafeína na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.....	117
Figura 5.11: Diagramas <i>boxplot</i> para os parâmetros Na, K, Ca e Mg, período chuvoso à esquerda e período seco à direita.....	119
Figura 5.12: Distribuição espacial de Ca e cafeína na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.....	119
Figura 5.13: Distribuição espacial de Mg e cafeína na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.....	120
Figura 5.14: Distribuição espacial de Na e cafeína na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.....	120
Figura 5.15: Distribuição espacial de K e cafeína na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.....	121
Figura 5.16: Diagramas <i>boxplot</i> para os parâmetros Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , PO_4^{3-} e F^- , período chuvoso à esquerda e período seco à direita.	123
Figura 5.17: Distribuição espacial de Cl^- e cafeína na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.....	124
Figura 5.18: Distribuição espacial de NO_3^- e cafeína na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.....	124
Figura 5.19: Distribuição espacial de SO_4^{2-} e cafeína na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.....	125
Figura 5.20: Distribuição espacial de HCO_3^- e cafeína na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.....	125
Figura 5.21: Distribuição espacial de PO_4^{3-} na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.....	126
Figura 5.22: Distribuição espacial de F^- na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.....	126
Figura 5.23: Diagramas <i>boxplot</i> para os parâmetros Fe, Mn e Si, período chuvoso à esquerda e período seco à direita.	129

Figura 5.24: Diagramas <i>boxplot</i> para os parâmetros Al, As, B, Ba e Cd, período chuvoso à esquerda e período seco à direita.....	129
Figura 5.25: Diagramas <i>boxplot</i> para os parâmetros Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, período chuvoso à esquerda e período seco à direita.....	130
Figura 5.26: Distribuição espacial do Al na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.....	130
Figura 5.27: Distribuição espacial do As na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.....	131
Figura 5.28: Distribuição espacial do B na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.....	131
Figura 5.29: Distribuição espacial do Ba na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.....	132
Figura 5.30: Distribuição espacial do Cd na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.....	132
Figura 5.31: Distribuição espacial do Cr na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.....	133
Figura 5.32: Distribuição espacial do Cu na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.....	133
Figura 5.33: Distribuição espacial do Fe na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.....	134
Figura 5.34: Distribuição espacial do Mn na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.....	134
Figura 5.35: Distribuição espacial do Ni na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.....	135
Figura 5.36: Distribuição espacial do Pb na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.....	135
Figura 5.37: Distribuição espacial do Zn na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.....	136
Figura 5.38: Distribuição espacial do Si na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.....	136
Figura 5.39: Diagrama de Piper da composição iônica das amostras do período chuvoso. .	139
Figura 5.40: Diagrama de Piper da composição iônica das amostras do período seco.	139
Figura 5.41: Diagrama de Gibbs para amostras da área de estudo.	141

Figura 5.42: Gráfico de dispersão entre (a) Na vs Cl^- , (b) Na / Cl^- vs EC, c) Ca + Mg vs $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$, (d) Ca + Mg vs HCO_3^-	147
Figura 5.43: Gráfico de dispersão entre (a) Ca / Mg, (b) Na vs HCO_3^- , (c) Na + K vs Cátions Totais, (d) Ca vs SO_4^{2-}	148
Figura 5.44: Índices de saturação dos minerais de interesse no período chuvoso.....	150
Figura 5.45: Índices de saturação dos minerais de interesse no período seco.	150
Figura 5.46: Representação gráfica das cargas vetoriais de dois componentes principais das amostras da estação chuvosa (esquerda) e da estação seca (direita).	152
Figura 5.47: Dendograma resultante da aplicação da classificação hierárquica “Clusters analysis” para amostras do período chuvoso.....	154
Figura 5.48: Dendograma resultante da aplicação da classificação hierárquica “Clusters analysis” para amostras do período seco.	154
Figura 5.49: Os diagramas mostram os gráficos bi-variados para determinar a tendência e a relação entre a) NO_3^- vs EC; b) NO_3^- vs Cl^- ; c) NO_3^- vs K^+ ; d) B vs Cl^-	159
Figura 5.50: Os diagramas mostram os gráficos bi-variados para determinar a tendência e a relação entre a) B vs K^+ ; b) DOC vs K^+ ; c) B vs DOC ed) DOC vs CE.	161
Figura 5.51: Mapa de distribuição espacial do Índice de Qualidade da Água na área de estudo, (a) Período chuvoso e (b) Período.....	162
Figura 5.52: Mapa de distribuição espacial do índice HPI na área de estudo, (a) Período chuvoso e (b) Período seco.	163
Figura 5.53: Diagrama do laboratório de salinidade dos EUA (USSL) para avaliar a qualidade da água de irrigação das amostras do período chuvoso.....	165
Figura 5.54: Diagrama do laboratório de salinidade dos EUA (USSL) para avaliar a qualidade da água de irrigação das amostras do período seco.	165

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Propriedades físicas e químicas da cafeína (Holstege & Holstege, 2014; Karnjanapiboonwong et al., 2010; Oestreich-Janzen, 2015).....	34
Tabela 2.2: Classificação da mineralização e da qualidade das águas de acordo com a condutividade eléctrica (Mendes & Oliveira, 2004).	38
Tabela 2.3: pH de hidrólise para alguns elementos em soluções diluídas (Britton, 1956).....	40
Tabela 4.1: Procedimentos de amostragem e preservação. (Adaptado de Feitosa et al. 2008 & ANA, 2011).	72
Tabela 4.2: Erro permitido com relação a CE (Chrispim, 2016; Custodio & Llamas, 1983). 80	
Tabela 4.3: Classificação das águas de irrigação quanto ao risco de sodicidade (Adaptado de Feitosa et al., 2008).	83
Tabela 4.4: Classificação das águas de irrigação quanto ao risco de salinidade (Adaptado de Feitosa et al., 2008).	83
Tabela 4.5: Atribuição de peso para cada parâmetro de qualidade da água na área de estudo.	87
Tabela 4.6: Parâmetros e valores padrão usados para calcular o Índice de Poluição por Metais Pesados (HPI) no período chuvoso.	88
Tabela 4.7: Parâmetros e valores padrão usados para calcular o Índice de Poluição por Metais Pesados (HPI) no período seco.	89
Tabela 4.8: Valores Máximos Permitidos para água Potável de alguns parâmetros químicos.	90
Tabela 5.1: Características construtivas dos poços cadastrados na área de estudo e dos 20 poços amostrados para análise de parâmetros hidroquímicos e de 10 poços amostrados para análise da cafeína (cor cinza) e respectivas fossas sépticas mais próximas.	104
Tabela 5.2: Erro analítico das amostras em relação à condutividade eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$).	109
Tabela 5.3: Parâmetros hidroquímicos analisados e a estatística descritiva do período chuvoso, incluindo o método analítico e o limite de Detecção.	110
Tabela 5.4: Parâmetros hidroquímicos analisados e a estatística descritiva do período seco, incluindo o método analítico e o limite de Detecção.	111
Tabela 5.5: Matriz de Correlação de Pearson para 26 parâmetros das amostras do Período Chuvoso.	142
Tabela 5.6: Matriz de Correlação de Pearson para 26 parâmetros das amostras do Período Seco	143

Tabela 5.7: Índices de saturação dos principais minerais nos períodos chuvoso e seco.	149
Tabela 5.8: Análise de componentes principais para amostras de água subterrânea da área de estudo (cargas significativas estão marcadas em negrito).	152
Tabela 5.9: Resultados de parâmetros Inorgânicos para 20 amostras e da cafeína para 10 amostras analisadas no período chuvoso.	155
Tabela 5.10: Resultados de parâmetros Inorgânicos para 20 amostras e da cafeína para 10 amostras analisadas no período seco.	156
Tabela 5.12: Classificação das águas subterrâneas com base nos índices de qualidade da água (WQI) e índice de poluição por metais pesados (HPI).	162
Tabela 5.13: Avaliação da qualidade da água calculados para o risco de sódio e risco de salinidade para o período chuvoso.	165
Tabela 5.14: Avaliação da qualidade da água calculada para o risco de sódio e risco de salinidade para o período seco.	165

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	22
1. INTRODUÇÃO.....	22
1.1 Justificativa do Trabalho	24
2.1 Objetivos	25
1.1.1. Geral.....	25
1.1.2. Específicos.....	25
CAPÍTULO II.....	26
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1. Contaminantes Emergentes.....	26
2.1.1. Fonte e ocorrência de contaminantes emergentes em águas subterrâneas	27
2.1.2. Sistemas sépticos.....	29
2.1.3. Fluxo de contaminantes emergentes no ambiente subterrâneo	31
2.2. Cafeína	32
2.2.1. Propriedade física e química da cafeína	34
2.2.2. Comportamento da partição na água, sedimentos e solo	35
2.2.3. Fonte e exposição da Cafeína	35
2.2.4. Metabolismo da Cafeína	36
2.3. Parâmetros físico-químicos de avaliação da qualidade da água	36
2.3.1. Parâmetros Físicos	37
2.3.2. Parâmetros Químicos	39
2.3.3. Íons Secundários e Carcinógenos.....	51
CAPÍTULO III	56
3. ASPECTOS GEOGRÁFICO, GEOLÓGICO E HIDROGEOLOGICO.....	56
3.1. Localização da área de estudo	56

3.2. Relevô.....	57
3.2.1. Modelo Digital de Elevação da área de estudo	57
3.2.2. Declividade da área de estudo	58
3.3. Clima	59
3.3.1. Clima Regional.....	60
3.3.2. Clima da área de estudo	60
3.4. Geologia da Área de estudo	61
3.5. Hidrogeologia Regional	63
3.5.1. Hidrogeologia da Área de Estudo	65
CAPÍTULO IV	66
4. MATERIAIS E MÉTODOS	66
4.1. Cadastramento	66
4.2. Procedimentos de amostragem	68
4.2.1. Limpeza	68
4.2.2. Amostragem e filtração.....	69
4.2.3. Preservação.....	72
4.3. Análises Laboratoriais.....	73
4.3.1. Determinação da Alcalinidade	73
4.3.2. Determinação dos ânions.....	74
4.3.3. Determinação dos cátions	76
4.3.4. Determinação do Carbono Orgânico Dissolvido	77
4.3.5. Determinação da cafeína.....	78
4.4. Tratamento de Dados	79
4.4.1. Elementos presentes e ausentes.....	79
4.4.2. Precisão da análise química	79
4.4.3. Evolução hidroquímica e tipos de águas subterrâneas.....	80
4.4.4. Avaliação da Qualidade da água para Irrigação	82

4.4.5. Diagrama do Laboratório de Salinidade dos EUA.....	84
4.4.6. Dureza total (DT)	85
4.4.7. Índice de qualidade da água Subterrânea (WQI)	86
4.4.8. Índice de poluição por metais pesados (HPI)	87
4.4.9. Padrões de qualidade da água subterrânea	89
4.4.10. Mapas de distribuição espacial e temporal	91
4.4.11. Modelagem Hidrogeoquímica.....	91
4.4.12. Análise Estatística	93
4.4.13. Estatística Univariada	93
4.4.14. Boxplot	94
4.4.15. Estatística Bivariada	95
4.4.16. Estatística Multivariada	97
CAPÍTULO V	103
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	103
5.1. Características Construtivas dos poços e fossas sépticas	103
5.2. Modelo de Fluxo Subterrâneo	105
5.3. Hidrogeoquímica das águas	107
5.3.1. Panorama geral dos parâmetros analisados	107
5.3.2. Balanço iônico e erros nas análises químicas.....	107
5.3.3 Características Hidrogeoquímicas	110
5.3.4. Evolução hidroquímica e tipos de águas subterrâneas.....	138
5.3.5. Mecanismo geoquímico das águas subterrâneas.....	140
5.3.6. Análise Estatística Bivariada	141
5.3.7. Processos hidrogeoquímicos	144
5.3.8. Índice de saturação (SI) e equilíbrio mineral	148
5.3.9. Análise estatística Multivariada	150

5.3.10. Análise da cafeína, nitrato, cloreto, boro e potássio como traçadores antropogênicos	155
5.4. Avaliação da qualidade da água	161
5.4.1. Índice de qualidade da água	161
5.4.2. Índice de Poluição por metais pesados	163
5.4.3. Índice de qualidade para usos de irrigação	164
CAPÍTULO VI	167
6. CONCLUSÕES	167
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	169

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

A avaliação da qualidade das águas subterrâneas é uma grande preocupação para a humanidade, porque tem uma influência direta na vida humana, principalmente para as populações que vivem nas áreas peri-urbanas e rurais dos países em desenvolvimento (Ibrahim, Gomo, & Oke, 2019). Águas subterrâneas dos aquíferos aluviais vêm merecendo maior destaque em relação às águas subterrâneas profundas, porque estas são muito mais fáceis de serem exploradas, porém, são mais vulneráveis a contaminação, que pode ocorrer devido a fatores naturais, como a dissolução, precipitação, intemperismo, troca iônica e vários processos biológicos e devido a atividades antropogênicas (Belkhiri, et al.). A litologia destes aquíferos é geralmente formada por sedimentos não consolidados (Yoshinaga-Pereira & Silva, 1997), o que não apenas permite que a água subterrânea flua rapidamente através dos poros, mas também permite que os poluentes migrem facilmente através dos aquíferos. Uma pequena perturbação de processos naturais ou atividades humanas pode alterar facilmente os constituintes químicos e a qualidade das águas subterrâneas rasas (Li, Wu, & Qian, 2014; Selvakumar, Chandrasekar, & Kumar, 2017). Por isso, o monitoramento extenso e contínuo da água subterrânea é fundamental para garantir a sua sustentabilidade.

No entanto, a presença de contaminantes inorgânicos, incluindo metais, nitrato (NO_3^-) e amônia (NH_4^+) na água subterrânea é descrita por várias décadas, e seus impactos na saúde humana e no ambiente são bem conhecidos (Deblonde, Cossu-Leguille, & Hartemann, 2011). Porém, recentemente, muitas pesquisas relatam a presença de novos compostos, chamados “Contaminantes Emergentes (CEs)”, em águas residuais e ambientes aquáticos, cujos efeitos no meio ambiente e na saúde humana são desconhecidos, além de não serem regulamentados. Atualmente, o estudo desses contaminantes está entre as prioridades de pesquisa das principais organizações dedicadas à proteção da saúde humana e do meio ambiente, como a Organização Mundial da Saúde (OMS), a Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA) entre outras (Deblonde et al., 2011).

A lista de contaminantes emergentes inclui uma ampla variedade de produtos, tanto industriais como domésticos, incluindo produtos farmacêuticos e produtos de cuidados pessoais, adoçantes artificiais, certos pesticidas e particularmente bebidas estimulantes

ingeridas regularmente, como é o caso da cafeína que é o foco desta pesquisa. As tecnologias convencionais de tratamento de efluentes não são eficientes na remoção de muitos desses contaminantes que se encontram em concentrações traços em mananciais aquáticos superficiais e subterrâneos de modo que os efluentes e fossas sépticas se tornam uma das fontes mais significativas de contaminação, no entanto, muitos CEs são apenas parcialmente degradados e seus subprodutos se tornam ainda mais tóxicos em alguns casos. Porém, a capacidade de instrumentos analíticos modernos para detectar concentrações muito baixas (ng/L e µg/L) de compostos orgânicos permite a detecção de baixas concentrações destas substâncias (Pal et al., 2010; Seiler, et al., 1999).

Em águas superficiais, a cafeína é considerada um dos traçadores mais comumente propostos para verificar a contaminação antropogênica (Buerge et al., 2003). No entanto, em relação às águas subterrâneas, a cafeína pode funcionar como um indicador de descarga apenas em certas circunstâncias onde a biodegradação não é significativa, visto que pode se degradar em águas subterrâneas ricas em bactérias (Knee et al., 2010).

Similarmente ao nitrato, cloreto, potássio, boro e outros compostos inorgânicos, que tem sido amplamente utilizado como traçadores convencionais para contaminação de águas subterrâneas em vários estudos (Huan et al., 2020; Lapworth et al., 2017; McCance et al., 2018; Samatya et al., 2006; Schaider, Ackerman, & Rudel, 2016), a cafeína também pode ser usada como potencial traçador químico de contaminação de águas residuais domésticas porque é claramente de origem antropogênica (Koroša, Auersperger, & Mali, 2016; Seiler et al., 1999). Além disso, o uso de cafeína em conjunto com esses traçadores convencionais, devido à sua natureza conservadora, e outros parâmetros medidos na água subterrânea, tais como pH, Eh, Condutividade Elétrica (CE), Oxigênio Dissolvido (OD) e Carbono Orgânico Dissolvido (COD) tornou-se um método comum e poderoso na avaliação de uma gama de possíveis impactos antrópicos na água subterrânea (McCance et al., 2018; Schaider et al., 2016).

1.1 Justificativa do Trabalho

Até a década de 1970, acreditava-se que as águas subterrâneas estavam naturalmente protegidas da contaminação vinda da superfície, devido à sobreposição de camadas de solos e rochas. Todavia, com o passar dos anos passaram a serem detectados traços da presença de contaminantes em água subterrânea, e diversos estudos têm sido conduzidos a fim de avaliar a sua qualidade. Atualmente sabe-se que vários fatores podem comprometer a qualidade da água subterrânea, incluindo atividade antropogênica, que origina principalmente cargas poluidoras pontuais domésticas e industriais e cargas difusas de origem urbana e rural, também pode influenciar na qualidade das águas subterrâneas (Silva & Araújo, 2003).

Todavia, o foco da análise ambiental de contaminantes na água subterrânea foi recentemente ampliado dos traçadores inorgânicos, mais clássicos, para as novas categorias de traçadores emergentes, como é o caso da cafeína, comumente designado na literatura por Contaminantes Emergentes. Depois de ser ingerida, a cafeína é excretada pelos seres humanos preferencialmente por intermédio da urina e das fezes, sendo em seguida encaminhadas para os sistemas sépticos domésticos (fossas sépticas), que não são eficazes na remoção deste composto. Assim, a cafeína e os diversos contaminantes emergentes conseguem chegar com facilidade nas águas superficiais e subterrâneas, e conseqüentemente na água para o consumo (Fatta et al., 2007; Nunes, 2011).

No entanto, algumas pesquisas referem que em alguns casos extremos os contaminantes emergentes possibilitam a ocorrência de efeitos agudos em organismos expostos, devido à falta de conhecimento em termos de toxicidade, impactos e comportamentos dos CEs (Kummer, 2001; Nunes, 2011). Muito provavelmente, os efeitos que se podem esperar da exposição a contaminantes emergentes serão naturalmente crônicos, a baixos níveis, podendo gerar danos à saúde humana e de animais. Estes efeitos podem inclusivamente ser tal que possam ser confundidos com tendências evolutivas que só poderão ser diagnosticadas após períodos extremamente longos.

Neste contexto, devido à falta de sistema de saneamento do meio e de água potável canalizada a população residente na área de estudo recorre na sua maioria na água dos poços de aquífero raso para os diversos usos domésticos, por sua vez as características construtivas e

proximidades entre os poços e fossas sépticas sugere uma possível contaminação antrópica da água subterrânea.

Diante desta situação surge à necessidade da realização da presente pesquisa que visa de avaliar o impacto das fossas sépticas domésticas e dos processos hidroquímicos que controlam a qualidade da água subterrânea em área de saneamento *in situ* usando traçadores convencionais (NO_3^- , Cl^- , K e B) e traçador emergente (cafeína) na planície do rio Atibaia / Campinas/SP - Brasil.

2.1 Objetivos

1.1.1. Geral

➤ Avaliar a hidroquímica e a qualidade das águas subterrâneas impactadas por fatores naturais (interação água-rocha) e por esgotos domésticos através de uso conjunto de traçadores convencionais (NO_3^- , Cl^- , K e B) e traçador emergente (cafeína) em aquíferos aluviais.

1.1.2. Específicos

- Descrever as características construtivas dos sistemas de captação de águas subterrâneas (poços rasos domésticos) e das fossas sépticas;
- Avaliar a evolução sazonal da qualidade das águas por meio de fontes naturais e influência antrópica com utilização de indicadores de qualidade das águas subterrâneas (Cafeína, NO_3^- , Cl^- , K, B);
- Entender os principais processos hidrogeoquímicos dominantes na área de estudo através de diagramas bivariados e da análise estatística multivariada;
- Avaliar o potencial da cafeína como traçador das águas subterrâneas;
- Avaliar a qualidade das águas subterrâneas através dos índices de qualidade da água subterrânea (IQA) e do índice de poluição por metais pesados (HPI);
- Determinar os índices de saturação dos principais minerais utilizando o software de modelagem hidrogeoquímica PHREEQC.

CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Contaminantes Emergentes

Os contaminantes emergentes, ou Contaminantes de Preocupação Emergente (CEC, do inglês “Contaminants of Emerging Concern”) (Sauvé & Desrosiers, 2014), começaram a ser investigados no meio ambiente a partir de 1980, período no qual novas técnicas de extração aliadas ao avanço das técnicas analíticas hifenadas, como cromatografia gasosa ou líquida acoplada a espectrometria de massas (GC-MS e LC-MS), permitiram a quantificação dos contaminantes orgânicos em amostras ambientais em valores de $\mu\text{g L}^{-1}$ ou ng L^{-1} .

A presença de contaminantes emergentes (Emerging Contaminants, CE) em ambiente aquático vem se tornando frequente, o que tem despertado a atenção da comunidade científica para o entendimento da origem, da ocorrência, do destino e dos efeitos ocasionados por esses contaminantes (Nödl et al., 2011).

Existem muitas definições para contaminantes emergentes, mas de forma geral de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA, do inglês United States Environmental Protection Agency) (USEPA, 2008) e Agência de Pesquisas Geológicas dos Estados Unidos (U. S. G. S., do inglês United States Geological Survey) (USGS, 2019), pode ser considerado um contaminante emergente qualquer substância de origem natural ou sintética que vem sendo detectada atualmente no meio ambiente e que pode causar algum dano à biota e aos seres humanos. Já o Conselho de Meio Ambiente dos Estados Unidos (ECOS, do inglês Environmental Council of the States) define contaminantes emergentes como sendo substâncias que apresentam uma ameaça real ou aparente à saúde dos seres humanos ou ao meio ambiente, para as quais não há padrões definidos em legislações ou a base científica para estabelecimento de tais padrões ainda está sendo desenvolvida ou reavaliada. Por seu turno (Deblonde et al., 2011) afirma que correspondem a uma ampla faixa de compostos químicos novos ou sem regulamentação, cujos efeitos ao ambiente e à saúde humana ainda são pouco conhecidos.

Com base nestas definições, fica evidente que a quantidade de substâncias que podem ser classificadas como um “contaminante emergente” é muito ampla, podendo envolver substâncias presentes em produtos de uso em higiene pessoal, produtos farmacêuticos, agrícolas, industriais, dentre outros.

Estudos mostram que as concentrações de alguns contaminantes emergentes em efluentes de estações de tratamento de esgoto doméstico variam amplamente. Os fatores responsáveis por essa variação podem estar relacionados com a população e o padrão de consumo de um dado local ou ainda com as características de uma dada região, se é industrial ou agrícola, por exemplo. Esses fatores irão influenciar na carga e na diversidade de poluentes nos efluentes gerados. Pode também variar em função da eficiência de tratamento das Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) e ainda em função da importância dada às questões relacionadas ao saneamento básico em uma determinada localidade (Gavrilescu et al., 2015; Pal et al., 2010).

2.1.1. Fonte e ocorrência de contaminantes emergentes em águas subterrâneas

Um número cada vez maior de substâncias vem sendo incorporadas ao meio ambiente ao longo das últimas décadas devido principalmente ao aumento do padrão de consumo da sociedade moderna, cuja demanda é responsável pelo aumento na produção e conseqüentemente pela disposição das mais diversas substâncias nos compartimentos ambientais, como solo, ar e água (Almeida, Centeno, Bisinoti, & Jardim, 2007).

Segundo USEPA (2008) corroborado por Sui et al. (2015), no qual faziam uma revisão da ocorrência, fonte e destino de Produtos Farmacêuticos e de Cuidados Pessoais na água subterrânea, mencionaram 14 pesquisas realizadas no período de 2012-2015 em seis (6) países tais como, Austrália, EUA, Grécia, China, Espanha e Finlândia e classificaram os Contaminantes Emergentes na seguintes categorias:

- Poluentes orgânicos persistentes (POPs), como éteres difenil polibromados (PBDEs; usados em retardantes de chamas, espuma de móveis, plásticos, etc.) e outros contaminantes orgânicos globais, como ácidos orgânicos perfluorados;
- Produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (PPCPs), incluindo um amplo conjunto de medicamentos prescritos em humanos tais como, antibióticos (por exemplo, Sulfametoxazol, Sulfametazina, Ofloxacina, Norfloxacin, Azitromicina), Anti-inflamatório

(por exemplo, ibuprofeno, diclofenaco), Estimulantes (por exemplo, cafeína) bactericidas (por exemplo, triclosan), filtros solares, almíscares sintéticos;

- Medicamentos veterinários, como antimicrobianos, antibióticos, antifúngicos, promotores de crescimento e hormônios;

- Produtos químicos desreguladores endócrinos (EDCs), incluindo estrógenos sintéticos (por exemplo, 17 α -etinilestradiol, que também é um PCPP) e andrógenos (por exemplo, trembolona, um medicamento veterinário), estrógenos que ocorrem naturalmente (por exemplo, 17 β -estradiol, testosterona), bem como muitos outros (por exemplo, pesticidas organoclorados, alquilfenóis) capazes de modular funções hormonais normais e síntese esteróide em organismos aquáticos;

- Nanomateriais, como nanotubos de carbono ou dióxido de titânio em escala nanométrica, dos quais pouco se sabe sobre seu destino ou efeitos ambientais.

Os tipos específicos de CEs e seus metabólitos nas fontes de água podem diferir entre países ou regiões, dependendo de fatores sociais, culturais, tecnológicos e agrícolas. As áreas urbanas e rurais podem exibir diferenças importantes na ocorrência e nas concentrações desses produtos químicos, como resultado de diferentes padrões de uso. As características físicas e químicas locais das águas de nascente também podem afetar os níveis de ocorrência de CEs, influenciando sua degradação natural (WHO, 2011).

As águas subterrâneas, por exemplo, funcionam como áreas receptoras da maior parte dos poluentes intencionalmente liberados no meio ambiente. O aporte de poluentes nesses corpos d'água pode ocorrer por fontes difusas, cuja origem não pode ser facilmente identificada (deposições atmosféricas, lixiviação de compostos do solo, drenagem de águas pluviais em ambientes rurais e urbanos, entre outros) ou também pode ocorrer por fontes que são facilmente identificadas, chamadas de fontes pontuais, como é o caso do lançamento de esgoto tratado e em muitos casos até mesmo do esgoto bruto (não tratado). Esses dois últimos fatores têm sido apontados como a principal fonte de contaminação das águas subterrâneas (Ort et al., 2010).

O impacto ambiental desses produtos químicos, no entanto, permanece pouco compreendido e há uma escassez de informações sobre seu destino no meio ambiente. As principais fontes de CEs podem ser as Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETA) que

tratam esgoto doméstico, águas residuais de efluentes hospitalares e/ou fábricas de produtos químicos, bem como águas residuais da pecuária e da agricultura. Os CE's descarregados nas águas subterrâneas podem ocorrer por meio de sistemas de tratamento de resíduos no local (sépticos), ameaçando o suprimento de águas subterrâneas (Labadie et al., 2007; Pal et al., 2010).

Os CE's nas águas subterrâneas podem estar intimamente relacionados às atividades humanas, pois a maioria dos compostos são produtos sintéticos que não ocorrem na natureza. Apenas alguns CE's, como a cafeína, que pode ser produzida por mais de 60 espécies de plantas, têm fontes naturais. As fontes e caminhos gerais para os CE's que entram nas águas subterrâneas são mostrados na Figura 2.1.

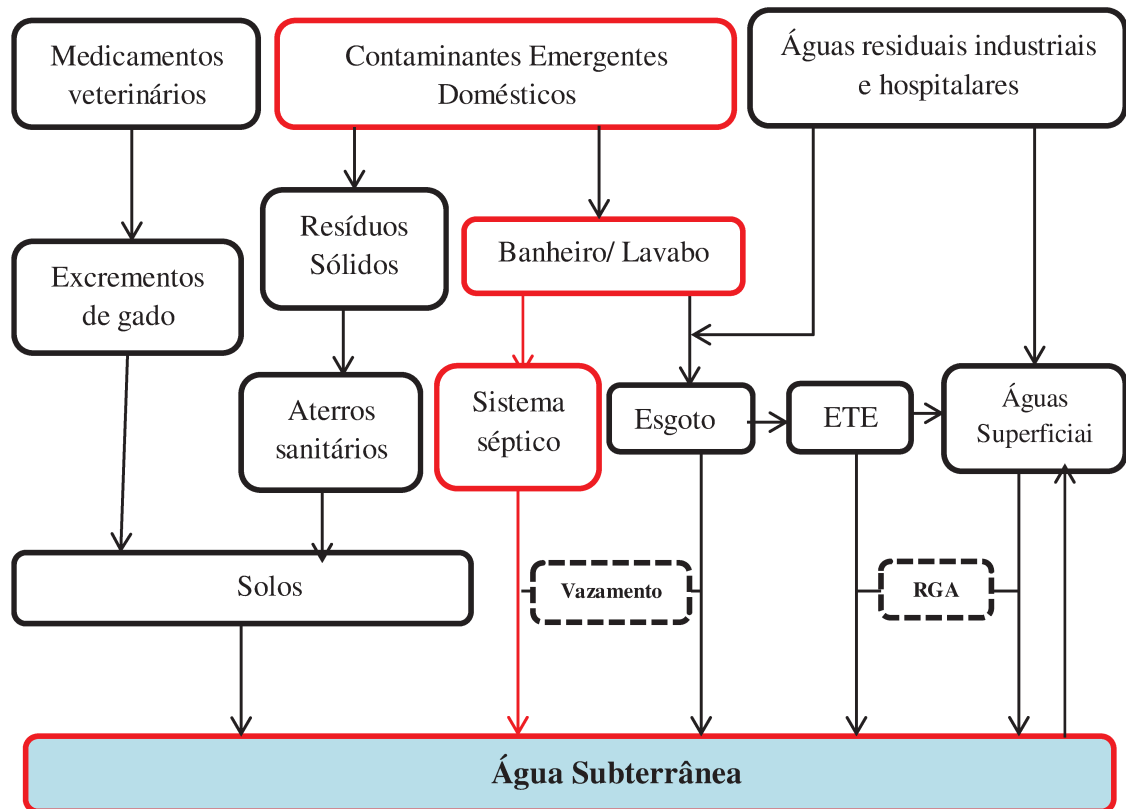


Figura 2.1: Fontes e vias para os CE's que entram nas águas subterrâneas (RGA: Recarga Gerenciada de Aquífero; ETE: Estação de Tratamento de Esgoto) adaptado de Sui et al. (2015).

2.1.2. Sistemas sépticos

Os sistemas sépticos, ou sistemas de tratamento de águas residuais no local, assim como foi mencionado anteriormente, são fontes importantes de entrada de CE's nas águas superficiais e subterrâneas adjacentes. Um sistema séptico é um sistema de tratamento de

esgoto de pequena escala, comumente visto em periferias ou áreas rurais, onde nenhuma conexão com os principais condutos de esgoto é fornecida pelos governos locais ou empresas privadas. Estes sistemas permitem que a água utilizada a nível doméstico seja tratada e reciclada para o reabastecimento de água subterrânea local, permitindo deste modo para que os CEs, em tratamento incompleto em sistemas sépticos entrem no corpo de água subterrânea. (Sui et al., 2015).

Estudo realizado recentemente por Edwards et al. (2019), em Barbados, Índia Ocidental cujo objetivo principal foi de determinar se as águas subterrâneas usadas para o consumo humano estavam contaminadas com CEs provenientes de sistemas sépticos, incluindo a cafeína, no mês de Fevereiro (seco) e Junho (Chuvoso) de 2013. A cafeína foi detectada nas águas subterrâneas em todos os locais durante as duas campanhas de amostragem, e as tendências nas concentrações de cafeína apresentaram níveis significativamente mais altos nas amostras coletadas em junho (variando de 120 à 150 ng/L) quando comparados com os resultados de fevereiro (variando de 50 à 110 ng/L). Provavelmente, isso deve-se a maiores taxas de infiltração de água através do substrato poroso durante a estação chuvosa.

Por seu turno Swartz et al. (2006), monitoraram as concentrações de cafeína e seu metabolito paraxantina, bem como outros micropoluentes, em um sistema séptico residencial e em águas subterrâneas. As concentrações de cafeína e paraxantina foram extremamente altas (a cafeína variou de 17.000 a 23.000 ng/L e a paraxantina de 55.000 a 65.000 ng/L) no tanque séptico, resultando em altas concentrações dos compostos no poço mais próximo (>1700 ng/L) e diminuindo com distância e profundidade (Swartz et al., 2006). Um estudo recente sobre produtos farmacêuticos e outros micropoluentes em redes de águas subterrâneas afetadas por sistemas sépticos mostrou que as concentrações de vários CEs, como carisoprodol (um relaxante muscular) e lidocaína (um anestésico típico), podem ser superiores a 0,1 mg/L nas águas subterrâneas (Phillips et al., 2015).

Knee et al. (2010) investigaram cafeína em águas subterrâneas e águas superficiais na costa norte de Kauai, Havaí e relataram que a frequência de detecção de cafeína pode ser de 100% em agosto e 33% em fevereiro, com a maior concentração de 88 ng/L nas águas subterrâneas no verão. Uma pesquisa de reconhecimento em larga escala cobrindo 1231 locais de amostragem na Califórnia mostrou que a concentração máxima de

cafeína era de 290 ng/L em águas subterrâneas não tratadas usadas para o abastecimento público de água potável (Fram & Belitz, 2011).

Comparado a outros CEs, a frequência de detecção de cafeína é maior nas águas superficiais, devido a sua facilidade em receber efluentes domésticos não tratados. Mas suas concentrações relatadas em águas subterrâneas geralmente não são tão altas quanto outros CEs, sugerindo que sofre degradação, tornando-a menos persistente no ambiente subterrâneo (Bradley et al., 2007; Yu, Bouwer, & Coelhan, 2006). Nas águas superficiais, a cafeína é considerada um dos indicadores mais comumente propostos para os resíduos derivados de fontes antropogênicas (Buerge et al., 2003; Glassmeyer et al., 2005). No entanto, em relação às águas subterrâneas, a cafeína pode funcionar como um indicador de descarga somente em certas circunstâncias em que a biodegradação não é significativa, pois pode se degradar nas águas subterrâneas ricas em bactérias (Knee et al., 2010).

2.1.3. Fluxo de contaminantes emergentes no ambiente subterrâneo

O destino dos CEs durante o movimento e a mudança no ambiente subterrâneo é influenciado principalmente pelos fatores ambientais e pelas propriedades físico-químicas dos produtos químicos. Os processos primários envolvidos incluem adsorção, migração e degradação (Laws et al., 2011).

- **Adsorção e migração**

Geralmente, a adsorção de CEs residuais no solo está relacionada aos parâmetros físico-químicos dos CEs, como estrutura molecular, solubilidade em água e hidrofobicidade. Porém, a biodisponibilidade de CEs em ambientes terrestres é amplamente controlada por processos de sorção. Embora vários estudos tenham avaliado a sorção de CEs em vários sorventes, as informações sobre a sorção de CEs no solo ainda são um pouco limitadas. Karnjanapiboonwong (2010) em sua pesquisa realizada que visava comparar a capacidade de sorção de estrogênios, triclosan e cafeína em um solo arenoso e argilosos relataram forte tendência para o triclosan ser absorvido nos solos arenosos e argilosos, enquanto a cafeína provou ser apenas fortemente absorvida no solo do siltoso e, portanto, causaria mais potencialmente contaminação das águas subterrâneas. Os autores associam este fato ao baixo coeficiente de sorção baseado em carbono orgânico (K_{oc}) da cafeína em solos argilosos comparativamente ao triclosan.

Contudo, CEs que sofrem pouca ou nenhuma adsorção no solo, sua migração em ambientes subterrâneos é impactada principalmente por configurações geológicas, condições hidráulicas dos aquíferos e propriedades do solo. Por exemplo, as altas condutividades hidráulicas e velocidades das águas subterrâneas na zona saturada e insaturada de uma área cárstica provavelmente tornam as águas subterrâneas nessa área mais vulneráveis à poluição (Sui et al., 2015). Por outro lado, as águas subterrâneas abaixo dos depósitos aluviais poderiam estar sujeitas à contaminação por resíduos de CE dos efluentes das águas residuais por meio de recarga artificial de aquíferos, principalmente devido à alta transmissividade dos aluviões (Heberer, 2002).

Degradação

Como é do conhecimento geral, os CEs são significativamente degradados mais rapidamente e mais facilmente em condições aeróbicas do que as condições anaeróbicas, que podem estar relacionadas às diferentes atividades microbianas dos microrganismos aeróbios e anaeróbicos (Johnson et al., 1998). Como tal, os CEs nas águas subterrâneas podem sofrer degradação incompleta, potencialmente transformando-se em metabólitos perigosos, ou até permanecer inalterados nas águas subterrâneas por longos períodos (Burke et al., 2014).

2.2. Cafeína

A cafeína é a substância bioativa mais ingerida e abusada rotineiramente em todo o mundo. Além de ser prontamente disponível e socialmente aceitável, é legal e barata. É um alcaloide natural encontrado em mais de 60 espécies de plantas, incluindo grãos de café, folhas de chá, nozes de cola e vagens de cacau, e tem sido usada durante milhares de anos pelos seus efeitos estimulantes (Beauchamp, Amaducci, & Cook, 2017; de Mejia & Ramirez-Mares, 2014; Dews, 1984).

O isolamento da cafeína a partir dos grãos de café verde foi descrito na Alemanha em 1820 por Runge e confirmado no mesmo ano por Von Giese. Em Erance, Robiquet em 1823 e depois Pelletier em 1826 descobriram independentemente uma substância cristalina branca e volátil. O nome “*cafeína*” apareceu em 1823 no “*dictionnaire des termes de medicine*” e a palavra “cafeína” ou “coffein” foi usada por Fechner em 1826. No mesmo ano, Martius descobriu uma substância que ele chamou de “guaranin”, e um ano depois, uma

substância encontrada no chá foi denominada “*thein*” por Oudry. Somente em 1838 (Mulder; Jobst) e em 1840 (Martius; Berthemont e Dechastelus) que “*thein* e *guaranin*”, respectivamente, mostraram-se idênticos à cafeína. Em 1843 a cafeína foi encontrada em erva-mate conhecida cientificamente por “*Ilex paraguayensis*” (Stenhouse), e em 1865 em noz-de-cola (Daniell) (Dews, 1984).

A fórmula molecular da cafeína, $C_8H_{10}N_4O_2$, foi determinada por CH Pfaff e J. Liebig em 1832. Na nomenclatura IUPAC é denominada 1,3,7-trimetil-xantina, também conhecida por Guaranina; Metiltebromina; Theine; e Mateine pela nomenclatura trivial. A fórmula estrutural da cafeína foi fixada no último quarto do século (Figura 2.2), proposta por L. Medicus de Wuerzburg, na Alemanha, baseada em reações de clivagem em 1875, e mais tarde confirmada via síntese a partir de deduções bem conhecidos por E. Fischer e I. Ach em Berlim em 1898. As reações de síntese total são mostradas na figura 2.3 (Oestreich-Janzen, 2015).

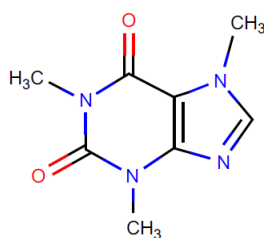


Figura 2.2: Fórmula estrutural da cafeína (Holstege & Holstege, 2014).

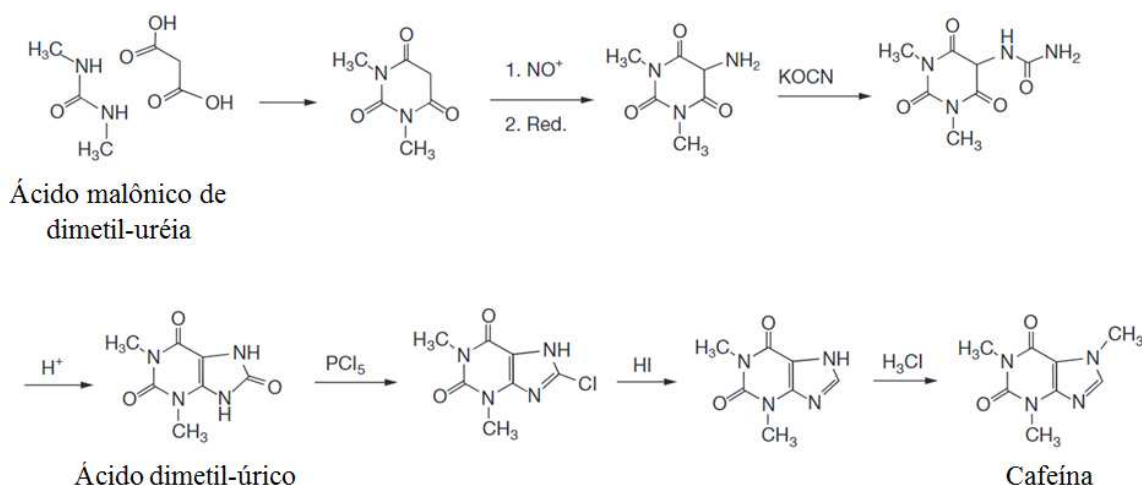


Figura 2.3: Esquema de reação da síntese de cafeína de Fischer em 1898 (Oestreich-Janzen, 2015).

2.2.1. Propriedade física e química da cafeína

A cafeína é uma substância sólida, inodora, de sabor levemente amargo e sublimável, que se cristaliza em cristais brancos. Em solução, ela absorve a luz na região ultravioleta, e as diferenças de solubilidade auxiliam na separação e purificação analítica. A cafeína é tanto hidrofílica como lipofílica, passando facilmente através de membranas e barreiras biológicas. Sua amargura é percebida em toda a cavidade oral; ela é descrita como duradoura e é usada como padrão para calibrações de sabor amargo (Oestreich-Janzen, 2015).

Quando cristalizada a partir de soluções aquosas, a cafeína forma um hidrato estável não estequiométrico. Os sais de cafeína, como o citrato, fazem parte de compostos farmacêuticos. A cafeína anidra ocorre em duas modificações. A forma estável a baixa temperatura é a modificação β e a 141° C, é transformada na modificação α , que tem uma taxa de dissolução mais alta. No resfriamento, a fase α se converte muito lentamente de volta para a fase β , o que é importante para as preparações farmacêuticas (Oestreich-Janzen, 2015).

Cafeína em soluções sofre automontagem: Quando uma concentração crítica de agregação é excedida, moléculas de cafeína em solução se agrupam predominantemente em dímeros, com posições coplanares da molécula de cafeína, alternadas a cerca de 90°, com uma distância de 3,5 Å. Na tabela 2.1 apresentam-se as propriedades físicas e químicas da cafeína.

Tabela 2.1: Propriedades físicas e químicas da cafeína (Holstege & Holstege, 2014; Karnjanapiboonwong et al., 2010; Oestreich-Janzen, 2015).

Propriedades	Valor
Fórmula molecular	$C_8H_{10}N_4O_2$
Massa Molecular	194,19 g/mol
Estado em condições ambientais	Sólido, dimórfico
Ponto de Sublimação	178 °C
Ponto de Fusão	238 °C
Densidade	1,23 g/cm ³
Constante de Dissociação, pK _a	10,4 a 40 °C
Solubilidade em água	2,17 g por 100 ml
Pressão de Vapor	15 mmHg a 89° C e $7,3 \cdot 10^{-9}$ (25 °C)
Máximo de Absorção ultravioleta (λ_{max})	274 nm
Relação de partição Octanol/água (log P _{ow})	-0.091 à 23 °C
Constante da lei de Henry	$1,9 \cdot 10^{-19}$

2.2.2. Comportamento da partição na água, sedimentos e solo

A cafeína não é suscetível à fotólise e, se liberada no solo, apresenta alta mobilidade devido ao coeficiente de partição normalizado pelo carbono orgânico (K_{oc}) de 22. Apresenta-se principalmente como um cátion no ambiente e não se volatiliza da água ou do solo úmido. Quando a cafeína é liberada na água, ela não é absorvida pelos sedimentos (Holstege & Holstege, 2014).

2.2.3. Fonte e exposição da Cafeína

As formas de absorção humana de cafeína variam amplamente. A cafeína é ingerida através de bebidas produzidas a partir de plantas que contêm cafeína, como café, chá, mate e chocolate (essas bebidas marcam o consumo principal em volume) e bebidas aromatizadas à base de água, chamadas de refrigerantes e energéticos, às quais a cafeína é adicionada. A cafeína é consumida em produtos como barras de chocolate, e tem sido tradicionalmente mastigada, como nozes-de-cola (Heckman, Weil, & de Mejia, 2010; Oestreich-Janzen, 2015).

A cafeína é usada em preparações farmacêuticas em grandes volumes, principalmente como um adjuvante em combinações analgésicas, tanto em medicamentos de venda livre quanto em prescrição. A cafeína também faz parte de algumas formulações cosméticas com absorção transdérmica. Estudos recentes apontam também a presença da cafeína em águas residuais e em lixiviados de aterros sanitários (Chen et al., 2002; Daughton & Ternes, 1999).

A cafeína ingerida é diretamente absorvida na boca ou pelo estômago e intestino em 30-45 minutos, e se espalha facilmente em todos os tecidos do corpo (Oestreich-Janzen, 2015). Devido à sua biodegradabilidade, a bio e a geoacumulação não são esperadas. No entanto, a dispersão crescente nas águas costeiras é observada, e a cafeína é encontrada na fauna marinha dos recifes de coral.

A depuração da cafeína ocorre através do catabolismo no fígado, com sucessivas desmetilações, oxidação do ácido túrico, clivagem do anel imidazólico com o restante do uracilo e, finalmente, a degradação da amônia e do dióxido de carbono exalado. Apenas um pouco de cafeína é excretada inalterada (Oestreich-Janzen, 2015).

2.2.4. Metabolismo da Cafeína

Uma vez ingerida, a cafeína é rapidamente absorvida do trato gastrointestinal para a corrente sanguínea dentro de 30 a 45 minutos, embora aproximadamente 90% seja eliminada do estômago dentro de 20 minutos; as concentrações plasmáticas máximas são atingidas em 1 a 1,5 h. A cafeína é metabolizada no fígado principalmente pela N-desmetilação resultando em paraxantina (84%), teobromina (12%) e teofilina (4%). Por sua vez, estes metabolitos da cafeína (paraxantina, teobromina e teofilina) são biotransformados por isoenzimas CYP1A2 do sistema microsômico hepático do citocromo P450 em dimetilxantinas, ácidos dimetil e monometil úrico, trimetil e dimetilalantoina e derivados de uracila, que são filtrados pelos rins e saem do corpo pela urina; onde apenas 1 a 5% é excretada inalterada em 48 horas (de Mejia & Ramirez-Mares, 2014).

Algumas pessoas metabolizam a cafeína mais lentamente do que outras devido à variabilidade da atividade enzimática da enzima metabolizadora CYP1A2 (Figura 3). A meia-vida de eliminação da cafeína é de 3-6 h em doses terapêuticas. A meia-vida é mais curta em fumantes e é prolongada por contraceptivos orais, cimetidina, no final da gravidez e em overdose. A meia-vida da cafeína é muito maior em bebês até os 6 meses de idade e não se aproxima da observada em adultos. A meia-vida da cafeína pode exceder 100 horas em bebês prematuros. Apenas 1 a 10% da cafeína parece inalterada na urina em adultos. Os neonatos podem excretar até 85% da cafeína inalterada (Holstege & Holstege, 2014).

As doses normalmente contidas no café, chá e refrigerantes podem resultar em níveis plasmáticos de 20 - 40 mmol/l e a cafeína pode atuar como um inibidor competitivo dos receptores cerebrais, ocupando os locais dos receptores de adenosina e resultando em maior alerta.

2.3. Parâmetros físico-químicos de avaliação da qualidade da água

A qualidade da água subterrânea, portanto, é decorrente de processos físicos, químicos e biológicos que determinam uma grande variedade de substâncias presentes na água, decorrentes principalmente dos tipos litológicos por onde percolam e da atividade antropogênica. Portanto, é de fundamental importância investigar os elementos que poderão interferir negativamente na sua qualidade através de um conjunto de parâmetros. Assim, neste

trabalho serão discutidos apenas alguns parâmetros físico-químicos selecionados para a avaliação da qualidade da água e das características hidroquímicas.

2.3.1. Parâmetros Físicos

2.3.1.1. *Temperatura*

A temperatura regula os principais processos biológicos e químicos que afetam o ciclo do oxigênio, carbono e outros elementos no solo e nas águas subterrâneas. Exemplos de tais processos dependentes da temperatura são respiração microbiana e taxas de crescimento, solubilidade mineral e taxas de difusão de solutos na água (Addy et al., 2016). A amplitude térmica anual das águas subterrâneas em geral é baixa (de 1 a 2 °C) e independe da temperatura atmosférica, a não ser nos aquíferos freáticos pouco profundos, onde a temperatura é um pouco superior à da superfície. Em profundidade, depende do grau geotérmico (1°C / 30 m em média), podendo sofrer maiores elevações provocadas por efeitos localizados, e.g. gêiser, vulcanismo e radioatividade. A medida de temperatura deve ser feita no local de amostragem com um termômetro apropriado. Deve-se assegurar de que a amostra representa a temperatura da água do aquífero e não da água do interior do poço, tubulação, depósito e reservatórios (Feitosa et al., 2008).

2.3.1.2. *Condutividade Elétrica (CE)*

Condutividade Elétrica é a medida da facilidade de uma água conduzir a corrente elétrica e está diretamente ligada com o teor de sais dissolvidos sob a forma de íons. A unidade padrão de medida da condutividade pelo Sistema Internacional de Medidas é o Siemens por metro (S/m), mas na prática a ordem de grandeza dos valores para as águas subterrâneas correspondem a $\mu\text{S}/\text{cm}$, a uma temperatura padrão de 25 °C. A condutividade elétrica depende da presença de íons em sua concentração total, mobilidade, valência, concentração relativa e da temperatura. Mede-se com o condutivímetro portátil no local de amostragem, em geral, com um erro menor que 5%. Nos modernos condutivímetros, os valores da CE já estão corrigidos de acordo com a temperatura (Dohare, Deshpande, & Kotiya, 2014; Feitosa et al., 2008).

A condutividade elétrica das águas normais de consumo situa-se na gama dos 200 a 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A qualidade da água pode ser avaliada de acordo com a tabela 2.2.

Tabela 2.2: Classificação da mineralização e da qualidade das águas de acordo com a condutividade eléctrica (Mendes & Oliveira, 2004).

Condutividade eléctrica	Mineralização	Qualidade da água
<100 $\mu\text{S/cm}$	Muito fraca	Excelente
100 - 200 $\mu\text{S/cm}$	Fraca	Excelente
200 - 400 $\mu\text{S/cm}$	Pouco acentuada	Excelente
400 - 600 $\mu\text{S/cm}$	Média	Boa
600 - 1000 $\mu\text{S/cm}$	Importante	Utilizável
>1000 $\mu\text{S/cm}$	Excessiva	Difícilmente utilizável
>1500 $\mu\text{S/cm}$	Excessiva	Não utilizável na rega

2.3.1.3. Sólidos Totais Dissolvidos (STD)

Sólidos Totais Dissolvidos é uma medida do total de sais/substâncias dissolvidas na água, incluindo partículas orgânicas e suspensas que podem passar por um filtro muito pequeno (Nasr & Zahran, 2014; Podmore, 2009). Representa a concentração de todo o material dissolvido na água, seja ou não volátil. STD é um parâmetro de capacidade expresso em massa por unidade de volume: miligramas por litro (mg/L) ou partes por milhão (ppm) em uma base de volume para águas doces e grama por litro (g/L) ou partes por trilhão (ppt) em volume para águas salinas, como água do mar (Tanji et al., 2007).

A conversão de CE para STD varia, dependendo da composição de cátions e ânions e da concentração geral de sais dissolvidos. Por exemplo, uma solução salina dominada pelos íons Na^+ e Cl^- tem uma CE mais alta que os íons Na^+ e SO_4^{2-} (ou íons Na^+ e HCO_3^-) de igual concentração de meq/L, porque um íon Cl^- conduz mais eletricidade que o SO_4^{2-} e íons HCO_3^- (Tanji et al., 2007).

No entanto, foi proposta uma equação (equação 2.1) para que possa estimar um parâmetro em função do outro:

$$\text{STD (mg/L)} = k_e * \text{CE (}\mu\text{S/cm)} \quad 2.1)$$

Onde k_e equivale a um coeficiente que pode variar de 0,5 a 0,8, calculados especificamente para cada área de estudo. Neste estudo, utilizou-se o fator 0,65 para obter o teor de sólidos totais dissolvidos nas águas analisadas (APHA, 2017).

Para as águas salinas, o fator é comumente maior que 0,8, porém, para as águas ácidas pode ser menor que 0,5. O valor de STD nas águas doces varia de 50 a 1.500 mg/L e

nos mares, em torno de 35.000 mg/L, podendo atingir 300.000 mg/L em salmouras (Feitosa et al., 2008).

2.3.2. Parâmetros Químicos

2.3.2.1. *pH*

O potencial hidrogeniônico (pH) é a medida da acidez ou alcalinidade da água e é representado pela concentração de íons de hidrogênio. O pH é definido como o logaritmo da atividade de íons hidrogênio e é dada através da equação 2.2 (Faure, 1998):

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad 2.2)$$

A escala de pH varia entre 0 a 14. A uma temperatura de 25°C, para um valor de pH igual a 7 a água é neutra; para um pH menor do que 7, a água é ácida e para valores de pH superiores a 7, a água é básica ou alcalina. O pH é essencialmente uma função do gás carbônico dissolvido e da alcalinidade da água. Na água subterrânea, a variação do pH resulta de diversos fatores naturais, como clima, litologia e vegetação, podendo ainda ser resultado de interferências antropogênicas. A maioria das águas subterrâneas tem pH entre 5,5 e 8,5. Em casos excepcionais, pode variar entre 3 e 11. Mede-se o pH no local da coleta da amostra com o pHmetro portátil (precisão 0,1 a 0,2) ou colorimetricamente (precisão 0,5 que é, muitas vezes, insuficiente para a pesquisa). Os valores de pH medidos em laboratórios geralmente ficam alterados, em geral mais altos que a realidade, em função de fugas de gases, oxidações e/ou reduções e variações de temperaturas, a que estão sujeitas às amostras de água durante a sua coleta, armazenamento e transporte (Feitosa et al., 2008; Hem, 1985; Zhou et al., 2015).

2.3.2.1.1. *pH de hidrólise*

A maioria dos elementos metálicos são solúveis apenas sob condições ácidas, e com o aumento do pH, tendem a precipitar como hidróxidos ou como sais básicos. O valor específico do pH que induz a precipitação de um elemento sob a forma de hidróxido ou sais é denominado de pH de hidrólise. A importância do pH de hidrólise na mobilização dos elementos no ambiente supergênicos é que ele representa um valor de pH acima do qual o elemento não mais é encontrado como forma móvel, precipitando, por exemplo, como hidróxido ou carbonato (Licht, 1998).

A precipitação de íons metálicos nos intervalos de pH de hidrólise, pode ser explicada em função do produto da solubilidade (K_{ps}), em que o produto das atividades de seus íons constituintes é constante, dada uma solução saturada de um eletrólito fracamente solúvel. Assim, um hidróxido insolúvel genérico “MOH” em equilíbrio com a solução teria o seguinte produto de solubilidade (Britton, 1956; Mozena, 2018):

$$K_{ps} = [M^*][OH^-] = \frac{[M^*]K_w}{[H^+]} \text{ sendo } K_w = [H^+][OH^-] \quad 2.3)$$

Dessa forma, o produto da solubilidade depende da atividade dos íons metálicos e dos íons hidroxila, pois os precipitados só serão formados se estas atividades forem momentaneamente superiores às daquelas do produto de solubilidade. Em soluções diluídas, a atividade pode ser considerada aproximadamente igual a concentração (Faure, 1998). Como em geral a concentração dos metais em solução é relativamente invariável, a formação de precipitados recai decisivamente sobre a concentração do íon hidroxila. Por definição, em soluções aquosas, o produto de solubilidade dos íons hidrogênio e hidroxila é constante em 25 °C e 1 atm ($K_w = 10^{-14}$). Logo, a formação de um precipitado metálico dependerá do pH da solução (Britton, 1956; Mozena, 2018).

Na tabela 2.3 apresenta-se uma ampla faixa de variação do pH de hidrólise para vários dos elementos de interesse em geoquímica, ficando bastante claro porque elementos como Cu, Pb e Zn são moveis apenas em condições ácidas, já que seus pH de hidrólise são 5,3, 6,0 e 7, respectivamente (Licht, 1998).

Tabela 2.3: pH de hidrólise para alguns elementos em soluções diluídas (Britton, 1956).

Elemento	pH	Elemento	pH	Elemento	pH	Elemento	pH
Fe ³⁺	2,0	Al ³⁺	4,1	Cd ²⁺	6,7	Pr ³⁺	7,1
Zr ⁴⁺	2,0	U ⁶⁺	4,2	Ni ²⁺	6,7	Hg ²⁺	7,3
Sn ²⁺	2,0	Cr ³⁺	5,3	Co ²⁺	6,8	Ce ³⁺	7,4
Ce ⁴⁺	2,7	Cu ²⁺	5,3	Y ³⁺	6,8	La ³⁺	8,4
Hg ¹⁺	3,0	Fe ²⁺	5,5	Sm ³⁺	6,8	Ag ¹⁺	7,5/8,0
In ³⁺	3,4	Be ²⁺	5,7	Zn ²⁺	7,0	Mn ²⁺	8,5/8,8
Ta ⁴⁺	3,5	Pb ²⁺	6,0	Nd ³⁺	7,0	Mg ²⁺	10,5

Entretanto, os dados apresentados na Tabela 2.3 devem ser considerados apenas como uma aproximação da situação encontrada na natureza, uma vez que a solubilidade dos

íons em função do pH de hidrólise não leva em consideração fatores como a formação de agentes complexos orgânicos e inorgânicos. Ademais, a presença de certos elementos pode causar a precipitação de outros elementos consideravelmente antes de seu pH de hidrólise ser alcançado, devido ao processo de sorção (Merkel & Planer-Friedrich, 2012).

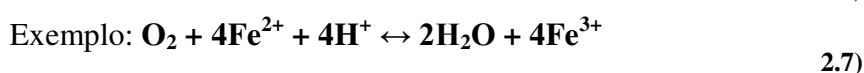
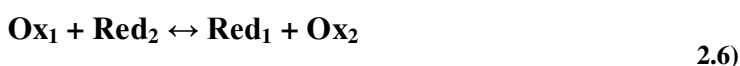
Além disso, alguns elementos (tais como Al, Zn e Cr; elementos anfóteros) após precipitação podem voltar a se solubilizar com o incremento do pH, formando ânions complexos (tais como zincatos, aluminatos e cromatos). Contudo, alguns elementos, entre os quais estão os metais alcalinos (tais como sódio e potássio), e alguns dos elementos que formam radicais de ácidos (tais como o nitrato e cloreto), são naturalmente solúveis como íons dissociados, independentemente do valor de pH (Licht, 1998; Mozena, 2018).

2.3.2.2. *Eh*

O potencial redox (*Eh*) é a medida da tendência de um ambiente em oxidar ou reduzir substratos, controlando inúmeros processos químicos que ocorrem na natureza. A reação redox envolve a transferência de elétrons e elementos que ocorrem em mais de um estado de valência. Se um elétron é ganho, existe perda de valência positiva ou redução. A reação de redução pode ser representada pelas equações 2.3 e 2.4 (Feitosa et al. 2008):



Por analogia, a oxidação é a perda de elétrons ou de valência negativa. Juntas, as duas reações são referidas como reações de oxidação-redução ou de redox. Uma completa reação de redox será:



Ox_1 e Red_2 são referidos, respectivamente, como agente oxidante e agente redutor, ou aqueles que promovem a oxidação e a redução. O fluxo de elétrons na solução pode ser avaliado pelo *pe* ou potencial de elétrons, definido como o logaritmo negativo da

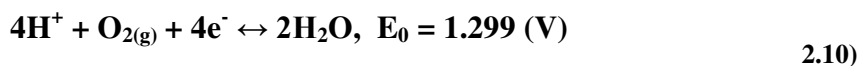
concentração de elétrons ($pe = -\log(e^-)$). O pe é alto e positivo em soluções fortemente oxidantes (baixa atividade eletrônica). Cada reação é caracterizada pelo seu potencial de redox chamado de Eh , o qual define a habilidade de um ambiente natural de conduzir um processo de redox. O Eh pode ser calculado da equação de Nernst (2.8) e é relacionado ao pe através da equação (2.9).

$$Eh = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (2.8)$$

$$Eh = pe/16,9 \quad (2.9)$$

Sendo, Eh o potencial de oxidação da solução em volts, E_o o potencial padrão da reação de redox em volts, R a constante dos gases, 0,00199kcal/(mol.K), T a temperatura em graus Kelvin, F a constante de Faraday, 23,06kcal/V e n o número de elétrons envolvidos na reação.

Para interpretar adequadamente os valores de potencial redox obtidos para uma determinada amostra, constrói-se os diagramas $Eh \times pH$ tendo como limite superior a oxidação da água (equação 2.10, 2.11 e 2.11), enquanto que o limite inferior trata da redução da água (equação 2.13 e 2.14). Usando a faixa de pH que se estende de 0 até 14, o diagrama, a 25 °C, toma a forma mostrada na Figura 2.4. Valores positivos de Eh indicam condições oxidantes, enquanto que valores negativos indicam disponibilidade de elétrons, ou condições redutoras. A semirreação de oxidação da água, que impõe o limite de estabilidade superior do diagrama, é dada por (Jardim, 2014):



Que resulta na equação de Nernst:

$$Eh = 1.229 - 0.0591pH + 0.0148 \log pO_2 \quad (2.11)$$

e assumindo-se a pressão parcial do oxigênio na atmosfera como sendo 0,21, a equação se reduz a:

$$Eh = 1.229 - 0.0591pH \quad (2.12)$$

O limite inferior é estabelecido pela redução da água (equação 2.13), cuja semi-reação é:



E similarmente ao que foi feito para a oxidação, e assumindo-se a pressão de 1 atm para o hidrogênio (extremo de atmosfera redutora, ou 100% de hidrogênio), tem-se a equação 2.14:

$$Eh = - 0.0591pH \quad (2.14)$$

Os valores de potencial redox medidos em sistemas naturais deverão se situar dentro dos limites mostrados no diagrama, o que possibilita apontar as espécies predominantes que devem ser encontradas na amostra investigada. Assim, numa amostra de água natural a pH 7, o oxigênio deve ser o principal receptor de elétrons quando o potencial redox medido está próximo (e acima) de + 400 mV. Quando o valor de Eh situa-se entre +100 e +300 mV, todo oxigênio deve ter sido consumido e os principais receptores de elétrons serão respectivamente NO_3^- e Mn^{4+} , tendo como produtos mais abundantes nitrogênio e amônia, além de solubilizar o manganês na forma de Mn^{2+} . Em condições mais drásticas de anoxia, indo de 0 a -300 mV, por exemplo, os receptores de elétrons serão Fe^{3+} , depois SO_4^{2-} e finalmente a matéria orgânica e CO_2 , gerando como produtos de redução o íon ferro (II), sulfeto e metano, respectivamente (Jardim, 2014).

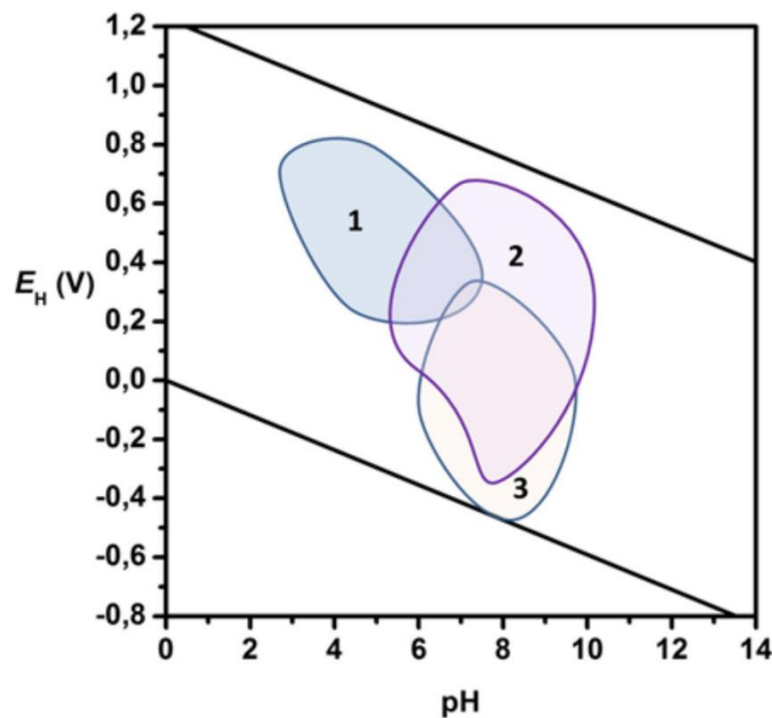


Figura 2.4: Diagrama Eh x pH mostrando a área de estabilidade da água, tendo na parte superior a linha que delimita a sua oxidação e na parte inferior o limite da sua redução. Áreas de predominância obtidas para água de chuva (1), rios e lagos (2) e águas subterrâneas (3) são mostradas para exemplificar (Jardim, 2014).

2.3.2.3. *Oxigênio Dissolvido (OD)*

O oxigênio dissolvido é o indicador da concentração de oxigênio dissolvido na água em mg/L, e sua quantidade depende da temperatura, pressão, salinidade e biota. O OD atua como importante agente oxidante em águas naturais e é necessário para a respiração de microrganismos aeróbicos, assim como para outras formas aeróbicas de vida. A maior parte do oxigênio dissolvido na água, que infiltra no solo, é consumida na oxidação da matéria orgânica durante a trajetória da água subterrânea na zona de aeração. A maioria das águas subterrâneas tem concentrações de O₂ entre 0 e 5 mg/L (Hem, 1985).

2.3.2.4. *Carbono Orgânico Dissolvido (COD)*

Representa a medida do carbono dissolvido, atribuído às substâncias orgânicas presentes nas águas subterrâneas. O COD é um teste instrumental que mede todo o carbono liberado na forma de CO₂ (Feitosa et al., 2008). A participação da matéria orgânica dissolvida na redução do óxido de metal na água subterrânea pode ajudar a explicar os aumentos de manganês e/ou ferro na água retirada de poços próximos a fontes de carbono orgânico. É

provável que uma parte da concentração de COD seja derivada do lixiviado de lixões de aterros sanitários (Baedecker e Back, 1979 citado por Hem, 1985).

2.3.2.5. *Íons Principais das Águas Subterrâneas*

Nas águas subterrâneas, a grande maioria das substâncias dissolvidas encontra-se no estado iônico (cátions e ânions). Alguns destes constituintes iônicos, os principais, estão presentes em quase todas as águas subterrâneas e a sua soma representa a quase totalidade dos íons presentes. Uma breve descrição das principais características desses íons é feita a seguir, baseada em Feitosa et al. (2008).

2.3.2.6. *Principais Cátions*

Apresentam-se de seguida alguns dos principais cátions constituintes das águas subterrâneas.

Sódio (Na^+)

O sódio é um dos metais alcalinos mais importantes e abundantes nas águas subterrâneas. Essa abundância está relacionada com as seguintes características: ampla distribuição nos minerais fontes; baixa estabilidade química dos minerais que o contêm; solubilidade elevada e difícil precipitação da maioria dos seus compostos químicos em solução. O sódio reage fortemente com a água, produzindo o hidróxido ($NaOH$), e com a amônia, produzindo o amideto de sódio ($2Na + 2NH_3 \leftrightarrow 2NaNH_2 + H_2$). Nas águas subterrâneas o sódio ocorre, principalmente, sob a forma de cloretos, tendo como minerais fonte os feldspatos plagioclásios, feldspatóides (nefelina e sodalita), anfibólios e piroxênios. O sódio é o principal responsável pelo aumento constante da salinidade das águas naturais do ponto de vista catiônico. Há, em geral, um aumento gradativo dos teores de sódio nas águas subterrâneas, a partir da zona de recarga, em direção às suas porções mais confinadas ou dos seus exutórios. A concentração do sódio varia, em geral, entre 0,1 e 100 mg/L nas águas subterrâneas e entre 1 e 150 mg/L em águas naturais doces, atingindo, em média, 11.100 mg/L nas águas dos oceanos, e podendo chegar a 100.000 mg/L nas salmouras naturais (Feitosa et al., 2008; Hem, 1985).

Potássio (K^+)

Apesar do potássio e do sódio pertencerem ao mesmo grupo dos metais alcalinos, seus comportamentos nos processos de solubilização são diferentes. O potássio é o sexto colocado na escala de abundância dos metais nas rochas ígneas. Entretanto, ocorre em pequenas quantidades ou está ausente nas águas subterrâneas, devido à sua participação intensa em processos de troca iônica, além da facilidade de ser adsorvido pelos minerais de argila e, ainda, de seus sais serem bastante utilizados pelos vegetais. Ocorrem, principalmente, nos feldspatos potássicos, micas e leucitas, em rochas ígneas e metamórficas. Altas concentrações de potássio podem ser encontradas nos minerais de carnalita e silvinita, em evaporitos. Nas águas meteóricas, os teores de potássio estão, geralmente, no intervalo de 0,1 a 4 mg/L, enquanto as águas dos oceanos apresentam, em média, 400 mg/L. Os teores de potássio nas águas subterrâneas são inferiores a 10 mg/L, sendo mais frequentes valores entre 1 e 5 mg/L (Feitosa et al., 2008).

Cálcio (Ca^{2+})

Os sais de cálcio possuem de moderada a elevada solubilidade, sendo muito comum precipitar como carbonato de cálcio ($CaCO_3$). É um dos principais constituintes da água e o principal responsável pela dureza, apresentando-se, em geral, sob a forma de bicarbonato e raramente como carbonato. A solubilidade do bicarbonato de cálcio ($CaCO_3$) aumenta em presença de sais de Na^+ e K^+ . O cálcio é o elemento mais abundante existente na maioria das águas naturais e rochas, ocorre principalmente nos minerais de calcita, aragonita e dolomita, em rochas calcárias, sendo o plagioclásio e a apatita as maiores fontes de cálcio nas rochas ígneas. Nas águas meteóricas, os teores de cálcio variam no intervalo 0,1 a 10 mg/L e nas águas dos oceanos os valores oscilam em torno de 480 mg/L. Nas águas subterrâneas, os teores de cálcio variam, em geral, entre 10 e 100 mg/L (Feitosa et al., 2008).

Magnésio (Mg^{2+})

O magnésio apresenta propriedades similares ao cálcio, porém, é mais solúvel e mais difícil de precipitar, ocorrendo, em geral, sob a forma de bicarbonato. Quando em solução, tem a tendência de nela permanecer, daí o enriquecimento dos seus sais nas águas dos oceanos. O magnésio ocorre, principalmente, em rochas carbonatadas e tem como minerais fontes mais frequentes a magnesita, a biotita, a granada, a hornblenda, a clorita, a

alanita e a olivina. Juntamente com o cálcio, é o responsável pela dureza e produz gosto salobro às águas. As águas meteóricas apresentam teores de magnésio entre 0,4 e 1,6 mg/L enquanto as águas subterrâneas apresentam teores mais frequentes no intervalo de 1 a 40 mg/L (Feitosa et al., 2008).

2.3.2.7. Principais ânions

Cloreto (Cl⁻)

O cloreto, em geral, é muito solúvel, altamente deliquescente (isto é, possui uma forte tendência a absorver água e a se liquefazer) e muito estável em solução, logo, dificilmente precipita. Não oxida e nem se reduz em águas naturais. A alta solubilidade e o lento movimento das águas no aquífero vão provocando aumentos gradativos e constantes dos teores de cloretos nas águas subterrâneas na direção do fluxo. Apesar das rochas ígneas serem pobres em cloretos, estes são provenientes da lixiviação de minerais ferromagnesianos tanto nestas rochas como, principalmente, em rochas evaporíticas, tal como o salgema. Os cloretos estão presentes em todas as águas naturais, com valores situados entre 10 e 250 mg/L nas águas doces. As águas subterrâneas apresentam, geralmente, teores de cloretos inferiores a 100 mg/L. Já nas águas dos mares, eles são abundantes, com valores entre 18.000 e 21.000 mg/L, podendo chegar a 220.000 mg/L nas salmouras naturais (saturação). O cloreto é um bom indicador de poluição das águas subterrâneas por águas residuais e por aterros sanitários e lixões (Feitosa et al., 2008; Hem, 1985).

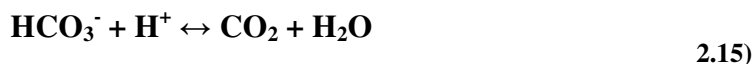
Sulfato (SO₄²⁻)

São sais altamente deliquescentes e moderadamente solúveis a muito solúveis, exceto os sulfatos de estrôncio (SrSO₄) e os de bário (BaSO₄). Em água doce, o sulfato de cálcio (CaSO₄) satura a 1.500 mg/L e pode chegar até 7.200 mg/L em águas salinas. Em meio redutor, com abundante matéria orgânica, pode sofrer uma redução bacteriana a S ou S²⁻, porém, em geral é estável. Origina-se da oxidação do enxofre presente nas rochas e da lixiviação de compostos sulfatados (gipsita e anidrita). As águas subterrâneas apresentam geralmente teores de sulfatos inferiores a 100 mg/L, principalmente na forma de SO₄²⁻ e HSO₄⁻. Segundo Hem (1985), este último predomina nas águas muito ácidas (pH < 2), devido

à dissociação incompleta do ácido sulfúrico. A água do Oceano Atlântico apresenta, em média 2810 mg/L de sulfatos (Feitosa et al., 2008).

Bicarbonato (HCO_3^-)

O íon HCO_3^- , representa o principal responsável pela alcalinidade da água (capacidade de neutralizar o íon H^+). A alcalinidade é um parâmetro importante no tratamento da água e na química e biologia das águas naturais. A água altamente alcalina tem frequentemente um pH alto e geralmente contém níveis elevados de sólidos dissolvidos. A alcalinidade serve como um tampão de pH e reservatório de carbono inorgânico, ajudando assim a determinar a capacidade da água de suportar o crescimento de algas e outras formas de vida aquática, para que possa ser usada como uma medida da fertilidade da água. Geralmente, as espécies básicas responsáveis pela alcalinidade na água são íons bicarbonato (HCO_3^-), íon carbonato (CO_3^{2-}) e íons hidroxilos (OH^-) (Manahan, 1999) que são representadas através das equações 2.15, 2.16 e 2.17:



Outros contribuintes, embora menores, à alcalinidade são a amônia e as bases conjugadas dos ácidos fosfórico, silícico, bórico e alguns ácidos orgânico.

No entanto, o íon bicarbonato ocorre na água como resultado da dissociação do CO_2 dissolvido do ar atmosférico e produzido a partir da decomposição microbiana da matéria orgânica, formando um equilíbrio no sistema CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} . A dissolução do CO_2 depende da temperatura, pressão, $[\text{HCO}_3^-]$ e da atividade ou pressão parcial do CO_2 .

Segundo Manahan (1999), embora o CO_2 na água seja frequentemente representado como H_2CO_3 , a constante de equilíbrio para a reação (equação 2.18), é de apenas 2×10^{-3} a 25°C , portanto, apenas uma pequena fração do dióxido de carbono dissolvido está realmente presente como H_2CO_3 .



O sistema CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} na água pode ser descrito pelas equações 2.19, 2.20, 2.21 e 2.22.



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 4.45 \times 10^{-7} \quad pK_{a1} = 6.35 \quad 2.20)$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.69 \times 10^{-11} \quad pK_{a2} = 10.33 \quad 2.22)$$

Onde $pK_a = -\log K_a$. As espécies predominantes formadas por CO_2 dissolvido em água dependem do pH. Isso é melhor mostrado por um diagrama de distribuição de espécies com o pH como uma variável mestre, conforme ilustrado na Figura 2.5. Esse diagrama mostra as principais espécies presentes em solução em função do pH (Manahan, 1999).

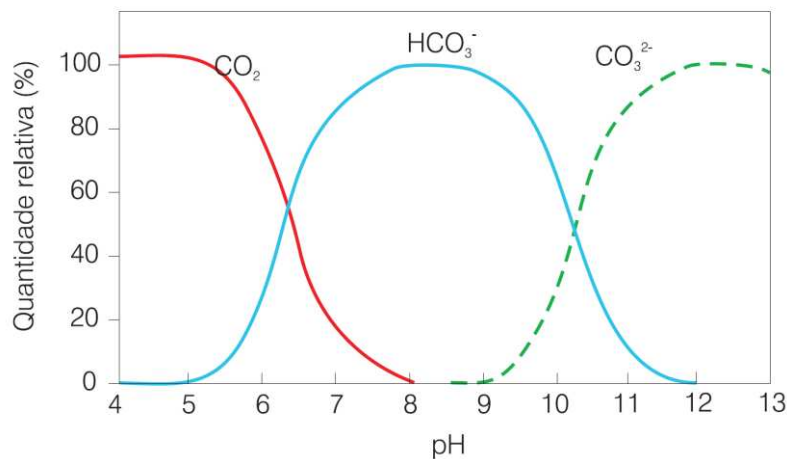
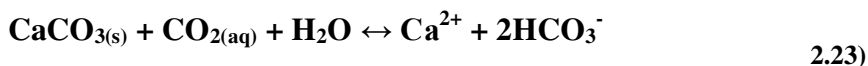


Figura 2.5: Diagrama de distribuição de espécies para o sistema CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} na água (Feitosa et al., 2008).

A formação do HCO_3^- e CO_3^{2-} aumenta a solubilidade de CO_2 , e águas com altos níveis de O_2 dissolvem carbonatos na seguinte ordem de solubilidade: Magnesita, aragonita, calcita, dolomita, siderita e rodocrosita. A reação geral é dada pela equação 2.23 (Manahan, 1999):



O íon bicarbonato não sofre oxidação nem redução em águas naturais, porém, pode precipitar com muita facilidade como bicarbonato de cálcio (CaCO_3). Em águas doces suas concentrações variam de 50 a 350 ppm, podendo chegar a 800 ppm, e não provocam problemas de toxicidade (Feitosa et al., 2008; Manahan, 1999).

Nitrato (NO_3^-)

O nitrato (NO_3^-) é um poluente importante das águas superficiais e subterrâneas. Dada a sua solubilidade, e por representar o estágio final da oxidação da matéria orgânica. Nas águas subterrâneas, o nitrato constitui a forma usual de acumulação dos compostos azotados. O nitrato ocorre em geral em pequenas concentrações, porém, teores acima de 5 mg/L podem ser indicativos de contaminação da água subterrânea por atividades antrópicas, tais como esgotos, fossas sépticas, depósitos de lixo, cemitérios, adubos nitrogenados, resíduos de animais etc. Os resíduos de produtos protéicos provenientes de esgotos, fezes etc., são ricos em nitrogênio e se decompõem em nitratos na presença de oxigênio, de acordo com o ciclo do nitrogênio (nitrogênio orgânico, amônia, nitrito e nitrato). A oxidação da amônia (NH_3) para nitrito (NO_2^-) ocorre com a participação de bactérias especializadas do grupo nitrosomonas. A oxidação do nitrito para nitrato (NO_3^-) requer a participação de bactérias autótrofas do grupo nitrobactérias. As águas subterrâneas apresentam, geralmente, teores de nitrato no intervalo de 0,1 a 10 mg/L, porém, em águas poluídas, os teores podem chegar a 1.000 mg/L. A água do mar possui em torno de 1 mg/L (Dohare et al., 2014; Feitosa & Manoel Filho, 2000).

Fosfatos (PO_4^{3-})

O fósforo é um elemento bastante comum nas rochas ígneas. Também é bastante abundante em sedimentos, mas as concentrações presentes nas águas subterrâneas são normalmente baixas, variando em cerca de alguns décimos de miligrama por litro. A forma mineral mais comum é a apatita, que é um fosfato de cálcio com quantidades variáveis de OH, Cl^- e F^- (hidroxi-, cloro- ou fluorapatita) e várias impurezas. Dentre as principais características químicas do fósforo que governam seu comportamento nas águas subterrâneas

incluem a baixa solubilidade da maioria de seus compostos inorgânicos e seu uso pela biota como nutriente (Hem, 1985).

O fósforo ocorre como oxianions, formas aniônicas em combinação com o oxigênio. Alguns deles são fortes agentes complexantes. A forma mais simples de fosfato é o ortofosfato (PO_4^{3-}). É possível que o ortofosfato em águas naturais se origine da hidrólise de espécies poliméricas de fosfato (Manahan, 1999). Todavia, o fósforo é um componente dos esgotos domésticos devido a sua aplicação na produção de detergentes. Além disso, é um elemento essencial no metabolismo, e está sempre presente nos resíduos metabólicos dos animais (Hem, 1985).

Fluoreto (F)

Possui solubilidade limitada e pouco contribui para a alcalinidade da água, pois sofre hidrólise rapidamente. Os fluoretos, frequentemente são encontrados em pequenas concentrações nas águas subterrâneas. A principal fonte de fluoretos em rochas ígneas é a fluorita. Normalmente, ocorrem com concentrações entre 0,1 e 1,5 mg/L nas águas naturais, podendo chegar, às vezes, até 10 mg/L e, raramente, a 50 mg/L em águas muito sódicas com pouco cálcio. Nas águas dos oceanos, seus valores estão situados entre 0,6 a 0,7 mg/L. Em regiões áridas, os fluoretos podem aparecer com quantidades elevadas. A presença do cálcio limita a concentração do flúor. O flúor, em baixos teores, até 1,5 mg/L é benéfico à saúde, na prevenção de cáries dentárias de crianças em fase de crescimento. Acima deste teor já é prejudicial, causando manchas nos dentes (fluorose dental) e deformação dos ossos. Doses excessivas levam o homem à morte. É muito tóxico para os vegetais (Feitosa et al., 2008).

2.3.3. Íons Secundários e Carcinógenos

A contaminação das águas subterrâneas por íons metálicos se deve principalmente ao intemperismo dos minerais das rochas, à descarga de esgoto e a outros efluentes residuais nas águas terrestres e de escoamento. Alguns íons de metais pesados, como Ferro, cobalto e cobre, são extremamente essenciais para os seres humanos, mas se presentes em grandes quantidades, podem causar distúrbios fisiológicos. Por outro lado, os íons de metais como, manganês, cádmio, arsênio, cromo e zinco são considerados como tóxicos e carcinógenos e

podem induzir doenças se houver uma ingestão contínua de água com excesso destas substâncias (Feitosa et al., 2008; Singh et al., 2012).

Ferro (Fe)

O ferro ocorre geralmente associado ao manganês e confere à água um sabor amargo adstringente e coloração amarelada e turva, decorrente de sua precipitação quando oxidado. O ferro pode estar presente com baixos teores ($< 0,3$ mg/L) em quase todas as águas, ocorrendo sob diversas formas químicas. Entretanto, a sua forma principal de ocorrência é Fe^{3+} (hidróxido férrico), podendo também ocorrer como Fe^{2+} (hidróxido ferroso). O ferro no estado ferroso é instável na presença do oxigênio do ar, mudando para o estado férrico. Os minerais ferromagnesianos, componentes dos diversos litotipos ou de solos lateríticos, tais como piroxênios, olivinas e biotita, são os principais minerais portadores de ferro. Nos arenitos e nos folhelhos, os óxidos, os carbonatos e os hidróxidos de ferro constituem, muitas vezes, o material de cimentação. Alto teor de ferro na água subterrânea pode estar ligado à ocorrência de ferrobactérias ou mesmo à corrosão do revestimento ou filtro do poço (Feitosa et al., 2008).

Manganês (Mn)

O manganês ocorre principalmente na forma de MnO_2 (pirolusita), Mn_2O_3 (braunita), $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (manganita), Mn_3O_4 (ausmanita), MnCO_3 (rodocrosita) e silicato de manganês (rodonita). O manganês assemelha-se ao ferro, tanto quimicamente como em termos de ocorrência nas águas subterrâneas. É menos abundante que o ferro nas rochas, conseqüentemente, sua presença nas águas naturais é menos comum e a sua concentração, em geral, é muito menor que a do ferro. Ocorre principalmente sob a forma de Mn^{2+} podendo também ocorrer como Mn^{3+} . O manganês, no estado Mn^{2+} , é instável na presença do ar, mudando para o estado MnO_2 quando a água que o contém é exposta ao ar, pois se oxida facilmente. O bicarbonato manganoso decompõe-se da mesma forma que o bicarbonato ferroso, deixando a água sob a forma de um depósito de cor negra e de aspecto fuliginoso, ao desprender-se o gás carbônico. O manganês, frequentemente, está presente com baixos teores ($< 0,2$ mg/L) em quase todas as águas naturais, sendo mais abundante nas águas ácidas. O manganês está na lista de substâncias perigosas da EPA (United States Environmental

Protection Agency), podendo levar à morte animais, pássaros, peixes e vegetais (Feitosa et al., 2008).

Boro (B)

O mineral de rochas ígneas mais amplamente distribuído no qual o boro é um constituinte essencial é a turmalina. Este mineral é altamente resistente ao ataque químico e pode aparecer em sedimentos resistentes, bem como na rocha ígnea original. O mineral é tipicamente um constituinte de rochas graníticas e pegmatitos. O boro, entretanto, também pode estar presente como um constituinte acessório da biotita e dos anfibólios. O boro é um elemento leve e suas espécies iônicas e moleculares tendem a ser voláteis (Hem, 1985).

Além disso, o boro também pode ser encontrado em depósitos evaporíticos de certas bacias sedimentares, especialmente no sudeste da Califórnia, onde contêm quantidades consideráveis de boro em minérios constituintes dos quais os sais de boro são extraídos. Os minerais de boro mais comuns nesses ambientes são a colemanita ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e kernita ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Este último, o tetraborato de sódio (bórax) é amplamente utilizado como auxiliar de limpeza e, portanto, o boro também pode estar presente em esgotos domésticos e resíduos industriais (Hem, 1985; Robertson et al., 2013).

Arsênio (As)

Ocorre na natureza em quantidades reduzidas ($\approx 0,00005\%$). Está presente na matéria orgânica, em quase todos os sulfetos metálicos e encontra-se, ainda, dissolvido nas águas naturais. As fontes naturais de arsênio são, principalmente, as jazidas de metais, onde o elemento se encontra na forma de arsenito (AsO_4^{3-}). As principais fontes antrópicas são inseticidas, herbicidas e resíduos industriais à base de arsênio. Nas águas subterrâneas, as concentrações de arsênio são comumente abaixo de 0,1 mg/L, porém, em águas de poços petrolíferos e em águas minerais, ocorrem concentrações de até 4 mg/L. Vários compostos de arsênio são poderosos agentes venenosos, decorrendo daí sua aplicação como inseticidas e raticidas. Muito perigoso à saúde pública, bastando uma pequena ingestão de 100 mg, para envenenar seriamente o organismo humano. É carcinógeno, sendo o seu limite de aceitação de 0,05 mg/L. No caso de envenenamento humano por arsênio, o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o MgSO_4 e o

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ são antídotos convenientes, pois todos eles provocam a formação de compostos insolúveis de arsênio, impedindo, dessa forma, sua ação (Feitosa et al., 2008).

Cobre (Cu)

O cobre é encontrado na natureza em abundância na forma de sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonato, estando naturalmente na atmosfera por dispersão pelo vento e erupções vulcânicas. O cobre elementar não se degrada no ambiente. As principais fontes antropogênicas do metal são: mineração, fundição, queima de carvão (como fonte de energia) e incineração de resíduos municipais. Os principais minerais de cobre são calcopirita (CuFeS_2), calcosita (Cu_2S), covelita (CuS), malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) e azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$). O cobre tem baixa solubilidade e elevada persistência na água. Ocorre nas águas subterrâneas com teores inferiores a 1 mg/L. Maiores concentrações ocorrem em águas que percolam jazidas de cobre. O cobre é um elemento que geralmente ocorre em águas naturais em baixas concentrações, entretanto, é essencial para plantas e animais. Quase todo o cobre ingerido pelo homem é eliminado, no entanto, altas concentrações podem provocar hemocromatose (Feitosa et al., 2008; Hem, 1985).

Zinco (Zn^{2+})

O zinco é um elemento químico natural e apresenta teores maiores em águas superficiais em relação às águas subterrâneas devido ao escoamento de resíduos naturais de queima da vegetação, da erosão, e também da ação do homem na utilização de defensivos agrícolas. O zinco é encontrado em diversos minerais, como por exemplo, Blenda, ZnS , Calamina, $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$, Smithsonita, ZnCO_3 , Franklinita, $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, e Hidrozincita, $\text{Zn}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. O zinco, entre os metais pesados, é o mais solúvel e os seus sais são altamente persistentes na água. A sua concentração é, geralmente, inferior a 10 mg/L nas águas subterrâneas (Feitosa et al., 2008).

Cromo (Cr)

O cromo é um metal relativamente raro na crosta terrestre ($\gg 0,03\%$). Não é encontrado no estado livre, ocorrendo geralmente associado ao ferro e ao chumbo. Também substitui, frequentemente, o alumínio em alguns minerais como o berilo ($3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) e o coríndon (Al_2O_3), geralmente em mínimas quantidades. Entre os minerais de cromo destacam-se a cromita ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) e a crocoíta (PbCrO_4). O cromo possui quatro isótopos

estáveis, de números de massa 50, 52, 53 e 54. Seus números de oxidação comuns são +2, +3 e +6. O íon crômico Cr^{3+} é anfótero e pode originar sais solúveis tanto na presença de ácidos quanto de bases (Feitosa et al., 2008).

CAPÍTULO III

3. ASPECTOS GEOGRÁFICO, GEOLÓGICO E HIDROGEOLOGICO

3.1. Localização da área de estudo

A área de estudo encontra-se a 34 km de distância do centro da cidade de Campinas. Ela é parte integrante da planície aluvial do rio Atibaia, faz limite entre os municípios de Campinas, Jaguariúna (N) e Paulínia (NO). Está localizada entre as coordenadas 22°44'33''S, 47°07'28''O; 22°45'30''S, 47°07'19''O; 22°44'07''S, 47°00'49''O e 22°44'46''S, 47°00'58''O (Figura 3.1). Dista a 17 km do centro do distrito de Barão Geraldo e os seus acessos são pela Rodovia Campinas-Paulínia (SP-332), Rodovia Campinas-Mogi Mirim (SP-340) e a estrada municipal da Rhodia, além de estradas vicinais e de terra. Possui uma área total de aproximadamente 346,799 m² (Muraro, Pereira, & Pereira, 2019).

A área encontra-se na margem esquerda do rio Atibaia, e no seu entorno se situam vários loteamentos e pequenas vilas de casas e chácaras, enquanto a margem direita do rio Atibaia é ocupada por condomínio Long Island, área urbana, sítios, fazendas e uma extensa área particular pertencente à empresa Rhodia-Solvay e atualmente arrendada à Usina Ester, que cultiva extensa plantação de cana de açúcar. Não existe saneamento básico na região, a água captada para abastecimento provém de poços domésticos e poços tubulares profundos, e o esgotamento é realizado por fossas sépticas. Demais áreas compreendem campo sujo (e pastagens), haras e várzeas inundadas. As vias de acesso na planície constituem-se de estradas de terra.

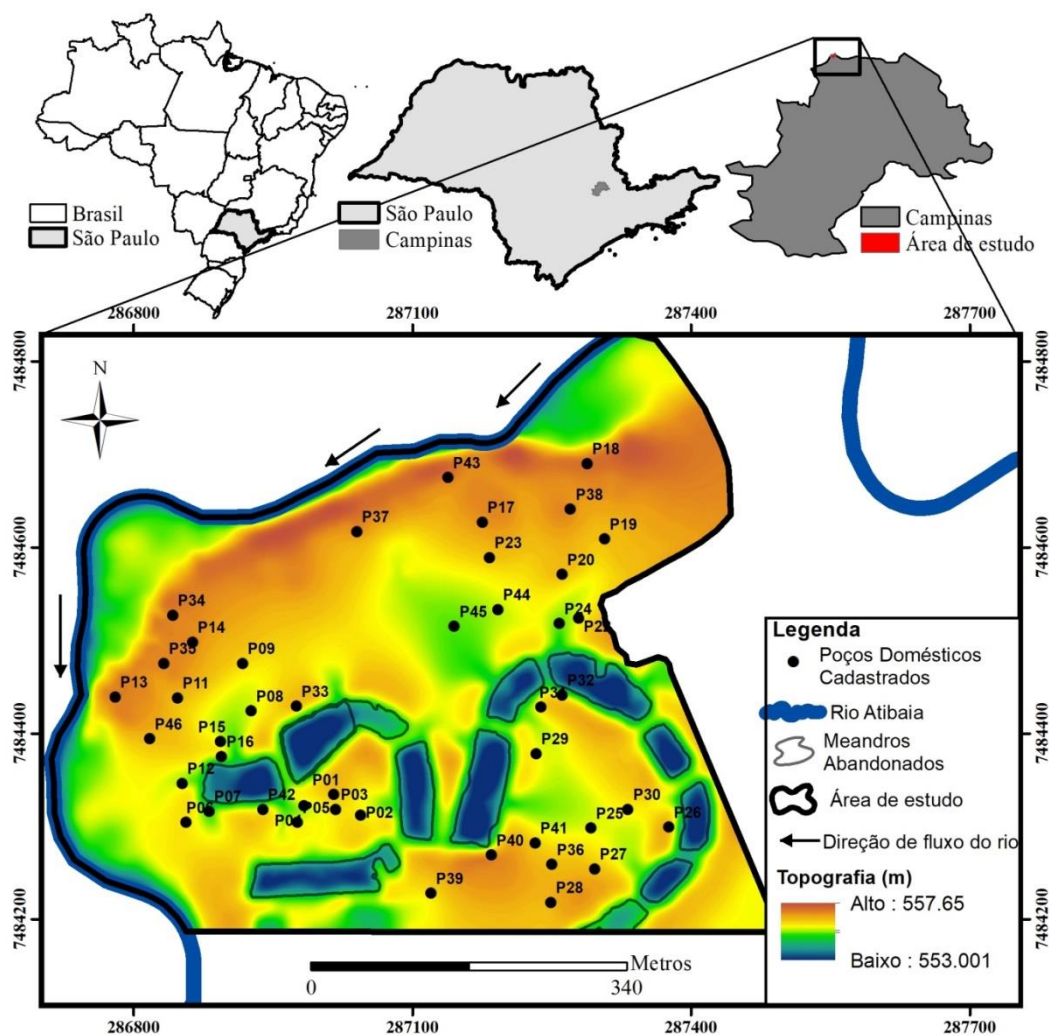


Figura 3.1: Localização da área de estudo e dos pontos de amostragem (Fonte: Autor).

3.2. Relevo

3.2.1. Modelo Digital de Elevação da área de estudo

Para o estudo das características hidrogeológicas e hidrogeoquímicas do aquífero da área de estudo é necessário que se conheça detalhadamente o tipo do relevo da região. O relevo é um dos fatores mais importantes na Hidrogeologia influenciando as características do solo, direção de fluxo de água, sedimentos e transporte de contaminantes e o comportamento hidrológico (Barbosa, Silva, & Zimback, 2012). No entanto, a representação gráfica do relevo em perspectiva pode ser dada através de Modelos Digitais do Terreno (“*Digital Terrain Model*” ou DTM), ou Modelos Digitais da Superfície (“*Digital Ground Model*”, DGM). Porém, o termo frequentemente utilizado é Modelo Digital do Terreno, que segundo Aspiazú,

Alves, & Valente, (1990) e Doyle (1978), deve ter sido proposto pela primeira vez por Charles L. Miller e colaboradores, no Instituto de Tecnologia de Massachusetts, entre 1955 a 1960.

Na Figura 3.2 está representado o modelo digital de elevação da área de estudo, produzida através do software ArcGis 10.6, usando a ferramenta “Tin” baseado nas curvas de níveis das folhas SF-23-Y-A-V-2-SE-E e SF-23-Y-A-V-2-SE-F da escala 1:10000 com equidistâncias de 5 metros obtidas através da carta do plano cartográfico de São Paulo (São Paulo, 1979).

A área de estudo apresenta-se com relevo bastante plano, onde as maiores elevações se encontram nas margens do rio Atibaia ao norte e sul. As porções mais baixas correspondem a área de ocorrência dos meandros abandonados, que atualmente são pequenos reservatórios de usados para atividades de recreação (lazer e pesca).

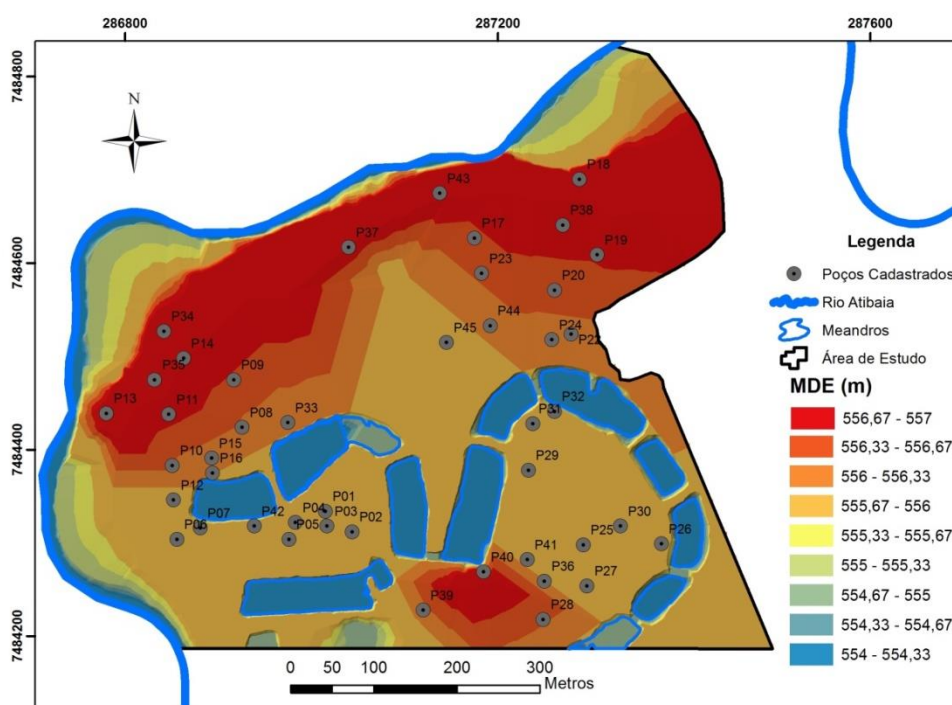


Figura 3.2: Modelo digital de elevação da área de estudo (adaptado de São Paulo, 1979).

3.2.2. Declividade da área de estudo

Outra forma de caracterizar as formas de relevo da área de estudo foi através do mapa de declividade. Todavia, na Figura 3.3 está representado o mapa de declividade em

porcentagem da área de estudo, produzida através do software ArcGis 10.6 usando a ferramenta “*Slope*” baseado nas curvas de níveis das folhas SF-23-Y-A-V-2-SE-E e SF-23-Y-A-V-2-SE-F da escala 1:10000 com equidistâncias de 5 metros (São Paulo, 1979).

A declividade da área de estudo é bem baixa (próxima de zero) característica das planícies aluviais; áreas de maiores declividades encontram-se as margens do rio e dos meandros abandonados (em barrancos).

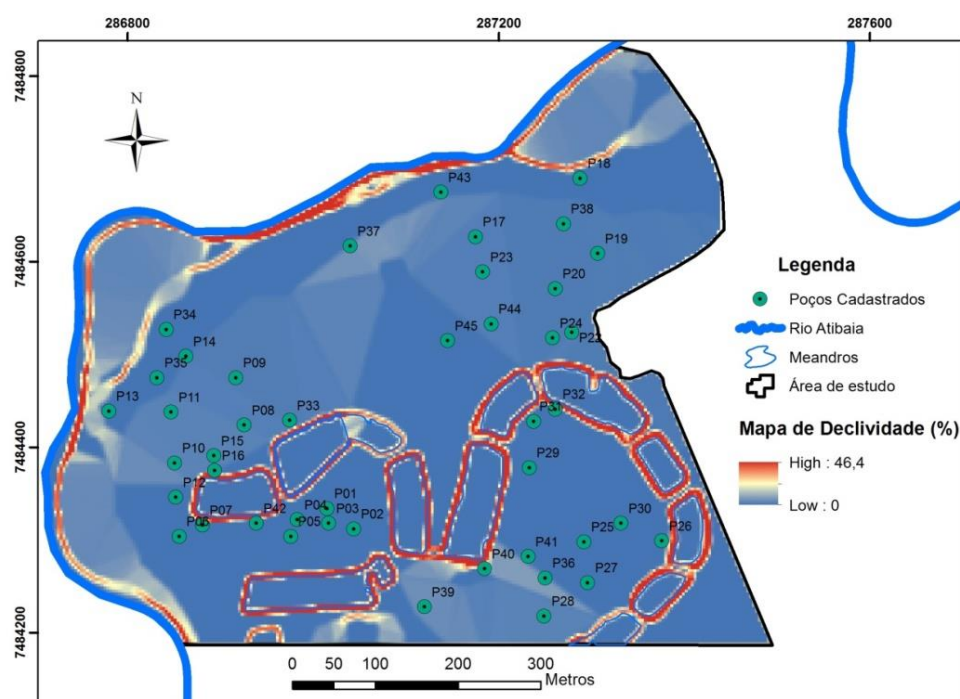


Figura 3.3: Mapa de declividade da área de estudo (Fonte: São Paulo, 1979)

3.3. Clima

A Organização Meteorológica Mundial definiu em 1959 o clima como “um conjunto flutuante de condições atmosféricas caracterizadas pelos estados e evolução do tempo no curso de um período suficientemente longo, em um domínio espacial determinado”. Este parâmetro meteorológico influencia diretamente a maioria das atividades humanas, em especial a agricultura e abastecimento urbano, condicionados principalmente pela disponibilidade hídrica regional.

Uma das maneiras de se classificar o clima de uma região é através dos sistemas de classificações climáticas (SCC), que levam em consideração vários elementos climáticos

ao mesmo tempo, facilitando a troca de informações e análises posteriores para diferentes objetivos.

Um dos SCC mais abrangentes é o de Koppen (Köppen & Geiger, 1928) que, partindo do pressuposto que a vegetação natural é a melhor expressão do clima de uma região, desenvolveu um SCC ainda hoje largamente utilizado, em sua forma original, ou com modificações.

3.3.1. Clima Regional

Adotando o sistema internacional de W. Koppen, Setzer (1966), fez o zoneamento climático regional do estado de São Paulo, onde na região do Planalto Atlântico predominam os climas úmidos de temperaturas brandas. Os climas quentes de inverno seco dominam toda a Depressão Periférica e parte do Planalto Ocidental. Climas quentes e úmidos são predominantes a sudoeste, no Vale do Ribeira e no Alto Paranapanema. A bacia do rio Grande, a norte, destacasse como uma região de climas tropicais de verão úmido e inverno seco (DAEE, 2005).

As chuvas são naturalmente abundantes no Estado de São Paulo, com índices anuais médios entre 1100 e 2000 mm predominantes em área. Nas escarpas da Serra do Mar e no Litoral, os índices pluviométricos situam-se entre 2500 e 3500 mm. De acordo com Monteiro (1973), tamanha quantidade de chuva é consequência da atuação das principais correntes de circulação atmosférica da vertente atlântica, com influência maior da Frente Polar.

3.3.2. Clima da área de estudo

Segundo a classificação de Koppen, o município de Campinas encontra-se na predominância do clima Cwa, tropical de altitude associado a sua localização na Depressão Periférica na bacia do Paraná, com verão chuvoso (Janeiro, Fevereiro e Março) e inverno seco (Junho, Julho e Agosto). A média de precipitação em Campinas é de 1424,5 mm/ano, com maior precipitação em Janeiro (280,3 mm) e menor precipitação em Agosto (22,9 mm); a temperatura a média é de 22,4 °C sendo a maior média de 24,9 °C em fevereiro e a menor média em julho, com 18,5°C (Alvares et al., 2013; Yoshinaga-Pereira & Silva, 1997). A umidade relativa do ar, média anual é de 72,1%. Predominam os ventos na direção sudeste, com velocidade média de 2,0 m/s. Pela sua posição geográfica, a região onde está localizado o

município de Campinas sofre influência das massas de ar Equatorial Continental, Polar Antártica e Tropical Atlântica.

3.4. Geologia da Área de estudo

A geologia da área é constituída pelo embasamento cristalino proterozóico, composto por rochas ígneas e metamórficas do Complexo Itapira e das suítes graníticas de Morungaba e Jaguariúna, cujos contatos tectônicos possuem direção NE relacionados à zona de cisalhamento Campinas-Valinhos (Figura 3.5). As rochas sedimentares do Subgrupo Itararé, de idade Permiana-Carbonífera da Bacia Sedimentar do Paraná ocorrem na porção central e são caracterizadas por arenitos médio a grossos, diamictitos maciços, lamitos e ritmitos areno-silto-argilosos ou silto-argilosos. Na área ocorrem também intrusões em forma de diques e sills de diabásio da Formação Serra Geral (Jurássico - Cretáceo) (Instituto Geológico, 2009), que segundo (Muraro et al., 2019), a soleira que deu origem a planície do rio Atibaia está relacionada a esta unidade. Os sedimentos mais recentes são compostos por depósitos de aluviões e colúvios oriundos das alterações dos cursos de água, transporte e lixiviação dos solos. Estes em geral são formados por sedimentos inconsolidados variando de areia fina a grossa, sedimentos silto-argilosos com lentes de areia micáceas fina a muito fina, argilas e siltes que se desenvolvem ao longo da planície do rio Atibaia, de idade Quaternária (Instituto Geológico, 2009; Muraro et al., 2019; Yoshinaga-Pereira & Silva, 1997).

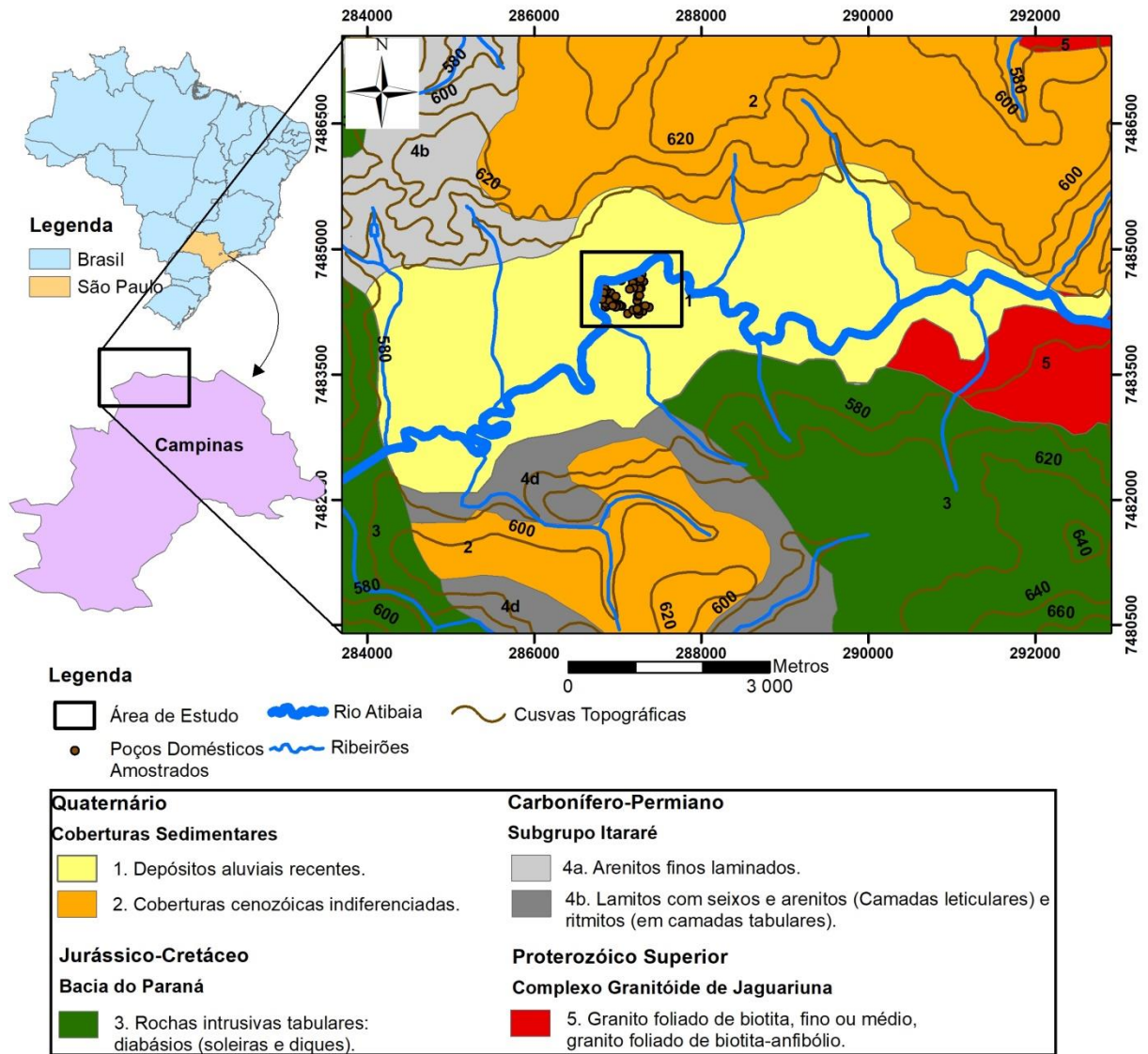


Figura 3.4: Mapa geológico da área de estudo, escala 1:250.000 (adaptado de Instituto Geológico, 2009).

3.5. Hidrogeologia Regional

A água subterrânea distribui-se nos diferentes aquíferos presentes no Estado de São Paulo, distintos por suas características hidrogeológicas como, por exemplo, tipo de rocha e forma de circulação da água, as quais se refletem na sua produtividade. No Estado de São Paulo, reuniram-se os aquíferos em dois grandes grupos: os Aquíferos Sedimentares e os Fraturados.

O grupo dos Aquíferos Sedimentares reúne aqueles constituídos por sedimentos depositados pela ação da água, vento, gelo gravidade etc., onde a água circula pelos poros existentes entre os grãos minerais. No Estado de São Paulo, destacam-se, pela capacidade de produção de água subterrânea, os Aquíferos Guarani, Bauru, Taubaté, São Paulo e Tubarão (DAEE, 2005).

O grupo dos Aquíferos Fraturados reúne aqueles formados por rochas ígneas e metamórficas. As rochas ígneas formaram-se pelo resfriamento do magma, sendo o granito a mais comum. Os gnaisses, xistos, quartzitos e metacalcários são exemplos de rochas metamórficas, geradas quando rochas ígneas ou sedimentares foram submetidas a mudanças significativas de temperatura e pressão. Como são rochas cristalinas e compactas, que não apresentam espaços vazios entre os minerais que as compõem, a água circula nas fraturas formadas durante o resfriamento da lava ou posteriormente à formação da rocha, decorrentes dos esforços gerados na movimentação de placas tectônicas. No Estado de São Paulo, destacam-se o Aquífero Serra Geral e o Aquífero Cristalino. Incluem-se, também, neste grupo, as rochas carbonáticas, como calcário e mármore, de porosidade cárstica, onde as fraturas são alargadas, formando cavidades e cavernas em razão da percolação de água, que dissolve lentamente os minerais constituintes da rocha (DAEE, 2005; Iritani & Ezaki, 2002).

Na figura 3.6, apresenta-se o mapa de água subterrâneas do estado de São Paulo, ilustrando a distribuição espacial dos afloramentos das rochas das unidades geológicas maiores que representam os principais aquíferos sedimentares e fraturados.

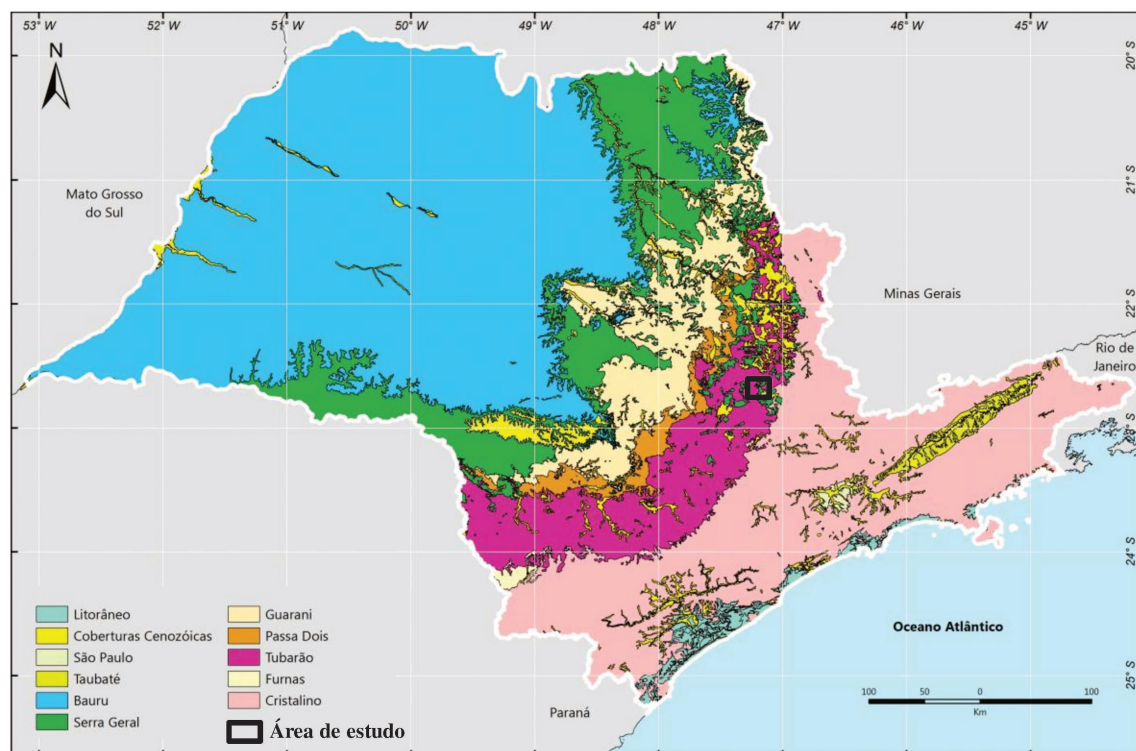


Figura 3.5: Principais unidades aquíferas do estado de São Paulo. Fonte DAEE e UNESP, (2013).

A Figura 3.7 apresenta um perfil geológico esquemático e generalizado (A-B) do Estado de São Paulo, onde se observa a sobreposição das camadas geológicas. Essa sobreposição não é totalmente confinante das camadas inferiores, de forma que mesmo as formações mais antigas afloram, ou seja, estão expostas, na superfície do terreno em áreas específicas do Estado, onde ocorre a recarga direta dos aquíferos.

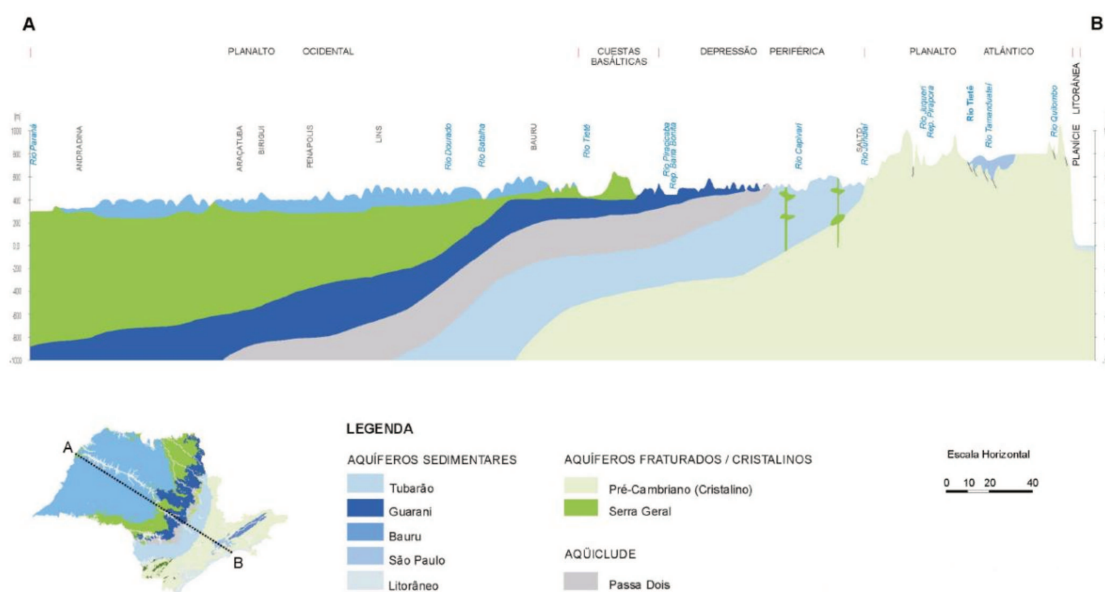


Figura 3.6: Perfil geológico esquemático do Estado de São Paulo. Fonte: modificado de DAEE et al. (2005).

Na Região Metropolitana de Campinas distinguem-se dois grandes sistemas aquíferos regionais: o Sistema Aquífero Tubarão, representado aqui pelos sedimentos permo-carbonífero do Subgrupo Itararé; o Sistema Aquífero Cristalino, composto por rochas ígneas e metamórficas de natureza granítica e gnáissica do Complexo Itapira, Granitoide Jaguariúna e Granitos Morungaba e Itu, de idades pré-cambriana e cambro-ordoviciano (Yoshinaga-Perelra & Silva, 1997).

3.5.1. Hidrogeologia da Área de Estudo

Em termos hidrogeológicos, a cidade de Campinas é constituída por dois grandes sistemas aquíferos de extensão regional, o Sistema Aquífero Tubarão representado pelo sedimento permo-carbonífero do Subgrupo Itararé, e o Sistema Aquífero Cristalino composto pelas rochas do embasamento. Subordinadamente, os corpos irregulares de diabásio e os sedimentos quaternários da planície aluvionar apresentam-se como aquíferos locais na área (Yoshinaga-Pereira & Silva, 1997).

O aquífero da área de estudo apresenta-se como um aquífero do tipo poroso, anisotrópico, descontínuo, de pequena extensão, com nível de água raso e aflorante e com elevada permeabilidade. Por se tratar de uma bacia sedimentar recente, a captação de água nesta região é favorecida, já que a planície recebe águas de escoamento superficial das vertentes, da recarga das águas das chuvas e ainda do próprio rio Atibaia (Muraro et al., 2019).

CAPÍTULO IV

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo descrevem-se os procedimentos metodológicos usados para o desenvolvimento da presente pesquisa relativamente ao estudo hidrogeoquímico da água subterrânea, incluindo o cadastramento dos poços; amostragem, preservação e preparação de amostras, procedimentos analíticos e tratamento de dados.

4.1. Cadastramento

A primeira etapa para a realização desta pesquisa consistiu no cadastramento de poços e fossas sépticas existentes na área de estudo, chácara Piracambaia II, que decorreu em três campanhas de cadastramento, no período de 9 e 10 de Novembro e 13 e 14 de Dezembro de 2018 e 11 de Março de 2019. Nesta fase, o cadastramento consistia no levantamento das características construtivas das obras de captação de água subterrânea e das fossas sépticas, e recolha de informações sobre o número de membros dos agregados familiares, o perfil econômico e o tipo de uso da água subterrânea, incluindo as medições do diâmetro e a profundidade do nível de água usando-se uma fita métrica e um medidor do nível de água respectivamente. Durante o cadastramento foi feita a medição dos parâmetros físico-químicos *in situ* tais como: temperatura, pH, Eh, STD, e condutividade elétrica (CE), através de uma sonda de multiparâmetro YSI Professional Plus (Figura 4.1), e ainda foram obtidas as coordenadas de localização dos poços através do GPS Garmin Etrex.

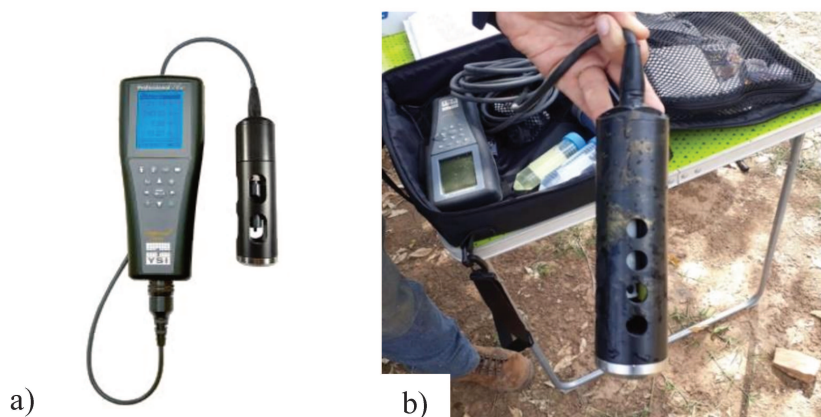


Figura 4.1: Sondas Multiparâmetros YSI Professional Plus; Fonte: a) <https://www.clean.com.br/Produto/Detalhe/16> acessada no dia 22/10/2018 e b) Autor.

Após a obtenção das informações de 46 poços cadastrados na área de estudo, procedeu-se a seleção dos poços de interesse para a realização de amostragens de água subterrâneas. Ao todo foram selecionados 20 pontos para a coleta de água subterrânea para estudos hidrogeoquímicos, dentro dos quais se selecionaram 10 para análise da cafeína. Os critérios para a seleção foram baseados preferencialmente de uma pré-avaliação de suspeitas de contaminação, devido à precariedade das características construtivas e as condições do entorno dos poços, a distância dos poços em relação às fossas sépticas, valores anômalos de alguns parâmetros físico-químicos tais como, pH, condutividade elétrica (CE), entre outras (Figura 4.2). Estes dados permitiram a elaboração do mapa potenciométrico de partida e uma breve correlação entre os parâmetros físico-químicos que permitiu entender a dinâmica do fluxo subterrâneo e a definição da rotina de amostragem.



Figura 4.2: Características construtivas dos poços; a) poço de péssima qualidade com cobertura improvisada de mosaico, b) poço de péssima qualidade com cobertura improvisada de concreto e diversos acessórios, c) poço de boa qualidade com uma cobertura externa e o entorno devidamente limpo.

4.2. Procedimentos de amostragem

A etapa de coleta de amostras, seu condicionamento, preservação, transporte, envio para análise e seu controle de qualidade, constituem procedimentos de elevada importância nas interpretações e resultados finais dos estudos hidroquímicos. O objetivo da amostragem é coletar uma porção representativa, cuja análise fornecerá uma imagem do universo estudado (Feitosa et al., 2008). Os procedimentos de amostragem aplicados nesta pesquisa foram seguidos nos propostos pela (ANA, 2011; APHA, 2017; Feitosa et al., 2008), entre outros autores. Importa referir que não sendo possível aplicar os procedimentos integrais propostos, procurou-se sempre adotar um critério padrão que foi aplicado nas duas campanhas de amostragem.

Esta etapa começou com a preparação de uma lista pra checagem de todos os itens necessários para a execução do trabalho de campo e definiram-se os pontos a serem coletados e os parâmetros a serem analisados, elaborando um roteiro de viagem. Os proprietários dos poços bem como os laboratórios foram devidamente informados sobre as datas da coleta e procedeu-se a organização de todos os frascos necessários em função do número de amostras coletadas e dos parâmetros que seriam determinados, incluindo-se alguns materiais sobressalentes para eventualidades. Nesta fase foram impressos ainda os mapas de localização dos pontos incluindo a lista dos dados dos proprietários dos poços.

4.2.1. Limpeza

A etapa da amostragem foi antecedida pela limpeza dos recipientes, tampas e batoques, para eliminar o possível risco de contaminação. Todavia, o procedimento de limpeza foi dividido em limpeza básica e limpeza especial. A limpeza básica consistia em lavar os frascos, tampas e batoques ou deixar de molho caso fosse necessário em solução alcalina de detergentes Extra a 0,1 %, em seguida esfregar com gaspilhão para a retirada dos resíduos, enxaguar com água corrente, enxaguar com água deionizada, colocar em estufa entre 70 °C e 100 °C durante duas horas para secagem e finalmente armazenar adequadamente. A limpeza especial foi direcionada aos frascos reutilizados para análise de cátions que consistia em imergir os frascos e suas respectivas tampas e batoques em solução de ácido nítrico (HNO_3) a 10% durante um período de 48h, em seguida foram retiradas da solução, escoados bem e enxaguados com água deionizada, deixa-los secar com a boca para baixo sobre papel de filtro absorvente e finalmente armazenados. O procedimento de limpeza especial permite a

dissolução de metais que possivelmente estariam adsorvidos no interior dos frascos de vidro âmbar (ANA, 2011; ANVISA, 2010; Ghiselli, 2006).

4.2.2. Amostragem e filtração

A etapa de amostragem de água foi realizada em duas campanhas sazonais, onde a primeira decorreu no mês de Abril/2019, época chuvosa, e a segunda no mês de agosto/2019, época seca. Foram coletadas ao todo 20 amostras de água para determinação dos parâmetros hidroquímicos, sendo 18 amostras das águas subterrâneas dos poços domésticos, 01 (uma) do rio Atibaia e 01 (uma) do paleomeandro. Dentro do universo das 20 amostras foram ainda selecionadas e coletadas 10 amostras para análise da cafeína (Figura 4.3).

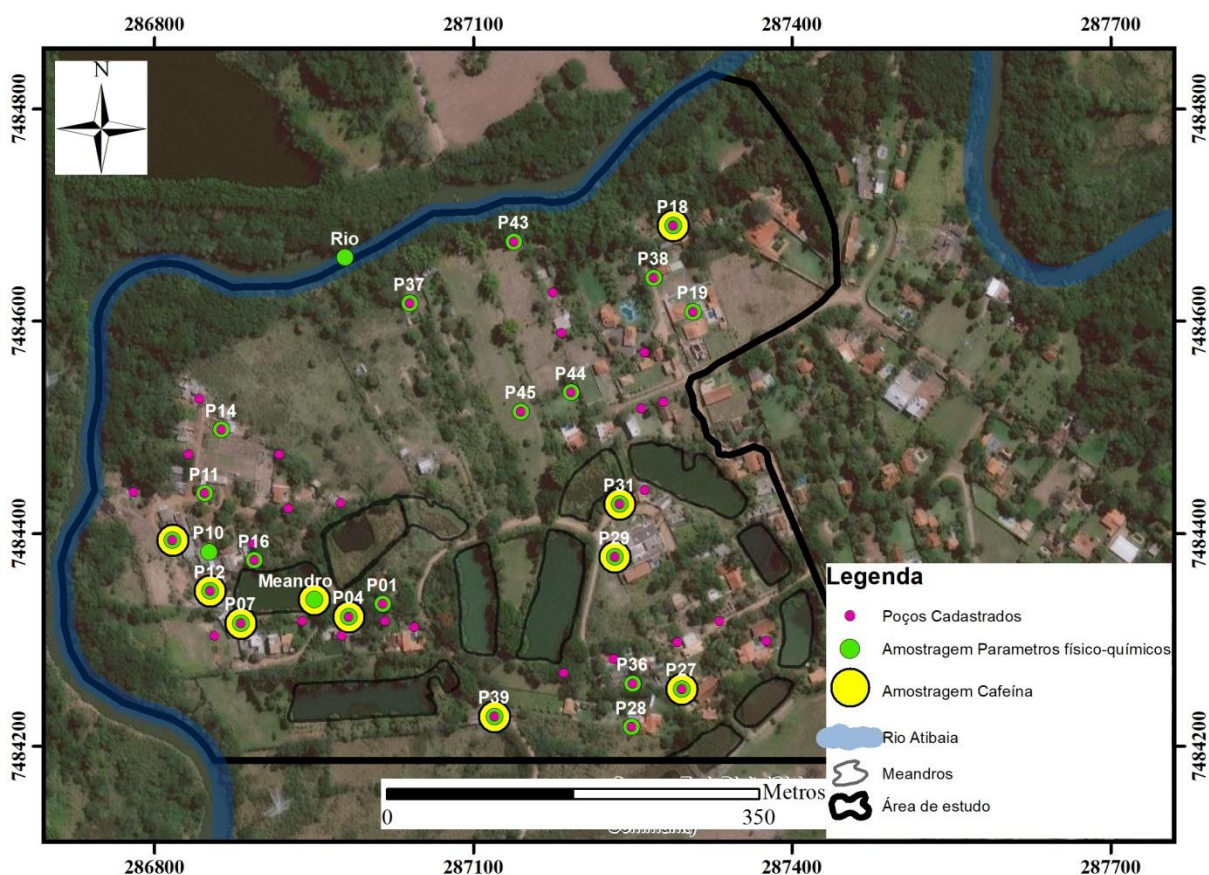


Figura 4.3: Localização dos pontos de amostragem.

Em cada ponto de amostragem foram coletadas 5 alíquotas em função das análises pretendidas, sendo dois tubetes de centrifuga de 50 mL para análises de cátions e ânions, um frasco PET de 500 mL para análise de alcalinidade, um frascos de vidro âmbar de 30 mL para análises de COT e uma garrafa plástica (PET) de 1L para análise de cafeína.

Durante a amostragem os recipientes e as suas respectivas tampas e batoque foram previamente ambientadas com as respectivas amostras. A coleta das águas foi realizada através de amostradores descartáveis de águas subterrâneas, chamados *Bailers*, aplicando-se um para cada poço. As águas coletadas eram colocadas previamente em um copo do tipo *becker* de 500 mL de polipropileno, limpo e ambientado para posterior separação em alíquotas. As alíquotas para determinação da alcalinidade foram colocadas nos frascos com mais rapidez possível sem filtração e enchidos completamente até a boca para que evitasse o contato com o ar. As alíquotas para a determinação dos cátions, ânions e COD foram imediatamente filtradas em campo através de uma seringa e filtro com membrana de poliéster com 0,22 µm de tamanho de poros. Neste momento acidificaram-se as alíquotas dos cátions com 3 gotas da solução de HNO₃ a 12M até atingir um pH<2. As alíquotas para a determinação da cafeína foram filtradas no laboratório com recurso a um sistema de filtração *milipore* completo a vácuo usando-se filtros de polietileno com 0,22 µm de tamanho de poro em balão Erlenmeyer de 1 litro (Figura 4.4).



Figura 4.4: Procedimentos de amostragem e filtração; a) Coleta de amostra; b) filtração em campo; c) frascos usados para condicionamento das amostras; d) filtração à vácuo de amostras de cafeína no laboratório, e) e f) papel de filtro com particulados $>0,22\ \mu\text{m}$.

4.2.3. Preservação

A preservação é um procedimento muito importante que está associado ao tempo entre a coleta e a análise das amostras, pois efeitos causados pela temperatura e/ou luz podem acarretar a alteração de suas características iniciais (Feitosa et al., 2008). Contudo, todas as alíquotas, com exceção dos isótopos, foram preservadas imediatamente em campo após os processos de filtração a uma temperatura de aproximadamente 4°C em caixas de isopor através de bolsas de gel congeladas (gelo químico) tendo como efeitos o retardamento e/ou redução da ação biológica, da hidrólise dos complexos e compostos químicos, a volatilização de constituintes e a absorção e/ou aderência ao material do recipiente armazenador, e foram levadas para a geladeira do laboratório de Geoquímica Analítica da Unicamp para procedimentos posteriores.

Atendendo às possíveis variações ambientais que pudessem ocorrer durante a amostragem que resultassem na contaminação das amostras, recorreu-se aos equipamentos de proteção individuais tais como: aventais, botas, luvas, capa de chuva, protetor solar.

Segundo FEITOSA et al. (2008), a preservação total não é atingida e, por isso existe um intervalo de tempo máximo, entre a coleta e a realização da análise laboratorial, para cada parâmetro analisado, que pode variar desde algumas horas até meses (Tabela 4.1).

Tabela 4.1: Procedimentos de amostragem e preservação. (Adaptado de Feitosa et al. 2008 & ANA, 2011).

Parâmetro	Recipiente	Volume	Preservação	Prazo	Observações
Alcalinidade (HCO ₃ ⁻)	P, V	500 mL	Resfriado (em gelo) a 4 °C ± 2 °C	24h	Recipiente completamente Cheio (Não Filtrado)
Ânions (Cl ⁻ , F ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻)	P	50 mL	Resfriamento (em gelo) a 4 °C ± 2 °C	28 dias para Cl ⁻ , F ⁻ , Br ⁻ 7 dias para SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ 1 dia para NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻	Filtrado imediatamente em membrana 0,22µ
Metais Dissolvidos (Solúveis)	PLE, VLE	50 mL	Preservado com HNO ₃ até pH < 2 Resfriado (em gelo) a 4 °C ± 2 °C	6 meses	Filtrado imediatamente em membrana 0,22µ
DOC	PVA	30 mL	Preservado em H ₂ SO ₄ 1:1 até pH < 2 Resfriado (em gelo) a 4 °C ± 2 °C	7 dias	Filtrado imediatamente em membrana 0,22µ
Caféina HPLC	VLE	1L	Resfriado (em gelo) a 4 °C ± 2 °C	7 dias	Filtrado no Laboratório em membrana

0,22μ

P = Frasco plástico descartável (de polímero inerte);
 V "Vial" = Frasco de vidro de cor âmbar, com tampa rosqueável com septo de teflon;

LE = Limpeza especial;
 PVA = Frasco de vidro de cor âmbar do tipo pote.

4.3. Análises Laboratoriais

4.3.1. Determinação da Alcalinidade

A alcalinidade de uma água é sua capacidade de neutralização de ácidos. É a soma de todas as bases tituláveis. O valor medido pode variar significativamente com o pH do ponto final usado. A alcalinidade é uma medida de uma propriedade agregada da água e só pode ser interpretada em termos de substâncias específicas quando a composição química da amostra é conhecida (APHA, 1992).

A alcalinidade é um parâmetro significativo em muitos usos incluindo e tratamentos de águas naturais e águas residuais. Como a alcalinidade de muitas águas superficiais é principalmente uma função do teor de carbonato, bicarbonato e hidróxido, é tomada como uma indicação da concentração desses constituintes.

No presente estudo, a alcalinidade foi determinada no laboratório de Geoquímica Analítica da UNICAMP, onde o procedimento foi realizado dentro de 24 horas depois da coleta e foi armazenado em refrigerador para que as características das amostras fossem preservadas. Este parâmetro foi determinado através do método 2320B proposto pela APHA, (1992), cujos procedimentos consistem na titulação de um volume conhecido da amostra não filtrada com uma solução padronizada de HCl 0,01 mol/L através da bureta digital (Figura 4.5). O ácido usado na titulação foi padronizado com a solução de Na₂CO₃ 0,005 mol/L. A titulação foi realizada em apenas uma única etapa devido o pH das amostras se encontrarem dentro do faixa de 4,5 à 8,3 onde há predominância do íon bicarbonato (HCO₃⁻) que corresponde à reação (equação 4.1):



Cujo ponto final foi verificado com o indicador misto verde de bromocresol + vermelho de metila. Foram usados cerca de 50 mL da amostra previamente pesados numa

balança analítica e o volume total ácido gasto na titulação representou a alcalinidade total. O procedimento foi realizado duas vezes para cada amostra e foi calculada a média para o resultado final em mg/L.

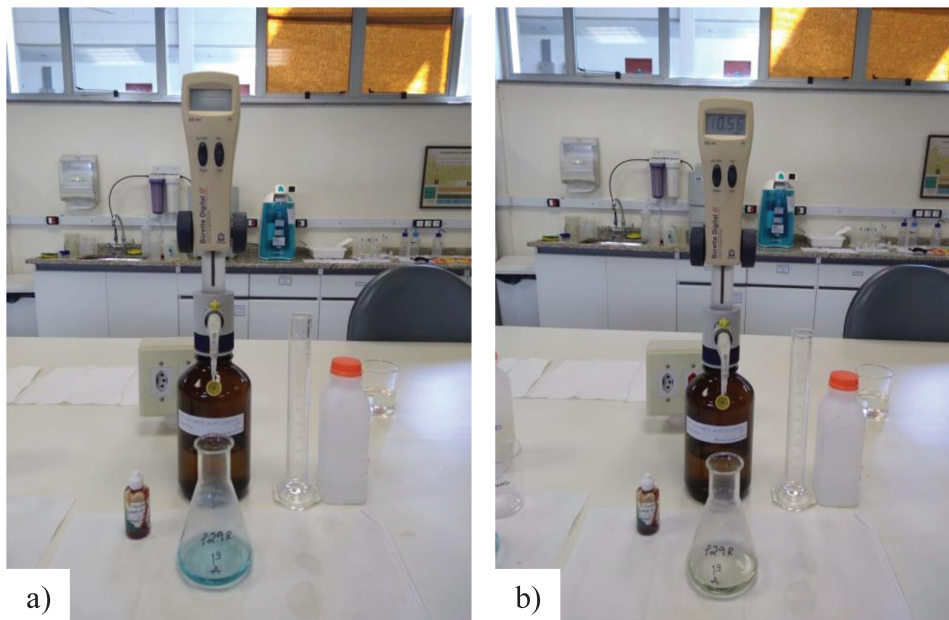


Figura 4.5: Procedimento da titulação ilustrando o ponto final através da mudança de cor devido a presença do indicador; a) antes da titulação, cor azul; b) ponto final, cor cinza claro.

4.3.2. Determinação dos ânions

As alíquotas de 50 mL de amostras para determinação dos principais ânions (F^- , Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , NO_3^- e PO_4^{3-}) que foram previamente filtradas no campo e conservadas a aproximadamente 4° C, foram analisadas no laboratório de hidrogeologia e Hidrogeoquímica do Instituto de geociências e ciências exatas da UNESP – Rio Claro através da técnica de cromatografia de íons (Dionex ICS 2500) de acordo com o método EPA 300.0 – 300.1 proposto pela USEPA, (1993).

Em termos gerais, a cromatografia de íons inclui processos cromatográficos envolvendo diferentes mecanismos de separação ou combinação entre eles (troca iônica, exclusão de íons, partição, adsorção, par iônico e fase reversa) com alta velocidade de separação e alta eficiência com o detector "on line", permitindo a determinação de espécies iônicas.

Para o presente trabalho, o tipo de cromatografia de íons utilizado é o de troca iônica, que consiste numa reação, onde um substrato sólido possui grupos funcionais carregados, neutralizados por íons de carga oposta que podem ser substituídos por outros íons conforme a equação 4.2 abaixo:



Onde A^+ e B^+ são íons monovalente e R^- = trocador ou resina

Todavia, um pequeno volume de amostra, tipicamente 2-3 ml, é introduzido em um cromatografo de íons. Os ânions de interesse são separados e medidos usando um sistema que consiste de um eluente líquido, uma bomba de alta pressão, uma válvula de injeção de amostra, o sistema de separação composto pelas colunas de guarda e analítica, uma coluna de supressão, uma célula condutimétrica e um sistema de análise de dados. O esquema deste sistema citado está mostrado na figura 4.6.

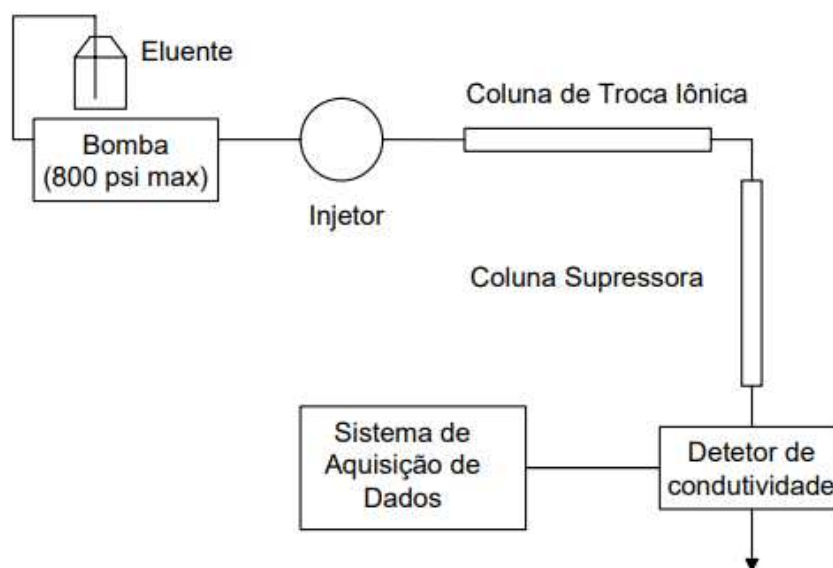


Figura 4.6: Representação esquemática de um sistema de cromatografia de íons com supressão de condutividade. Fonte: (Auler, 2006).

O líquido que irá carrear a amostra no sistema cromatográfico, ou seja, a fase móvel é o eluente. A amostra é introduzida na corrente do eluente, onde seus íons são separados à medida que se movem pela coluna analítica, que contém a fase estacionária.

Dependendo de sua afinidade com a fase estacionária, o tempo de saída dos ânions será maior ou menor. A diferença de afinidade entre os íons da fase móvel e a matriz é devida a diferenças de carga, sendo possível controlá-la utilizando fatores como pH e a força iônica (Collins, Braga, & Bonato, 2006). Depois de passar pela coluna, os analitos juntamente com o eluente chegam à coluna supressora, que melhora a detecção dos íons da amostra enquanto suprime a condutividade do eluente. Ao sair do sistema de supressão, os analitos chegam ao detector, que registra a condutância dos íons transmitindo o sinal para o computador (Collins et al., 2006; Guedes, 2010).

Na Figura 4.7 apresenta-se um exemplo de um cromatograma de uma solução contendo diferentes ânions, analisada num cromatógrafo de íons.

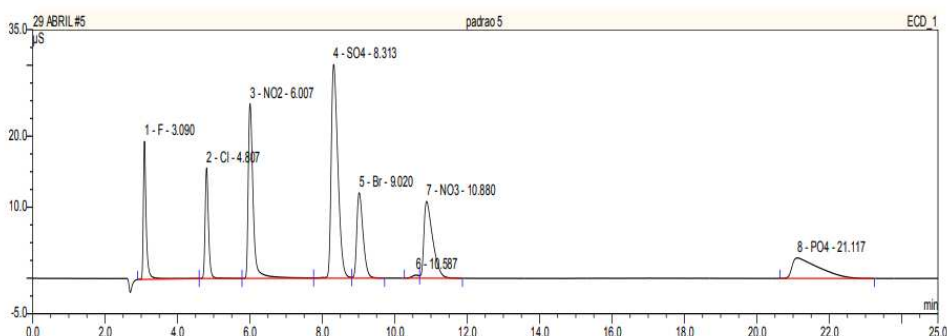


Figura 4.7: Cromatograma de ânions, com sinal de condutividade em função do tempo. (Fonte: Enzweiler, 2017).

Na ordenada a unidade de condutividade é $\mu\text{S}/\text{cm}$ (microSiemens) e na abscissa a escala é em minutos. Cada pico representa um ânion e tem um tempo associado, denominado tempo de retenção. Ele é o tempo decorrido desde a injeção da amostra no cromatógrafo, sua passagem pela coluna e a chegada de cada ânion ao detector. No exemplo, o primeiro pico, correspondente ao F^- foi detectado em 3 min, o segundo, ao Cl^- , em 4,8 min e assim por diante (Enzweiler, 2017).

4.3.3. Determinação dos cátions

A análise dos cátions foi realizada no laboratório de Geologia Isotópica do Instituto de Geociências da UNICAMP através da técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) usando o aparelho do modelo XSeriesII (Thermo)

equipado com CCT (Collision Cell Technology) de acordo com o método 6020B proposto pela USEPA, (2014).

Este método descreve determinações de vários elementos usando ICP-MS em amostras ambientais. O método consiste na medição de íons produzidos por um plasma acoplado indutivamente por radiofrequência. As espécies de analito em líquido são nebulizadas e o aerossol resultante é transportado por gás argônio para a tocha de plasma. Os íons produzidos por altas temperaturas são arrastados para o plasma e introduzidos, por meio de uma interface, em um espectrômetro de massa. Os íons produzidos no plasma são classificados de acordo com a razão massa/carga (m/z) e quantificados com um multiplicador de elétrons de canal. As interferências devem ser avaliadas e as correções válidas aplicadas ou os dados sinalizados para indicar problemas. A correção de interferência deve incluir compensação de íons de fundo contribuídos pelo gás de plasma, reagentes e constituintes da matriz da amostra (USEPA, 2014).

Nesta pesquisa, todas soluções foram preparadas com água ultra-pura (18,2 M Ω .cm), obtida por sistema Milli-Q. O ácido nítrico (HNO₃) foi purificado por sub-ebulição. Os frascos utilizados para as diluições foram previamente limpos com HNO₃ 5% e enxaguados com água ultra-pura. O limite de detecção (LD) foi determinado como sendo a média ($\bar{x}$) mais 3 desvios-padrão (s) de dez medidas do branco ($LD = \bar{x} + 3s$). A calibração do instrumento foi efetuada com soluções multielementares preparadas gravimetricamente a partir de soluções-padrão monoelementares de 1000 mg/L certificadas (SCP) e rastreáveis ao SI. O controle de qualidade (CQ) das medidas foi efetuado pela análise de material de referência e duplicatas de amostras.

4.3.4. Determinação do Carbono Orgânico Dissolvido

A determinação do carbono orgânico dissolvido (COD) foi realizada através do analisador de carbono Multi N/C 2100S (Analytik Jena) no laboratório de Geoquímica Analítica do Instituto de Geociências da UNICAMP de acordo com o método padrão internacional ISO 8245 (1999). O COD é uma fração do carbono orgânico total (COT) e representa a soma do carbono ligado organicamente e presente na água, proveniente de compostos que passam por um filtro de membrana com tamanho de poro de 0,45 μ m (ou 0,22 μ m no caso do presente estudo), incluindo cianato e tiocianato (APHA, 2017).

O DOC corresponde ao TOC (carbono orgânico total) obtido pela subtração do carbono inorgânico total (TIC) do carbono total (TC). As duas frações do TOC são o POC (carbono orgânico purgável) e o NPOC (carbono orgânico não purgável). Este último foi o método utilizado para a determinação do DOC nas amostras deste estudo, devido as concentrações de IC (carbono inorgânico) serem maiores que as de DOC. Assim, o NPOC corresponde ao DOC obtido após a purga da fração de POC. Este método ocorre através de três etapas: acidificação (que serve para remover o carbono inorgânico da amostra), combustão catalítica (que transforma o NPOC em CO₂, possibilitando sua quantificação pelo detector) e por fim, a detecção da quantidade de NPOC presente, pelo detector de infravermelho não dispersivo (APHA, 2017). O resultado obtido através de um software acoplado ao equipamento é um gráfico da concentração de CO₂ (ppm) x tempo simultaneamente à análise (Marteletto, 2018). A curva de calibração foi gerada a partir de soluções-padrão certificadas de concentrações preparadas gravimetricamente a partir de uma solução-padrão de KHC₈H₄O₄ (hidrogenoftalato de potássio) de concentração de 100 mg/L.

4.3.5. Determinação da cafeína

A análise da cafeína foi realizada através da técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (High Performance liquid Chromatograph, HPLC) (Hillebrand, Nödler, Licha, Sauter, & Geyer, 2012). As condições cromatográficas de análises usadas neste estudo consistiram no uso de cromatógrafo de marca Shimadzu constituída por um degaseificador (modelo DGU-20A5) uma bomba isocrática (modelo LC-20AT), injetor automático (modelo SIL-20A), uma coluna de fase reversa C18 (modelo CTO-20A com as seguintes dimensões: 4,6 mm de diâmetro e 150 mm de comprimento 0,5 mL/min de vazão), com tamanho das partículas de 5 µm e condicionada a uma temperatura de 19 °C, a fase móvel foi de MeOH:H₂O (60/40 v/v) usando o detector UV-Visível (modelo SPD-20A) ajustado para 272 nm (Maria and Moreira, 2007). Todos os reagentes usados durante o procedimento cromatográfico foram de alto grau de pureza (grau-HPLC). Para controle de qualidade e garantir a confiabilidade dos resultados, as análises foram realizadas em triplicatas. Todas as amostras foram filtradas duas vezes utilizando-se membrana filtrante de éster de celulose com 0,22 µm de tamanho de poro (Millipore).

A identificação dos compostos foi realizada por comparação dos tempos de retenção das amostras com os padrões ou pela curva de calibração. A quantificação foi realizada por padronização externa. A curva padrão foi construída com 5 pontos cujas

concentrações variaram de 1 a 15 µg/mL de cafeína. A porcentagem de cada analito na amostra foi calculada de acordo com a equação 4.3:

$$\% \text{ de analito} = (\mu\text{g de analito} \times 100) / (\text{g de amostra} \times 10000) \quad (4.3)$$

4.4. Tratamento de Dados

4.4.1. Elementos presentes e ausentes

Após a obtenção dos resultados analíticos dos laboratórios de Cromatografia iônica, ICP-MS, Alcalinidade e COT, foram excluídos os elementos que não apresentaram valores significativos, ou seja, os que apresentaram concentrações inferiores aos limites de detecção (LD) em todas as amostras que são: Ag, Au, Be, Bi, Ga, Ge, In, Pd, Pt, Re, Rh, Se, Ta, Te e Ti.

Os cátions e ânions analisados que apresentaram valores abaixo do Limite de Detecção (LD) dos respectivos métodos, ICP-MS e cromatografia iônica, foram substituídos pela metade do LD de cada parâmetro, isto é, valores reportados como <0.005 foram transformados em 0,0025 (Athayde, 2014).

Neste trabalho foi usado o Sistema Internacional de Unidades (SI) e os resultados químicos e físicos foram expressos em miligramas por litro (mg/L). Para casos em que as concentrações eram inferiores a 0,1 mg/L, considerou-se conveniente expressar os resultados em microgramas por litro (µg/L) (APHA, 1998).

4.4.2. Precisão da análise química

Precisão da análise físico-química de cada amostra da água subterrânea, do rio e do meandro foi calculada usando a equação do balanço iônico, segundo o qual, numa análise hidroquímica completa, a concentração total dos cátions deve ser aproximadamente igual à concentração total dos ânions (equação 4.4). O desvio percentual desta igualdade é determinado pelo coeficiente de erro da análise ($E = \%$) (Logan 1965).

$$\text{Erro da Equação} = \left| \frac{\sum \text{cátions} - \sum \text{ânions}}{\sum \text{cátions} + \sum \text{ânions}} \right| \times 100 \quad (4.4)$$

Onde: Σ cátions, representa a soma dos cátions (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) e Σ ânions, representa a soma dos ânions (Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^-). As vezes outros elementos contribuem significativamente, por exemplo, ferro ferroso (Fe^{2+}) ou NH_4^+ em águas subterrâneas reduzidas ou H^+ e Al^{3+} em água ácida. A presença das duas últimas substâncias em quantidades significativas requer cálculos mais precisos usando um programa de especiação por computador como PHREEQC (Appelo & Postma, 2005). Todas as concentrações de cátions e ânions são expressas em miliequivalentes por litro (meq/L). Diferenças em erros até 2% são inevitáveis em quase todos os laboratórios. Porém, consideram-se aceitável diferença de $\pm 5\%$ (APHA, 1998; Appelo & Postma, 2005), mas também podem ser eventualmente aceitáveis diferenças de até 10%, como é o caso deste estudo (Logan, 1965).

O erro analítico, também foi avaliado levando em consideração os valores da condutividade elétrica da água (CE), conforme a Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Erro permitido com relação a CE (Chrispim, 2016; Custodio & Llamas, 1983).

CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	50	200	500	2000	>2000
Erro Permitido	30	10	8	4	<4

4.4.3. Evolução hidroquímica e tipos de águas subterrâneas

4.4.3.1. *Diagrama de Piper*

Para a identificação dos tipos de água, os dados da análise química das amostras de águas subterrâneas foram plotados no diagrama de Piper, utilizando o software GW Chart da USGS (Adimalla & Qian, 2019).

O Diagrama de Piper é um diagrama trilinear no qual são projetadas as concentrações, em porcentagem de miliequivalentes por litro (meq/L), dos principais cátions e ânions (figura 4.8). Este diagrama permite classificar a fácies hidroquímica de uma água de acordo com os íons dominantes (cloretadas, sódicas, carbonatadas, magnesianas etc). A água é denominada quanto ao ânion ou cátion, cuja concentração ultrapassa em 50% suas respectivas massas. Se nenhum deles ultrapassa este valor, a água é denominada de acordo com os dois ânions ou cátions mais abundantes (Feitosa et al., 2008).

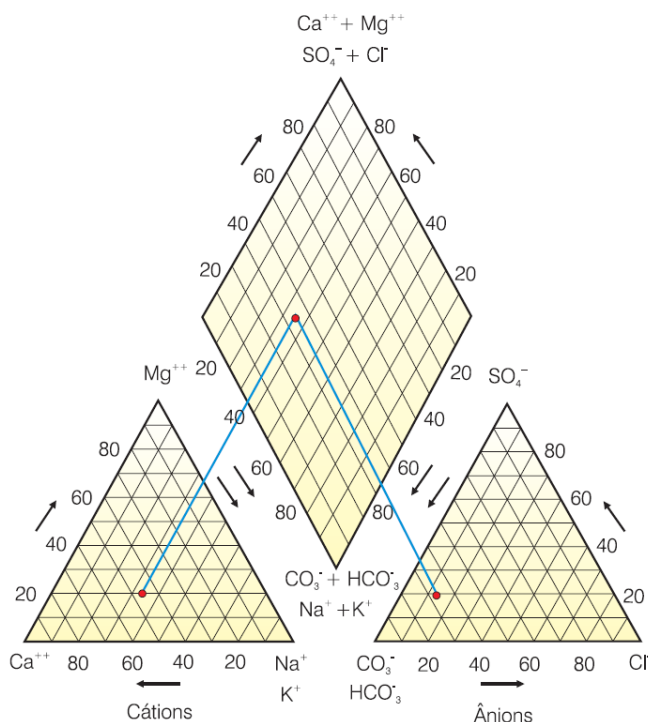


Figura 4.8: Diagrama de Piper (Feitosa et al., 2008).

4.4.3.2. Diagrama de Gibbs

Uma ferramenta importante para o estudo dos processos hidrogeoquímicos que ocorrem nas águas subterrâneas é a metodologia proposta por Gibbs (1970). Para Gibbs existem três principais mecanismos que controlam a geoquímica das águas subterrâneas do mundo, tais como, precipitação atmosférica, domínio das rochas e processo de evaporação-cristalização.

Gibbs (1970) sugere que a relação existente entre as razões catiônica [$\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$] e aniônica [$\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$] e os Sólidos Totais Dissolvidos (TDS, mg/L), quando plotados em um diagrama em formato de “boomerang”, identificam o mecanismo responsável pela composição química dessa água. Segundo Gibbs (1970) e Nagaraju, Thejaswi, & Sreedhar (2016), uma reação entre as águas subterrâneas e os minerais dos aquíferos, tem um papel significativo na qualidade da água, útil para entender a gênese da água.

Na extremidade inferior direita do diagrama (figura 4.9) há predominância da precipitação atmosférica, processo responsável pela composição química dos mananciais localizados em áreas com elevada precipitação; na extremidade superior direita predomina a

evaporação-cristalização, sendo o processo natural de maior influência em mananciais localizados em regiões áridas; enquanto que na região central do diagrama, o intemperismo é o processo de maior influência na composição química das águas.

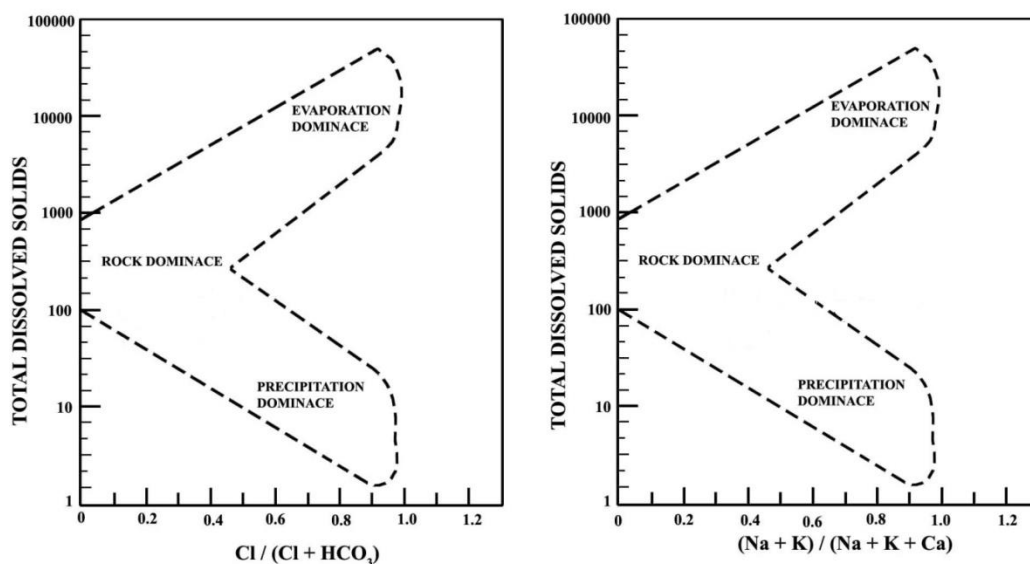


Figura 4.9: Representação esquemática dos processos que controlam a geoquímica das águas subterrâneas (Adaptado de Adimalla & Qian, 2019; Gibbs, 1970; Nagaraju et al., 2016).

4.4.4. Avaliação da Qualidade da água para Irrigação

A qualidade das águas subterrâneas para fins agrícolas depende do efeito dos constituintes minerais da água nas plantas e no solo (Tyagi, Datta, & Pruthi, 2009). As características da água mais importantes para determinar sua qualidade para fins de irrigação são: concentração total de sais solúveis; proporção relativa de Na^+ para outros cátions; e concentração de boro ou outros elementos que possam ser tóxicos (USSL, 1954). Todavia, Existem alguns critérios que permitem verificar a adequabilidade da água para fins de irrigação, sendo atualmente o mais aceito e utilizado a classificação proposta pela equipe do *United States Salinity Laboratory* (USSL, 1954). Esta classificação baseia-se na Razão de Adsorção de Sódio (SAR), como indicador do perigo de alcalinidade ou sodificação do solo, e na condutividade elétrica da água (CE), como indicador do perigo de salinização do solo.

4.4.4.1. Índice de Sodicidade

As águas subterrâneas com alta concentração de Na^+ não são adequadas para irrigação. A alta deposição de Na^+ deteriora as características do solo.

A adequação da água para fins de irrigação é comumente estimada usando a Razão de Adsorção de Sódio (SAR) que indica a percentagem de sódio contido numa água que pode ser adsorvido pelo solo e é calculado através da equação 4.5 (Beyene, Aberra, & Fufa, 2019; Feitosa et al., 2008):

$$SAR = \frac{rNa^+}{\sqrt{\frac{r(Ca^{2+} + Mg^{2+})}{2}}} \quad 4.5)$$

Onde r representa as concentrações de Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} são expressas em miliequivalente por litro (meq/L). A classificação das águas para irrigação quanto ao risco de sodicidade apresentam-se na tabela 4.3. Quanto maior o SAR, menos apropriada é a água para fins de irrigação.

Tabela 4.3: Classificação das águas de irrigação quanto ao risco de sodicidade (Adaptado de Feitosa et al., 2008).

Classe de Sodicidade	RAS	Risco de Sodicidade
S1	$RAS < 18,87 - 4,44 \log CE$	Águas fracamente sódica. Presta-se ao cultivo de quase todos os vegetais.
S2	$18,87 - 4,44 \log CE < RAS < 31,31 - 6,66 \log CE$	Águas medianamente sódica. Podem ser utilizadas para solos de textura grosseira ou ricos em matéria orgânica e com boa permeabilidade.
S3	$31,31 - 6,66 \log CE < RAS < 43,75 - 8,87 \log CE$	Águas altamente sódica. Podem ser utilizadas em vegetais com alta tolerância ao sódio.
S4	$RAS > 43,75 - 8,87 \log CE$	Águas extremamente sódica. Geralmente impréstáveis para a irrigação.

4.4.4.2. Índice de Salinidade

Os índices de salinidade das águas subterrâneas são calculados usando a condutividade elétrica medida. A salinidade determina a adequação da água para o uso pretendido, de acordo com a classificação dada por Mills (Singh et al., 2012). As classes de classificação das águas quanto ao risco de salinidade apresentam-se na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Classificação das águas de irrigação quanto ao risco de salinidade (Adaptado de Feitosa et al., 2008).

Classe de Salinidade	CE ($\mu\text{S/cm}$)	Risco de salinidade
C0	< 100	Nulo: Águas de muito baixa salinidade, que podem ser utilizadas sem restrição para irrigação.
C1	100 – 250	Baixo: Podem ser utilizadas para irrigar a maioria das culturas, em quase todos os tipos de solos.
C2	250 – 750	Médio: podem ser utilizadas de preferência em solos silto-arenosos, siltosos ou areno-argilosos quando houver uma lixiviação moderada do solo.
C3	750 – 2250	Alto: Só podem ser utilizadas em solos bem drenados e apenas os vegetais de alta tolerância salina, devem ser cultivados.
C4	2250 – 5000	Muito Alto: Não é apropriada para irrigação sob condições normais.
C5	> 5000	Extremo: Somente utilizada em solos excessivamente permeáveis e muito bem cuidados.

4.4.5. Diagrama do Laboratório de Salinidade dos EUA

Os valores do SAR obtidos são em seguida plotados contra EC no diagrama do “*US Salinity Laboratory*” (USSLD) que é amplamente utilizado para classificar as águas de irrigação (US Salinity Laboratory Staff, 1954). O diagrama resultante é dividido em 16 áreas que são usadas para classificar o grau em que uma água em particular pode causar problemas de salinidade e efeitos indesejáveis de troca iônica no solo (Beyene et al., 2019).

Segundo Feitosa et al. (2008) as categorias de águas da classificação do USSLD estão relacionadas de acordo com a Figura 4.10.

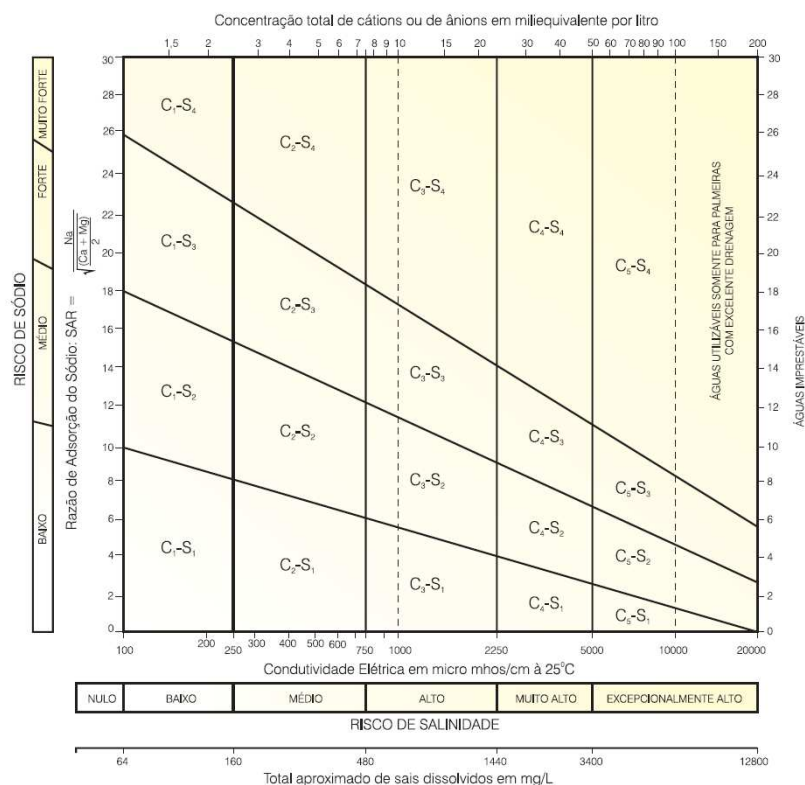


Figura 4.10: Diagrama de USSL para classificação da água para irrigação (Feitosa et al., 2008).

Importa referir que esta classificação é bastante abrangente, mas deverá ser utilizada em conjunto com a análise dos íons de cloreto, sulfato e boro.

4.4.6. Dureza total (DT)

A dureza é definida como o poder de consumo de sabão por determinada água ou a capacidade da água neutralizar o sabão causado por uma variedade de íons metálicos polivalentes dissolvidos, principalmente cálcio e magnésio (Feitosa et al., 2008; WHO, 2011).

Dependendo do pH e da alcalinidade, a dureza acima de 200 mg/L pode resultar em deposição de incrustações, principalmente no aquecimento. Águas moles com dureza inferior a 100 mg/L têm uma baixa capacidade de proteção e podem ser mais corrosivas para os canos de água. Algumas pesquisas indicam que águas muito moles podem ter um efeito adverso no balanço mineral, mas estudos detalhados não estavam disponíveis para avaliação.

A dureza total foi estimada a partir das concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} e calculada como mg/L de CaCO_3 usando a Equação 4.6 (Beyene et al., 2019).

$$\text{DT} = 2.497\text{Ca}^{2+} + 4.118\text{Mg}^{2+} \quad (4.6)$$

A dureza é geralmente classificada como (1) mole: 0–75 mg/L; (2) moderado: 75-150 mg/L; (3) duro: 150-300 mg/L; e muito duro > 300 mg/L.

4.4.7. Índice de qualidade da água Subterrânea (WQI)

O índice de qualidade da água (WQI) é um parâmetro essencial para avaliar a qualidade da água subterrânea e sua adequação para fins de consumo (Avvannavar & Shrihari, 2008; Belkhiri et al., 2018). Para o cálculo dos índices de qualidade da água (WQI) neste estudo foram usados os seguintes parâmetros pH, STD, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- e F^- . Para cada um dos parâmetros de qualidade da água foram atribuídos pesos diferentes (W_i), de acordo com sua importância relativa na qualidade geral da água para consumo doméstico, propostos por vários autores, e suas implicações para a saúde quando se encontram em altas concentrações na água subterrânea (Belkhiri et al., 2018). O peso máximo de '5' foi atribuído aos parâmetros STD, NO_3^- e F^- por sua maior importância na avaliação da qualidade da água e o peso mínimo de '2' foi atribuído ao K^+ por sua menor importância (Tabela 4.5). No entanto, as equações 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10 estão envolvidas na determinação do WQI:

$$W_i = \frac{w_i}{\sum_i^n w_i} \quad (4.7)$$

$$Q_i = \frac{C_i - C_{ip}}{S_i - C_{ip}} \times 100 \quad (4.8)$$

$$SI_i = W_i \times Q_i \quad (4.9)$$

$$WQI = \sum_{i=1}^n SI_i \quad (4.10)$$

Onde. W_i : é o peso relativo. w_i : é o peso de cada parâmetro e "n" é o número de parâmetros. C_i : é a concentração de cada parâmetro químico em cada amostra de água subterrânea. C_{ip} : é o valor ideal do parâmetro em água pura (considere $C_{ip} = 0$ para todos, exceto pH em que $C_{ip} = 7$) S_i : é o valor padrão (Brasil, 2017) para cada parâmetro químico. SI_i : é o sub-índice do parâmetro "i". Q_i : é a classificação baseada na concentração do "i-esimo" parâmetro (Adimalla & Qian, 2019).

Tabela 4.5: Atribuição de peso para cada parâmetro de qualidade da água na área de estudo.

Parâmetros	Unidades	Valor Máximo Permitido (Si)	Peso (wi)	Peso Relativo (Wi=wi/∑wi)
pH	-	6,5-8,5	3	0.079
STD	mg/L	1000	5	0.132
Ca ²⁺	mg/L	150	3	0.079
Mg ²⁺	mg/L	100	3	0.079
Na ⁺	mg/L	200	4	0.105
K ⁺	mg/L	12	2	0.053
SO ₄ ²⁻	mg/L	250	4	0.105
Cl ⁻	mg/L	250	4	0.105
NO ₃ ⁻	mg/L	44,27	5	0.132
F ⁻	mg/L	1.5	5	0.132
			∑wi = 38	∑Wi = 1.000

4.4.8. Índice de poluição por metais pesados (HPI)

O Índice de poluição por metais pesados, do inglês “*Heavy Metal Pollution Index*” (HPI) é uma técnica para avaliar a influência composta da concentração de metais pesados na qualidade geral da água, atribuindo uma classificação ou ponderação (Wi) para cada parâmetro selecionado. A classificação é um valor entre 0 e 1 que reflete a importância relativa de um parâmetro individual e pode ser definida como inversamente proporcional ao padrão recomendado (Si) para cada parâmetro (Balakrishnan & Ramu, 2016; Mohan, Nithila, & Reddy, 1996; Prasad & Bose, 2001; Rezaei et al., 2019). Para o cálculo do HPI neste estudo foram usados os seguintes parâmetros As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn. O cálculo de HPI proposto é apresentado a seguir.

O primeiro passo envolve calcular o Wi de cada parâmetro usando a Equação 4.11. Wi é o fator de ponderação unitário que é inversamente proporcional à concentração máxima permitida (MAC ou Si) (tabela 2 e 3).

$$W_i \propto \frac{1}{MAC} \rightarrow W_i = \frac{k}{MAC} \quad (4.11)$$

Sendo k a constante de proporcionalidade considerada 1 para todos os parâmetros (Mohan et al., 1996; Prasad & Bose, 2001).

Na segunda etapa, uma classificação de qualidade individual (Qi) é calculada para cada parâmetro usando a Equação 4.12.

$$Q_i = \sum_{i=1}^n \frac{|M_i - I_i|}{(S_i - I_i)} \times 100 \quad (4.12)$$

Onde M_i é a concentração medida de metal pesado do i -ésimo parâmetro na amostra de água, I_i é o valor ideal do i -ésimo parâmetro e S_i é a concentração máxima admissível do i -ésimo parâmetro (valor padrão do parâmetro). O sinal (-) indica diferença numérica dos dois valores, ignorando o sinal algébrico.

Terceiro, somando esses sub-índices para calcular o índice geral. O modelo HPI é calculado a partir da equação 4.13.

$$HPI = \frac{\sum_{i=1}^n W_i Q_i}{\sum_{i=1}^n W_i} \quad (4.13)$$

Onde W_i é o peso unitário do i -ésimo parâmetro, Q_i é o sub-índice do i -ésimo parâmetro e n é o número dos parâmetros considerados. O índice proposto destina-se à finalidade de água potável; o valor do HPI permitido ou crítico para a água potável é 100 (Edet & Offiong, 2003; Mohan et al., 1996; Rezaei et al., 2019).

Nas tabelas 4.6 e 4.7 estão apresentados os cálculos de W_i e Q_i através das concentrações médias dos metais pesados das 20 amostras dos períodos chuvoso e seco respectivamente. Os mesmos procedimentos foram aplicados para todas as amostras individualmente.

Tabela 4.6: Parâmetros e valores padrão usados para calcular o Índice de Poluição por Metais Pesados (HPI) no período chuvoso.

Parâmetros	Valor Médio ($\mu\text{g/L}$) M_i	Valor Padrão Permissível ($\mu\text{g/L}$) S_i	Valor Máximo desejado ($\mu\text{g/L}$) I_i	Peso unitário (W_i)	Sub-Índice Q_i	$W_i \cdot Q_i$
As	0.35	10	2	0.1	20.64	2.06
Ba	353.78	700	250	0.0014	23.06	0.03
Cd	0.03	5	1	0.2	24.31	4.86
Cr	0.31	50	40	0.02	396.88	7.94
Cu	0.78	2000	200	0.0005	11.07	0.01
Fe	3366.73	300	150	0.003	2144.49	6.43
Mn	260.5	100	30	0.01	329.29	3.29
Ni	0.47	50	20	0.02	65.09	1.30
Zn	6.59	5000	700	0.0002	16.13	0.003

$$\sum W_i = 0.355$$

$$\sum W_i * Q_i = 25.93$$

Tabela 4.7: Parâmetros e valores padrão usados para calcular o Índice de Poluição por Metais Pesados (HPI) no período seco.

Parâmetros	Valor Médio (µg/L) Mi	Valor Padrão Permissível (µg/L) Si	Valor Máximo desejado (µg/L) Ii	Peso unitário (Wi)	Sub-Índice Qi	Wi*Qi
As	0.31	10	2	0.1	21.09	2.11
Ba	281.12	700	250	0.0014	6.92	0.01
Cd	0.01	5	1	0.2	24.76	4.95
Cr	0.31	50	40	0.02	396.93	7.94
Cu	0.83	2000	200	0.0005	11.07	0.01
Fe	2906.28	300	150	0.003	1837.52	5.51
Mn	251.61	100	30	0.01	316.58	3.17
Ni	0.43	50	20	0.02	65.24	1.30
Zn	4.19	5000	700	0.0002	16.18	0.003
				$\sum W_i = 0.355$	$\sum W_i * Q_i = 25.00$	

4.4.9. Padrões de qualidade da água subterrânea

Os padrões de qualidade das águas visam, fundamentalmente, a proteção da saúde pública e o controle de substâncias potencialmente prejudiciais à saúde do homem, como microorganismos patogênicos, substâncias tóxicas ou venenosas e elementos radioativos (Feitosa et al., 2008).

Os padrões de qualidade da água variam de país para país, em função da peculiaridade local e em função do tipo de uso a que se destina, seja para o consumo humano, dessedentação de animais, irrigação ou para recreação. No entanto, a nível mundial há uma tendência de padronização das normas existentes, através da Organização Mundial de Saúde (OMS) (WHO, 2017). Todavia, no Brasil, a normatização dos parâmetros tradutores da qualidade de água para consumo humano é realizada pela Portaria de Consolidação nº 5, de 03 de Outubro de 2017 do Ministério da Saúde (Brasil, 2017), que dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (Brasil, 2011) e pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) N° 396, de 3 de Abril de 2008, que dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências.

No estado de São Paulo os padrões de qualidade são geridos pela CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo). Segundo CONAMA (2008), o padrão de qualidade é valor limite adotado como requisito normativo de um parâmetro de qualidade de água, estabelecido com base nos valores de referência de qualidade e nos valores máximos permitidos para cada um dos usos preponderantes (Tabela 4.8).

A Portaria de consolidação nº 5/2017 do Ministério da Saúde (Brasil, 2017), estabelece os padrões de qualidade da água para o consumo humano, fixados com base em risco à saúde humana e, em alguns casos, em características organolépticas da água, conforme orientação da Organização Mundial da Saúde (OMS). Contudo, o artigo 37 desta mesma portaria estabelece que a água potável deve estar em conformidade com o padrão de substâncias químicas que representam risco à saúde e cianotoxinas, de acordo com a os Valores Máximos Permitidos.

Tabela 4.8: Valores Máximos Permitidos para água Potável de alguns parâmetros químicos.

Parâmetro	Unidade	Brasil (2017)	WHO (2017)
pH		6 – 9.5	6 – 9.5
STD	mg/L	1000	
Dureza Total	mg/L	500	500
Sódio	mg/L	200	200
Sulfato	mg/L	250	250
Cloreto	mg/L	250	250
Fluoreto	mg/L	1.5	1.5
Nitrato	mg/L	44.3 (10 N-NO ₃)	50
Nitrito	mg/L	1	3
Alumínio	mg/L	0.2	0.2
Bário	mg/L		1.3
Boro	mg/L		2.4
Ferro	mg/L	0.3	0.3
Manganês	mg/L	0.1	0.2
Arsênio	mg/L	0.01	0.01
Cádmio	mg/L	0.005	0.005
Chumbo	mg/L	0.01	0.01
Cobre	mg/L	2	2
Níquel	mg/L		0.07
Zinco	mg/L	5	5
Cromo	mg/L	0.05	0.05

4.4.10. Mapas de distribuição espacial e temporal

A localização exata da amostragem foi marcada com a ajuda do Sistema de Posicionamento Global (GPS, Garmin) e os mapas de distribuição espacial e temporal dos parâmetros da qualidade da água subterrânea na área de estudo foram obtidos através do Sistema de Informações Geográficas (GIS) usando o software ArcGIS versão 10.6 com módulo de analista estatístico espacial e técnica de interpolação por krigagem (Adimalla & Qian, 2019).

De acordo com Landim, (2006), krigagem é uma técnica geoestatística de estimativa de valores de variáveis distribuídas no espaço, e/ou no tempo, a partir de valores adjacentes enquanto considerados como interdependentes pelo semivariograma. Com a krigagem é calculada a melhor estimativa possível para locais não amostrados, pela minimização da variância do erro, sendo assim importante para o mapeamento de superfícies que procuram modelar a distribuição de variáveis hidrogeoquímicas, hidrogeológicas, geotécnicas, etc.

4.4.11. Modelagem Hidrogeoquímica

A modelagem hidrogeoquímica é um método que permite a representação matemática da hidrogeoquímica e requer o uso de programas de computação adequados, como o PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999), que foi desenvolvido para o cálculo da hidrogeoquímica do "mundo real" (Appelo & Postma, 2005). Este método é baseado nas leis da química e termodinâmica, que são independentes do ambiente geológico, e acoplada ao fluxo de água, que permite conhecer os processos que controlam as características quantitativas e qualitativas da qualidade da água subterrânea.

Para modelar os processos hidrogeoquímicos, exige-se uma análise detalhada e precisa da água, bem como a entrada de dados termodinâmicos e cinéticos. Dados termodinâmicos, tais como produtos de solubilidade e constantes de formação de complexos, muitas vezes são fornecidos como bases de dados dos respectivos programas (Merkel & Planer-Friedrich, 2012).

Os modelos geoquímicos são aplicados às seguintes situações: especiação; determinação dos índices de saturação; ajuste do equilíbrio/desequilíbrio de minerais ou gases; mistura de águas diferentes; modelagem dos efeitos da temperatura; reações

estequiométricas (titulação, por exemplo); reações com fases sólidas, líquidas e gasosas (em sistemas abertos e fechados); sorção (troca de cátions e complexação de superfície); modelagem inversa; reações cineticamente controladas; e transporte reativo (Merkel & Planer-Friedrich, 2012).

Vários *softwares* (baseados em constantes de equilíbrio) podem ser usados pelos geocientistas para modelar os processos hidrogeoquímicos, tais como, WATEQ4F, MINTEQA2, EQ 3/6 e PHREEQC. Todavia, o maior destaque vai para o PHREEQC por apresentar uma larga vantagem em termos de aplicações em comparação com outros *softwares* mencionados anteriormente, tais como, a simplicidade de entrada de dados e de definição das constantes termodinâmicas e, além disso, é de domínio público e inclui uma interface gráfica.

O PHREEQC é um programa de computador para simular reações químicas e processos de transporte em água natural ou poluída. O programa é baseado na química de equilíbrio de soluções aquosas interagindo com minerais, gases, soluções sólidas, trocadores e superfícies de sorção, mas também inclui a capacidade de modelar reações cinéticas com equações de taxa que são completamente especificadas pelo usuário na forma de declarações básicas (Parkhurst & Appelo, 1999).

No presente estudo as simulações hidrogeoquímicas e os fatores de controle da química da água foram analisados com base na modelagem realizada no *software* PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999), através de cálculo de índices de saturação.

4.4.11.1. Índices de Saturação (SI)

Os principais elementos e metais traços são transportados nos elementos químicos através das águas subterrâneas. As concentrações de ânions e cátions presentes nas águas subterrâneas formam associações complexas; portanto, formações de complexos aquosos são muito necessárias na descrição das características do aquífero, porque a toxicidade e a biodisponibilidade dos metais que geralmente ocorrem na água se baseiam na especiação ou complexação aquosa do metal (Ibrahim et al., 2019).

Os índices de saturação (SI) são úteis para determinar possíveis reações químicas e medir algum nível de desvios químicos do equilíbrio termodinâmico entre o aquífero e os minerais presentes. O logaritmo do quociente entre o produto da atividade iônica (IAP) e o

produto de solubilidade (K_{ps}) é denominado índice de saturação (SI) (Merkel & Planer-Friedrich, 2012). O SI é a tendência dos analitos para formar compostos insolúveis. O potencial de precipitação mineral *in situ* sob condições ambientais no poço, durante atividades corretivas ou por meio de interações água/rocha, pode ser previsto usando o índice de saturação (SI). O SI de um mineral pode ser determinado por códigos geoquímicos de computador, usando a equação 4.15:

$$SI = \lg \frac{IAP}{K_{ps}} \quad (4.15)$$

No entanto, se o SI for maior que zero, a solução aquosa está supersaturada em relação ao mineral em questão, o que implica que esse mineral precipitaria na coluna de água. Se o SI for menor que zero, a solução aquosa está insaturada em relação ao mineral em questão, neste caso as águas subterrâneas dissolveriam teoricamente esse mineral. No $SI = 0$, o mineral e a solução estão em equilíbrio (Ibrahim et al., 2019; Merkel & Planer-Friedrich, 2012).

4.4.12. Análise Estatística

A análise estatística é uma etapa importante de avaliação da condição da água subterrâneas. Os resultados analíticos das 20 amostras estudadas foram submetidos à análise estatística com o objetivo de obter o máximo de informações univariadas, bivariada e Multivariadas.

4.4.13. Estatística Univariada

A análise estatística univariada inclui todos os métodos de estatística descritiva que permitem a análise de cada variável separadamente e também métodos de estatística Inferencial para determinada variável, podendo esta ser medida para uma ou mais amostras independentes (Morettin & Bussab, 2004; Reis, 1997). No presente estudo a estatística univariada consistiu em calcular para cada variável: valor mínimo, primeiro quartil, mediana, média, terceiro quartil e valor máximo, e medidas de dispersão como a variância e desvio padrão. A mediana, ou percentil 50%, é o valor central da distribuição dos dados, quando estes são agrupados em ordem crescente de magnitude. Uma importante propriedade da mediana é que esta, em contraste com a média, é pouco influenciada por um único resultado

extremo, ou seja, é mais robusta, principalmente quando há poucos dados. A unidade de concentração utilizada para esta análise estatística foi a unidade original obtida nas análises físico-químicas. Sendo assim, os principais cátions e os ânions foram tratados em mg/L, e os outros elementos foram tratados em µg/L (ppb).

4.4.14. Boxplot

A combinação entre os valores de quartis (mínimo, 1º quartil, mediana, 3º quartil e máximo) podem ser melhor representados de forma mais simples através da visualização gráfica (diagramas de *Box-and-whisker* ou simplesmente *boxplot*). Segundo Morettin & Bussab (2004), o boxplot dá uma ideia da posição, assimetria, caudas e dados discrepantes.

Porém, em muitas aplicações o gráfico tipo *Box-and-whisker* ou *box plot*, conforme esquematizado na Figura 4.11, é o melhor método para representar graficamente informações sobre a distribuição experimental de dados, particularmente se o número de medidas é pequeno (menor que 50). O quartil superior (75%) e o inferior (25%) dos dados definem, respectivamente o topo e fundo de um retângulo (a “caixa”) e a mediana (50%) é retratada por um segmento de linha horizontal dentro da caixa. A partir do quartil superior, segue uma linha reta vertical ligando ao valor máximo e o mesmo procedimento liga o quartil inferior ao valor mínimo. O valor máximo e o mínimo devem satisfazer à condição de ser menor ou igual a 1,5 vezes o valor do interquartil (IQ). O critério de 1,5 x IQ é uma convenção útil e é até certo ponto arbitrário. A essência do critério é que para dados com distribuição normal, a probabilidade de uma medida estar fora deste limite é muito pequena (Morettin & Bussab, 2004).

Pode-se analisar se os dados são distribuídos simetricamente conferindo se a mediana se localiza no centro da caixa e se as linhas verticais são de aproximadamente o mesmo comprimento. O comprimento das linhas verticais mostra quão alongada seria a cauda de um histograma. Valores superiores ou inferiores aos limites máximos e mínimos, respectivamente, são representados com círculos ou asterisco e são conhecidos como *outliers* ou valores discrepantes (Kitanidis, 1997; Morettin & Bussab, 2004). Um *outlier* é uma observação que se encontra fora do padrão geral das outras observações (Moore, McCabe, & Craig, 2003).

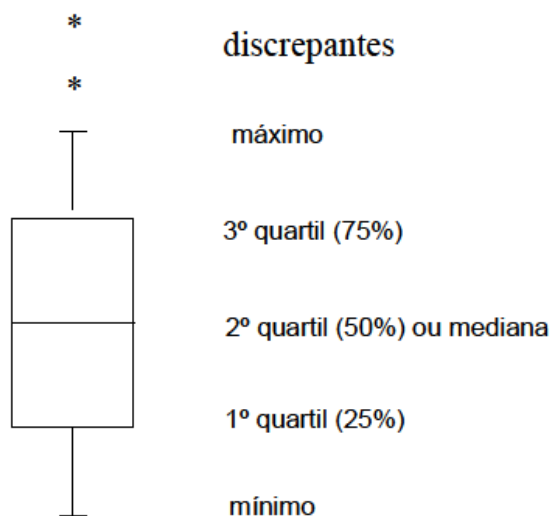


Figura 4.11: Esquematização de gráfico Boxplot (Reis, 1997)

4.4.15. Estatística Bivariada

A Estatística Bivariada inclui métodos de análise de duas variáveis, podendo ser ou não estabelecida uma relação de causa/efeito entre elas. São exemplos típicos de métodos de análise bivariada o teste para a independência de duas variáveis (vulgarmente conhecido por teste do χ^2) e o estudo da relação linear entre duas variáveis, quer através dos coeficientes de correlação linear de Pearson ou Spearman, quer do modelo clássico de regressão linear simples (Reis, 1997).

Neste estudo foi aplicada a correlação linear de Pearson que pode ser definido como uma medida de associação linear entre variáveis quantitativas e, portanto, descreve quão bem uma linha reta se ajustaria através de nuvem de pontos. Este coeficiente é utilizado para determinar a correlação entre as variáveis, quando uma variável dependente (x) é influenciada apenas pela independente (y) e vice-versa (Morettin & Bussab, 2004)

Sejam, $x_1, x_2, \dots, x_n$ os valores de um conjunto de medidas em indivíduos $i=1, \dots, n$. Tomemos com exemplo, os pesos no nascimento $n=189$ e x_i representam os pesos das mães.

Sejam $y_1, y_2, \dots, y_n$ as outras medidas correspondentes, ou seja, pesos dos bebês. Então x_1 é o peso da primeira mãe, e y_1 é o peso ao nascer de seu bebê. O coeficiente de correlação de Pearson (r) é definido através da equação 4.16:

$$r = \frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_i^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (4.16)$$

Segundo Morettin & Bussab (2004), o coeficiente de correlação de Pearson (r) varia entre -1 e 1. O sinal indica a direção da correlação (negativa ou positiva) enquanto o valor indica a magnitude. Quanto mais perto de 1 mais forte é o nível de associação linear entre as variáveis. Quanto mais perto de zero, menor é o nível de associação (figura 4.12). Em particular, uma correlação de valor zero significa que as variáveis são ortogonais entre si (ausência de correlação). Uma correlação positiva indica que quando x aumenta, y também aumenta, ou seja, valores altos de x estão associados a valores altos de y (Figura 4.13). Por exemplo, peso e altura estão positivamente correlacionadas. Pessoas com altura acima da média, tendem a ter peso também acima da média. Uma correlação negativa indica que quando x aumenta, y diminui, ou seja, valores altos de x então associados a valores baixos de y .

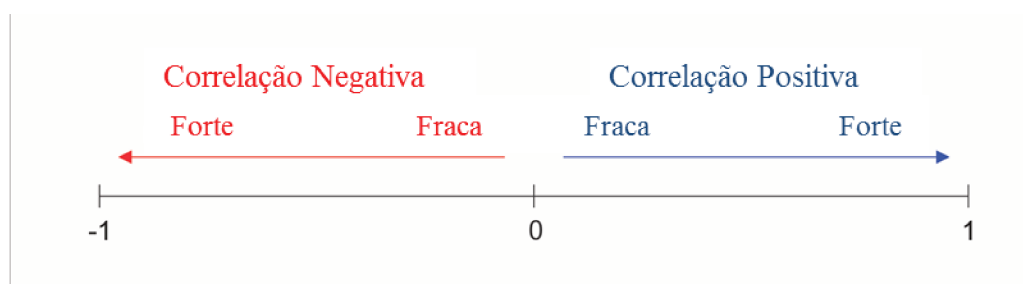


Figura 4.12: Escala de coeficiente de correlação de Pearson positiva e negativa (Fonte: Oper, 2019).

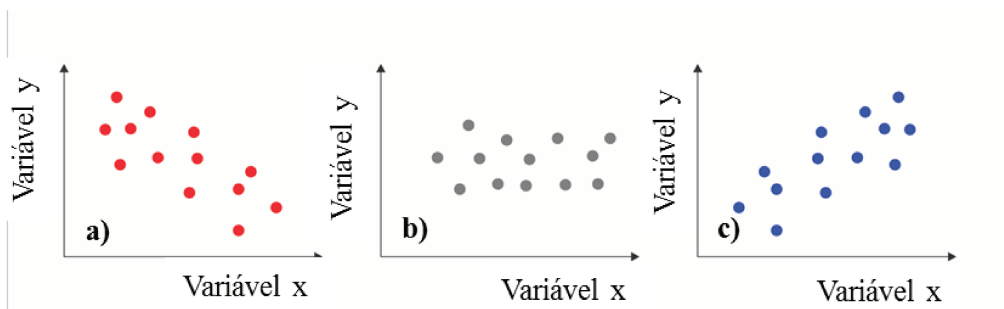


Figura 4.13: Comportamento das variáveis nos eixos x e y . a) Correlação Negativa, b) ausência de correlação e c) correlação positiva (Fonte: Oper, 2019).

4.4.16. Estatística Multivariada

A aplicação de análises estatísticas multivariadas de dados hidrogeoquímicos tem se mostrado em ser bastante relevante na avaliação das características das águas subterrâneas, especialmente em situações em que inúmeras amostras e variáveis estão disponíveis.

A estatística multivariada inclui os métodos de análise das relações de múltiplas variáveis dependentes e/ou múltiplas variáveis independentes, quer se estabeleçam ou não, relações de causa/efeito entre estes dois grupos. São também incluídos na Estatística Multivariada os métodos de análise das relações entre indivíduos caracterizados por duas ou mais variáveis (Güler, Thyne, McCray, & Turner, 2002; Reis, 1997).

Neste trabalho foram abordados dois tipos de estatística multivariada: a Análise de Componentes Principais (ACP) e a Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA).

4.4.16.1. *Análise de componentes Principais*

A análise das componentes principais é uma técnica de transformação de variáveis onde cada variável medida pode ser considerada como um eixo de variabilidade estando usualmente correlacionada com outras variáveis. Esta análise transforma os dados de forma a descrever a mesma variabilidade total existente, com o mesmo número de eixos originais, porém não mais correlacionados entre si. Esta é considerada um método fatorial, pois a redução do número de variáveis não se faz por uma simples seleção de algumas variáveis, mas pela construção de novas variáveis sintéticas, obtidas pela combinação linear das variáveis iniciais, por meio dos fatores (Güler et al., 2002).

A ideia central da análise baseia-se na redução do conjunto de dados a ser analisado, principalmente quando os dados são constituídos de um grande número de variáveis inter-relacionadas. Nesta análise procura-se redistribuir a variação nas variáveis (eixos originais) de forma a obter o conjunto ortogonal de eixos não correlacionados. Essa redução é feita transformando-se o conjunto de variáveis originais em um novo conjunto de variáveis que mantém, ao máximo, a variabilidade do conjunto. Isto é, com a menor perda possível de informação. Além disso, esta técnica permite o agrupamento de indivíduos similares mediante exames visuais, em dispersões gráficas no espaço bi ou tridimensional, de fácil interpretação geométrica. A redução de dimensionalidade é chamada de transformação

de *karhunen-Loève*, ou Análise de Componentes Principal, no qual os autovalores são chamados de principal (Hongyu, Sandanielo, & Oliveira-Jr, 2015; Vicini, 2005).

Na prática, o algoritmo baseia-se na matriz de variância-covariância, ou na matriz de correlação, de onde são extraídos os autovalores e os autovetores. A análise de componentes principais tem a finalidade de substituir um conjunto de variáveis correlacionadas por um conjunto de novas variáveis não correlacionadas, sendo essas combinações lineares das variáveis iniciais, e colocadas em ordem decrescente por suas variâncias, $VAR CP1 > VAR CP2 > \dots > VAR CPp$ (Hongyu et al., 2015; Vicini, 2005).

As novas variáveis geradas denominam-se CP, e possuem independência estatística e são não correlacionadas. Isso significa que, se as variáveis originais não estão correlacionadas, as ACP não oferecem vantagem alguma. Variáveis dependentes querem dizer que o conhecimento de uma variável importa para o conhecimento da outra (Vicini, 2005).

Graficamente pode ser descrita como a rotação de pontos existentes num espaço multidimensional originando eixos, ou componentes principais, que dispostos num espaço a duas dimensões representem variabilidade suficiente para indicar um padrão a ser interpretado (Vicini, 2005).

Supondo-se que na análise que se está realizando existe apenas duas variáveis X_1 e X_2 , conforme a Figura 4.14, observa-se o elipsóide de densidade de probabilidade constante.

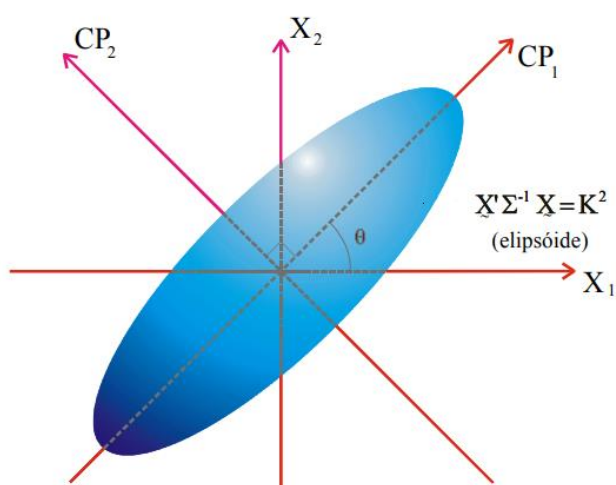


Figura 4.14: Elipsóide de densidade constante (Fonte: Vicini, 2005).

O primeiro componente corresponde ao maior eixo da elipse (CP1), e o comprimento desse eixo é proporcional a Λ_1 . O eixo de menor variância (CP2) é perpendicular ao eixo maior. Esse eixo chama-se segundo componente principal, e seu comprimento é proporcional a Λ_2 . Assim, a análise das componentes principais toma os eixos X_1 e X_2 e os coloca na direção de maior variabilidade (Vicini, 2005).

2.1.3.1. *Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA)*

A Análise de Agrupamentos (AA), em sua aplicação, engloba uma variedade de técnicas e algoritmos, com objetivo de observar similaridades no conjunto de dados (Vicini, 2005).

Segundo Vicini (2005), a Análise de Agrupamentos constitui uma metodologia numérica multivariada, com o objetivo de propor uma estrutura classificatória, ou de reconhecimento da existência de grupos, objetivando, mais especificamente, dividir o conjunto de observações em um número de grupos homogêneos, segundo algum critério de homogeneidade.

Os processos de agrupamento podem ser divididos em dois grupos: hierárquicos ou não-hierárquicos. A aglomeração hierárquica caracteriza-se pelo estabelecimento de uma hierarquia, ou estrutura em forma de árvore, sendo esta a mais utilizada. Os algoritmos hierárquicos podem ser divididos em procedimentos aglomerativos e de divisão (Härdle & Simar, 2015). Todavia, neste trabalho, usou-se o método de agrupamento hierárquico aglomerativo, que tem início com um grupo separado. Primeiramente, os objetos mais similares são agrupados formando um único grupo. Eventualmente, o processo é repetido, e com o decréscimo da similaridade, todos os subgrupos são agrupados, formando um único grupo com todos os objetos.

O procedimento básico, de todos os métodos aglomerativos de agrupamento, é similar. Inicia-se com o cálculo de uma matriz de distâncias entre as variáveis e finaliza-se com um dendograma, no qual é possível verificar as fusões sucessivas dos indivíduos, até os indivíduos formarem um único grupo (Vicini, 2005).

Os resultados da análise de agrupamentos são representados graficamente através de dendograma ou fenograma, também chamado de gráfico em árvore. Ele exibe as observações, a sequência de clusters e as distâncias entre os clusters. Portanto, esse gráfico é de grande utilidade para a classificação, comparação e discussão de agrupamentos. O dendograma pode ser representado tanto na forma horizontal como vertical (Härdle & Simar, 2015).

No dendograma horizontal, as linhas verticais, ou o eixo y, representam os grupos unidos por ordem decrescente de semelhança, e a posição da reta, na escala ou o eixo x, indica as distâncias entre os grupos que foram formados (Figura 4.15). O dendograma é lido de cima para baixo, quando for feito na forma horizontal (Vicini, 2005).

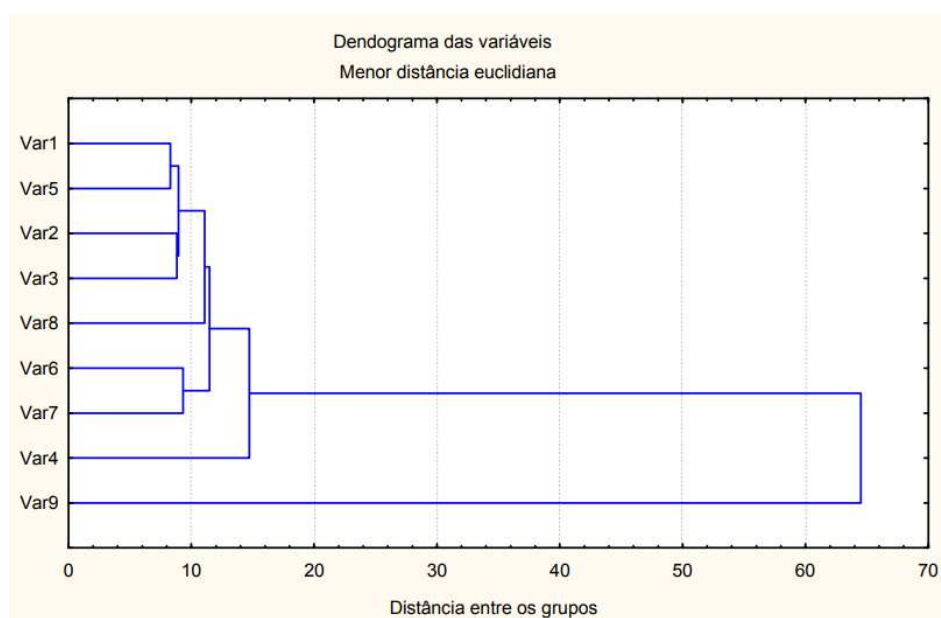


Figura 4.15: Dendograma horizontal (Vicini, 2005).

Verifica-se, na Figura 4.15, que as variáveis Var 1 e Var 5 são as que possuem a maior semelhança, no dendograma, por possuírem a menor distância euclidiana, sendo essas a formarem o primeiro grupo. Logo, em seguida, vêm as variáveis Var 2, Var 3, Var 8, e, assim, sucessivamente, as variáveis serão agrupadas, por ordem decrescente de semelhança, ou seja, a Var 9 formou o último grupo do dendograma, o qual manteve-se distinto dos demais grupos formados, pelo fato de essa variável possuir pouca semelhança em relação às outras.

Como hoje, ainda, não existe uma teoria que diga em qual altura deve-se fazer um corte no gráfico, é o pesquisador quem decide. Fazendo um corte entre as alturas 20 e 30, obter-se-á dois grupos homogêneos distintos, o primeiro e maior, que é formado pelas variáveis Var 1, Var 5, Var 2, Var 3, Var 8, Var 6, Var 7 e Var 4, já o segundo grupo é formado apenas pela Var 9.

No dendograma vertical, a leitura é feita da direita para esquerda, no qual as linhas verticais, ou o eixo y, indicam as distâncias entre os grupos formados, e a posição da reta na escala, ou o eixo x, representa os grupos unidos por ordem decrescente de semelhança, conforme figura 4.16. A interpretação desta Figura 29 é análoga à Figura 28, apenas muda no eixo em que as variáveis estão representadas (Vicini, 2005).

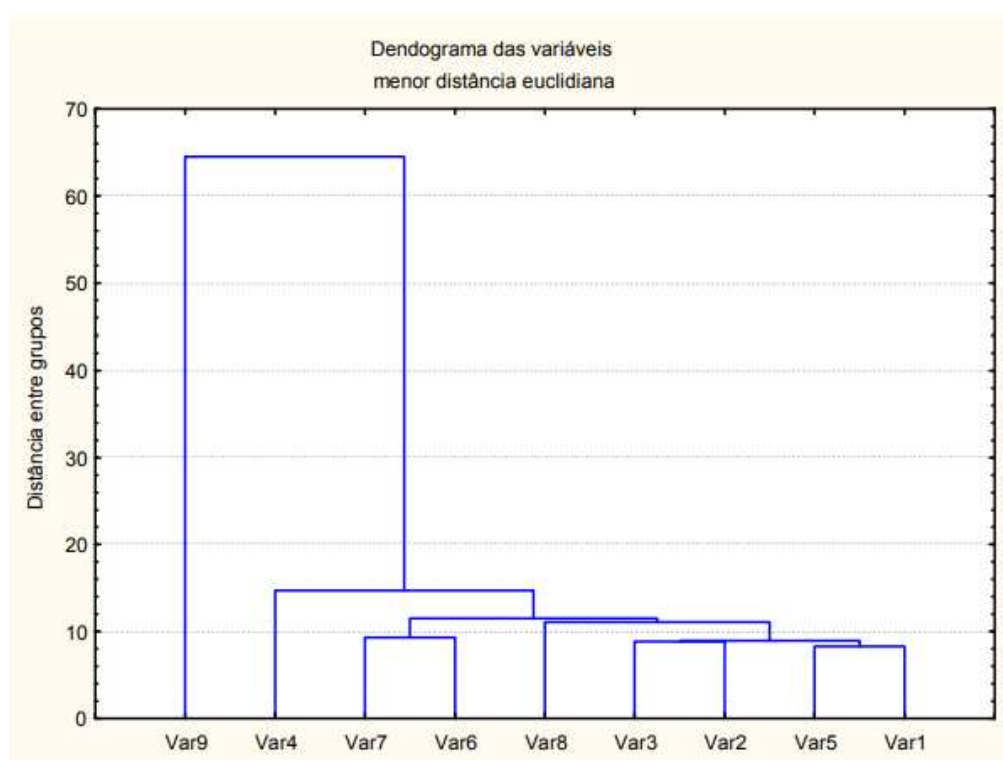


Figura 4.16: Dendograma vertical (Vicini, 2005).

O primeiro passo, para realizar a AA, consiste em formular o problema de aglomeração, definindo as variáveis sobre as quais se baseará o agrupamento. Logo após, faz-se a coleta dos dados, que serão reunidos numa tabela com m colunas (variáveis) e n linhas (objetos). Antes de escolher a medida de distância para a análise dos dados, é necessário verificar se os mesmos se encontram com a mesma unidade de medida. Caso contrário, deve-

se fazer a padronização dos mesmos. Escolhe-se, então, uma medida apropriada de distância, que irá determinar o quão semelhantes, ou diferentes, são os objetos que estão sendo agrupados.

Para que seja possível padronizar as variáveis, é necessário ter-se uma matriz de dados com p variáveis ($j = 1, 2, \dots, p$) e n objetos ($i = 1, 2, \dots, n$). Sendo que, na matriz de dados, o valor do i -ésimo objeto e j -ésima variável será denotado por X_{ij} , no qual o valor padronizado será representado por Z_{ij} . Onde as variáveis padronizadas terão média 0 e variância constante 1, sendo esta a mais utilizada na prática, e é representada pela seguinte função (equação 4.17):

$$Z_{ij} = \frac{X_{ij} - \bar{X}_j}{S_j} \quad (4.17)$$

Sendo cada i fixo, no qual $i = 1, 2, \dots, n$ e $j = 1, 2, \dots, p$

Para aplicar a AA, em um conjunto de dados, é muito importante a escolha de um coeficiente que quantifique o quão parecidos dois objetos são. Esse coeficiente pode ser dividido em duas categorias, que dizem respeito à estimação de uma medida de similaridade, ou dissimilaridade, entre os indivíduos, ou populações, a serem agrupados. Na medida de similaridade, quanto maior for o valor observado, mais parecido serão os objetos. Já na medida de dissimilaridade, quanto maior for o valor observado, menos parecido serão os objetos. Um exemplo de medida de similaridade é o coeficiente de correlação, pois quanto maior seu valor, maior a associação e de dissimilaridade a distância euclidiana, pois quanto menor o valor mais próximo os objetos estão uns dos outros (Vicini, 2005).

CAPÍTULO V

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados da pesquisa e as possíveis interpretações referentes às duas campanhas amostrais, tomando-se como ponto de partida as análises estatísticas univariada, bivariada e multivariada para avaliar o comportamento das variáveis de forma isolada e quando comparadas as outras variáveis o que permitirá um melhor entendimento das características hidrogeoquímica e da qualidade das águas subterrâneas da área de estudo.

5.1. Características Construtivas dos poços e fossas sépticas

Na área de estudo não existe abastecimento público de água canalizada, no entanto, a água para consumo doméstico é fornecida através de caminhão cisterna pela empresa SANASA (Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento). Todavia, a água para as diversas atividades domésticas é obtida através de poços rasos escavados pelos moradores por conta própria e de baixo custo favorecida pelas características geológicas e hidrogeológicas da planície aluvionar. Na Tabela 5.1 estão apresentadas algumas características construtivas dos poços e fossas sépticas da área de estudo. Todos os poços da área de estudo foram escavados a mão e com profundidade que variaram de 2.98 a 5.6 m com média de 4.15 m destinadas à captação de águas provenientes de aquíferos livres, todos os poços foram revestidos por anel pré-moldados de concreto com diâmetro que variam de 1 a 1.2 m, e as tampas de quase todos os poços são de concreto em forma circular com exceção dos poços P31 e P39 que possuem tampas improvisadas de telhas e chapa metálica respectivamente. Entretanto, nenhum dos poços possui cobertura externa nem calçada ao redor do poço para evitar a contaminação na “boca” do poço.

Importa referir, que na área de estudo não existe o sistema de coleta de águas residuais, e o esgoto sanitário tem como destino nas fossas sépticas domésticas do tipo tanque prismático retangular de tijolos com apenas uma câmara e, construídas pelos próprios moradores sem seguimento dos padrões recomendados pela United States Public Health

Service, (1975). As profundidades das fossas sépticas variaram de 1.5 a 2.0 m com média de 1.8 m. As distâncias entre os poços e as fossas sépticas variaram de 8.62 a 50 m com média de 25.01 m, indicando que apenas três fossas não cumpriram o distanciamento mínimo de 15 m dos poços recomendado pela “*United States Environment Protection Agency*” que é adotado pela maioria dos países desenvolvidos ao redor do globo de modo a evitar a contaminação da água (Ananth et al., 2018; USEPA, 2002).

Tabela 5.1: Características construtivas dos poços cadastrados na área de estudo e dos 20 poços amostrados para análise de parâmetros hidroquímicos e de 10 poços amostrados para análise da cafeína (cor cinza) e respectivas fossas sépticas mais próximas.

Nº Poço	Coordenada X	Coordenada Y	Profundidade do poço (m)	Profundidade da fossa (m)	Distância da fossa até o poço (m)	Observação
P01	287015	7484334	4.51	1.6	23	X
P02	287044	7484312	3.85	1.6	17	
P03	287017	7484318	4.3	1.6	28	
P04	286983	7484322	4.14	1.8	19	X, Y e Z
P05	286976	7484304	4.11	1.8	30	
P06	286856	7484304	4.65	2	27	
P07	286881	7484316	4	2	34.8	X, Y e Z
P08	286926	7484424	3.45	1.5	15.5	
P09	286917	7484475	-	-	52.2	
P10	286851	7484383	4.4	2	16.3	Y
P11	286847	7484438	3.93	1.8	20	X e Y
P12	286852	7484346	3.9	1.5	20	X, Y e Z
P13	286780	7484439	4.76	1.8	34	
P14	286863	7484498	3.7	1.8	22	X e Y
P15	286893	7484391	3.52	1.8	18	
P16	286894	7484375	3.56	1.8	28	X e Y
P17	287175	7484627	3.86	-	20	
P18	287288	7484690	5.36	1.8	14.3	X e Z
P19	287307	7484609	4.13	1.8	16.8	X
P20	287261	7484571	3.59	2.2	27	
P21	287236	7484595	150	2.2	67.6	
P22	287279	7484524	4.27	1.5	23	
P23	287183	7484589	3.54	1.9	29	
P24	287258	7484518	4.26	-	27	
P25	287292	7484298	4	1.5	22	

P26	287376	7484299	3.79	1.4	-	
P27	287296	7484254	4.78	-	-	X, Y e Z
P28	287249	7484218	3.41	-	30.6	X
P29	287233	7484378	4.25	1.8	42	X, Y e Z
P30	287332	7484318	3.01	-	20	
P31	287238	7484428	4.74	1.8	22	X, Y e Z
P32	287261	7484441	3.73	?	13	
P33	286975	7484429	3.93	1.8	35	
P34	286842	7484527	4.14	1.8	37	
P35	286832	7484475	5.39	-	-	
P36	287250	7484259	2.98	1.8	17	Y
P37	287040	7484617	5.15	-	32.7	X e Y
P38	287270	7484641	3.5	-	25	Y
P39	287120	7484228	4.1	1.5	22	X, Y e Z
P40	287185	7484269	4.29	-	-	
P41	287232	7484282	3.86	1.8	30.5	
P42	286939	7484318	3.36	-	25.3	
P43	287138	7484675	5.6	-	46	X e Y
P44	287192	7484533	3.54	-	46	Y
P45	287145	7484515	3.35	-	-	X
P46	286822	7484379	4.35	-	8.62	X, Y e Z

X = Amostrado no Período chuvoso; **Y** = Amostrado no Período seco; **Z** = amostrado para Cafeína.

5.2. Modelo de Fluxo Subterrâneo

Os resultados obtidos durante o monitoramento do nível freático nos poços cadastrados com o objetivo de se entender as direções de fluxos subterrâneos, mostraram que as cargas hidráulicas do período chuvoso (25 e 28/04/2019) variaram de 552,5 m a 555,3 m, e média de 553,8 m (Figura 5.1a). Por outro lado, as cargas hidráulicas do período seco (29 e 30/08/2019) variaram de 552,2 m à 554,12 m e média de 553,2 m (Figura 5.1b). Estes valores mostram que o aquífero aluvial estudado, possui características de fluxos semelhantes nos dois períodos de amostragem, obedecendo na generalidade à topografia da área.

Os mapas potenciométricos obtidos (Figuras 3) mostram que o nível freático acompanha a topografia do terreno no sentido nordeste-sudoeste, na direção do fluxo do rio Atibaia. Porém, a topografia da área é influenciada em grande medida devido à existência de

dique marginal divisor de águas subterrâneas orientadas no sentido de fluxo do rio, que apresentam uma cota mais elevada que induz a direção do fluxo subterrâneo, de um lado em direção ao rio e do outro lado em direção aos meandros. Não obstante, a topografia foi também afetada através de várias transformações antropogênicas, como aterros e escavações que modificaram o modelo natural de fluxo subterrâneo.

As pequenas variações de gradiente hidráulico observadas nesta planície aluvial estão relacionadas com a dinâmica do rio ao longo do tempo e dos meandros abandonados. Todavia, devido à mobilidade dos leitos dos rios e às constantes variações de velocidade de sedimentação das partículas sólidas, os depósitos aluviais possuem características texturais muito variadas, o que produz muita heterogeneidade na distribuição das propriedades hidráulicas (Feitosa & Manoel Filho, 2000).

Os níveis de água bastante rasos e aflorantes na porção centro e sul da área de estudo indicam uma forte possibilidade a contaminação da água subterrânea por esgotos domésticos. E a cobertura vegetal que se observa um pouco por toda área indicam a importância deste aquífero para o abastecimento de ecossistemas dependentes da água subterrânea (Foster et al., 2006).

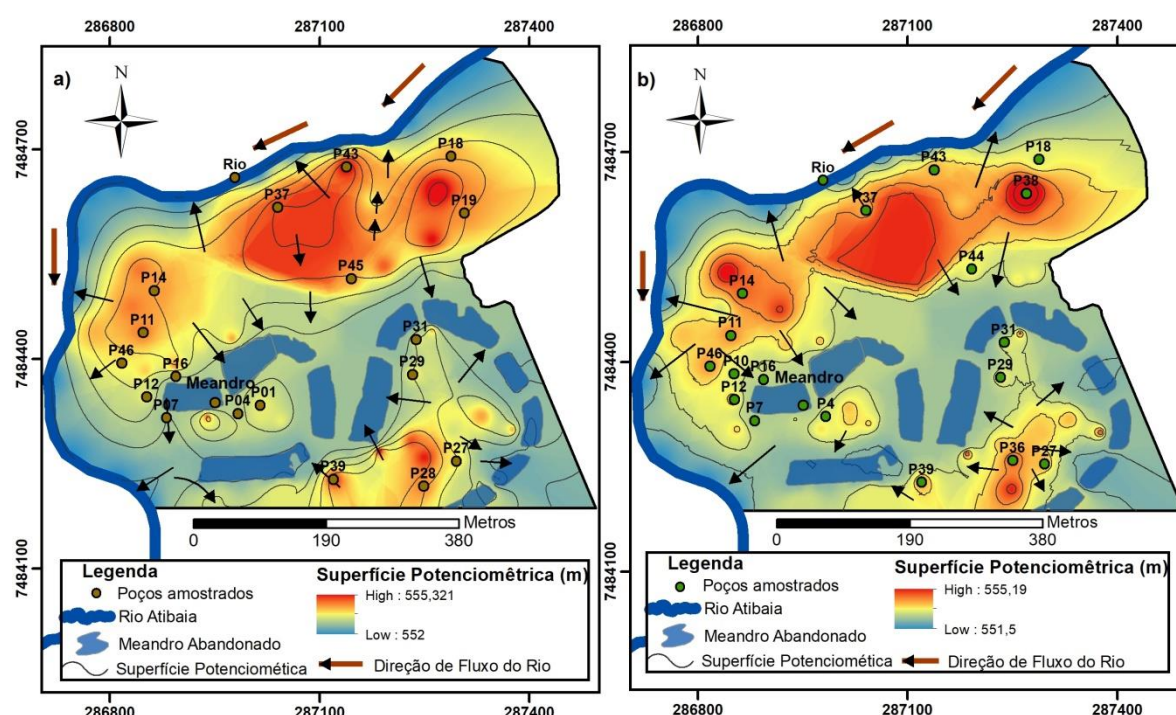


Figura 5.1: Mapas potenciométricos da área de estudo, a) período chuvoso b) período seco.

5.3. Hidrogeoquímica das águas

5.3.1. Panorama geral dos parâmetros analisados

Os resultados obtidos através da técnica de Cromatografia Iônica forneceram os seguintes ânions: Br^- , Cl^- , F^- , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} e o cátions NH_4^+ . Deste conjunto o NO_2^- e NH_4^+ foram excluídos da tabela de estatística univariada por terem sido detectados em menos de 50% das amostras. O NO_2^- apresentou valores que variaram de 0,06 - 0,4 (média de 0,23 mg/L) e de 0,65mg/L à 2,03mg/L (média de 1,16) correspondentes aos períodos chuvoso e seco respectivamente. O NH_4^+ apresentou valores que variaram de 0,37 mg/L à 4,98 mg/L (média de 1,44 mg/L) e de 0,37 mg/L à 15,7 mg/L (média de 5,08 mg/L) correspondentes aos períodos chuvoso e seco respectivamente. O Br^- foi excluído da análise por não ter sido detectado em nenhuma amostra.

Foram analisados através da técnica de ICP-MS um total 57 elementos que se seguem Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr. Deste conjunto foram eliminados os elementos Ag, Sc, Se e Sn por não terem sido detectados em nenhuma amostra. Foram ainda eliminados os elementos não detectados em até 60% das amostras analisadas, como é o caso de Bi, Hf, Nb, Sc, Th, W e Zr. E por último foram excluídos da análise os elementos traços Be, Co, Cs, Ga, Ge, Li, Mo, Rb, Sr, Ti, Tl, U e V e elementos terras rara por não constituírem o objeto deste estudo.

Dentre as variáveis medidas em campo foram analisados os resultados obtidos para temperatura, pH, potencial de redox (ORP) e condutividade elétrica (CE). O parâmetro STD foi obtida através da condutividade elétrica, pelo que não foi incluído na análise estatística por apresentar uma correlação perfeita com a condutividade elétrica.

Importa referir que as variáveis que não foram detectadas em algumas amostras (em cerca de 40%) usou-se a metade do valor do limite de detecção para efeitos de cálculos.

5.3.2. Balanço iônico e erros nas análises químicas

Para avaliar a precisão da análise foi realizado o balanço iônico e a determinação do erro analítico para cada amostra. De acordo com a tabela 5.1, as amostras coletadas no

período chuvoso, isto é, na primeira campanha de amostragem apresentaram erros que variam de 2,26% (P04) a 32,18% (P14) com uma média de 16,62% e do total de amostras analisadas, 50% apresentaram um erro acima do permitido. Todavia, as amostras coletadas no período seco, ou seja, na segunda campanha de amostragem apresentaram erros que variam de 16,24% (P36) a 31,06% (P27) e do total de amostras analisadas apenas 15% apresentaram um erro acima do permitido.

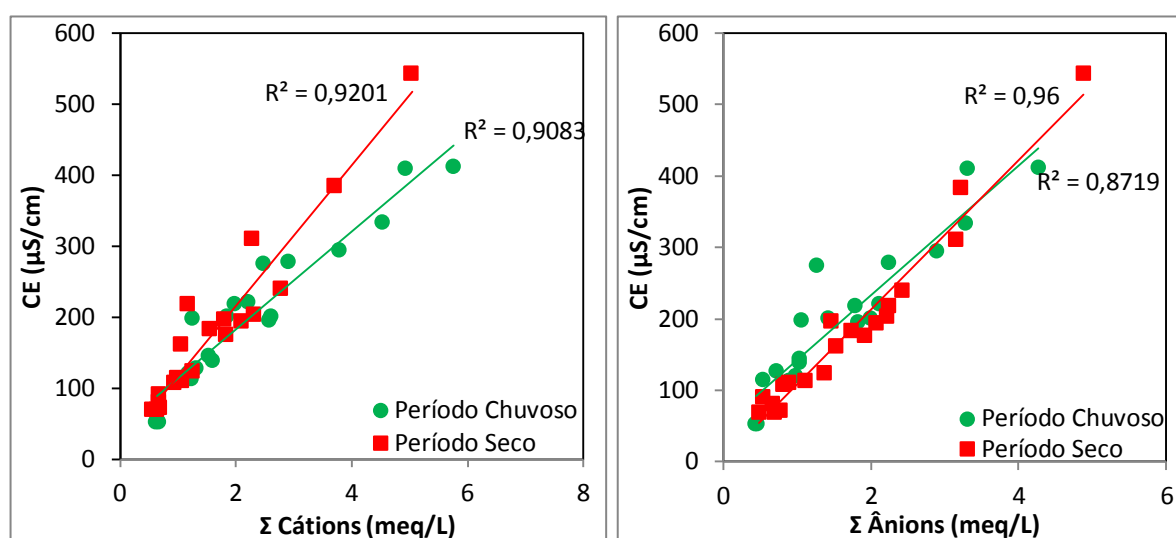
A avaliação dos gráficos de regressão linear apresentados na figura 5.2, onde foram plotados os valores da soma dos principais cátions e ânions em função da condutividade elétrica se observou que a primeira campanha de amostragem apresentou um coeficiente de determinação de 0,908 ($R^2 = 0,908$) para os cátions e de 0,872 para os ânions, e a segunda campanha apresentou um coeficiente de determinação de 0,92 ($R^2 = 0,92$) para cátions e de 0,960 para ânions. Contudo, de acordo com os valores de R^2 apresentados pode-se observar que os resultados laboratoriais obtidos na primeira campanha de amostragem apresentaram menor precisão de analítica quando comparando com a segunda campanha de amostragem. Os erros observados na primeira campanha de amostragem estão relacionados com ausência de ânions, por apresentarem um valor de R^2 da correlação com a condutividade elétrica menor em relação aos cátions. Por outro lado, os erros observados nos resultados da segunda campanha de amostragem estão relacionados com ausência de cátions.

Segundo Deutsch & Siegel (1997), as principais causas do desequilíbrio iônico e aumento do erro analítico são: (1) Algum elemento químico foi negligenciado; (2) Erro laboratorial durante a execução das análises; (3) Utilização de amostras não filtradas contendo partículas na forma coloidal, que quando acidificada, podem dissolver-se na amostra; (4) Precipitação de mineral no recipiente de coleta da amostra, removendo constituintes do mineral na solução; (5) A espécie dissolvida do elemento ou composto não corresponde à espécie típica para fazer o cálculo do balanço iônico.

Na tabela 5.2 se apresentam os erros analíticos das amostras em relação à condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$). Os valores em negrito representam as amostras com erros acima do permitido de acordo com o balanço iônico e os espaços com traço indica que não foi realizada a amostragem naquele período.

Tabela 5.2: Erro analítico das amostras em relação à condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

Amostra	Período Chuvoso				Período Seco			
	CE	Σ Cátions (meq/L)	Σ Ânions (meq/L)	Erro (%)	CE	Σ Cátions (meq/L)	Σ Ânions (meq/L)	Erro (%)
P01	120	1.19	0.98	9.5	-	-	-	-
P04	220.1	2.21	2.11	2.26	161.6	1.05	1.53	18.56
P07	294.1	3.79	2.9	13.27	238.9	2.78	2.43	6.79
P10	-	-	-	-	196.5	1.8	1.47	9.89
P11	126.6	1.33	0.73	28.87	80.5	0.67	0.68	0.9
P12	277.6	2.92	2.25	12.95	182.8	1.56	1.74	5.36
P14	113.6	1.07	0.55	32.18	90.2	0.68	0.55	10.38
P16	199.7	2.61	2	13.22	175.2	1.83	1.92	2.62
P18	144.2	1.54	1.04	19.31	113.1	1	1.11	5.34
P19	138.6	1.6	1.04	21.23	-	-	-	-
P27	218	1.99	1.79	5.3	218.1	1.18	2.24	31.06
P28	197.1	1.26	1.06	8.36	-	-	-	-
P29	409.2	4.94	3.31	19.75	383.6	3.71	3.22	7.04
P31	333.4	4.54	3.29	15.92	543	5.04	4.88	1.63
P36	-	-	-	-	310.1	2.28	3.16	16.24
P37	52	0.68	0.44	20.83	68.8	0.64	0.7	4.47
P38	-	-	-	-	68.9	0.56	0.49	6.38
P 39	200.4	1.85	1.43	12.96	123.6	1.25	1.38	4.96
P43	51.7	0.63	0.46	16.24	71.1	0.7	0.78	4.83
P44	-	-	-	-	202.6	2.32	2.22	2.02
P45	410.8	5.76	4.27	14.82	-	-	-	-
P46	274.4	2.48	1.27	32.17	106.6	0.95	0.82	7.22
Meandro	194.7	2.59	1.83	17.07	193.1	2.11	2.08	0.82
Rio	112.6	1.24	0.89	16.23	109.8	1.08	0.89	9.17

**Figura 5.2:** Regressão linear dos cátions e ânions em relação à condutividade eléctrica.

5.3.3 Características Hidrogeoquímicas

Os resultados das análises físico-químicas das 20 amostras coletadas nos períodos chuvoso e seco na área de estudo estão representados nas tabelas 5.3 e 5.4 através das respectivas estatísticas descritivas como a determinação do valor mínimo, 1º quartil, mediana, média, 3º quartil e valor máximo e o desvio padrão das 29 parâmetros hidroquímicos de interesse.

Tabela 5.3: Parâmetros hidroquímicos analisados e a estatística descritiva do período chuvoso, incluindo o método analítico e o limite de Detecção.

Parâmetros	Método Analítico	LD	Mínimo	Máximo	1o Quartil	Mediana	3o Quartil	Média	DP (n-1)
pH	pH-metro		4.94	7.41	5.68	6.14	6.55	6.13	0.67
CE (µS/cm)	Condutivímetro		51.70	410.80	124.95	198.40	275.20	204.44	103.73
TDS (mg/L)			33.61	267.02	81.22	128.96	178.88	132.89	67.43
Eh (mV)			150.83	348.81	259.42	303.20	324.44	283.61	54.06
DO (mg/L)			0.24	7.04	1.13	1.42	2.58	1.84	1.48
COD (mg/L)			0.63	7.70	1.07	1.60	2.85	2.28	1.82
Cl ⁻ (mg/L)	CI	0.01	1.02	34.40	8.57	13.35	18.18	14.42	8.78
F ⁻ (mg/L)	CI	0.01	0.01	0.31	0.09	0.15	0.20	0.14	0.09
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Titulação		6.60	243.00	26.65	52.70	91.13	68.16	58.32
NO ₃ ⁻ (mg/L)	CI	0.04	0.02	60.40	0.02	2.53	12.00	9.44	15.25
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	CI	0.04	0.06	0.21	0.12	0.16	0.17	0.15	0.04
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	CI	0.02	0.25	49.10	0.68	2.61	5.70	7.63	12.61
Na (mg/L)	ICP-MS	0.002	4.00	56.95	9.32	12.60	18.78	16.69	13.44
K (mg/L)	ICP-MS	0.05	0.75	16.01	2.22	3.08	4.53	4.31	3.61
Ca (mg/L)	ICP-MS	0.01	1.82	85.52	9.09	15.98	27.10	21.87	19.81
Mg (mg/L)	ICP-MS	0.0002	1.63	8.65	3.42	4.09	5.91	4.63	1.95
Fe (mg/L)	ICP-MS	0.0016	0.00	27.97	0.01	0.09	1.22	3.37	7.65
Mn (mg/L)	ICP-MS	0.00003	0.00	1.01	0.02	0.17	0.43	0.26	0.29
Si (mg/L)	ICP-MS	0.91	3.60	15.65	8.51	10.75	12.23	10.60	2.82
Al (µg/L)	ICP-MS	0.4	0.58	301.07	3.89	7.98	30.23	41.22	76.53
As (µg/L)	ICP-MS	0.005	0.05	1.37	0.08	0.23	0.52	0.35	0.37
B (µg/L)	ICP-MS	1.2	2.60	24.90	5.42	7.56	13.09	10.16	6.84
Ba (µg/L)	ICP-MS	0.009	73.00	1072.00	213.25	337.00	419.75	353.78	230.38
Cd (µg/L)	ICP-MS	0.004	0.00	0.29	0.00	0.01	0.01	0.03	0.06
Cr (µg/L)	ICP-MS	0.01	0.11	0.66	0.16	0.33	0.39	0.31	0.16
Cu (µg/L)	ICP-MS	0.05	0.03	6.86	0.06	0.29	0.76	0.78	1.54
Ni (µg/L)	ICP-MS	0.04	0.02	1.58	0.29	0.41	0.61	0.47	0.34
Pb (µg/L)	ICP-MS	0.002	0.01	0.51	0.01	0.02	0.04	0.06	0.11
Zn (µg/L)	ICP-MS	0.1	0.76	30.50	2.16	3.05	5.79	6.59	7.88

LD = Limite de Detecção; DP = Desvio padrão.

Tabela 5.4: Parâmetros hidroquímicos analisados e a estatística descritiva do período seco, incluindo o método analítico e o limite de Detecção.

Parâmetros	Método Analítico	LD	Mínimo	Máximo	1o Quartil	Mediana	3o Quartil	Média	DP (n-1)
pH	pH-metro		5.63	7.57	6.15	6.50	7.04	6.54	0.55
CE (uS/cm)	Condutivímetro		68.80	543.00	102.50	168.40	206.48	181.91	118.95
TDS (mg/L)			44.72	352.95	66.63	109.46	134.21	118.24	77.32
Eh (mV)			166.06	381.53	270.02	286.83	296.72	282.00	40.65
OD (mg/L)			0.01	2.37	0.10	0.14	0.18	0.36	0.76
COD (mg/L)			0.55	9.40	1.18	2.45	3.35	2.78	2.30
Cl- (mg/L)	CI	0.01	1.17	52.50	8.57	9.82	13.55	13.65	11.78
F- (mg/L)	CI	0.01	0.04	0.37	0.11	0.13	0.20	0.16	0.09
HCO ₃ - (mg/L)	Titulação		12.48	175.26	32.74	72.87	109.03	74.74	49.72
NO ₃ -(mg/L)	CI	0.04	0.02	42.60	0.19	1.50	11.28	8.55	12.98
PO ₄ 3-(mg/L)	CI	0.04	0.03	0.45	0.08	0.12	0.15	0.13	0.09
SO ₄ 2- (mg/L)	CI	0.02	0.01	32.80	0.45	0.95	3.71	5.03	9.09
Na (mg/L)	ICP-MS	0.002	3.53	74.38	6.19	7.71	12.45	14.28	18.58
K (mg/L)	ICP-MS	0.05	0.77	9.85	1.66	2.61	3.41	3.22	2.54
Ca (mg/L)	ICP-MS	0.01	2.31	37.34	6.24	10.40	18.59	13.15	9.59
Mg (mg/L)	ICP-MS	0.0002	1.56	7.41	2.08	3.34	4.51	3.62	1.78
Fe (mg/L)	ICP-MS	0.0016	0.00	27.55	0.01	0.09	0.93	2.91	7.85
Mn (mg/L)	ICP-MS	3E-05	0.00	1.09	0.04	0.14	0.36	0.25	0.29
Si (mg/L)	ICP-MS	0.91	2.36	11.99	5.64	7.79	10.16	7.93	2.84
Al (µg/L)	ICP-MS	0.4	0.93	636.25	2.40	11.95	22.15	54.15	144.94
As (µg/L)	ICP-MS	0.005	0.02	1.60	0.06	0.19	0.43	0.31	0.37
B (µg/L)	ICP-MS	1.2	0.60	17.63	2.11	3.64	7.98	5.26	4.85
Ba (µg/L)	ICP-MS	0.009	46.42	1470.20	153.18	233.36	284.82	281.12	296.29
Cd (µg/L)	ICP-MS	0.004	0.00	0.07	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02
Cr (µg/L)	ICP-MS	0.01	0.01	1.93	0.06	0.11	0.26	0.31	0.47
Cu (µg/L)	ICP-MS	0.05	0.03	6.95	0.12	0.25	0.49	0.83	1.70
Ni (µg/L)	ICP-MS	0.04	0.10	1.85	0.18	0.32	0.47	0.43	0.41
Pb (µg/L)	ICP-MS	0.002	0.00	0.43	0.00	0.01	0.06	0.07	0.12
Zn (µg/L)	ICP-MS	0.1	0.39	27.59	1.00	1.68	3.23	4.19	7.18

LD = Limite de Detecção; DP = Desvio padrão.

Uma maneira de visualização dos resultados apresentados acima é através dos diagramas de *boxplot* e mapas de distribuição espacial. A seguir estão apresentadas as discussões dos principais parâmetros analisados seguidos dos diagramas *boxplot* e respectivos mapas de distribuição espacial.

5.3.3.1. *Parâmetros físico-químicos das amostras analisadas*

O parâmetro pH variou de 4,94 a 7,41 com média de 6,13 no período chuvoso, e de 5,63 a 7,57 com média de 6,54 no período seco, o que caracteriza as amostras como ligeiramente ácidas. Mais da metade das amostras do período chuvoso e algumas do período seco apresentaram valores de pH abaixo do limite inferior de potabilidade recomendado pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 2017) e pela Portaria de consolidação Nº 5/2017 do Ministério da Saúde (Brasil, 2017) que varia de 6,5-8,5. As águas ácidas ($\text{pH} < 7$) indicam condições mais rasas e de pouco tempo de residência (Freeze & Cherry, 1979; Hem, 1985), podendo provavelmente associar-se à decomposição da matéria orgânica (Mokhtar et al., 2008). O pH ácido pode estar associado com a dissolução de quantidades significativas de flossilicatos que libera sílica e alumínio para a água (Hounslow, 1995).

A CE variou de 51,70 a 410,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ com média de 204,44 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no período chuvoso e de 68,80 a 543,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ com média de 181,91 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no período seco. Não foram definidos os valores máximos permitidos de potabilidade deste parâmetro pela WHO (2017) nem pela Brasil (2017). O STD apresentou valores que variaram de 33,61 a 267,02 mg/L como média de 132,89 mg/L no período chuvoso, enquanto no período seco variou de 44,72 a 352,95 mg/L com média de 118,24 mg/L. Todas amostras apresentaram valores de STD abaixo do valor máximo permitido recomendado pela WHO (2017) e pelo Brasil (2017) de 1000 mg/L.

O Eh variou de 150.83 a 348.81 mV com média de 283.61 mV no período chuvoso e de 166.06 a 381.53 mV com média de 282.00 mV no período seco sugerindo um ambiente ligeiramente redutor e anóxico de águas subterrâneas. O oxigênio dissolvido (DO) variou de 0.24 a 7.04 mg/L com média de 1.84 mg/L no período chuvoso e de 0.01 a 2.37 mg/L com média de 0.36 mg/L no período seco (medido apenas em 9 poços), sugerindo condições redox mistas (óxico/anóxico) no período chuvoso e anóxico no período seco (McMahon & Chapelle, 2008). De acordo com Landon et al. (2011), as condições anóxicas em áreas com profundidades rasas ao lençol freático ocorrem devido: (1) a recarga de águas recentes contendo uma abundância de carbono orgânico como um doador de elétrons, resultante de interações do lençol freático raso com o solo, ou (2) descarga de águas subterrâneas antigas que se tornaram reduzidas devido à exposição em longo prazo a doadores de elétrons nos sedimentos do aquífero.

Contudo, estudos em menor escala identificaram casos em que as condições redox são controladas pela dinâmica do fluxo de água subterrânea local (Promma, Zheng, & Asnachinda, 2007) ou mudanças no ambiente hidrogeológico (Landon et al., 2011).

No caso do presente estudo, a predominância do ambiente anóxico no período seco indica a presença de águas reduzidas e mais antigas. Os níveis de água dos poços rebaixam e as vezes secam, indicando captação de águas mais profundas. Na época das chuvas, há mistura de águas mais recentes (recarga do aquífero) e por isso as condições são mistas (óxico/anóxico).

O Carbono orgânico dissolvido (COD) variou de 0.63 a 7.7 mg/L com média de 2.28 mg/L no período chuvoso e de 0.55 a 9.40 mg/L com média de 2.78 mg/L no período seco indicando que houve um aumento significativo no período seco que pode estar associado com o processo de concentração de elementos químicos decorrente da redução do nível de água subterrânea.

Nas figuras 5.3, 5.4 e 5.5 apresentam-se os diagramas “*boxplot*” e nas figuras 5.6, 5.7, 5.8, 5.9 e 5.10 apresentam-se os mapas de distribuição espacial dos parâmetros pH, CE, STD, Eh, OD e COD.

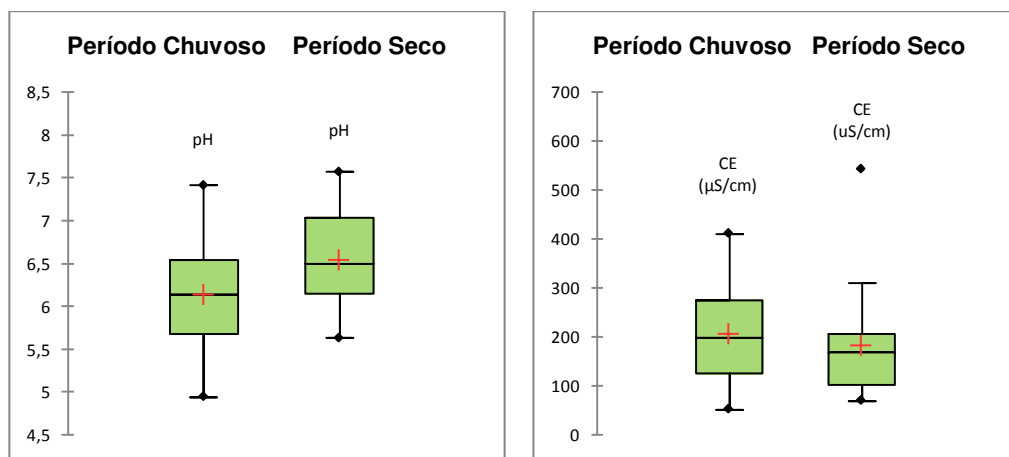


Figura 5.3: Diagramas *boxplot* para os parâmetros pH à esquerda e CE à direita para os dois períodos.

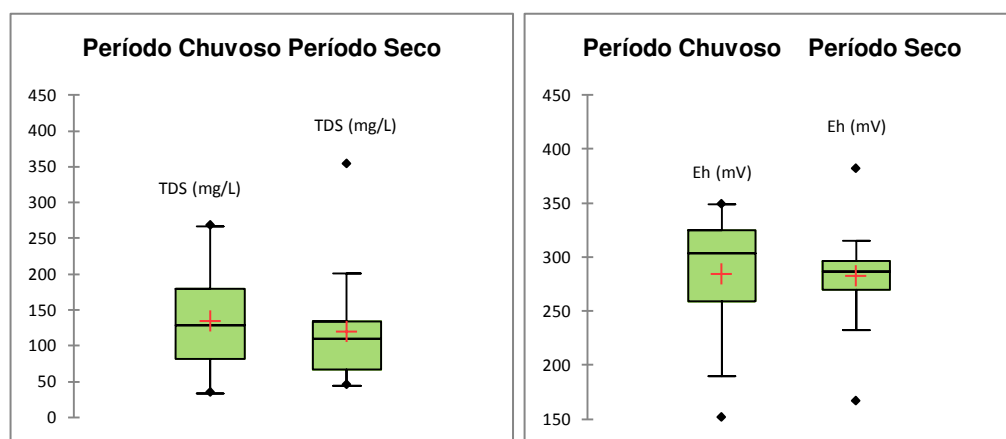


Figura 5.4: Diagramas *boxplot* para os parâmetros STD à esquerda e Eh à direita para os dois períodos.

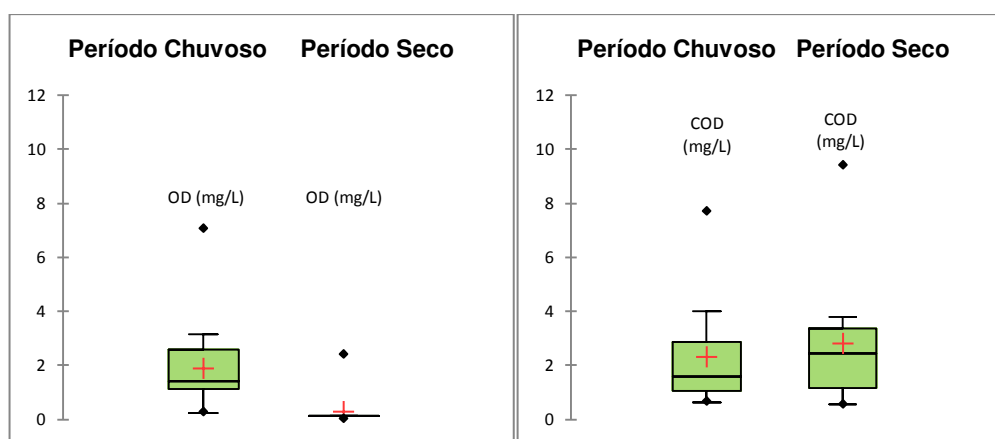
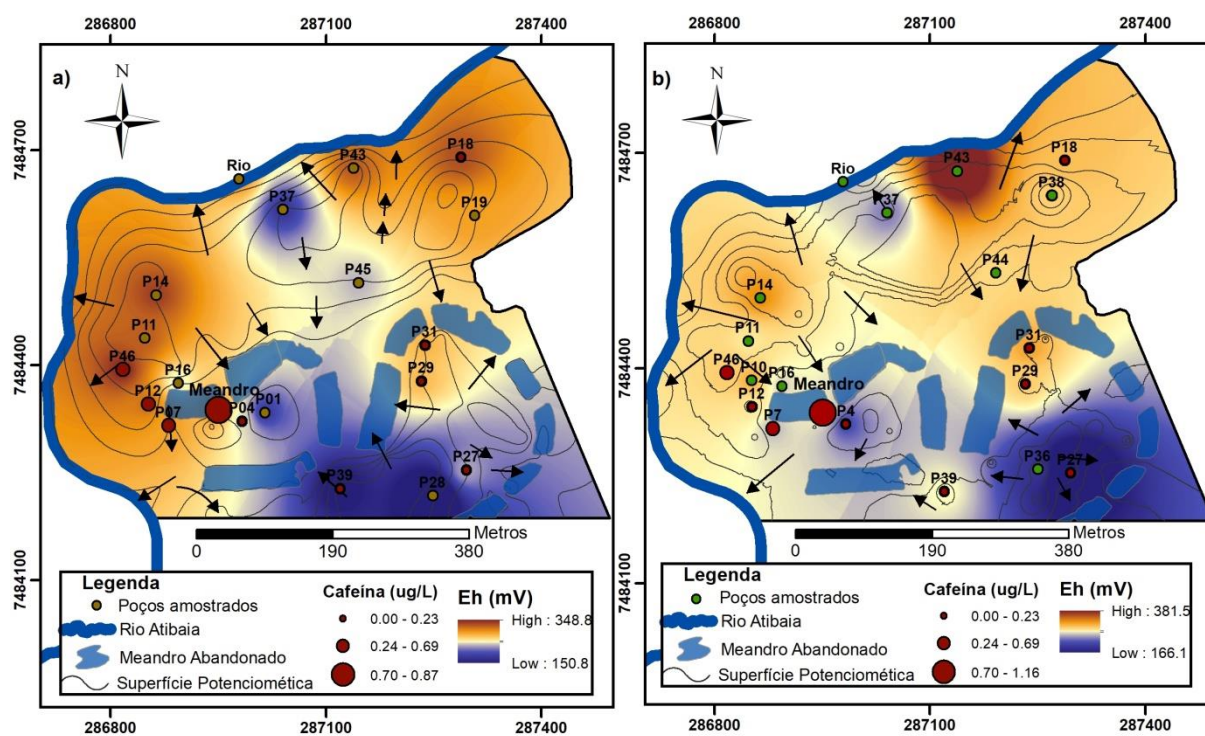
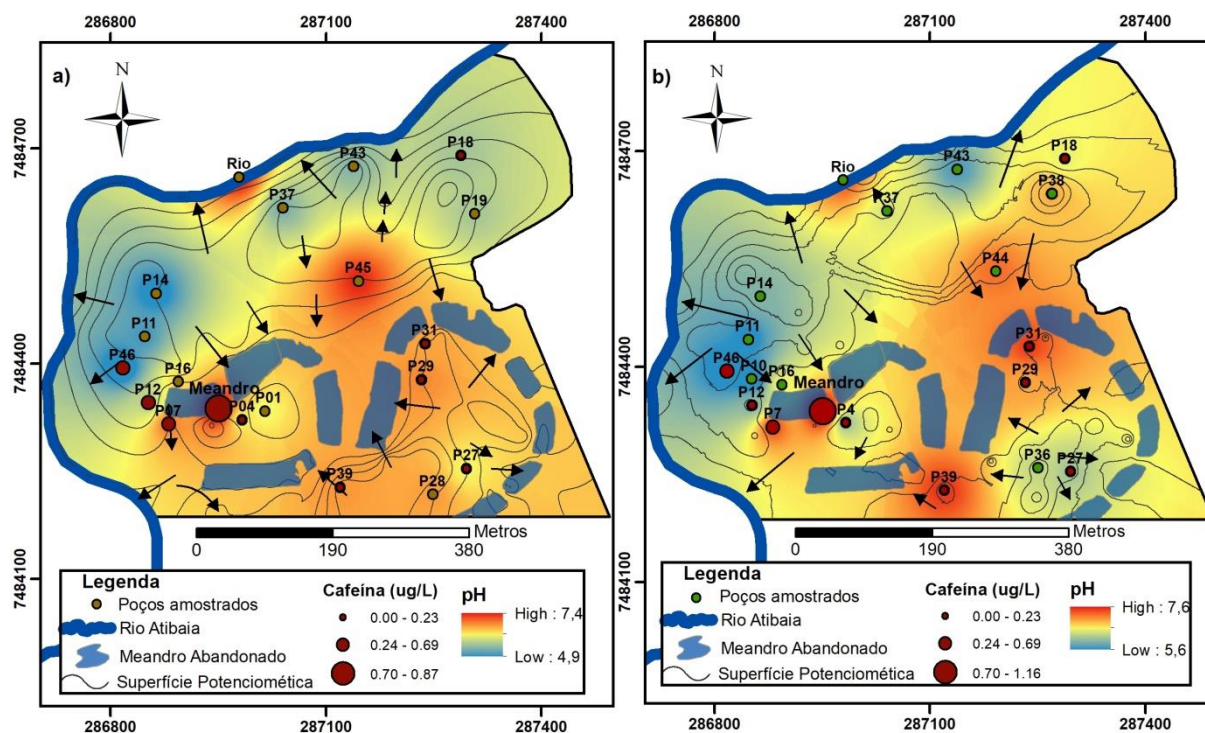


Figura 5.5: Diagramas *boxplot* para os parâmetros OD à esquerda e COD à direita para os dois períodos.



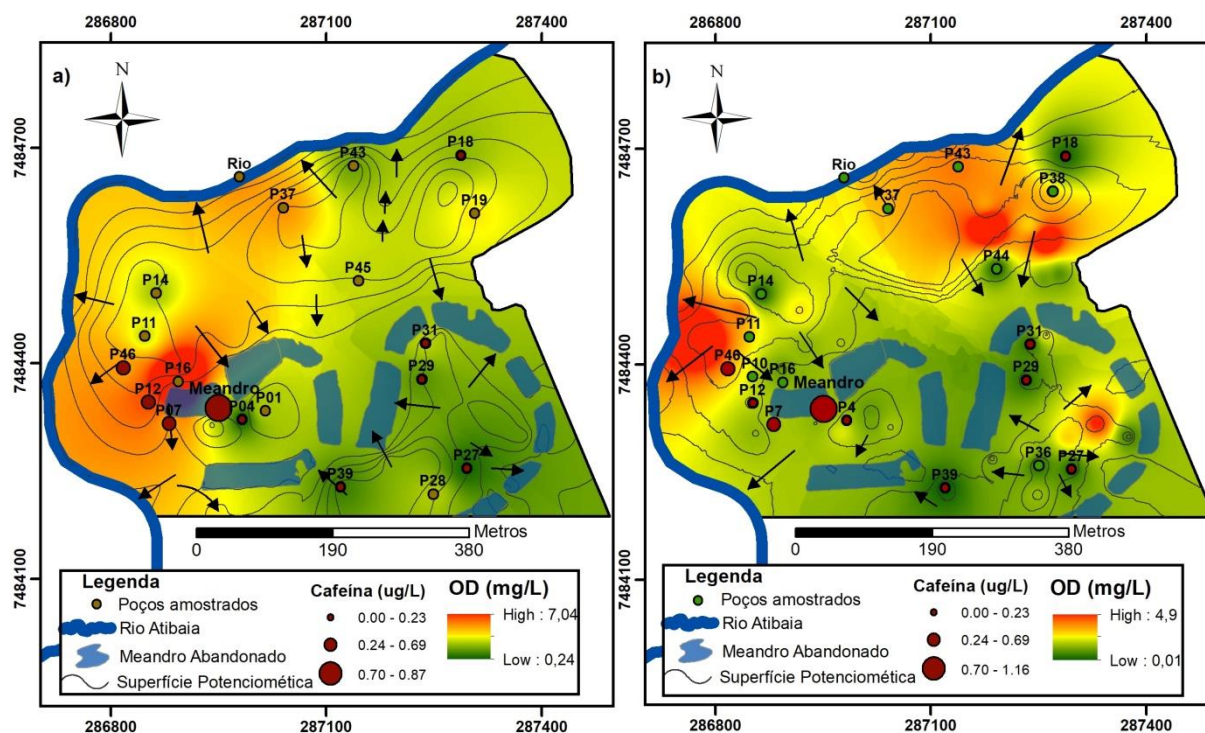


Figura 5.8: Distribuição espacial de OD e cafeína na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.

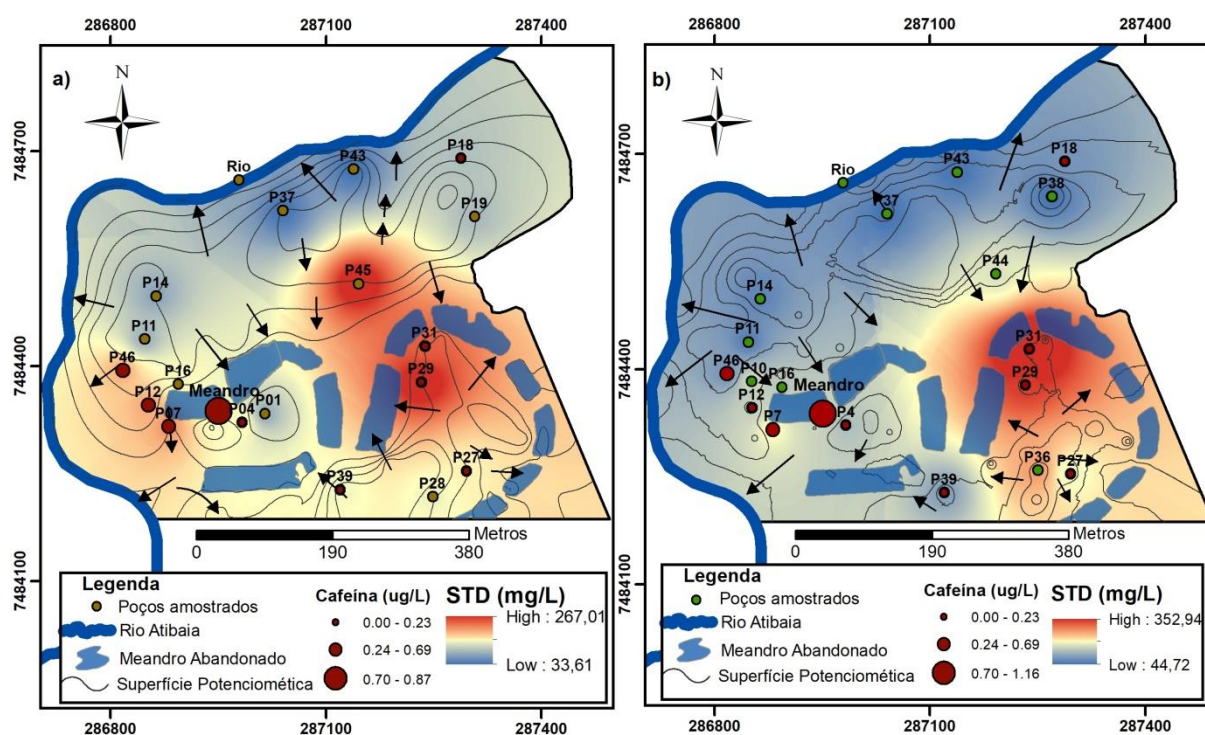


Figura 5.9: Distribuição espacial de STD e cafeína na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.

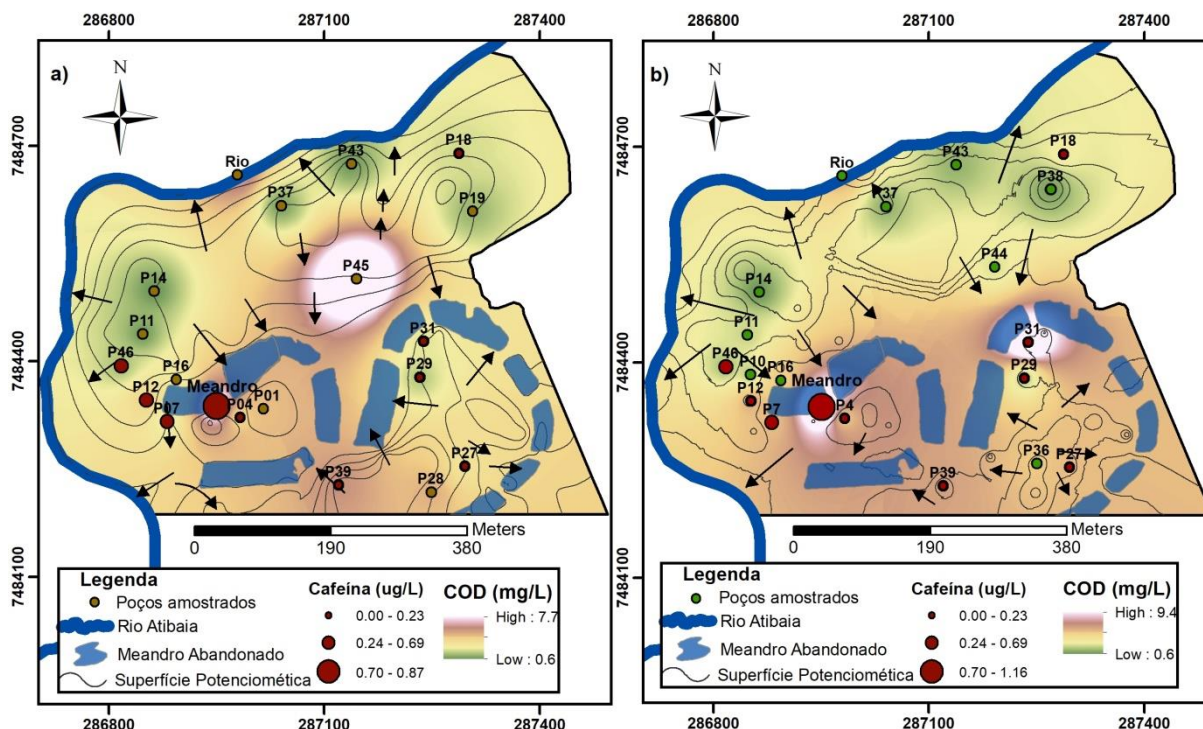


Figura 5.10: Distribuição espacial de COD e cafeína na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.

5.3.3.2. Principais cátions das amostras analisadas

O cálcio variou de 1,82 a 85,52 mg/L com média de 21,87 mg/L no período chuvoso, enquanto no período seco variou de 2,31 a 37,34 mg/L com média de 13,15 mg/L. Segundo os padrões de potabilidades apresentados pela WHO (2017) e pelo Brasil (2017) não existe valor máximo permitido para o cálcio. O cálcio ocorre nas águas subterrâneas como resultante de processos de intemperismo de rochas ígneas, especialmente dos minerais silicatos da família de piroxênio e anfibólio e feldspatos, podendo também ser resultante de processos de troca catiônica (Hem, 1985).

O Magnésio variou de 1,63 a 8,65 mg/L com média de 4,63 mg/L no período chuvoso e de 1,56 a 7,41 mg/L com média de 3,62 mg/L no período seco. Para este parâmetro também não foram definidos os valores potabilidade de acordo com WHO (2017) e Brasil (2017). Nas águas subterrâneas o magnésio ocorre como resultado de alteração de minerais ferromagnesianos de cor escura presentes nas rochas ígneas, tais como olivina, piroxênios, anfibólios e micas de cor escura (Hem, 1985).

A dureza total calculada variou de 18,36 a 245,43 mg/L com média de 73,6 mg/L no período chuvoso e de 15,47 a 109,96 com média de 47,71 mg/L no período seco. Estes resultados indicam uma redução dos teores dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} no período seco. Com base no limite padrão permitido pela WHO (2017), que é de 500 mg/L, sendo que a água para ambos os períodos é boa e considerada adequada para consumo humano. A dureza na água é causada por uma variedade de íons metálicos polivalentes dissolvidos, predominantemente os cátions cálcio e magnésio (WHO, 2017).

O sódio variou de 4,00 a 56,95 mg/L com média de 16,69 mg/L no período chuvoso e de 3,53 a 74,38 mg/L com média de 14,28 mg/L no período seco. Em ambos os períodos as amostras apresentaram concentrações deste parâmetro abaixo do valor máximo permitido de potabilidade de 200 mg/L recomendados pela WHO (2017) e Brasil (2017).

O Potássio (K^+) variou de 0.75 a 16.01 mg/L com média de 4.31 mg/L no período chuvoso e de 0.77 a 9.85 mg/L com média de 3.22 mg/L no período seco. Na maioria das águas naturais, a concentração de potássio é muito menor do que a concentração de sódio porque o potássio é liberado com maior dificuldade em minerais de silicatos (feldspato potássico) e exibe uma forte tendência para ser reincorporado em produtos sólidos de intemperismo, especialmente certos minerais de argila (Hem, 1985).

A presença de potássio nas fossas sépticas pode ser derivado da urina como resultado de consumo de alimentos ricos em potássio (e.g. leite, carne, peixe etc). Além disso, a tendência atual de substituição do hidróxido de sódio por hidróxido de potássio em produtos de limpeza e desinfecção, também podem aumentar os níveis de potássio nas águas residuais domésticas (Arienzo, Christen, Quayle, & Kumar, 2009).

Os cátions maiores apresentaram valores médios variando na seguinte ordem decrescente $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{K}$ no período chuvoso e $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{K}$ no período seco. Na comparação acima se observa uma diminuição da concentração de cálcio e aumento da concentração do sódio na época seca, fato que pode estar associada com os processos de troca catiônica reversa entre a água subterrânea e os minerais das argilas (Wu & Sun, 2016).

Na figura 5.11 apresentam-se os diagramas “*boxplot*” e nas figuras 5.12 a 5.15, apresentam-se os mapas de distribuição espacial dos principais cátions

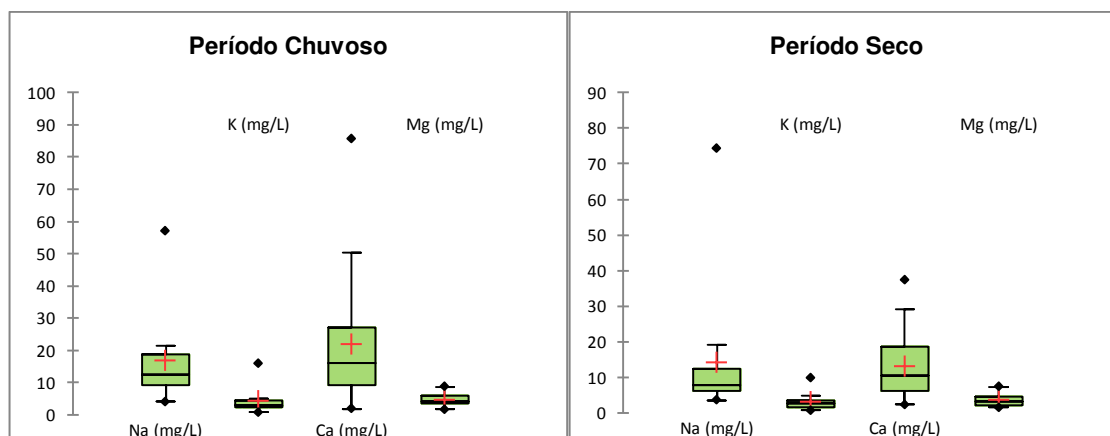


Figura 5.11: Diagramas boxplot para os parâmetros Na, K, Ca e Mg, período chuvoso à esquerda e período seco à direita.

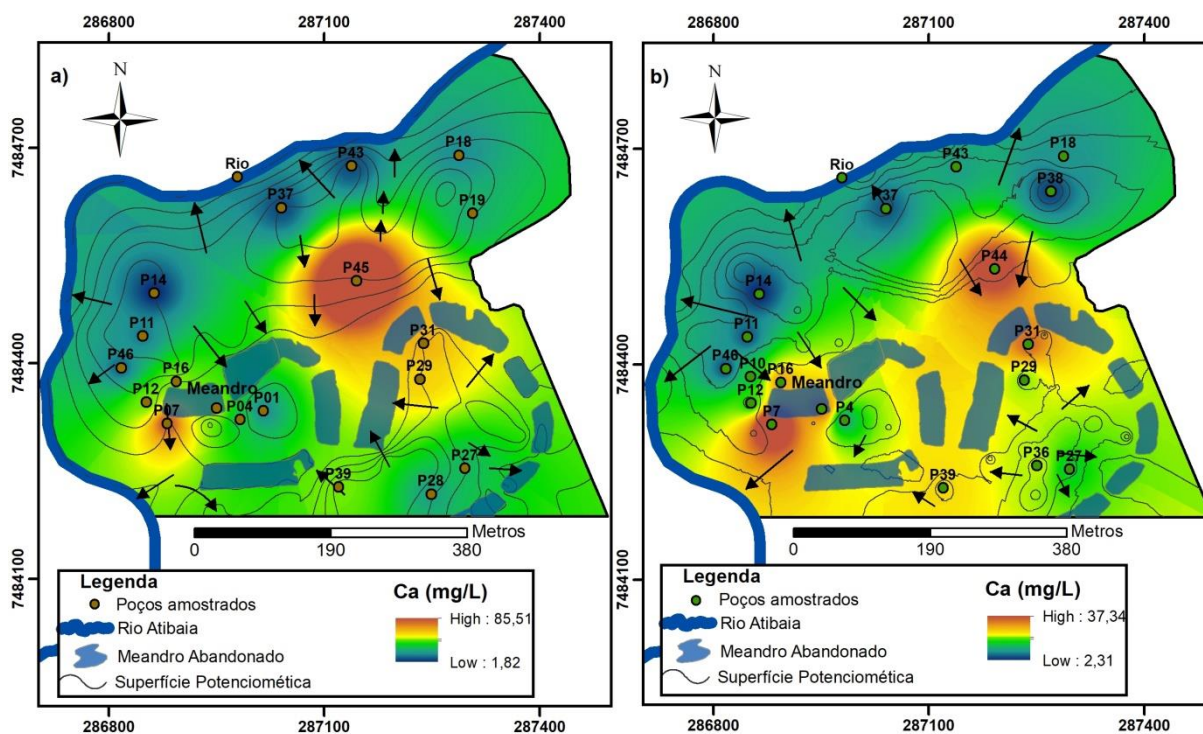


Figura 5.12: Distribuição espacial de Ca e cafeína na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.

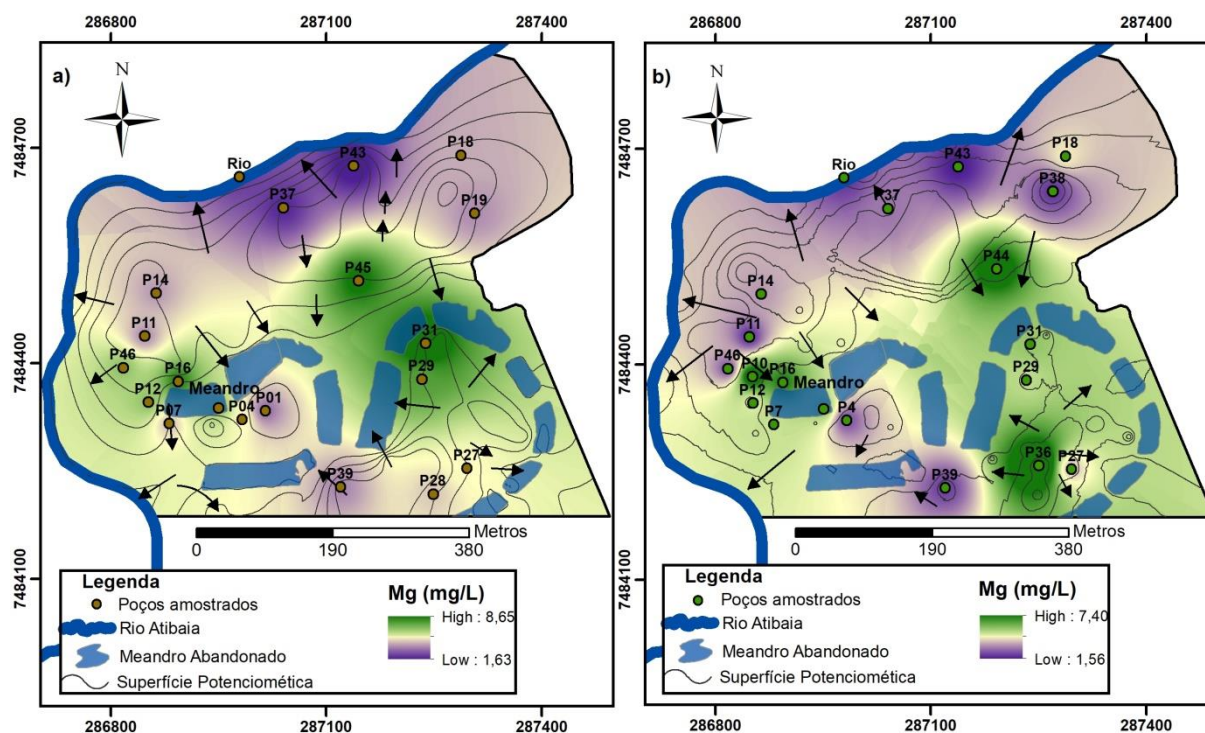


Figura 5.13: Distribuição espacial de Mg e cafeína na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.

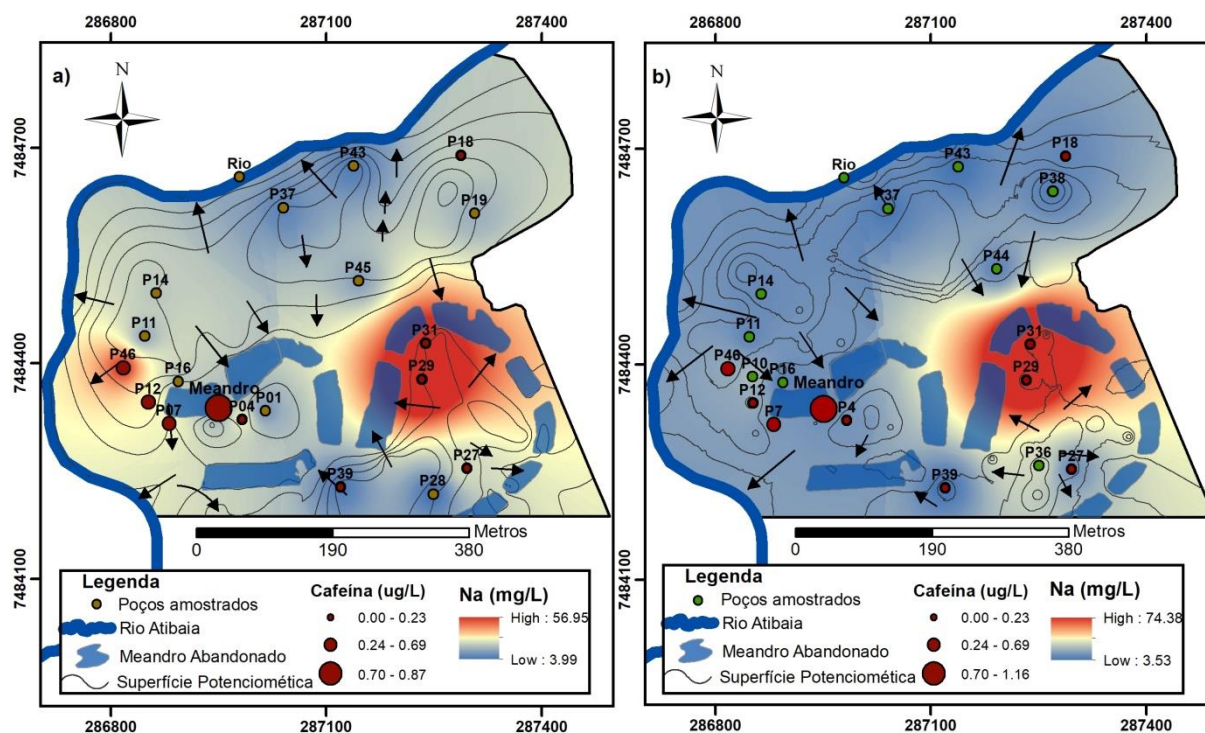


Figura 5.14: Distribuição espacial de Na e cafeína na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.

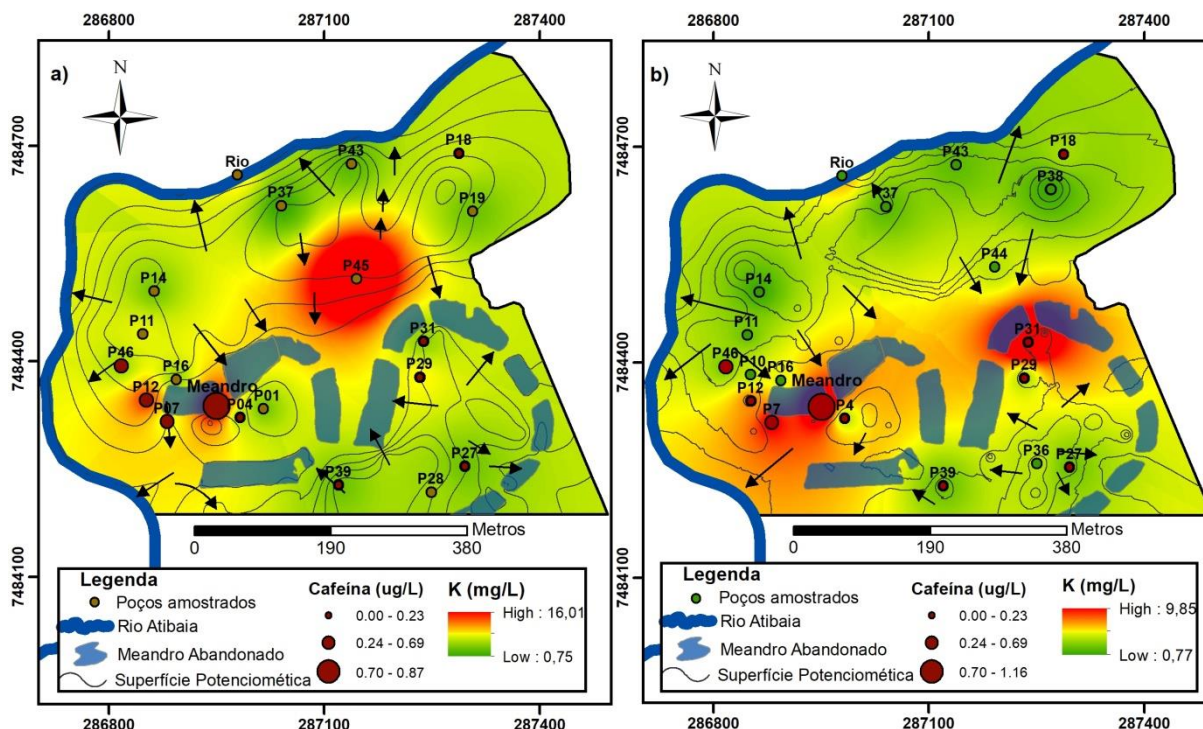


Figura 5.15: Distribuição espacial de K e cafeína na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.

5.3.3.3. Principais ânions das amostras analisadas

No domínio dos ânions, o íon cloreto variou de 1,02 a 34,40 mg/L com média de 14,42 mg/L no período chuvoso e de 1,17 a 52,50 mg/L com média de 13,65 mg/L no período seco. Em ambos os períodos as amostras apresentaram concentrações deste parâmetro abaixo do valor máximo permitido de potabilidade de 250 mg/L recomendados pela WHO (2017) e Brasil (2017). No caso, as fontes antrópicas de presença de cloreto na água incluem esgotos domésticos (Freeze & Cherry, 1979). Além disso, o cloreto também pode surgir da contribuição da recarga de água meteórica (Ibrahim et al., 2019; Kawo & Karuppanan, 2018). O cloreto, em particular, é um co-traçador útil dos impactos de águas subterrâneas devido à sua natureza conservadora (Gasser, Pankratov, Elhanany, Glazman, & Lev, 2014; McCance et al., 2018) e elevada concentração em plumas de águas residuais (McCance et al., 2018).

O bicarbonato variou de 6,60 a 243 mg/L com média de 68,16 mg/L no período chuvoso e de 12,48 a 175,26 mg/L com média de 74,74 mg/L no período seco. O limite permitido de potássio na água potável não foi especificado nem por WHO (2017) nem por Brasil (2017). No entanto, deduz-se que ocorrência de íons bicarbonato na água resulta provavelmente do dióxido de carbono da atmosfera, solo ou respiração de organismos

aquáticos (Hem, 1985; Ibrahim et al., 2019). Além disso, a reação química entre as águas subterrâneas e os minerais de silicato também resulta em alta concentração de HCO_3^- nas águas subterrâneas (Appelo & Postma, 2005; Kawo & Karuppannan, 2018).

O sulfato variou de 0,25 a 49,10 mg/L com média de 7,63 mg/L no período chuvoso e de 0,01 a 32,80 mg/L com média de 5,03 mg/L no período seco. Em ambos os períodos as amostras apresentaram concentrações deste parâmetro abaixo do valor máximo permitido de potabilidade de 250 mg/L recomendados pela WHO (2017) e Brasil (2017). Produtos das atividades antropogênicas, como o uso de fertilizantes e resíduos urbanos, são fontes de SO_4^{2-} nas águas subterrâneas (Kawo & Karuppannan, 2018).

Os compostos de nitrogênio estão presentes nas águas subterrâneas da área de estudo na forma de íons amônio (NH_4^+) que representa a forma reduzida e nitrato (NO_3^-) que representa a forma oxidada e mais estável. A semelhança de muitas pesquisas, as concentrações de nitrito (NO_2^-) obtidos nesta pesquisa estão abaixo do limite de detecção do método. Segundo Hem (1985), o nitrito raramente está presente em concentrações elevadas o suficiente para influenciar o equilíbrio iônico em um grau perceptível.

O NH_4^+ foi detectado em 4 amostras no período chuvoso e variou de <0.05 a 4.98 mg/L e foi detectada em 5 amostras no período seco e variou de <0.05 a 15.7mg/L. O NH_4^+ na água potável não causa efeitos imediatos a saúde humana e, portanto, nenhum valor de diretriz baseado na saúde foi proposto pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 2017). No entanto, a União Europeia estabeleceu o valor máximo permitido para NH_4^+ de 5 mg/L (Di Lorenzo, Cifoni, Lombardo, Fiasca, & Galassi, 2014), sugerindo que as amostras P04 e P46 no período chuvoso e amostras P04 e P31 no período seco apresentaram valores de NH_4^+ acima do valor permitido. A presença de NH_4^+ nas águas subterrâneas da área de estudo indica uma contaminação ativa. O nitrito (NO_2^-) foi detectado em apenas duas amostras no período chuvoso com valores de 0.06 mg/L (P29) e 0.4 mg/L (Rio) e em 3 amostras no período seco com valores de 0.8 mg/L (P07) e 2.03 (P31) mg/L e 0.65 mg/L (Rio). E todas as amostras apresentaram valores de NO_2^- abaixo do valor máximo permitido de 3 mg/L (WHO, 2017). O nitrato (NO_3^-) variou de <0.04 a 60.4 mg/L com média de 9.44 mg/L no período chuvoso e de <0.04 a 42.60 mg/L com média de 8.55 mg/L. O NO_3^- tem sido amplamente usado como indicador de contaminação da água subterrânea em diversos estudos (Huan et al., 2020; Lapworth et al., 2017; Samatya et al., 2006). Em 3 poços (P11 no período chuvoso, P29 and P31 no período seco), os teores de NO_3^- foram encontrados acima do valor máximo

permissível de potabilidade de 50 mg/L (10 mg/L N-NO₃ de WHO, 2017); e 4 poços (P16 and P31 no período chuvoso, P10 and P14 no período seco) com teores de nitrato acima de 20 mg/L (5 mg/L de N-NO₃⁻) é um indicativo de contaminação antrópica (WHO, 2017).

O fluoreto (F⁻) variou de 0,01 a 0,31 mg/L com média de 0,14 mg/L no período chuvoso e de 0,04 a 0,37 mg/L com média de 0,16 mg/L no período seco. Em ambos os períodos as amostras apresentaram concentrações de fluoreto abaixo do valor máximo permitido de potabilidade de 1,5 mg/L recomendados pela WHO (2017) e Brasil (2017).

Os ânions apresentaram os valores médios variando na seguinte ordem decrescente HCO₃⁻ > Cl⁻ > NO₃⁻ > SO₄²⁻ > PO₄³⁻ > F⁻ no período chuvoso e no período seco.

Na figura 5.16 apresentam-se os diagramas “*boxplot*” e nas figuras 5.17 a 5.22, apresentam-se os mapas de distribuição espacial dos principais ânions analisados.

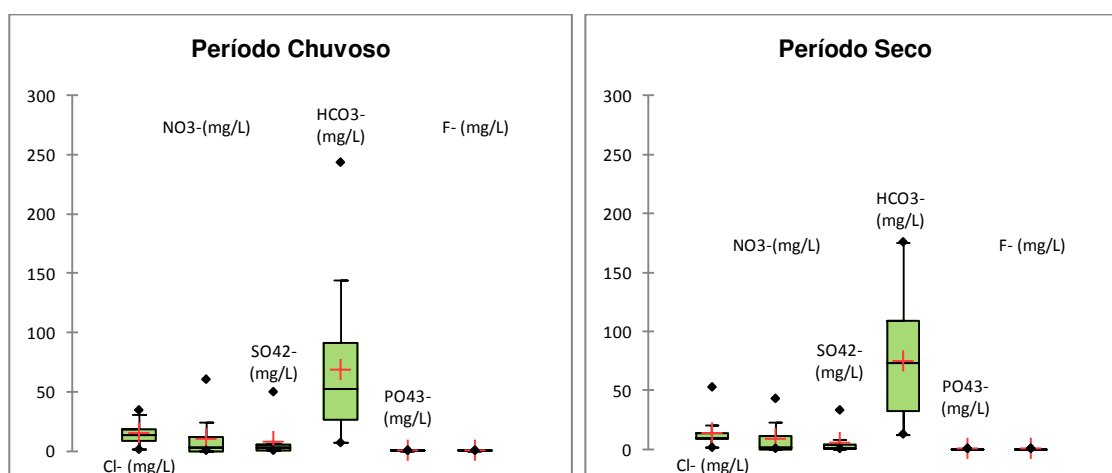


Figura 5.16: Diagramas *boxplot* para os parâmetros Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, PO₄³⁻ e F⁻, período chuvoso à esquerda e período seco à direita.

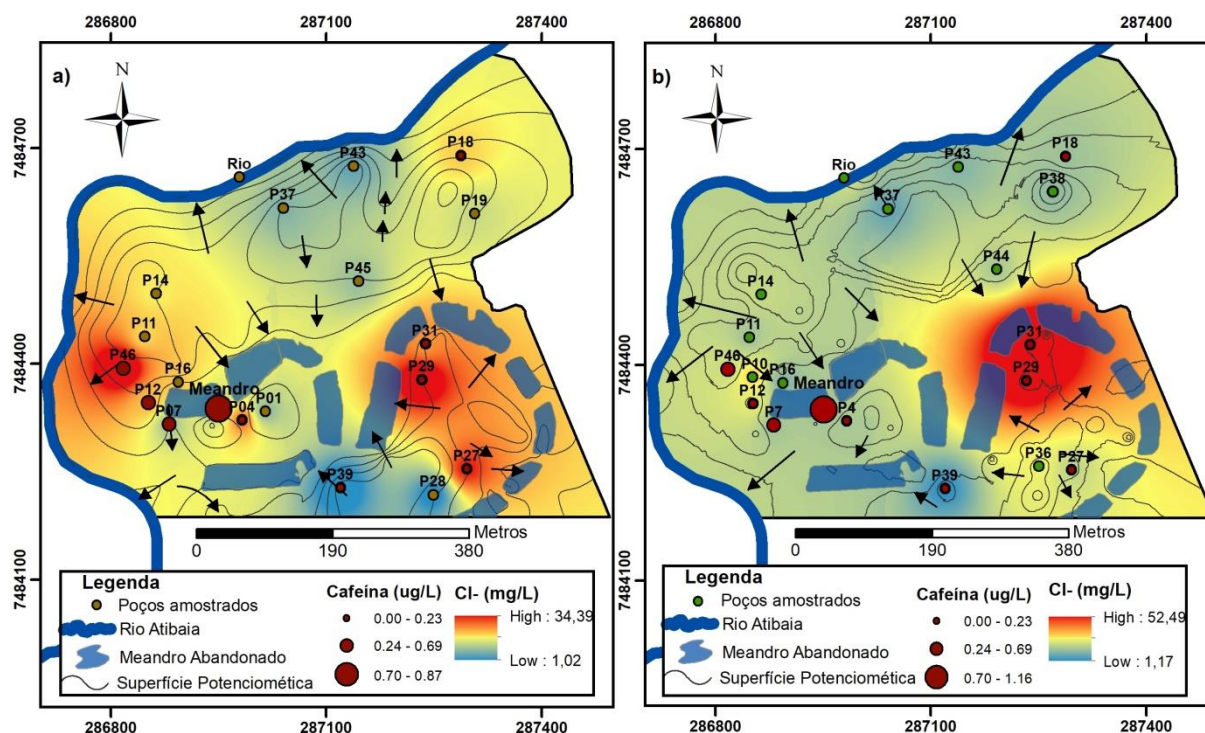


Figura 5.17: Distribuição espacial de Cl⁻ e cafeína na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.

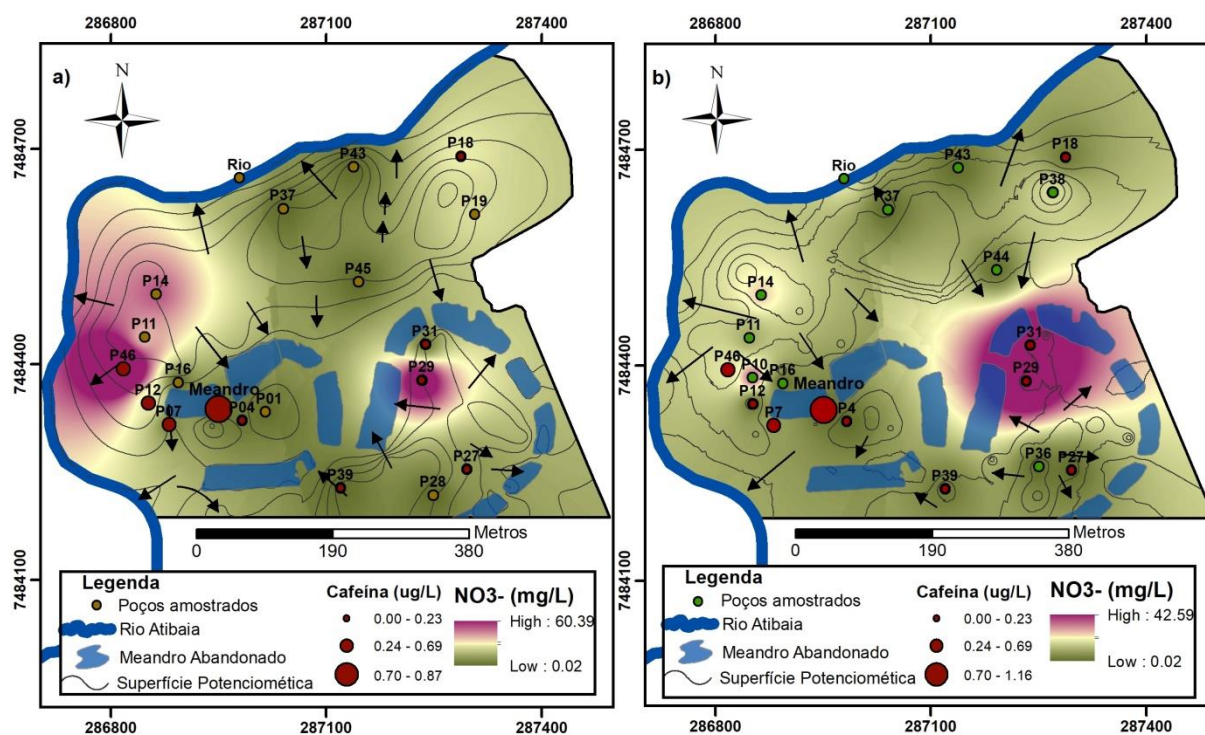


Figura 5.18: Distribuição espacial de NO₃⁻ e cafeína na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.

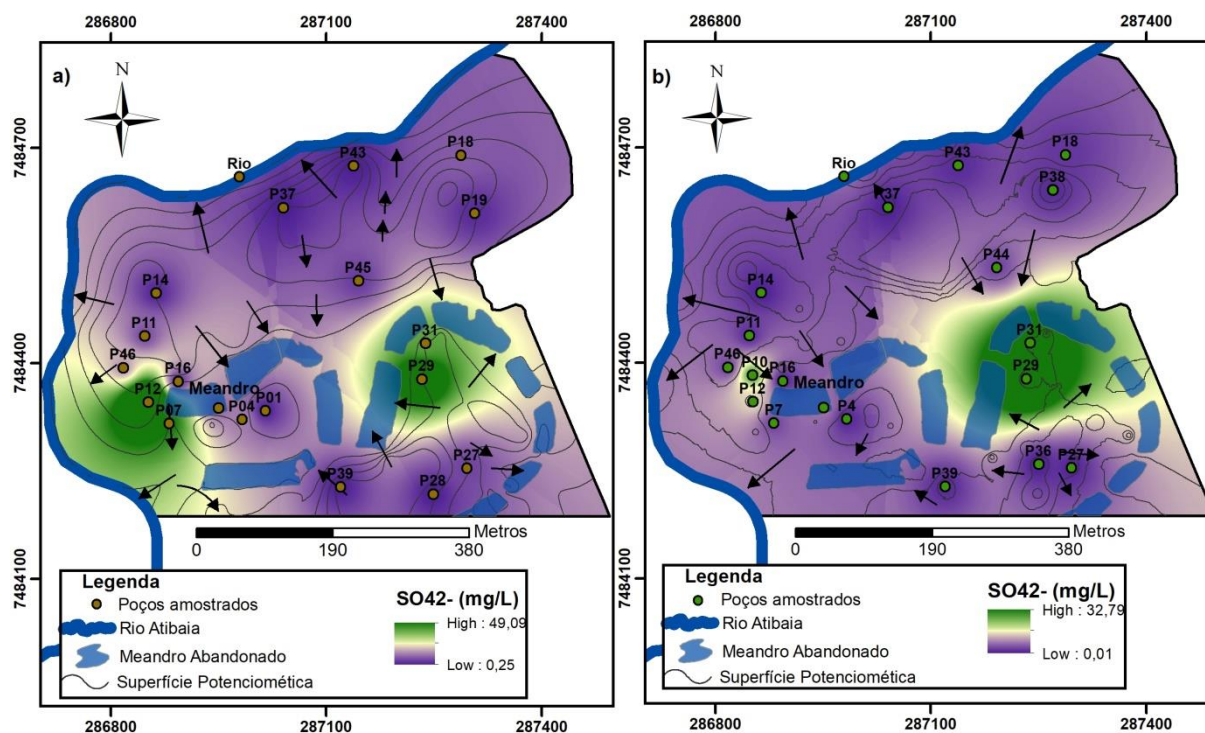


Figura 5.19: Distribuição espacial de SO_4^{2-} e cafeína na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.

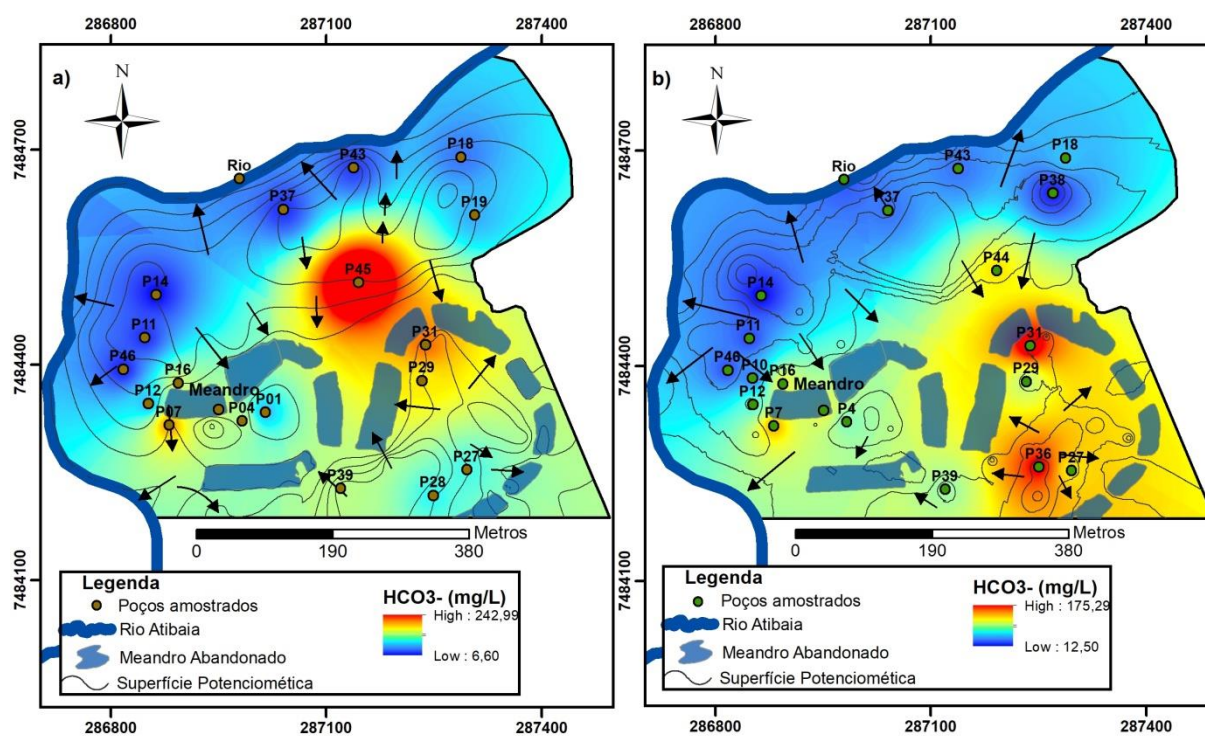


Figura 5.20: Distribuição espacial de HCO_3^- e cafeína na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.

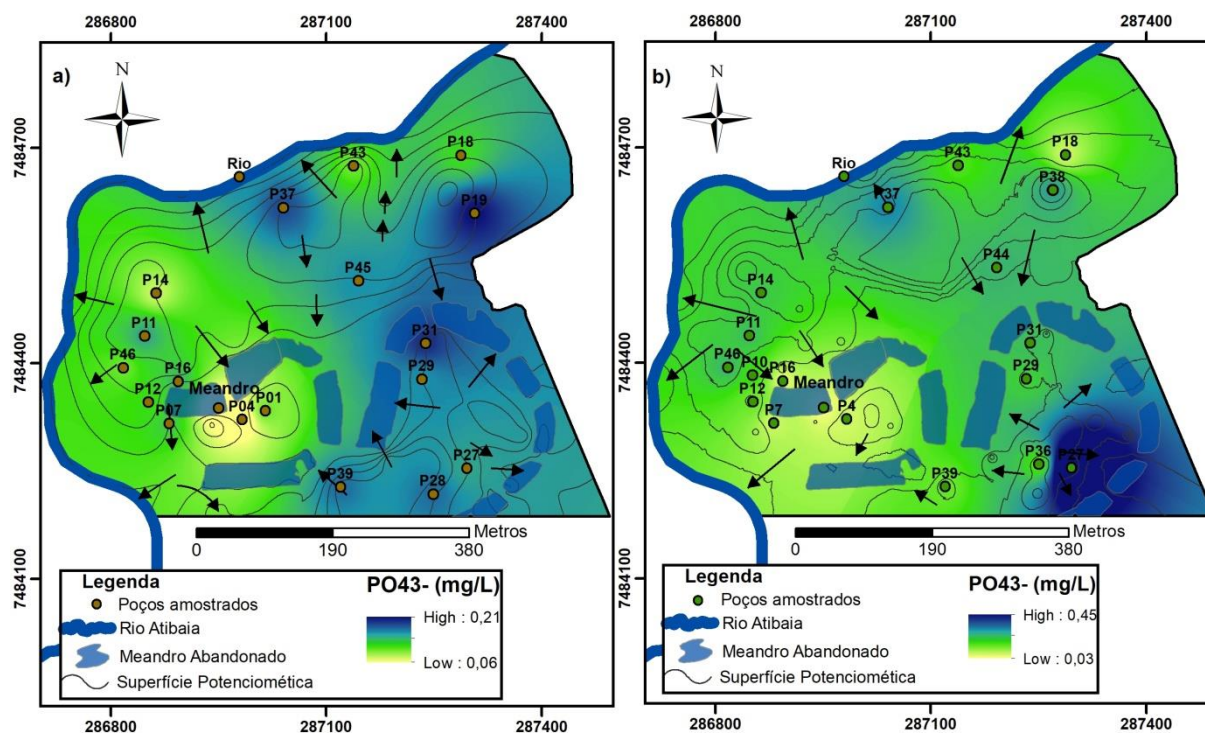


Figura 5.21: Distribuição espacial de PO_4^{3-} na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.

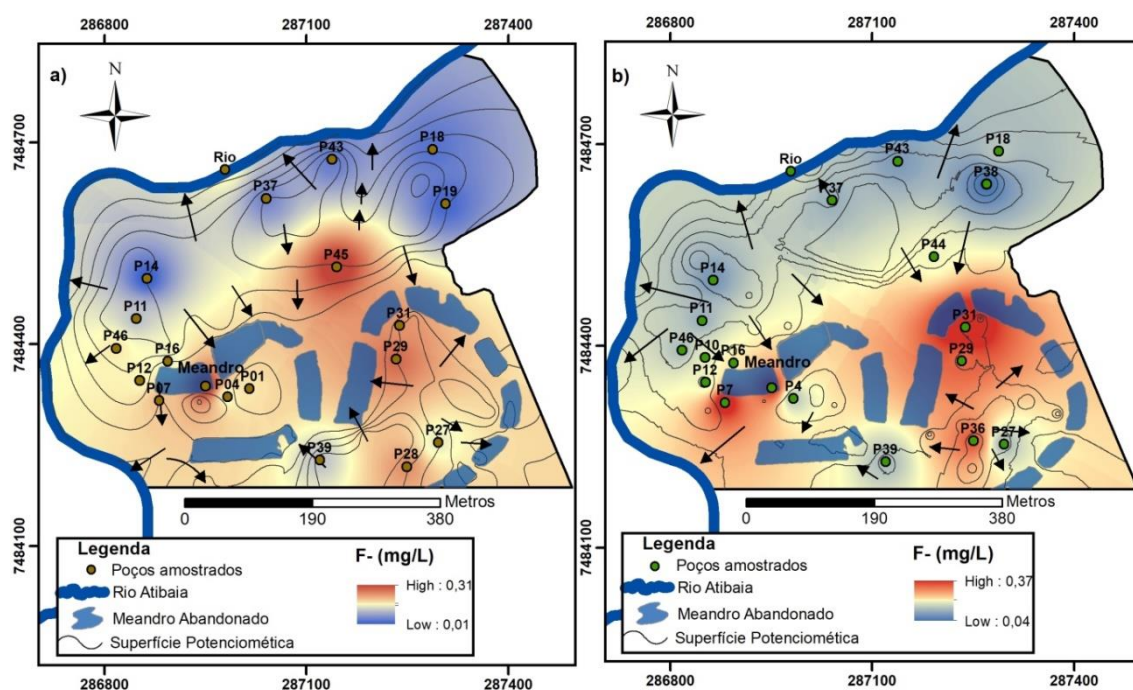


Figura 5.22: Distribuição espacial de F^- na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.

5.3.3.4. *Constituintes secundários das amostras analisadas*

O ferro variou de 0,003 a 27,97 mg/L com média de 3,37 mg/L no período chuvoso e de 0,001 a 27,55 mg/L com média de 2,91 mg/L no período seco. O valor de potabilidade máximo permitido pela WHO (2017) e Brasil (2017) para o ferro é de 0,3 mg/L, pelo que, segundo estas normas 9 amostras (P01, P16, P19, P27, P28, P39, P45, Meandro e Rio) no período chuvoso e 8 amostras (P04, P07, P16, P27, P31, P36, Meandro e rio) no período seco apresentaram valores de ferro acima do permitido, o que significa que estas águas não são boas para o consumo doméstico. As altas concentrações do ferro sugerem a presença de partículas finas ($<0,22\ \mu\text{m}$), podendo ser coloides orgânicos ou materiais do tipo húmico, que confere a algumas águas uma coloração amarela ou marrom (Hem, 1985).

O manganês variou de 0,003 a 1,01 mg/L com média de 0,26 mg/L no período chuvoso e de 0,0005 a 1,09 mg/L com média de 0,25 mg/L no período seco. O valor de potabilidade máximo permitido pela WHO (2017) e Brasil (2017) para o manganês é de 0,1 mg/L, pelo que, segundo estas normas 10 amostras (P01, P04, P12, P16, P19, P27, P28, P39, P45 e P46) no período chuvoso e 12 amostras (P04, P07, P12, P14, P16, P18, P27, P31, P36, P37, P39, e P46) no período seco apresentaram valores de manganês acima do permitido, o que significa que estas águas não são de boas qualidade para o consumo doméstico. O manganês ocorre como um constituinte menor em muitos minerais de rochas ígneas e metamórficas. Podendo se destacar como constituinte significativo de minerais de basaltos tais como olivinas, piroxênio e anfíbólio (Hem, 1985).

Geralmente, os óxidos de Fe e Mn têm uma importância maior que os de Al e Si, pois têm capacidades de sorção mais elevadas, podendo se dissolver à medida que o potencial redox decresce e reprecipitando à medida que o sistema se torna mais oxigenado (Jenne, 1968 citado por Licht, 1998). Dissoluções e precipitações alternadas tendem a manter os óxidos de Fe e Mn num estado amorfo ou com baixo grau de cristalinidade, apesar de extremamente ativos. Um baixo grau de cristalinidade facilita a incorporação não estequiométrica (sorção) de íons estranhos nos óxidos (Kuhnel et al, 1975 citado por Licht, 1998).

O boro variou de 2.6 a 24.9 $\mu\text{g/L}$ com média de 10.16 $\mu\text{g/L}$ no período chuvoso e de 0.6 a 17.63 $\mu\text{g/L}$ com média de 5.26 $\mu\text{g/L}$ no período seco indicando que houve uma diminuição significativa no período seco que pode estar associado com a volatilidade do elemento em solução (Hem, 1985). O boro está presente em sabões e detergentes e tem sido

amplamente usado como traçador de águas residuais (Schaidler, Rudel, Ackerman, Dunagan, & Brody, 2014; Schreiber & Mitch, 2006) visto ser um elemento conservador durante o transporte no aquífero (Barber, Michael Thurman, Schroeder, & LeBlanc, 1988).

O silício apresentou valores médios de 10.60 a 7.93 mg/L para os períodos chuvoso e seco respectivamente. O conteúdo de silício na água subterrânea é relativamente elevado não variando de modo significativo entre os dois períodos de amostragem. No contexto da área de estudo, as concentrações médias de silício resultam fundamentalmente da hidrólise dos minerais silicatados, que apresentam normalmente uma cinética química relativamente lenta.

O Alumínio apresentou valores médios de 41,22 e 54,15 ug/L para os períodos chuvosos e secos respectivamente. O alumínio ocorre em quantidades substanciais em muitos minerais de rocha ígnea de silicato, como os feldspatos, os feldspatoides, as micas e muitos anfibólios. A presença de alumínio nas águas subterrâneas é controlada pelo seu pH de hidrólise, e neste caso a presença de alumínio deve ser derivado de partículas coloidais presentes nas amostras analisadas.

Entre os metais As, Ba, Cd, Cr, Cu Ni, Pb e Zn, o bário apresentou valores mais elevados, seguido de zinco e cobre. Todos os elementos apresentaram valores relativamente altos no período chuvoso decorrente solubilização dos minerais devido ao aumento do nível freático. Além disso, todos apresentaram concentrações abaixo do limite máximo estabelecido pela WHO (2017) e Brasil (2017) de 10, 5, 50, 2000, 70 e 5000 µg/L respectivamente, exceto o Ba que apresentou teores acima do permitido de 700 µg/L em apenas uma amostra no período chuvoso (P46) e uma amostra no período seco (P39). Em geral as baixas concentrações destes elementos são facilmente explicáveis como resultados de adsorção ou coprecipitação em sólidos finos (óxidos hidratados, argilominerais, matéria orgânica) ou em colóides (Licht, 1998). Alguns elementos são coprecipitados antes que seus pH de hidrólise sejam alcançados como o caso de Zn e Cu, por exemplo. Portanto, um estudo realizado por Jenne (1968) citado por Licht (1998), segundo o qual revisava as informações sobre o Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn em solos, sedimentos e água, concluiu que os óxidos hidratados de Fe e Mn são os principais controladores da fixação de metais pesados.

O bário apresenta um raio iônico maior do que os demais metais alcalino-terrosos o que o impossibilita de entrar facilmente nas redes cristalinas dos carbonatos de metais

alcalino-terrosos mais leves. Além disso, um provável fator que controla a concentração de bário na água natural é a solubilidade da barita (BaSO_4), que é um mineral bastante comum deste elemento. Outro fator que pode influenciar a concentração de bário na água natural é a adsorção por óxidos ou hidróxidos metálicos (Hem, 1985).

Nas figuras 5.23, 5.24 e 5.25 apresentam-se os diagramas “*boxplot*” e nas figuras 5.6 a 5.38 apresentam-se os mapas de distribuição espacial dos parâmetros secundários (Fe, Mn, Si, Al, As, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn).

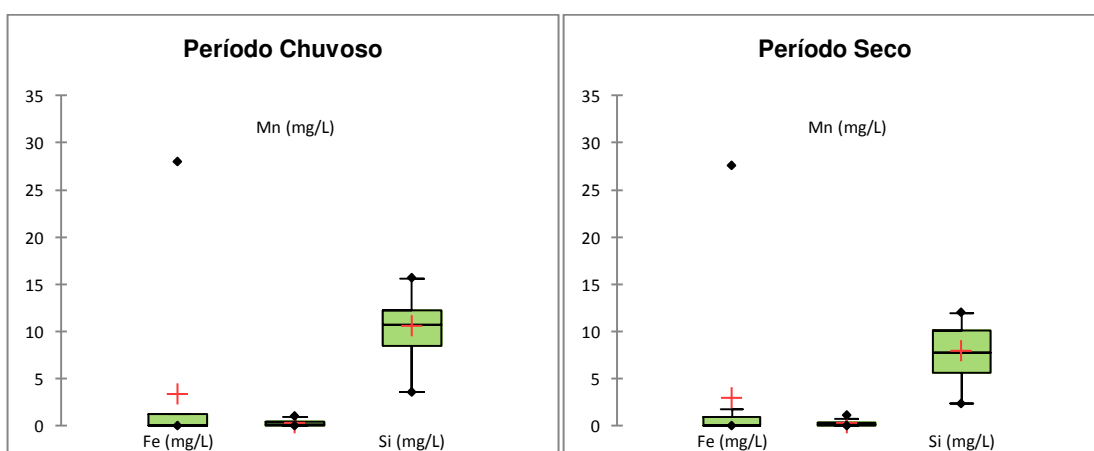


Figura 5.23: Diagramas *boxplot* para os parâmetros Fe, Mn e Si, período chuvoso à esquerda e período seco à direita.

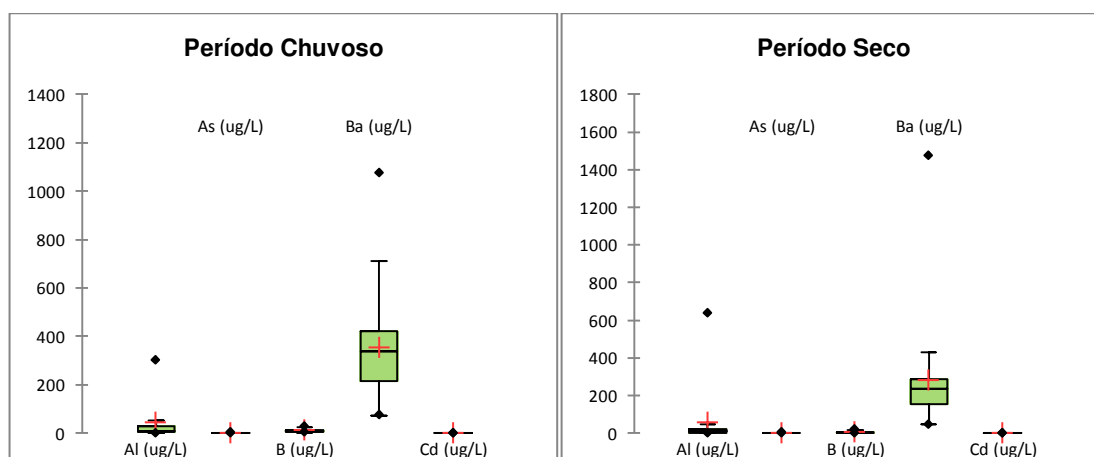


Figura 5.24: Diagramas *boxplot* para os parâmetros Al, As, B, Ba e Cd, período chuvoso à esquerda e período seco à direita.

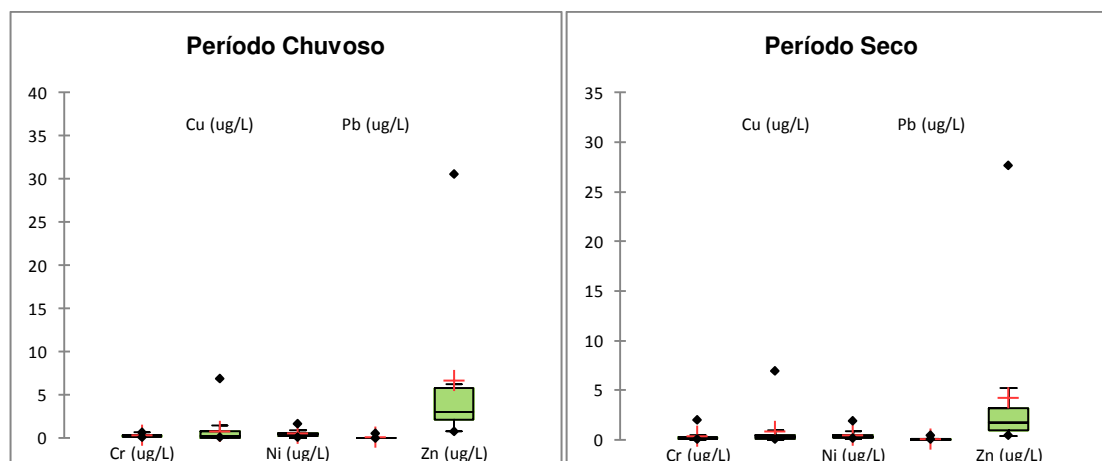


Figura 5.25: Diagramas *boxplot* para os parâmetros Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, período chuvoso à esquerda e período seco à direita.

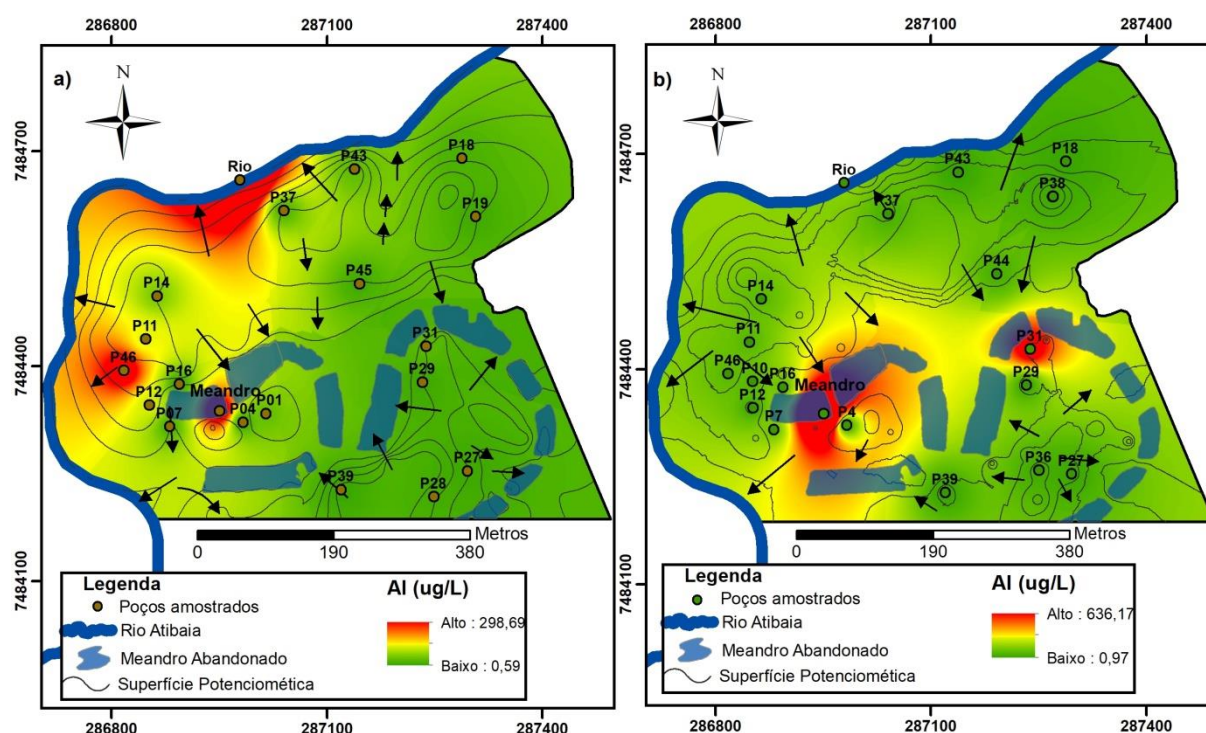


Figura 5.26: Distribuição espacial do Al na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.

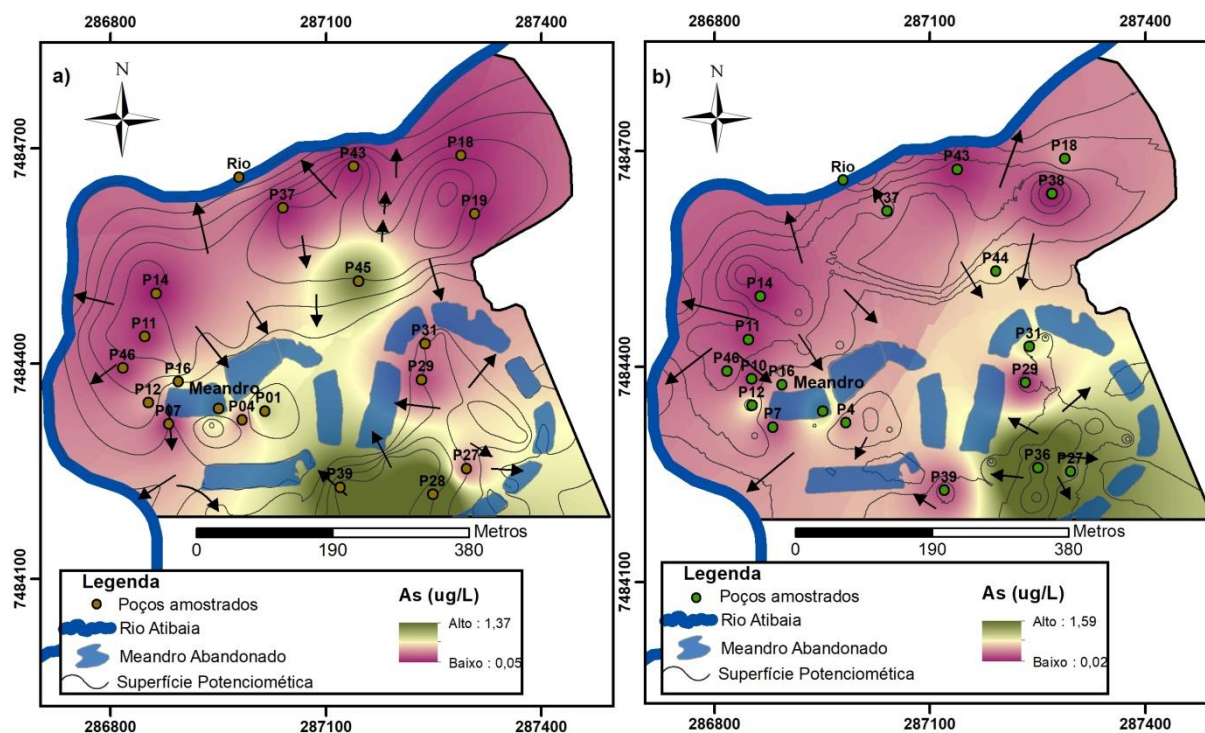


Figura 5.27: Distribuição espacial do As na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.

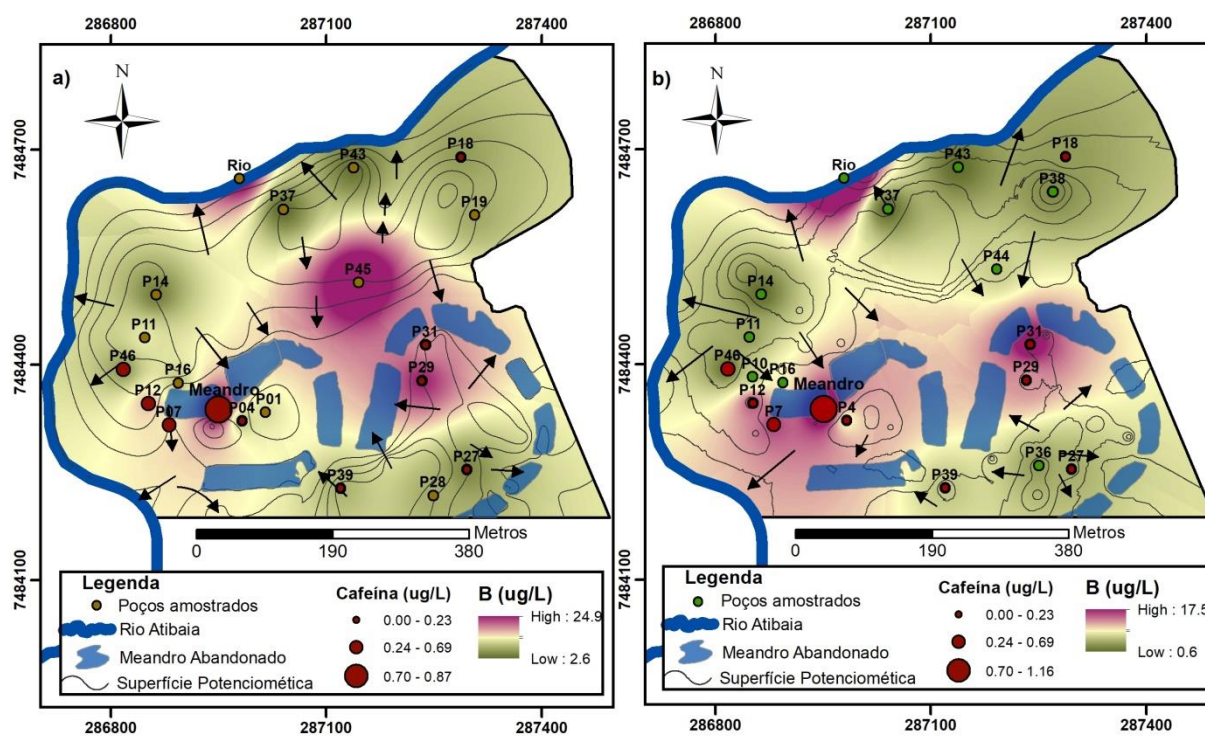


Figura 5.28: Distribuição espacial do B na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.

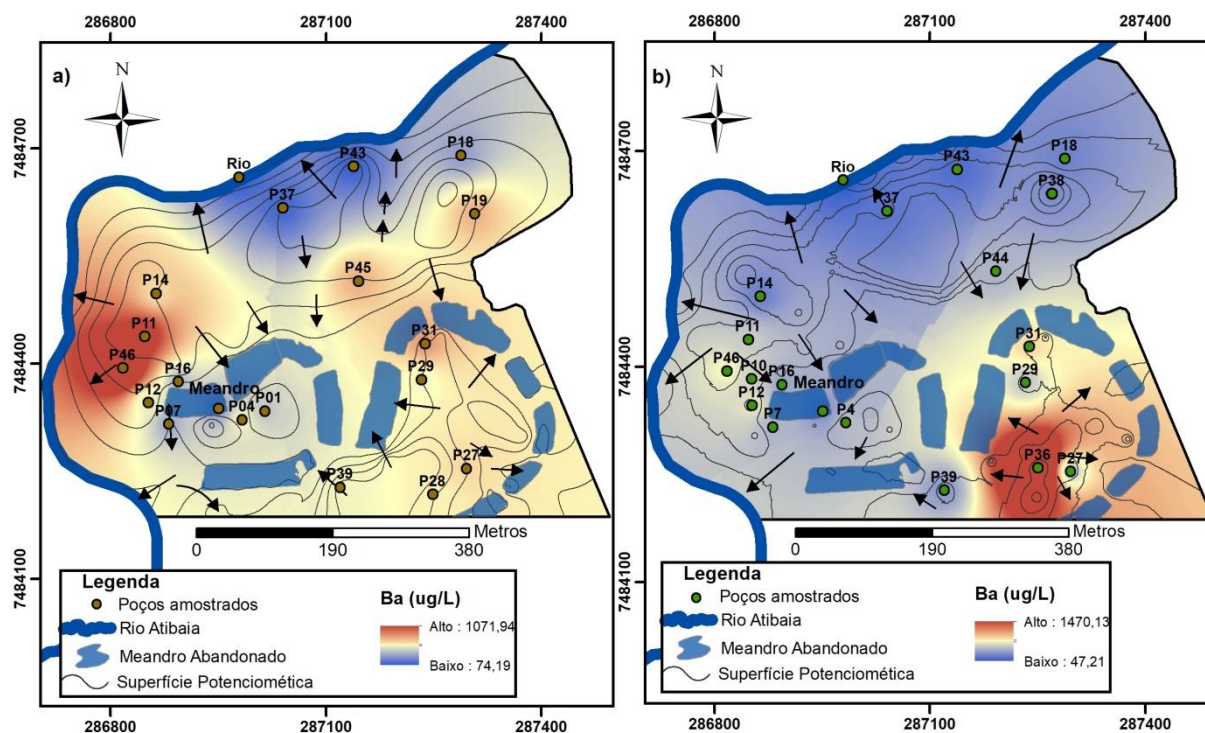


Figura 5.29: Distribuição espacial do Ba na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.

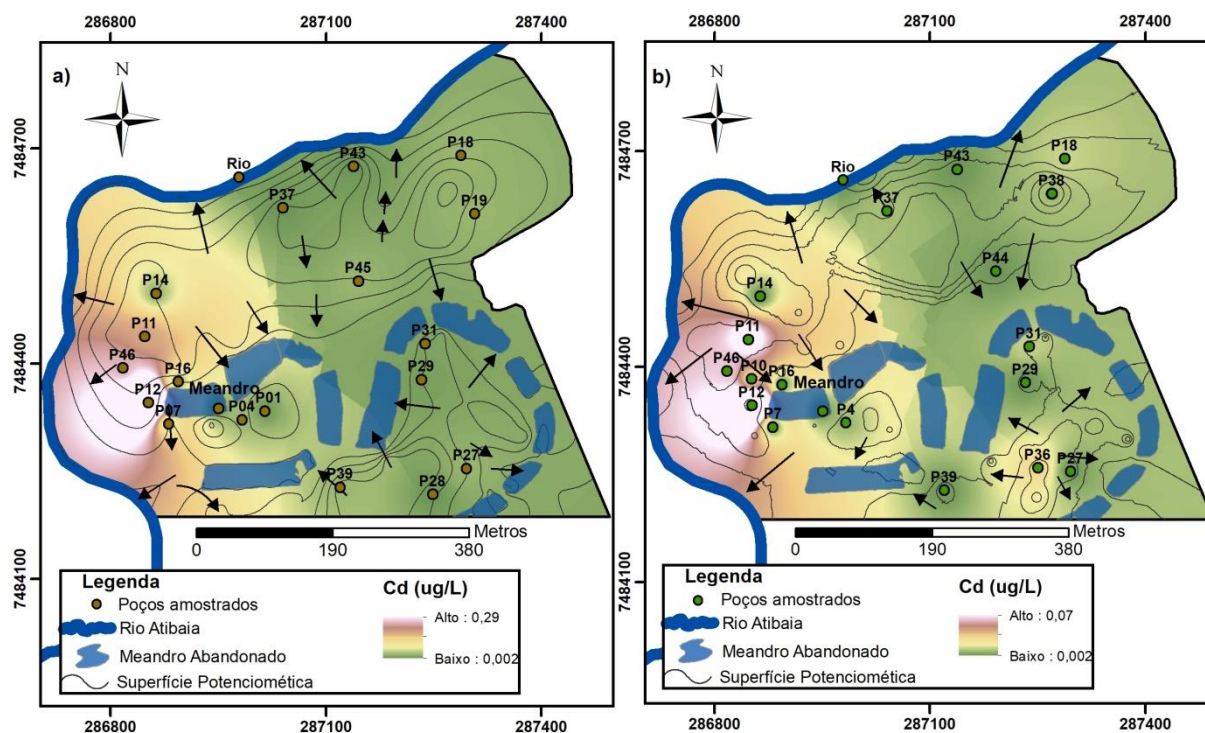


Figura 5.30: Distribuição espacial do Cd na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.

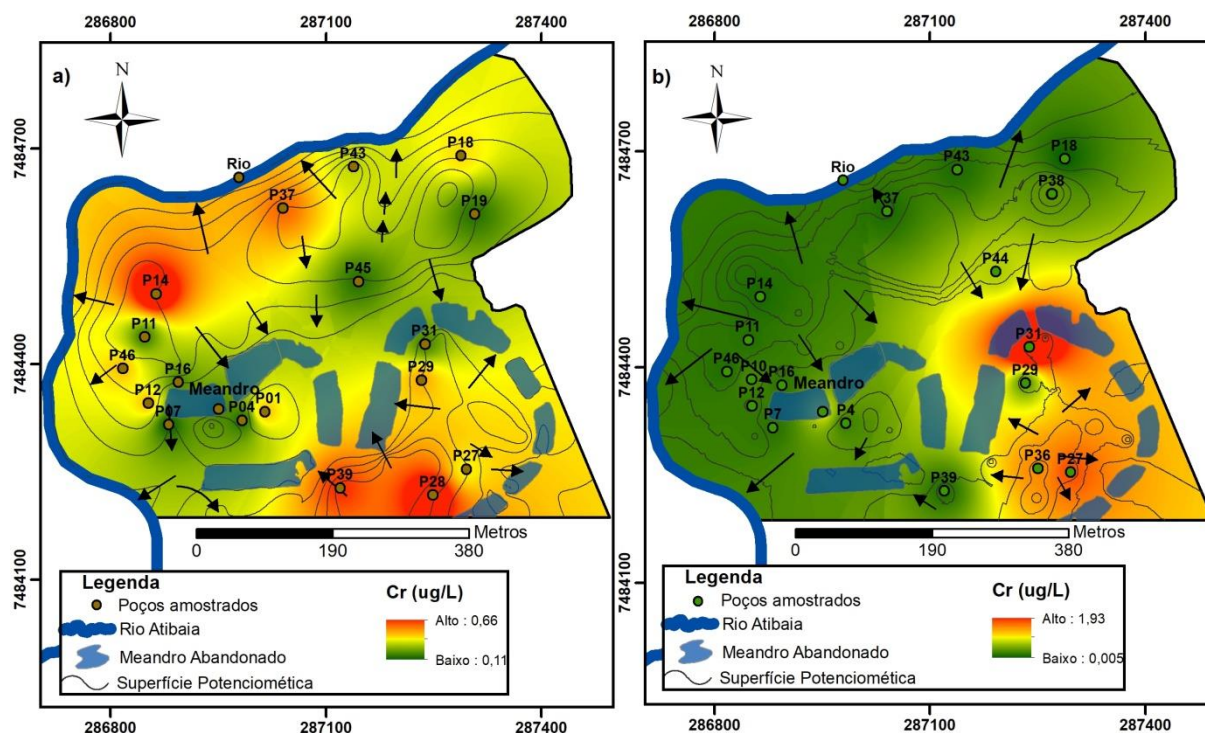


Figura 5.31: Distribuição espacial do Cr na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.

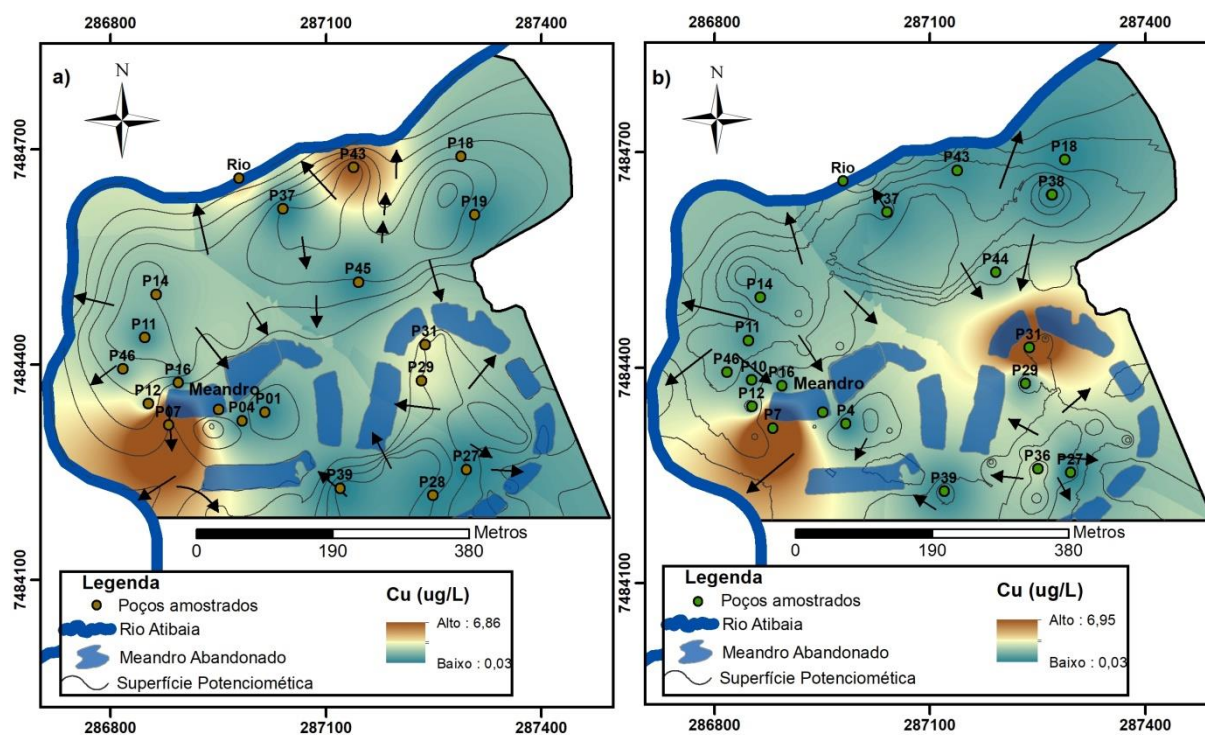


Figura 5.32: Distribuição espacial do Cu na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.

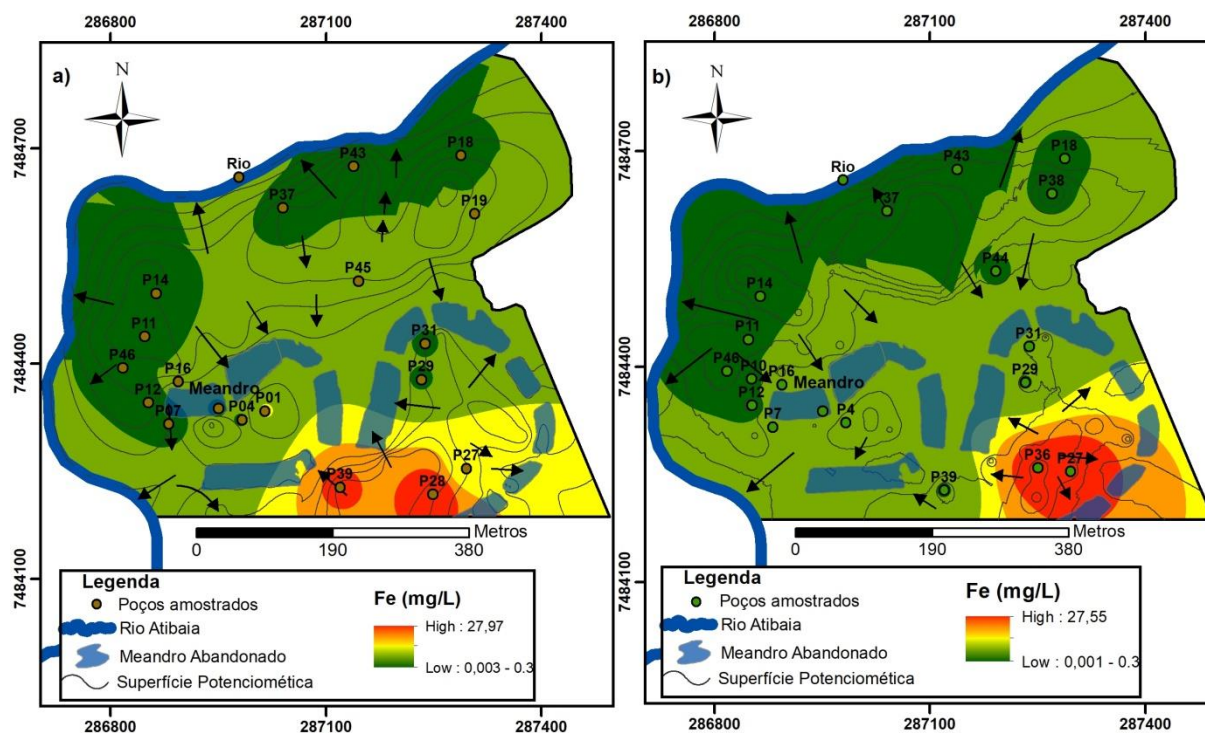


Figura 5.33: Distribuição espacial do Fe na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.

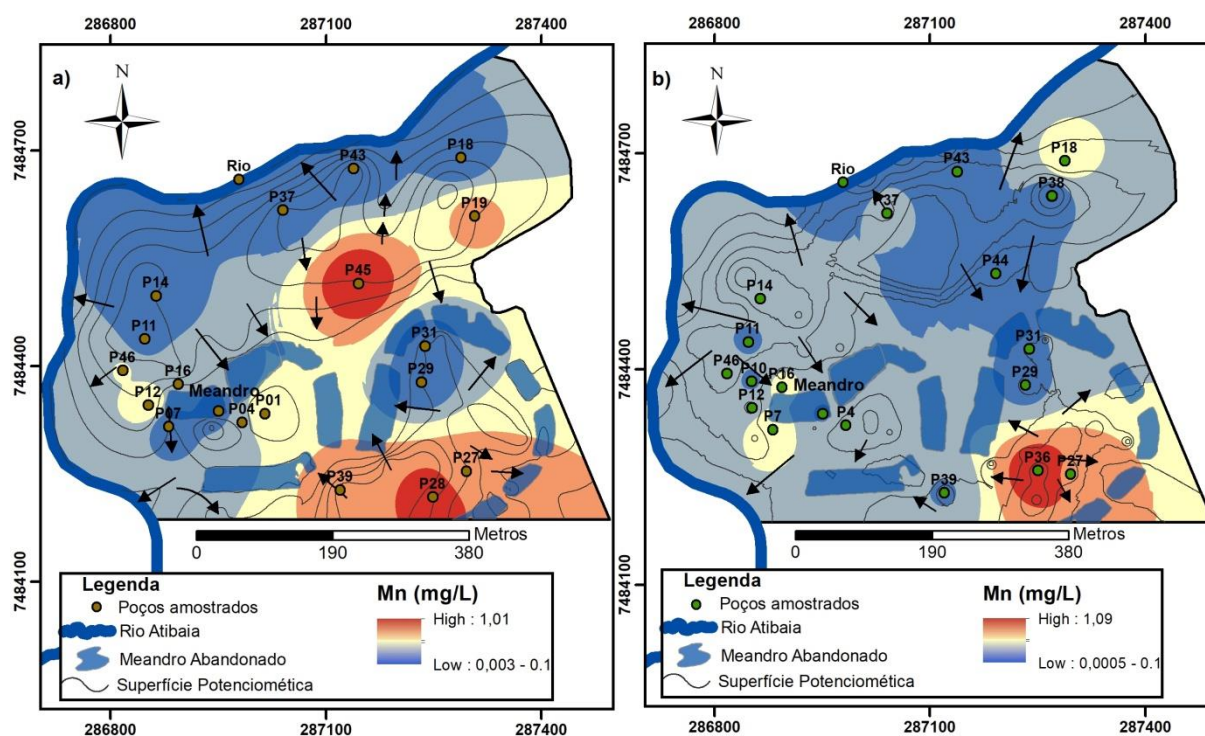


Figura 5.34: Distribuição espacial do Mn na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.

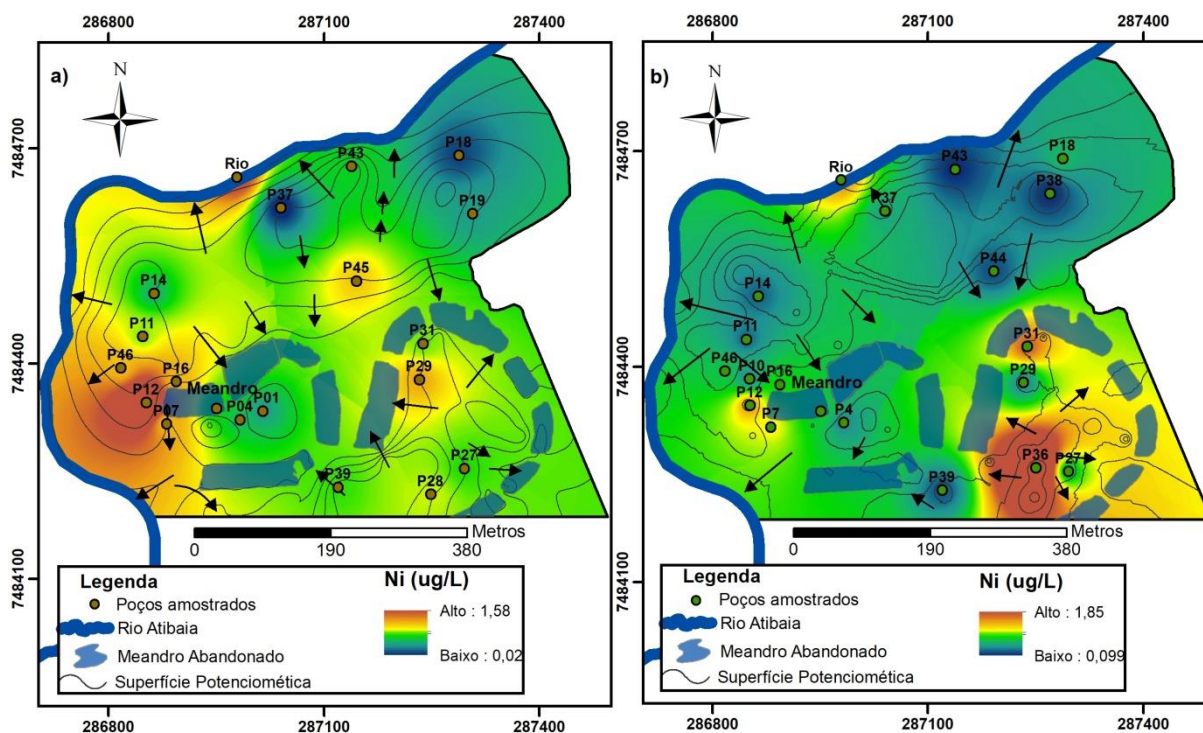


Figura 5.35: Distribuição espacial do Ni na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.

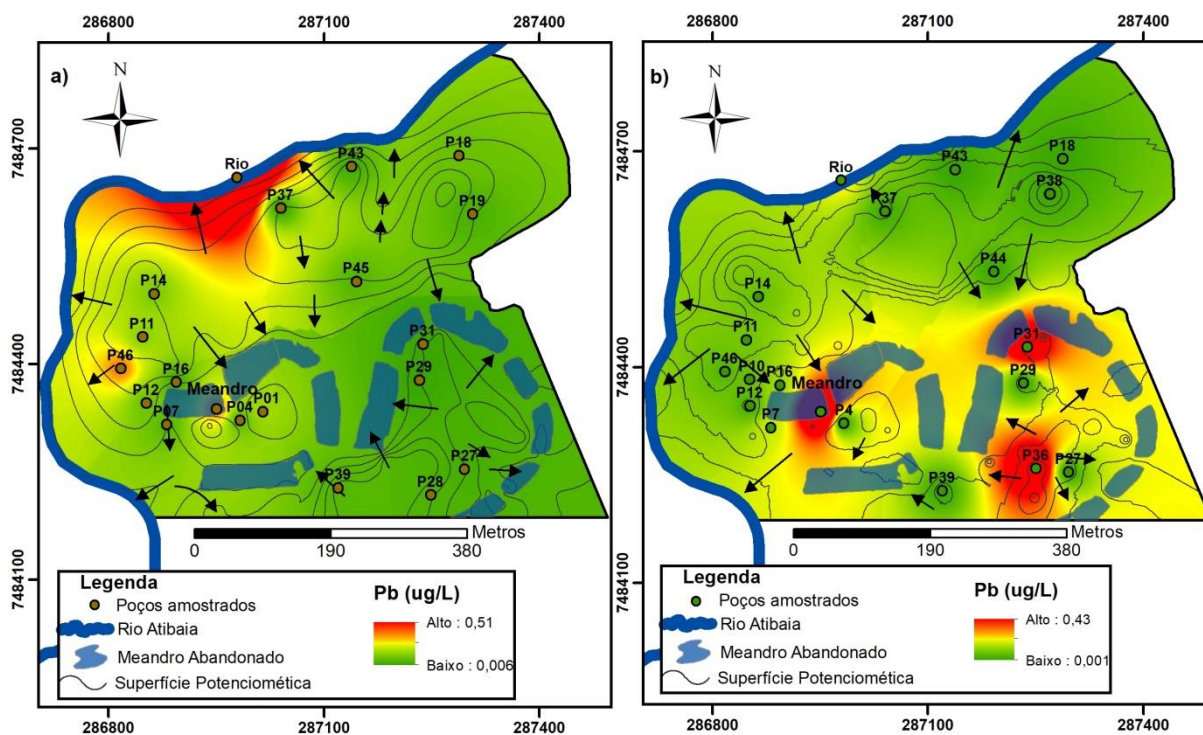


Figura 5.36: Distribuição espacial do Pb na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.

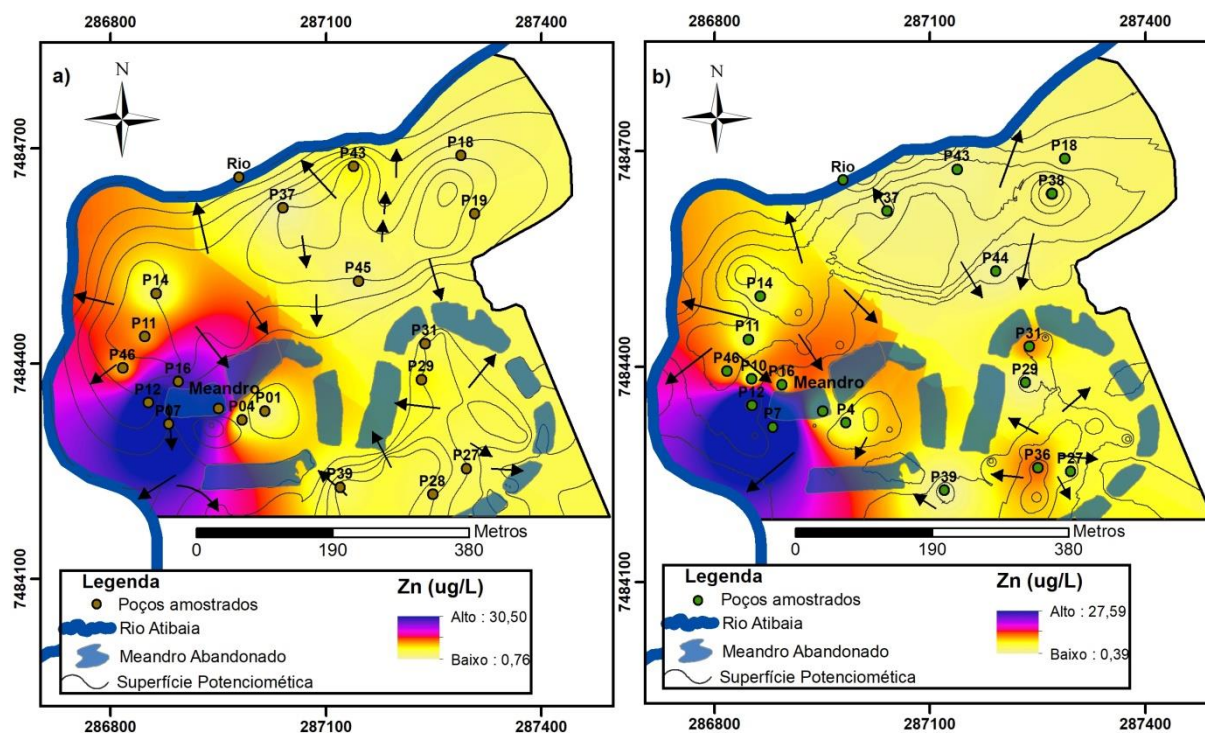


Figura 5.37: Distribuição espacial do Zn na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.

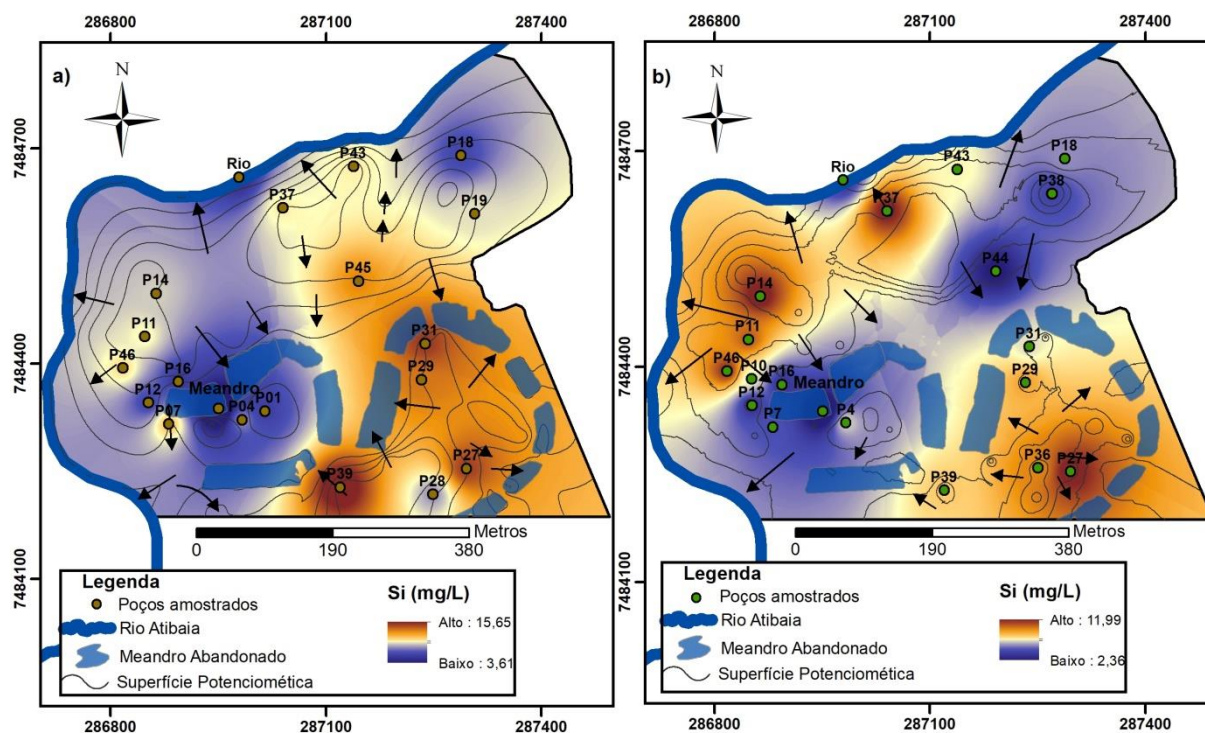


Figura 5.38: Distribuição espacial do Si na área de estudo, (a) Período chuvoso (b) Período seco.

5.3.3.5. *Análise da Distribuição Espacial de alguns parâmetros físico-químicos*

Esta secção apresenta a análise da distribuição espacial dos parâmetros pH, Eh, Cl^- , NO_3^- , K^+ , B e COD e sua relação com a distribuição da cafeína. Na Figura 5.6, apresenta-se a distribuição espacial do pH e observa-se um aumento do valor com variação temporal na direção norte-sul durante a transição do período chuvoso (maiores valores próximo ao rio na porção norte, central e oeste da área) ao período seco (maiores valores na porção central e leste da área). Os Mapas do Eh (Figura 5.7) mostram uma distribuição de teores altos de Eh nas áreas norte e centro-sul da área de estudo (período chuvoso) e sul – sudeste (período seco). Este comportamento é indicativo de existência de ambientes oxidante na região nordeste e este, e ambiente redutor na região centro-sul e sul, nas porções de menores altitudes, onde se localizam os meandros abandonados associados ao excesso de matéria orgânica.

Nas figuras 5.17 e 5.18, apresentam-se as distribuições espaciais dos íons Cl^- e NO_3^- respectivamente, e podem-se observar comportamentos semelhantes destes dois traçadores de contaminação na escala espacial e temporal, onde se evidencia maiores concentrações nas regiões oeste e leste no período chuvoso e na área leste no período seco, consistentes com uso e ocupação da área e as características das fossas sépticas observadas no local.

Apesar dos valores de Nitrato não atingirem os padrões de potabilidade na maioria das amostras, e o cloreto apresentar teores baixos, a correlação entre cloreto e nitrato é significativa e sugere aporte de esgoto doméstico nas águas amostradas. Os sistemas sépticos fornecem continuamente o nitrogênio para as águas subterrâneas, gerando variações ao longo do tempo na concentração de nitrato e na taxa de mistura com as águas subterrâneas (Nitka, DeVita, & McGinley, 2019).

As Figuras 5.15, 5.28 e 5.10 representam a distribuição espacial dos parâmetros K^+ , B e DOC. Estes parâmetros apresentam uma distribuição espacial e temporal semelhante de suas concentrações, mostrando uma deslocação da pluma da região central no período chuvoso para os meandros abandonados no período seco seguindo a direção de fluxo das águas subterrâneas. A semelhança na distribuição espacial destes parâmetros indica transporte na mesma velocidade relativa (Barber et al., 1988). A interação da cafeína com carbono orgânico dissolvido (DOC) na zona vadosa pode influenciar seu transporte (Yang, Toor,

Wilson, & Williams, 2017a). O poço P45 selecionado para amostragem no período chuvoso apresentou concentrações significativas dos elementos analisados (exceto cafeína); no entanto, a amostragem do poço no período seco foi descartada por estar abandonado em terreno aberto. A presença da cafeína está relacionada às maiores concentrações dos traçadores de efluentes domésticos Boro, DOC, potássio e nitrato.

5.3.4. Evolução hidroquímica e tipos de águas subterrâneas

O diagrama trilinear de Piper (Piper, 1953) revela os mais significativos fatores que envolvem as características hidroquímicas do aquífero e também a interação águas-rocha. Portanto, para classificar o tipo de água subterrânea ou fácies hidroquímicas do aquífero aluvial da área de estudo, seus cátions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) e ânions (Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}) foram plotados no diagrama trilinear de Piper de acordo com as figura 5.39 e 5.40.

As águas subterrâneas foram classificadas em sete tipos para os períodos chuvoso e seco. No período chuvoso as águas subterrâneas foram classificadas como: Ca-HCO_3 (30%), Ca-Na-HCO_3 (25%), Na-Ca-HCO_3 (15%), Na-Ca-Cl (10%), Na-Cl (10%), Na-Cl-HCO_3 (5%), $\text{Ca-Na-HCO}_3\text{-SO}_4$ (5%); enquanto no período seco as águas foram classificadas como: Na-Ca-HCO_3 (30%), Ca-HCO_3 (30%), Na-Ca-Cl (20%), Ca-Na-HCO_3 (5%), $\text{Na-HCO}_3\text{-Cl}$ (5%), Na-HCO_3 (5%) e Na-Cl (5%).

A composição química destas águas indica pouco tempo de residência. O bicarbonato é produto da dissociação do ácido carbônico produzido a partir da dissolução do dióxido de carbono atmosférico e dos ácidos húmicos presentes no solo (Hem, 1985).

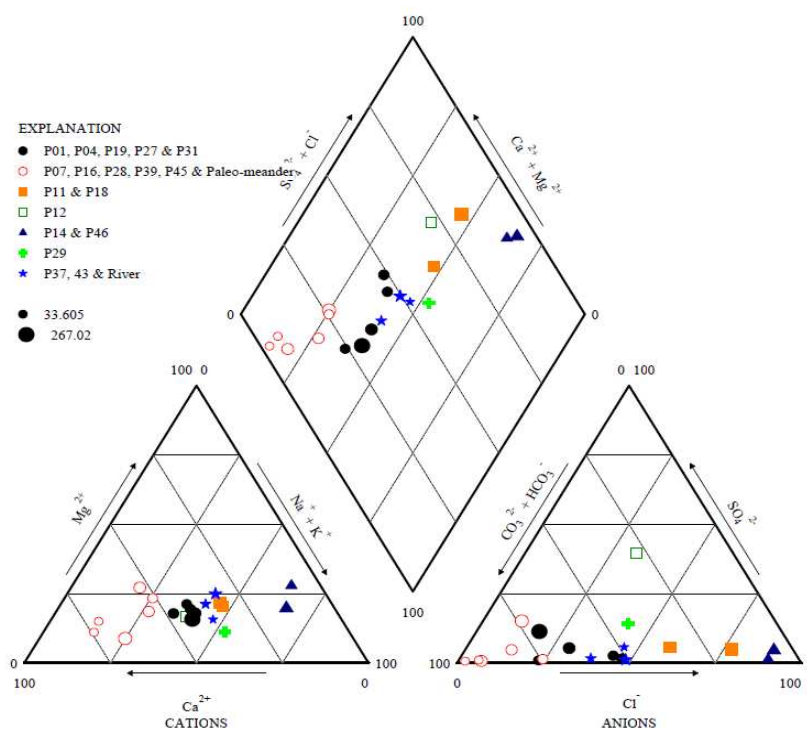


Figura 5.39: Diagrama de Piper da composição iônica das amostras do período chuvoso.

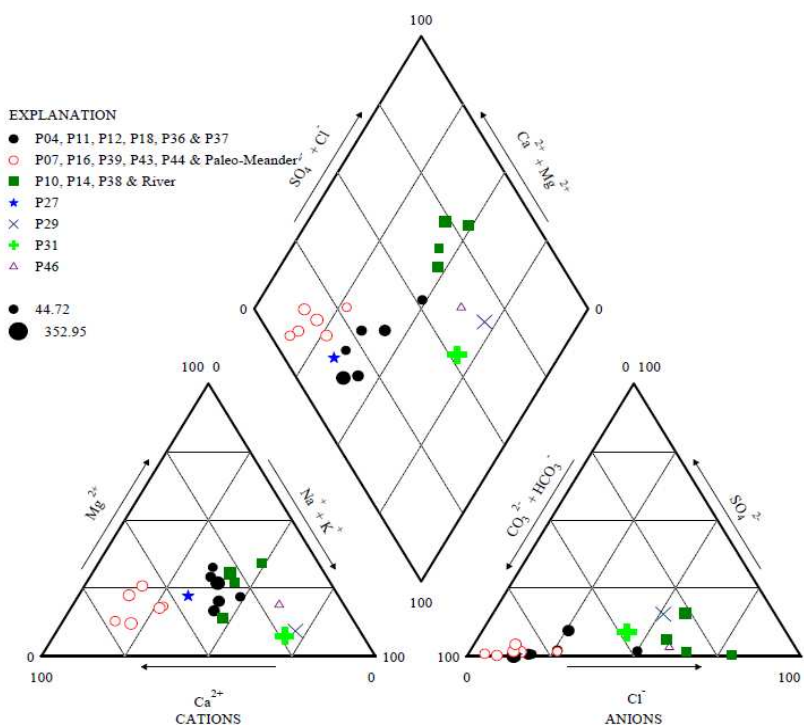


Figura 5.40: Diagrama de Piper da composição iônica das amostras do período seco.

No domínio dos cátions, as águas subterrâneas são mais enriquecidas em cálcio no período chuvoso e mais enriquecido em sódio no período seco. No entanto, a dominância de

águas subterrâneas do tipo de água $\text{Ca}^{2+}\text{-Na}^+\text{-HCO}_3^-$, indica a contribuição do intemperismo dos minerais de rocha ígneas e em outros minerais silicatados da base do aquífero aluvial. O tipo de água $\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$ indica a origem do sódio devido a processos de troca iônica reversa entre Ca^{2+} e Na^+ na superfície de minerais argilosos. Embora uma porção tenha origem nos minerais de rochas ígneas, como os feldspatos ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). No entanto, as espécies que contêm sódio e cálcio são um pouco mais suscetíveis a intemperismo (Appelo & Postma, 2005; Hem, 1985; Voutsis, Kelepertzis, Tziritis, & Kelepertsis, 2015).

No que diz respeito ao domínio dos ânions, observa-se uma evolução hidroquímica de águas bicarbonatadas para cloretadas no sentido do nordeste para sudoeste, no período chuvoso, enquanto no período seco as águas mostraram uma evolução de bicarbonatadas para mista. Já na competência dos cátions foi notada uma evolução de águas cálcica para sódica-potássica nos dois períodos.

5.3.5. Mecanismo geoquímico das águas subterrâneas

Geralmente, a química das águas subterrâneas é controlada por três mecanismos naturais dominantes, incluindo a dominância do intemperismo das rochas ou da interação águas-rochas, dominância da evaporação e dominância da precipitação atmosférica. O diagrama de Gibbs (Gibbs, 1970) tem sido amplamente utilizado em vários estudos de águas subterrâneas ou de águas superficiais para avaliar os fatores dominantes envolvidos na hidroquímica da água.

As amostras de águas subterrâneas da área de estudo mostraram as razões de Gibbs do período chuvoso variando de 0,17 a 0,88 com uma média de 0,48 para os cátions e variando de 0,02 a 0,85 com uma média de 0,34 para os ânions. No período seco as razões de Gibbs variaram de 0,18 à 0,79 com uma média de 0,50 para cátions e variando de 0,02 à 0,63 com uma média de 0,28 para ânions. A figura 5.41 representa os diagramas de Gibbs usadas para explicar o mecanismo hidroquímico das águas subterrâneas e o processo geoquímico na área de estudo. À esquerda (Figura 5.41a) estão representadas as razões dos cátions, $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/(\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+})$, e a direita (Figura 5.41b) as razões dos ânions, $\text{Cl}^-/(\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$, em função dos sólidos totais dissolvidos (TDS).

Os diagramas de Gibbs mostram que no período chuvoso a hidroquímica das águas é controlada pelo domínio da interação água-rocha e com tendências ligeiras para o

domínio da precipitação. Portanto no período seco, os diagramas ilustram um aumento das razões médias dos cátions e ânions refletindo uma tendência da evolução do domínio das rochas para o domínio da precipitação. É possível visualizar que alguns pontos foram plotados fora do diagrama, como é o caso de P14 e P46 no diagrama dos cátions e P11, P14 e P46 no diagrama dos ânions do período chuvoso e P29 e P31 no diagrama dos cátions do período seco. De acordo com Mattos, Cruz, Paula, & Sales, (2018) e Selvakumar, Chandrasekar, & Kumar, (2017), este comportamento pode estar associado com a contaminação antropogênica.

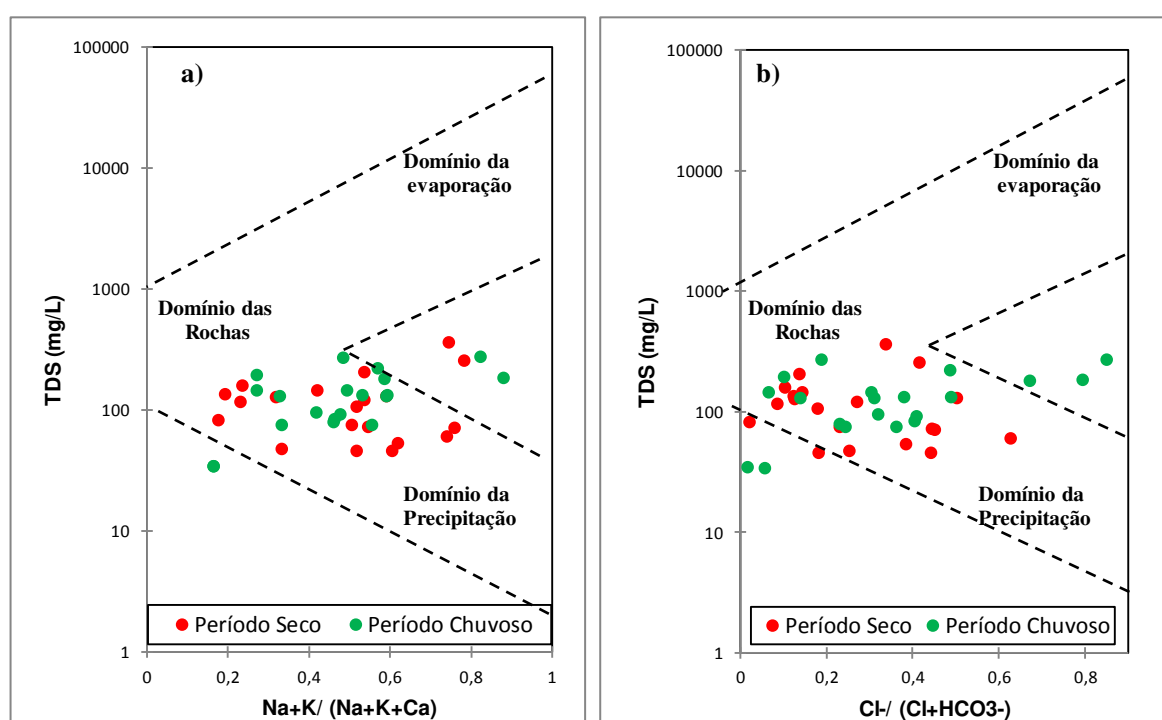


Figura 5.41: Diagrama de Gibbs para amostras da área de estudo.

5.3.6. Análise Estatística Bivariada

Nas Tabelas 5.5 e 5.6 apresentam-se as matrizes de correlação de Pearson com nível de significância de 5% ($p < 0.05$) calculados para 20 amostras de cada período de amostragem. No presente trabalho foram analisadas as correlações consideradas relevantes para caracterização de processos naturais (interação água-rocha) e para o rastreamento da contaminação das águas subterrâneas. A cafeína não foi incluída na matriz de correlação devido à baixa taxa de detecção.

Tabela 5.5: Matriz de Correlação de Pearson para 26 parâmetros das amostras do Período Chuvoso.

Parâmetro s	pH	CE	Cl-	F-	HC O3-	N O3 -	PO 43-	SO 42-	Na	K	Ca	M g	Fe	M n	Si	Al	As	B	Ba	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Z n	C O D
pH	1																									
CE	0.4 14	1																								
Cl-	0.0 64	0.3 83	1																							
F-	0.3 10	0.0 71	0.0 75	1																						
HCO 3-	- 0.0 29	- 0.2 45	- 0.0 70	0.7 18	1																					
NO3-	0.1 61	0.4 43	0.7 29	- 0.0 60	- 0.3 14	1																				
PO43-	- 0.2 62	- 0.0 53	- 0.1 50	- 0.0 85	- 0.1 69	- 0.0 94	1																			
SO42-	- 0.0 13	- 0.0 92	- 0.3 53	- 0.2 90	- 0.1 86	- 0.2 19	- 0.0 07	1																		
Na	0.2 40	0.4 27	0.7 91	0.3 29	0.2 26	0.6 13	0.0 75	0.5 94	1																	
K	0.0 23	- 0.3 45	- 0.0 69	0.6 83	0.6 46	- 0.0 86	- 0.1 94	0.2 28	- 0.0 02	1																
Ca	- 0.0 83	- 0.2 58	- 0.0 62	0.6 84	0.9 67	- 0.1 25	0.1 75	0.2 97	0.2 16	0.7 33	1															
Mg	- 0.0 79	- 0.0 84	0.4 75	0.6 50	0.6 79	0.1 58	0.0 30	0.4 04	0.6 00	0.4 88	0.6 55	1														
Fe	- 0.1 62	- 0.2 85	- 0.4 75	0.1 13	0.0 14	- 0.2 66	0.2 75	- 0.3 54	- 0.1 53	- 0.1 87	- 0.0 69	- 0.1 71	1													
Mn	- 0.4 31	0.5 10	0.2 48	0.3 00	0.4 14	- 0.1 95	0.2 77	0.1 38	0.2 98	0.3 74	0.4 18	0.2 31	0.5 78	1												
Si	- 0.2 61	0.1 22	0.1 58	0.0 73	0.3 02	0.1 22	0.5 67	0.0 61	0.3 22	- 0.2 29	0.2 89	0.1 36	0.2 13	0.2 14	1											
Al	0.5 33	0.0 34	0.0 76	0.1 99	- 0.2 47	0.2 59	- 0.1 89	- 0.0 37	- 0.0 18	0.2 23	0.2 09	- 0.1 26	- 0.1 83	0.2 43	0.4 79	1										
As	- 0.1 43	0.4 74	0.5 19	0.4 85	0.3 73	0.4 02	0.1 06	0.2 04	0.3 73	0.2 99	0.3 00	0.1 58	0.8 33	0.7 31	- 0.0 30	- 0.0 70	1									
B	0.2 75	0.2 68	0.0 23	0.8 03	0.6 53	0.0 95	- 0.0 46	0.2 94	0.2 36	0.8 32	0.6 75	0.4 99	- 0.1 99	0.1 08	- 0.2 23	0.4 32	0.2 39	1								
Ba	- 0.1 76	0.4 10	0.5 62	0.0 96	- 0.0 27	0.7 08	0.0 67	0.0 18	0.3 91	0.0 27	0.0 21	0.3 69	- 0.0 14	0.2 54	0.3 34	0.0 21	- 0.0 72	0.1 01	1							
Cd	- 0.3 04	0.0 29	0.2 36	0.0 02	0.1 71	0.2 59	- 0.1 18	0.7 42	0.1 49	0.2 21	0.0 02	0.1 75	0.1 56	0.1 07	- 0.1 27	0.0 93	0.1 09	0.0 30	0.2 24	1						
Cr	0.0 13	0.0 09	- 0.1 41	0.2 76	0.4 60	0.2 18	0.0 83	0.0 85	0.1 07	0.3 49	0.4 70	0.3 60	0.5 29	0.0 72	0.0 88	0.0 43	0.2 61	- 0.3 60	0.0 59	0.0 39	1					
Cu	0.3 45	0.2 42	- 0.1 18	0.1 01	0.1 99	- 0.0 59	0.0 64	0.3 33	0.1 30	- 0.0 12	0.2 70	0.1 14	0.2 13	0.3 66	0.0 96	0.0 31	0.2 85	0.0 95	0.2 31	- 0.0 11	0.2 71	1				
Ni	- 0.1 48	- 0.2 21	0.2 00	0.3 36	0.1 46	0.1 80	0.0 29	0.7 46	0.2 69	0.3 85	0.2 77	0.3 37	- 0.0 66	0.1 68	- 0.0 82	0.3 35	0.0 84	0.4 00	0.0 80	0.7 77	- 0.0 09	0.1 86	1			
Pb	0.4 38	0.1 27	- 0.0 31	0.0 95	- 0.2 04	0.1 01	- 0.0 40	0.1 09	0.0 97	0.1 29	0.1 94	0.2 39	0.1 05	0.1 94	0.3 89	0.9 31	- 0.0 39	0.3 88	- 0.1 49	- 0.0 35	0.0 97	0.0 63	0.0 30	1		
Zn	0.0 96	0.0 46	- 0.0 39	0.2 95	0.1 93	- 0.0 65	- 0.2 72	0.5 25	0.0 69	0.2 61	0.3 10	0.2 06	- 0.2 22	- 0.2 16	- 0.2 95	0.0 94	0.0 80	0.2 55	- 0.1 52	0.3 91	- 0.3 74	0.6 82	- 0.0 19	0.0 31	1	
COD	0.0 98	- 0.5 51	- 0.3 51	0.6 81	0.6 37	0.3 65	0.1 16	0.1 05	- 0.2 76	0.8 22	0.6 28	0.3 07	0.2 13	0.5 65	- 0.2 00	0.2 78	0.6 52	0.7 44	0.1 43	0.0 67	- 0.1 65	- 0.1 56	0.2 4	0.0 76	0.0 03	1

Os valores em negrito são diferentes de 0 com um nível de significância de $p < 0.05$.

Tabela 5.6: Matriz de Correlação de Pearson para 26 parâmetros das amostras do Período Seco

s	pH	CE	Cl-	F-	HCO ₃ -	NO ₃ -	PO ₄ 3-	SO ₄ 2-	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Si	Al	As	B	Ba	Cd	Cr	Cu	Ni
	1																						
0.350		1																					
0.123		0.868	1																				
0.543		0.836	0.604	1																			
0.489		0.808	0.423	0.808	1																		
0.081		0.639	0.884	0.389	0.089	1																	
-0.190		-0.001	0.058	-0.303	-0.035	0.038	1																
0.153		0.750	0.892	0.530	0.269	0.900	-0.043	1															
0.223		0.888	0.974	0.643	0.479	0.873	0.006	0.899	1														
0.583		0.632	0.501	0.839	0.599	0.265	-0.298	0.397	0.486	1													
0.656		0.552	0.178	0.769	0.776	0.016	-0.279	0.186	0.232	0.650	1												
0.102		0.548	0.297	0.567	0.622	0.110	-0.200	0.278	0.258	0.308	0.540	1											
-0.121		0.251	0.008	0.105	0.476	-0.226	0.581	-0.180	-0.008	-0.112	0.014	0.302	1										
-0.114		0.194	-0.116	0.233	0.507	-0.371	0.126	-0.313	-0.106	-0.012	0.152	0.395	0.782	1									
-0.574		-0.081	0.062	-0.325	-0.222	0.157	0.500	-0.028	0.079	-0.551	-0.536	-0.273	0.354	0.212	1								
0.519		0.238	0.155	0.515	0.280	0.043	-0.234	0.138	0.150	0.736	0.342	0.154	-0.093	-0.167	-0.462	1							
0.113		0.434	0.131	0.426	0.695	-0.240	0.131	-0.096	0.126	0.260	0.251	0.571	0.788	0.753	-0.004	0.211	1						
0.633		0.402	0.344	0.599	0.329	0.237	-0.211	0.357	0.326	0.784	0.470	0.102	-0.160	-0.156	-0.627	0.549	0.083	1					
-0.138		0.440	0.238	0.387	0.540	-0.003	-0.060	0.041	0.246	0.061	0.124	0.572	0.624	0.671	0.202	-0.068	0.825	-0.129	1				
-0.406		-0.068	0.031	-0.102	-0.138	-0.113	-0.074	0.029	-0.030	0.048	-0.204	-0.027	-0.079	0.065	-0.031	-0.131	0.102	0.025	0.176	1			
0.277		0.790	0.685	0.573	0.718	0.385	0.351	0.397	0.659	0.549	0.323	0.351	0.489	0.250	0.039	0.330	0.582	0.246	0.424	-0.122	1		
0.401		0.498	0.338	0.700	0.513	0.243	-0.178	0.201	0.355	0.622	0.681	0.165	-0.057	0.182	-0.175	0.139	0.049	0.394	0.111	-0.099	0.340	1	
0.111		0.477	0.286	0.542	0.578	-0.008	-0.108	0.050	0.277	0.365	0.234	0.491	0.529	0.675	-0.031	0.072	0.815	0.294	0.837	0.218	0.463	0.322	1
0.468		0.472	0.300	0.707	0.555	0.077	-0.256	0.135	0.298	0.732	0.399	0.418	0.233	0.220	-0.324	0.814	0.612	0.511	0.461	-0.115	0.559	0.293	0.594
0.005		0.164	0.042	0.313	0.238	-0.125	-0.192	0.021	0.018	0.359	0.349	0.123	-0.025	0.302	-0.243	-0.074	0.138	0.268	0.147	0.674	-0.035	0.535	0.355
0.625		0.524	0.323	0.691	0.619	0.062	-0.176	0.211	0.336	0.888	0.536	0.213	0.101	0.081	-0.477	0.819	0.417	0.712	0.104	-0.026	0.594	0.353	0.351

es em negrito são diferentes de 0 com um nível de significância de $p < 0.05$.

De acordo com as matrizes de correlação apresentados nas tabelas 5.5 e 5.6 observa-se que:

As correlações significativas entre Ca, Mg e HCO_3^- podem estar diretamente associadas com a dissolução de carbonatos.

As correlações significativas observada entre os pares Pb e Al no período chuvoso e no período seco está associado com os mecanismos de substituição iônica nos sítios cristalográficos dos minerais associados a semelhanças dos raios iônicos e das cargas iônicas.

As correlações significativas entre o pH e Al indica que a presença de alumínio dissolvido é dependente do pH.

As correlações significativas entre NO_3^- e Cl^- ; COD e K, observadas tanto no período chuvoso assim como no período seco, sugere uma contaminação antropogênica por esgoto domestico.

As correlações Significativas verificadas entre o Ca, Mg e Ba se deve ao fato destes elementos pertencerem ao mesmo grupo na tabela periódica o que lhes confere propriedades químicas semelhantes. As correlações significativas entre o As, Fe e Mn pode estar associado com a afinidade entre os minerais de origem destes elementos tais como a pirita, arsenopirita e a manganita.

5.3.7. Processos hidrogeoquímicos

As abundâncias relativas de espécies iônicas presentes nas águas subterrâneas foram avaliadas através de diagramas bivariadas, que ilustram a relação entre os constituintes dissolvidos nas águas subterrâneas que indicam o possível processo hidroquímico pelo qual a química das águas subterrâneas evoluiu.

As amostras de água subterrânea analisadas mostram que a razão molar de Na^+/Cl^- varia de 0,99 a 7,23 (média 2,03) durante o período chuvoso, enquanto varia de 0,80 a 4,65 (média 1,52) durante o período seco. Onde 95% e 90% das amostras nos períodos chuvoso e seco respectivamente apresentam a razão molar $\text{Na}^+/\text{Cl}^- > 1$; e 5% e 10% das amostras dos períodos chuvoso e seco respectivamente apresentam a razão molar $\text{Na}^+/\text{Cl}^- < 1$. Conforme se ilustra no gráfico Na^+ versus Cl^- (Figura 5.42a) as amostras que apresentam razão molar $\text{Na}^+/\text{Cl}^- > 1$ caem acima da linha 1:1, indicando que excesso de Na^+ sobre Cl^- está associado com o mecanismo de intemperismo de silicatos (Albita) ou contaminação antropogênica, (Ansari & Umar, 2019; Hem, 1985; Meybeck, 1987). Todavia, as amostras que apresentam razão $\text{Na}^+/\text{Cl}^- < 1$ caem muito perto da linha 1:1, indicando que o processo de troca iônica é responsável pela redução de sódio e enriquecimento relativo do cloreto respectivamente (Ansari & Umar, 2019; Hem, 1985; Li et al., 2014).

No entanto, o diagrama de dispersão da razão molar de Na/Cl versus CE (Figura 5.42b), mostra que a linha de tendência é ligeiramente decrescente no período chuvoso, sugerindo que a origem do sódio e cloro poderá ter uma contribuição da contaminação antropogênica (Ansari & Umar, 2019). Enquanto que, no período seco a linha de tendência mostra ligeiro crescimento indicando a influencia da evaporação e evapotranspiração como os processos que contribuem para o enriquecimento de sódio e cloro nas águas subterrâneas da área de estudo (Lakshmanan, Kannan, & Kumar, 2003; Reddy, 2013).

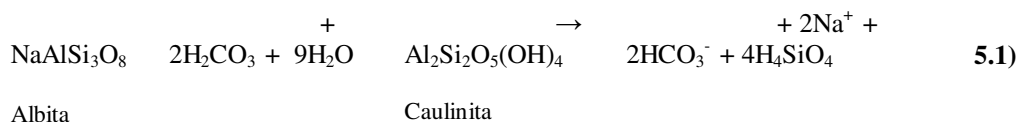
O diagrama de dominância de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ contra $\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$ (Figura 5.42c) mostra que as amostras caem acima e próximas da linha 1:1 no período chuvoso e abaixo da linha 1:1 no período seco. As amostras que se encontram acima e próximas da linha 1:1 indicam que o teor relativamente alto de cálcio e magnésio na água subterrânea da área de estudo pode ser derivado de reações de troca iônica, assumindo que a área de estudo é empobrecida em minerais carbonáticos (Varol & Davraz, 2013). Além disso, os depósitos aluviais poder conter alguns minerais solúveis que podem se dissolver nas águas subterrâneas sob condições adequadas liberando o cálcio e Magnésio (Li et al., 2014). As amostras que se encontram abaixo da linha 1:1 confirmam o papel do intemperismo do silicato como um mecanismo importante para a ocorrência de sais dissolvidos nas águas subterrâneas (Lakshmanan et al., 2003; Varol & Davraz, 2013).

O gráfico de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ versus HCO_3^- (Figura 5.42d) mostra que todas as amostras dos dois períodos caem abaixo da linha 1:1, o que indica que uma grande fração de cálcio e magnésio foi derivada de fontes não carbonatadas, e sugere ainda que o excesso de alcalinidade na água foi possivelmente balanceado pelos cátions $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ (Ansari & Umar, 2019; Varol & Davraz, 2013). Além disso, pode-se observar que a maioria das amostras do período chuvoso caem ao longo da linha 2:1 e a maioria das amostras do período seco caem abaixo da linha 2:1, sugerindo que a predominância de bicarbonatos é atribuída ao intemperismo de silicatos com uma contribuição de infiltração da água das chuvas.

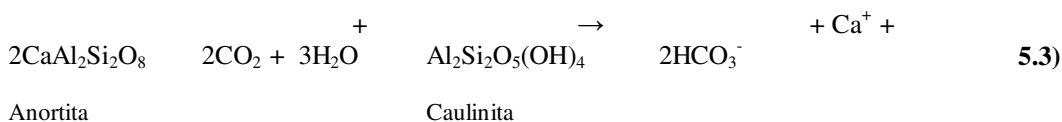
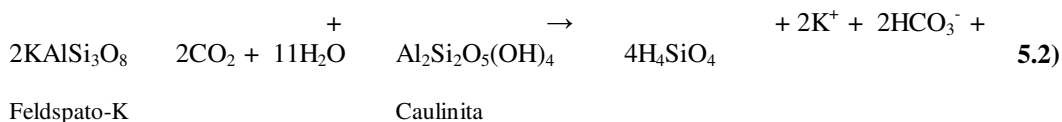
A representação da razão molar de Ca/Mg (figura 5.43a) mostra que 60 e 50% das amostras dos períodos chuvoso e seco respectivamente representam uma razão Ca/Mg > 2, o que indica o papel dos minerais de silicato na contribuição de cálcio e magnésio nas águas subterrâneas da área de estudo (Belkhiri et al., 2018). Além disso, 30 e 35% das amostras do período chuvoso e seco respectivamente apresentaram razão molar de Ca/Mg entre 1 e 2, e ainda 10 e 15% das amostras do período chuvoso e seco respectivamente apresentaram a razão molar de Ca/Mg < 1. Segundo Belkhiri et al. (2018), os dois últimos grupos estariam teoricamente associados com a dissolução da calcita e dolomita respectivamente, no entanto, sabe-se que não ocorrem rochas carbonáticas na área de estudo, assim sugere-se que o processo de troca catiônica é o responsável pela fornecimento de cálcio e magnésio nas águas subterrâneas na área de estudo.

No entanto, a Figura 5.43b, onde são plotados os parâmetros Na^+ versus HCO_3^- mostra que a maioria das amostras em ambos os períodos são plotadas abaixo e próximas da

linha 1:1, sugerindo que o intemperismo de silicatos é o processo responsável pela dominância do HCO_3^- (Lakshmanan et al., 2003; Sunkari, Abu, Bayowobie, & Dokuz, 2019). Conforme mostrado na equação 5.1, a dissolução incongruente da Albita produz caulinita e libera Na^+ , HCO_3^- e sílica para a solução (Appelo & Postma, 2005).



O excesso da concentração de HCO_3^- pode ter surgido como subproduto da hidrólise de feldspato-K (equação 5.2) e anortita (equação 5.3), conforme observado através de coeficientes de correlações significativas entre K^+ versus HCO_3^- ($r = 0,64$ e $r = 0,60$ nos períodos chuvoso e seco respectivamente), e coeficientes correlações significativas entre Ca^{2+} versus HCO_3^- ($r = 0,97$ e $r = 0,78$ nos períodos chuvoso e seco respectivamente) (Mortatti & Enzweiler, 2019).



No gráfico de $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ versus Total Cátions (figura 5.43c), mostra que todas as amostras dos dois períodos caem a baixo das linhas 1:1, enfatizando que o fornecimento de cátions ocorre através de processo de intemperismo de silicatos e/ou através de sais presentes no solo (Ansari & Umar, 2019; Varol & Davraz, 2013).

O gráfico de Ca^{2+} versus SO_4^{2-} (Figura 5.43d) mostra que todas as amostras dos dois períodos caem acima da linha 1:1, refutando a hipótese de influência da dissolução do gipsita como origem dos íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} nas águas subterrâneas da área de estudo. O sulfato ocorre na área de estudo sob maior concentração no período chuvoso, e segundo Mattos et al., (2018) este resultado pode ser derivado da mobilização de íons do intemperismo de rochas evaporíticas ou processos pedogênicos (ciclo biogeoquímico do enxofre). Portanto, Ansari & Umar (2019) corroborado por Mattos et al., (2018), acrescentam ainda que a

quantidade de sulfato presente nas águas subterrâneas pode ser atribuída às atividades antropogênicas.

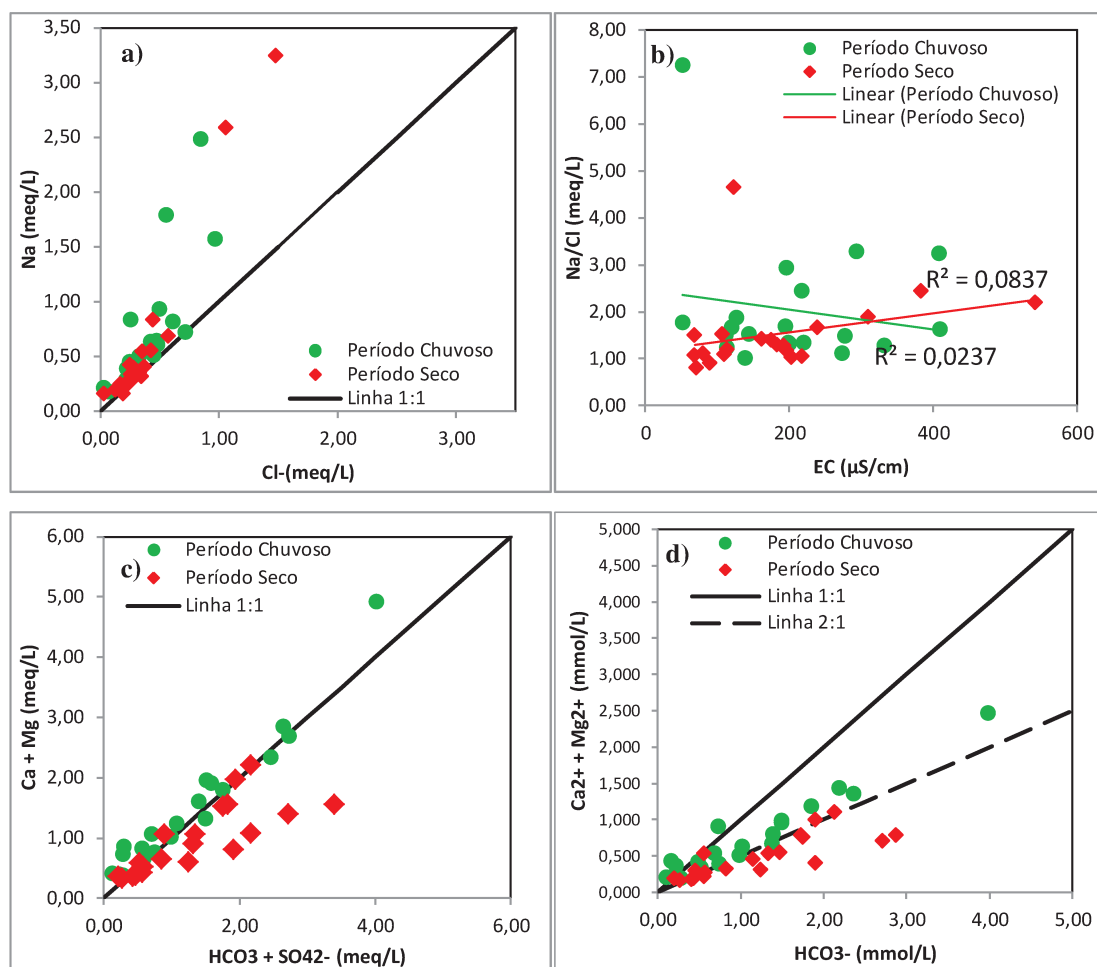


Figura 5.42: Gráfico de dispersão entre (a) Na vs Cl⁻, (b) Na /Cl⁻ vs EC, (c) Ca + Mg vs HCO₃⁻ + SO₄²⁻, (d) Ca + Mg vs HCO₃⁻.

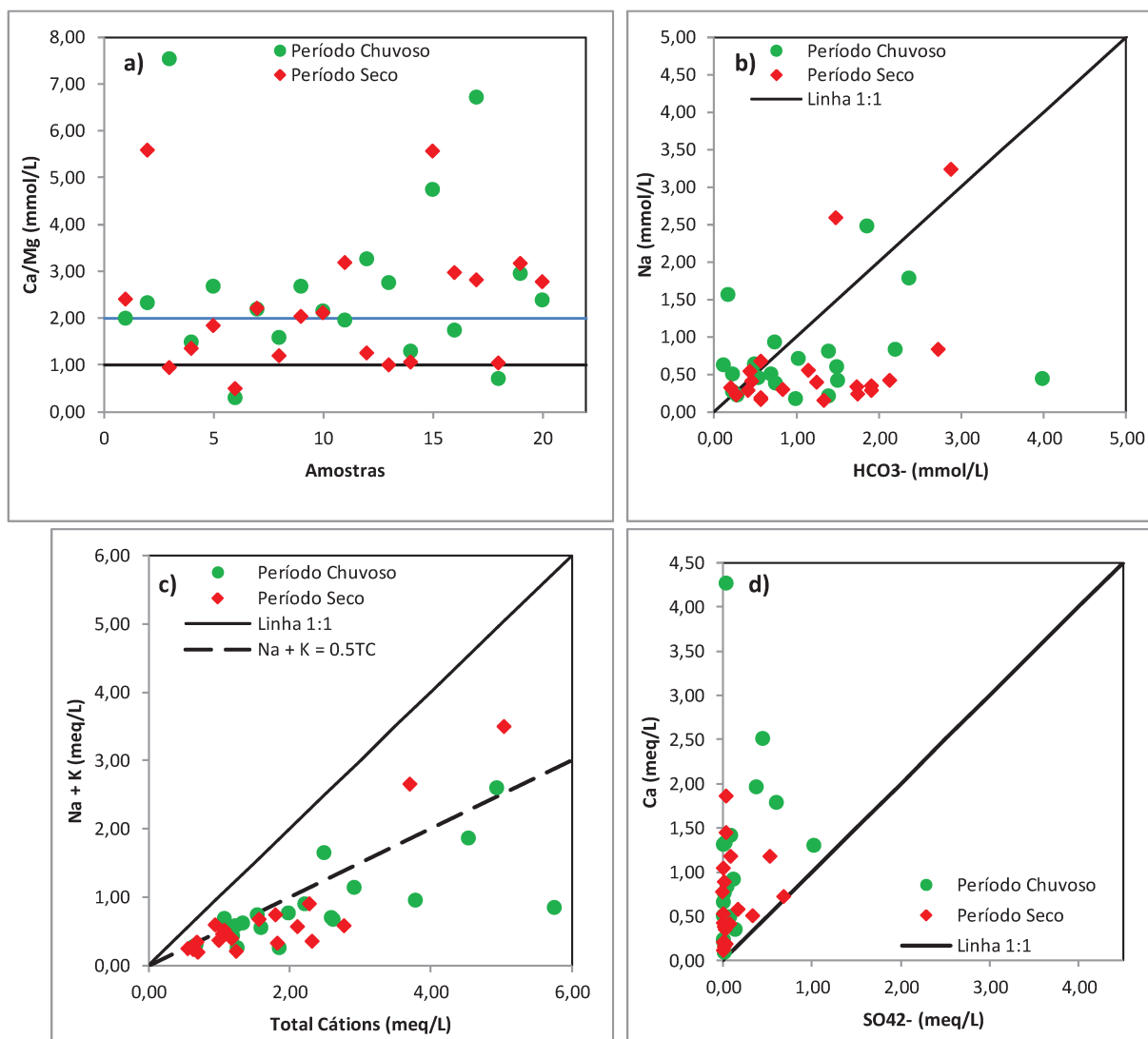


Figura 5.43: Gráfico de dispersão entre (a) Ca / Mg, (b) Na vs HCO_3^- , (c) Na + K vs Cátions Totais, (d) Ca vs SO_4^{2-} .

5.3.8. Índice de saturação (SI) e equilíbrio mineral

Os cálculos dos índices de saturação (SI) e do equilíbrio mineral são essenciais para avaliar e estimar a presença de reatividade mineral nos sistemas de águas subterrâneas sem a necessidade de coletar amostras em fase sólida ou examinar a mineralogia (Deutsch & Siegel, 1997; Sefie et al., 2018). Para esta pesquisa foram calculados os índices de saturação para os seguintes minerais: Calcita, Dolomita, Fluorita, hidróxido de ferro, goethita, caulinita e ilita (Tabela 5.7 e Figuras 5.44 e 5.45). Todavia, os resultados mostraram que todas as amostras dos dois períodos estavam subsaturadas (isto é $\text{IS} < 0$) em relação aos minerais, Calcita, Dolomita e Fluorita, e mostraram-se supersaturada (isto é $\text{IS} > 0$) em relação aos

minerais goethita, caulinita e ilita. O hidróxido de ferro apresentou $IS < 0$ na maioria de amostras dos dois períodos e $IS > 0$ em 3 e 6 amostras dos períodos chuvoso e seco respectivamente. Um índice de saturação negativo ($SI < 0$) indica condições de dissolução da fase mineral. Esse valor pode refletir características da água de uma formação com quantidade insuficiente de mineral para solução ou curto tempo de permanência (Hussien & Faiyad, 2016). O estado insaturado de minerais contendo cálcio na área de estudo pode ainda ser atribuído à ao intemperismo de silicatos, como por exemplo, a anortita. A existência de amostras de água em estados supersaturados em relação aos minerais goethita, caulinita e ilita sugere uma abundância de minerais contendo ferro e minerais argilosos resultantes da dissolução incongruente de silicatos (Singh et al., 2012). Portanto, incapaz de dissolver mais mineral sob a mesma condição físico-química, a fase mineral em equilíbrio pode precipitar. A presença de ferro nas águas subterrâneas da área de estudo foi evidenciada em alguns poços através da presença de nata de ferro de coloração avermelhada indicando um estado de oxidação.

Tabela 5.7: Índices de saturação dos principais minerais nos períodos chuvoso e seco.

	Período Chuvoso				Período Seco			
Estatística	Mín	Máx	Média	DP (n-1)	Mín	Máx	Média	DP (n-1)
SI Calcita	-5.75	-0.54	-2.90	1.30	-4.37	-0.44	-2.37	1.25
SI Dolomita	-10.49	-0.37	-4.96	2.44	-7.58	-0.22	-3.85	2.29
SI Fluorita	-7.13	-2.45	-4.08	1.14	-5.41	-2.65	-3.94	0.77
SI Fe(OH) ₃	-6.69	1.35	-2.18	1.99	-5.28	1.37	-1.31	2.02
SI Goethita	-1.58	6.46	2.94	1.98	-0.15	6.51	3.84	2.02
SI Caulinita	-4.00	6.97	3.25	2.77	1.82	6.75	4.03	1.44
SI Illita	-8.15	6.68	1.39	3.75	-0.94	6.67	2.47	2.07

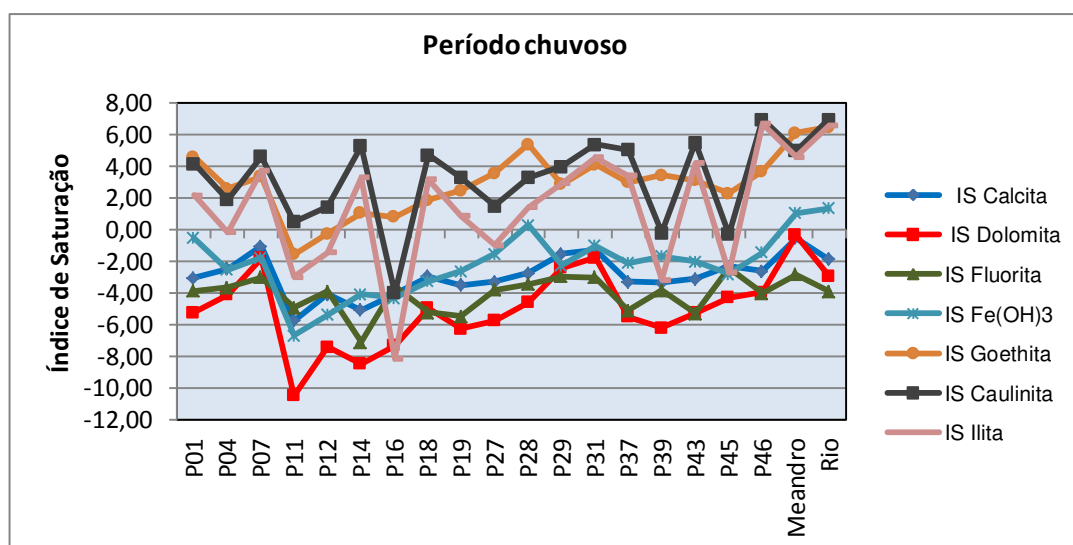
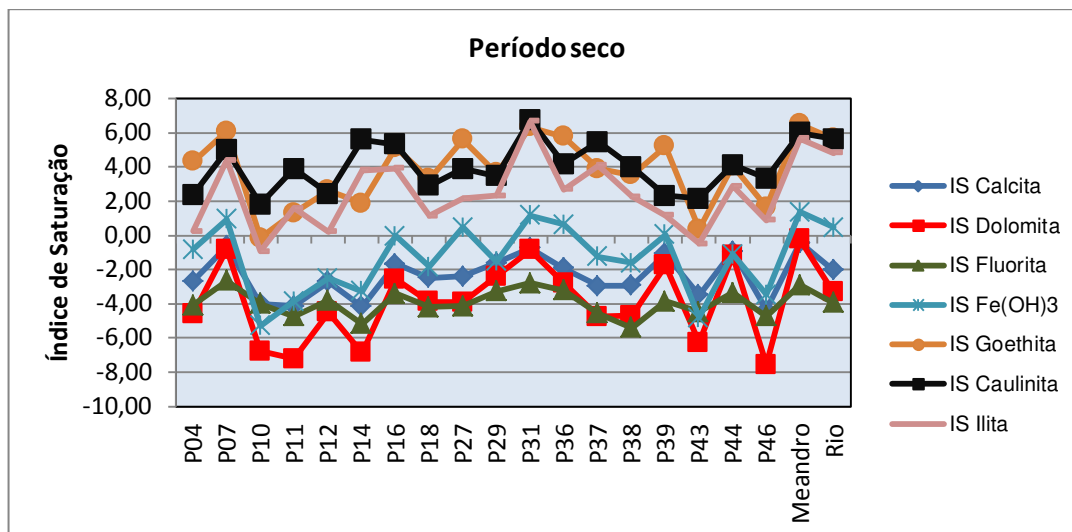


Figura 5.44: Índices de saturação dos minerais de interesse no período chuvoso.**Figura 5.45:** Índices de saturação dos minerais de interesse no período seco.

5.3.9. Análise estatística Multivariada

A análise multivariada permite estimar estatisticamente as relações entre diferentes variáveis e amostras e correlacionar a importância de cada uma delas para o resultado final e onde existem dependências entre elas. Neste estudo a análise multivariada consistiu no uso das técnicas de Análises de componentes principais e análise de hierárquica de agrupamentos (Clusters).

5.3.9.1. Análise de Componentes Principais (ACP)

A análise de componentes principais (PCA) é uma técnica de transformação de variáveis, onde cada variável medida pode ser considerada como um eixo de variabilidade estando usualmente correlacionada com outras variáveis (Bernardi et al., 2009). A PCA dos dados químicos das águas subterrâneas envolveu a combinação de 14 parâmetros (pH, CE, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , F^- , Fe e Mn). Na tabela 5.8 são reportados os resultados da análise de componentes principais para os parâmetros das amostras do período chuvoso e seco incluindo o autovalor, a variabilidade (%) e o valor da variabilidade acumulada (%), representado por 3 fatores mais relevantes e foram considerados como significativos valores superiores a 0,5.

Os três (3) primeiros fatores do período chuvoso explicam 68,33% da variabilidade acumulada, onde o fator 1 explica 31,22% e está associada aos parâmetros Ca, Mg, K, HCO_3^- e F^- , mostrando cargas vetoriais positivas que varia de 0,79 a 0,93 conforme mostra a Figura 5.46a. Este fator sugere a influência de intemperismo de minerais silicáticos como os processos hidroquímicos dominantes na área de estudo (Hem, 1985; Mattos et al., 2018; Voutsis et al., 2015). O fator 2 explica 27% e está associado aos parâmetros CE, Na, Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- que apresentam cargas vetoriais positivas que variam de 0,50 a 0,86, e os parâmetros Fe e Mn que apresentam cargas vetoriais negativas de -0,59 e -0,60 respectivamente. Este fator sugere que as cargas vetoriais positivas estão associadas com a contaminação antropogênica através de fossas sépticas enquanto que as cargas vetoriais negativas estão associadas com a presença de partículas coloidais de óxidos e hidróxidos de ferro (Reddy, 2013). O fator 3 explica 10,11% e está associado apenas ao parâmetro pH com carga vetorial negativa de -0,77. Este fator indica que o pH não se correlaciona significativamente com nenhum outro parâmetro sugerindo que os parâmetros químicos deriva de diversas fontes.

No período seco, os três (3) primeiros fatores explicam 82,83% da variabilidade acumulada, onde o fator 1 explica 47,90% e está associado aos parâmetros CE, Ca, Mg, Na, K, Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- e F^- , mostrando cargas vetoriais positivas que variam de 0,53 a 0,98 conforme mostra a Figura 5.46b. Este fator sugere a troca iônica reversa entre Ca e Na, como processo hidroquímico dominante na área de estudo, evidenciando a influência da sazonalidade climática no comportamento hidroquímico das águas subterrâneas na área de estudo (Hem, 1985; Mattos et al., 2018; Voutsis et al., 2015). O fator 2 explica 21,54% e está associado aos parâmetros HCO_3^- , Fe e Mn com cargas vetoriais positivas de 0,58, 0,63 e 0,79 respectivamente e os parâmetros SO_4^{2-} e NO_3^- com cargas vetoriais negativas de -0,55 e -0,68. Este fator sugere que os parâmetros com cargas vetoriais positivas e negativas possuem origens diferentes, onde o primeiro caso deriva de coloides de complexos orgânicos e de óxidos e hidróxidos de ferro e o segundo caso derivam da contaminação antropogênicas e decomposição da matéria orgânica (Hem, 1985). Por último o fator 3 explica 13,39% e está associado aos parâmetros Fe e Mn com cargas vetoriais positivas de 0,64 e 0,50 respectivamente e o parâmetro pH e Ca com cargas vetoriais negativa de -0,69 e -0,51 respectivamente. Este fator sugere que o pH das águas é controlada pelo intemperismo de silicatos.

Tabela 5.8: Análise de componentes principais para amostras de água subterrânea da área de estudo (cargas significativas estão marcadas em negrito).

Período Chuvoso				Período Seco			
	F1	F2	F3		F1	F2	F3
pH	-0.06	0.37	-0.77	pH	0.46	0.21	-0.69
EC	-0.27	0.66	-0.22	EC	0.98	0.04	0.18
Ca	0.93	-0.09	-0.11	Ca	0.62	0.48	-0.51
Mg	0.80	0.38	0.18	Mg	0.53	0.44	0.13
Na	0.32	0.86	0.15	Na	0.88	-0.40	0.21
K	0.79	-0.11	-0.19	K	0.75	0.13	-0.43
Cl ⁻	0.11	0.83	0.41	Cl ⁻	0.86	-0.42	0.27
HCO ₃ ⁻	0.92	-0.12	-0.14	HCO ₃ ⁻	0.78	0.58	0.02
SO ₄ ²⁻	0.38	0.50	0.12	SO ₄ ²⁻	0.76	-0.55	0.11
NH ₄ ⁺	0.35	-0.26	0.20	NH ₄ ⁺	0.61	-0.03	0.24
NO ₃ ⁻	-0.13	0.74	0.33	NO ₃ ⁻	0.65	-0.68	0.17
F ⁻	0.83	0.09	-0.29	F ⁻	0.90	0.25	-0.20
Fe	-0.02	-0.60	0.19	Fe	0.11	0.63	0.64
Mn	0.48	-0.59	0.44	Mn	0.09	0.79	0.50
Autovalor	4.37	3.78	1.42	Autovalor	6.71	3.02	1.88
Variabilidade (%)	31.22	27.00	10.11	Variabilidade (%)	47.90	21.54	13.39
V. Acumulada (%)	31.22	58.22	68.33	V. Acumulada (%)	47.90	69.44	82.83

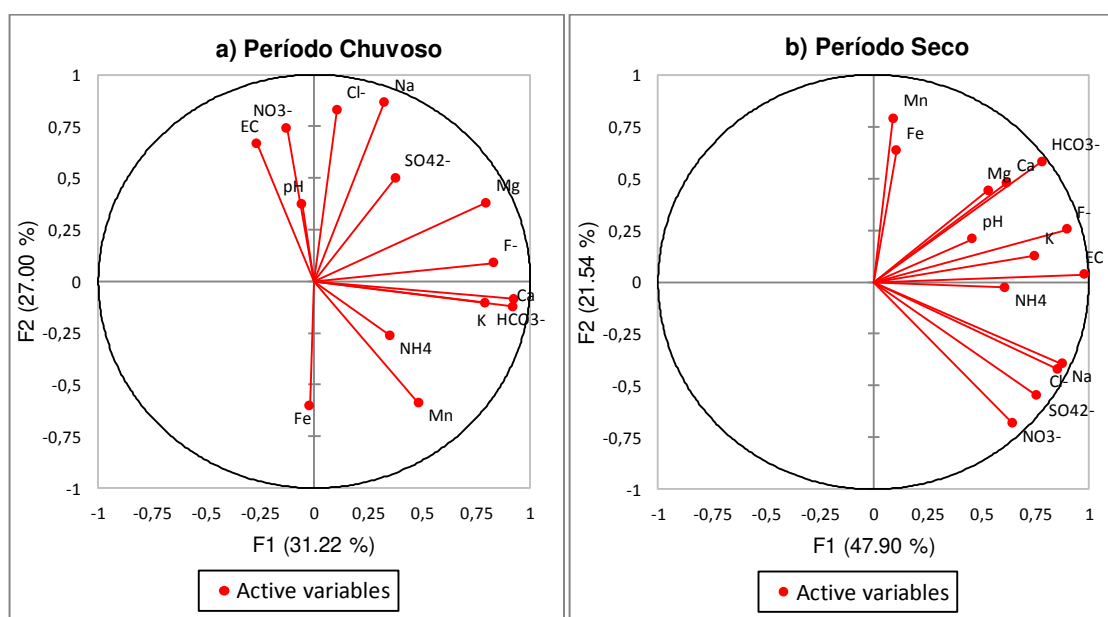


Figura 5.46: Representação gráfica das cargas vectoriais de dois componentes principais das amostras da estação chuvosa (esquerda) e da estação seca (direita).

5.3.9.2. Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA)

Os métodos de análise de clusters tentam organizar um conjunto de variáveis, para as quais se conhece informação pormenorizada, em grupos relativamente homogêneos (“clusters”). A análise de clusters inclui uma série de procedimentos estatísticos usados para

agrupar amostras tendo em conta as semelhanças ou diferenças entre elas, sem definir previamente critérios de inclusão em qualquer grupo (Reis, 1997). O HCA foi realizado pelo método de Ward e adotou a distância euclidiana como medida de dissimilaridade na área de estudo (Huang, Sun, Zhang, Chen, & Liu, 2013). O resultado gráfico desta aglomeração é o dendograma, que apresenta os grupos estruturados hierarquicamente, onde o eixo Y representa o coeficiente de similaridade e o eixo X os grupos de amostras com características semelhantes. No presente estudo foram usados 14 parâmetros (pH, CE, Ca, Mg, Na, K, Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻ e F⁻, Fe e Mn) para a análise hierárquica de agrupamento. A escolha destas variáveis foi subjetivas no sentido de encontrar os melhores agrupamentos que explicam as relações entre os constituintes dissolvidos e as condições geológicas e ambientais locais (Güler et al., 2002). A análise dos dois Dendogramas (Figuras 5.47 e 5.48), referente às duas campanhas de monitoramento, possibilitou a elaboração de grupos semelhantes definidos pelos níveis de similaridade.

No período chuvoso as amostras foram agrupadas em 4 grupos basicamente controlados com a mistura das águas devido a subida do lençol freático. O Grupo 1 é constituído por: P01, P04, P07, P12, P19, P27, P28, P31, Meandro e Rio, caracterizados por alta similaridade entre si e caracterizam águas naturais. Estas amostras apresentam valores altos de Ca, Na e HCO₃⁻ sugerindo que o processo de intemperismo de silicatos é o processo contribuinte. O Grupo 2 é constituído por: P11, P14, P18, P37, P43 e P46, caracterizados por valores altos de CE, Cl⁻, NO₃⁻ sugerindo que a contaminação antropogênica é o processo dominante. O Grupo 3 é constituído por: P16 e P29, caracterizado por valores relativamente altos de Ca, Mg, Na, HCO₃⁻, Cl⁻ sugerindo que a dissolução de carbonatos e contaminação antropogênica ocorrem em simultâneo. Por último o Grupo 4 é constituído por P39 e P45, que apresentam as mais baixas similaridades dos demais grupos devido aos estados de abandono a que se encontram e são caracterizado por baixa condutividade elétrica e matéria orgânica.

No Período seco as amostras foram agrupadas em 3 grupos. O Grupo 1 é constituído por: P04, P07, P16, P18, P27, P36, P37, P39, P43, P44 e Meandro que apresentam altas similaridades entre si e são caracterizados por valores relativamente altos de Ca, Na, HCO₃⁻ sugerindo que o intemperismo de silicato e troca iônica são os processos dominantes. O Grupo 2 é constituído por P10, P11, P14, P29, P38, P46 e Rio caracterizados por valores altos de CE, Cl⁻, NO₃⁻ sugerindo que a contaminação antropogênica é o processo dominante. O Grupo 3 é constituído por P12 e P31, caracterizados por valores altos de Ca, HCO₃⁻ e

relativamente altos de NH_4^+ e NO_3^- sugerindo que a dissolução de carbonatos e contaminação ativa por esgoto doméstico são os processos dominantes.

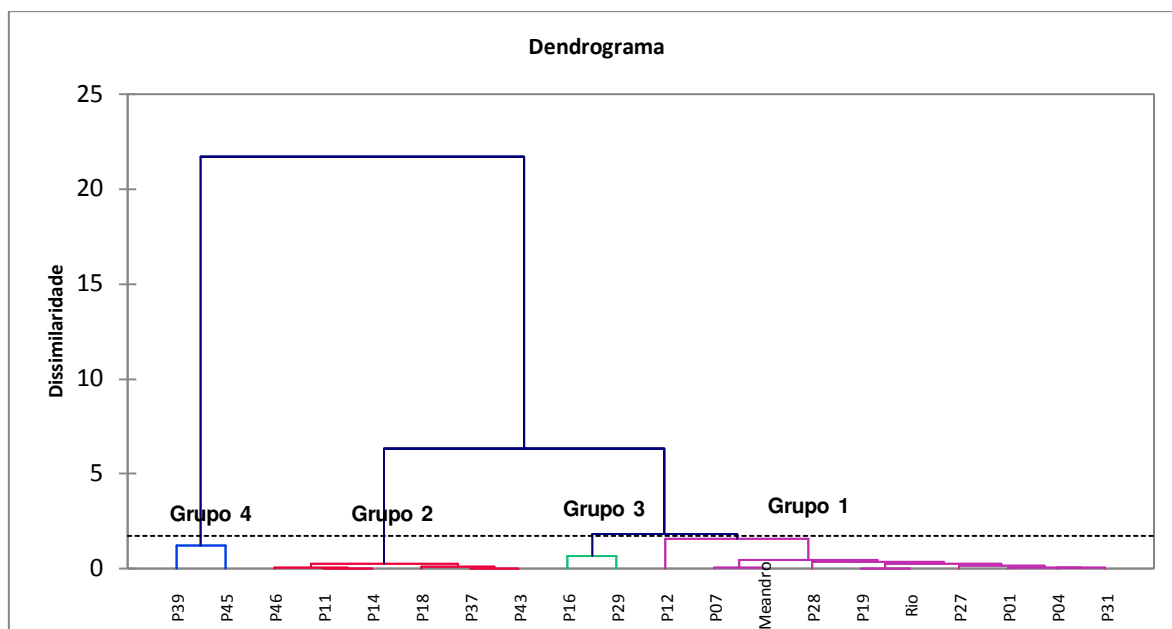


Figura 5.47: Dendrograma resultante da aplicação da classificação hierárquica “Clusters analysis” para amostras do período chuvoso.

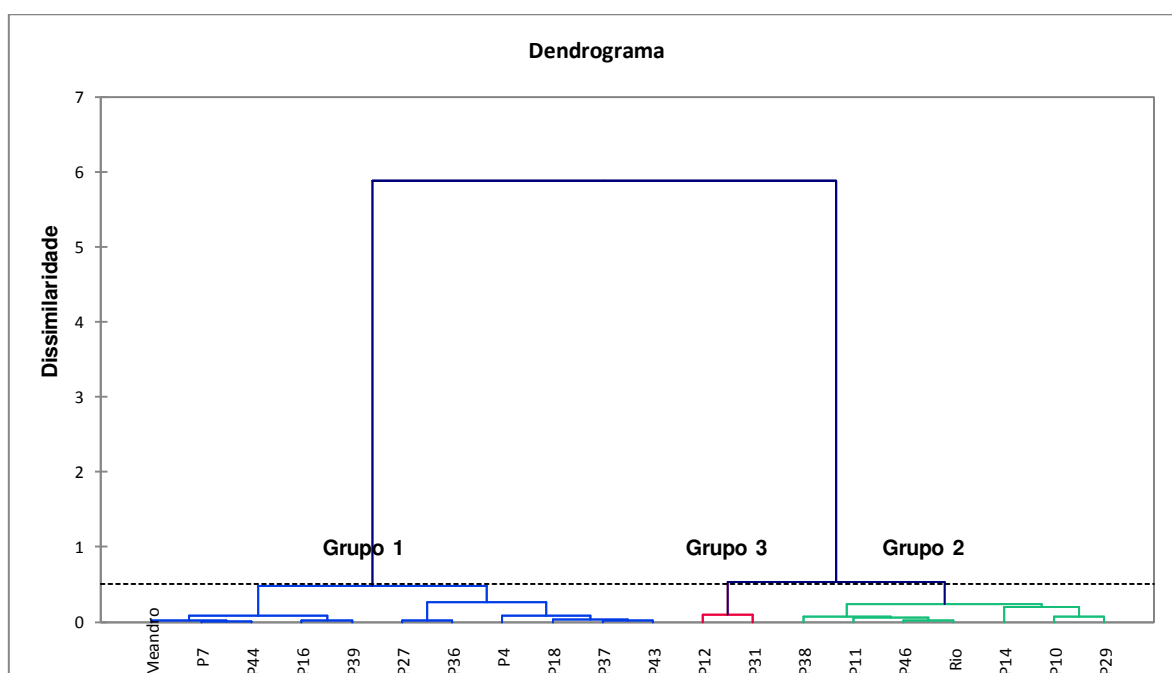


Figura 5.48: Dendrograma resultante da aplicação da classificação hierárquica “Clusters analysis” para amostras do período seco.

5.3.10. Análise da cafeína, nitrato, cloreto, boro e potássio como traçadores antropogênicos

Os resultados de 11 parâmetros físico-químicos (pH, Eh, OD, CE Cl^- , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , K^+ , B e COD) analisados em 20 amostras e da cafeína analisadas em 10 amostras estão apresentados nas Tabelas 5.9 e 5.10. Estes parâmetros foram previamente apresentados e discutidos na secção anterior (Tabelas 5 e 6), todavia, para uma melhor análise da cafeína foi importante apresenta-los novamente. Os parâmetros físico-químicos foram importantes para o melhor entendimento do comportamento destes traçadores.

Tabela 5.9: Resultados de parâmetros Inorgânicos para 20 amostras e da cafeína para 10 amostras analisadas no período chuvoso.

Amostras	pH	Eh (mV)	OD (mg/L)	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Cl^- (mg/L)	NH_4^+ (mg/L)	NO_2^- (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	K^+ (mg/L)	B (ppb)	COD (mg/L)	Cafeína ($\mu\text{g}/\text{L}$)
P01	6.09	220.51	1.38	120	8.04	0.55	< 0.02	< 0.04	2.24	8.88	2.8	-
P04	6.14	267.65	0.24	220.1	21.8	4.98	< 0.02	0.88	3.46	7.49	2.4	<0.23
P07	6.68	307.43	2.57	294.1	9.04	< 0.05	< 0.02	2.92	4.41	11.3	1.5	0.43
P11	5.31	329.5	1.53	126.6	16.1	< 0.05	< 0.02	17.6	4.42	9.51	0.69	-
P12	5.8	322.76	3.15	277.6	17.7	0.37	< 0.02	11.9	8.00	12.65	2.4	0.33
P14	5.13	339.42	1.33	113.6	15.1	< 0.05	< 0.02	23.6	2.32	3.76	0.63	-
P16	6.27	267.05	7.04	199.7	17.2	< 0.05	< 0.02	< 0.04	2.89	7.62	1.7	-
P18	5.71	334.2	1.18	144.2	16.8	< 0.05	< 0.02	12.3	3.84	5.44	1.4	<0.23
P19	5.73	307.47	1.98	138.6	11.6	< 0.05	< 0.02	10.9	2.07	6.20	0.97	-
P27	6.14	257.72	0.33	218	25.4	0.43	< 0.02	4.58	2.15	4.34	2	<0.23
P28	6.52	150.83	1.4	197.1	2.53	1.21	< 0.02	< 0.04	3.01	6.33	3	-
P29	6.59	297.17	0.81	409.2	30.1	< 0.05	0.06	34.5	4.86	18.4	1.2	<0.23
P31	6.48	298.97	1.43	333.4	19.6	< 0.05	< 0.02	2.13	2.80	14.4	1.5	<0.23
P37	5.53	217.87	2.69	52	7.62	< 0.05	< 0.02	< 0.04	0.75	2.60	0.76	-
P39	6.53	189.49	0.59	200.4	1.02	0.39	0.01	< 0.04	2.09	6.69	3.5	<0.23
P43	5.57	329.49	0.98	51.7	6.1	< 0.05	0.01	0.093	1.62	3.05	0.7	-
P45	6.99	259.98	1.51	410.8	8.85	2.17	< 0.02	< 0.04	16.01	24.9	7.7	-
P46	4.94	348.81	2.6	274.4	34.4	< 0.05	< 0.02	60.4	3.15	5.34	1.1	0.35
Meandro	7.41	316.81	1.23	194.7	8.75	< 0.05	< 0.02	< 0.04	11.00	24.1	5.7	0.87
Rio	7.06	309.14	2.76	112.6	10.7	< 0.05	0.4	6.9	5.09	20.1	4	-
Min.	4.94	150.83	0.24	51.7	1.02	< 0.05	< 0.02	< 0.04	0.746	2.6	0.63	<0.23
Max.	7.41	348.81	7.04	410.8	34.4	4.98	0.4	60.4	16.01	24.9	7.7	0.87
Média	6.13	283.61	1.84	204.44	14.42	0.52	< 0.02	9.44	4.31	10.16	2.28	0.27
DP	0.67	54.06	1.48	103.73	8.78	1.18	0.09	15.25	3.61	6.84	1.82	0.24

Para o cálculo da média e desvio padrão dos parâmetros que apresentaram valores abaixo de LD foi usado a metade do respectivo valor de LD. DP=Desvio Padrão.

Tabela 5.10: Resultados de parâmetros Inorgânicos para 20 amostras e da cafeína para 10 amostras analisadas no período seco.

Amostras	pH	Eh (mV)	DO (mg/L)	EC (uS/cm)	Cl ⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	B (ppb)	DOC (mg/L)	Cafeína (ug/L)
P4	6.24	245.85	SD	161.6	9.83	11.8	<0.02	<0.04	2.67	5.36	3.1	< 0.23
P7	7.16	269.52	SD	238.9	8.92	0.58	0.8	4.89	6.44	9.44	3.3	0.57
P10	5.63	306.27	SD	196.5	20.4	<0.05	<0.02	22.5	2.67	3.65	1.2	-
P11	5.84	286	SD	80.5	9.15	<0.05	<0.02	6.02	1.67	2.43	1.4	-
P12	6.15	287.65	SD	182.8	15.2	1.24	<0.02	0.92	4.81	9.06	3.6	< 0.23
P14	6.14	315.15	0.01	90.2	12.3	<0.05	<0.02	15.7	0.85	0.6	0.55	-
P16	6.58	273.41	SD	175.2	6.06	0.37	<0.02	0.02	3.13	5.54	3	-
P18	6.53	299.78	0.1	113.1	8.98	<0.05	<0.02	1.69	2.43	2.26	1.9	< 0.23
P27	6.26	166.06	0.14	218.1	11.6	1.12	<0.02	<0.04	1.71	2.91	3.3	< 0.23
P29	6.84	295.44	0.19	383.6	37.6	<0.05	<0.02	42.6	2.57	7.63	1.3	< 0.23
P31	7.16	307.69	0.18	543	52.5	15.7	2.03	40.7	9.85	11.28	7.9	< 0.23
P36	6.37	232.24	0.15	310.1	15.7	4.74	<0.02	<0.04	2.64	2.29	3.1	-
P37	6.46	258.09	SD	68.8	4.53	<0.05	<0.02	0.25	1.32	0.6	0.94	-
P38	6.81	293.84	SD	68.9	7.53	<0.05	<0.02	10.6	0.77	1.65	0.7	-
P39	7.19	282.08	0.01	123.6	1.17	<0.05	<0.02	1.31	1.64	3.63	3.8	< 0.23
P43	5.98	381.53	2.37	71.1	6.91	<0.05	<0.02	0.4	1.42	0.6	0.94	-
P44	7.02	291.99	0.1	202.6	9.81	<0.05	<0.02	0.55	2.71	3.89	1.6	-
P46	5.71	295.7	SD	106.6	12.6	<0.05	<0.02	11.2	1.84	0.6	1.1	0.47
Meandro	7.57	281.61	SD	193.1	9.12	<0.05	<0.02	<0.04	9.09	14.26	9.4	1.16
Rio	7.08	270.18	SD	109.8	13	<0.05	0.65	11.5	4.26	17.63	3.5	-
Min.	5.63	166.06	0.01	68.8	1.17	<0.05	<0.02	<0.04	0.77	0.6	0.55	< 0.23
Max.	7.57	381.53	2.37	543	52.5	15.7	2.03	42.6	9.85	17.63	9.4	1.16
Média	6.54	282.00	0.36	181.91	13.65	1.79	<0.02	8.55	3.22	5.26	2.78	0.3
DP	0.55	40.65	0.76	118.95	11.78	4.27	0.49	12.98	2.54	4.85	2.30	0.35

Para o cálculo da média e desvio padrão dos parâmetros que apresentaram valores abaixo de LD foi usado a metade do respectivo valor de LD. DP= Desvio Padrão. SD=Sem Dado.

A cafeína foi detectada (LD =0.23 µg/L) apenas em 4 amostras no período chuvoso (P07, P12, P46 e meandro) e em 3 amostras no período seco (P07, P46 e meandro). Todavia, apenas uma amostra atingiu o limite de quantificação (LQ = 0.7 µg/L) nos dois períodos, como é o caso de meandro que apresentou valores de 0.87 µg/L e 1.16 µg/L para os períodos chuvoso e seco respectivamente. A presença de cafeína nas amostras de águas subterrâneas indica que o aquífero freático está sendo contaminado pela infiltração de águas residuais domésticas (Edwards et al., 2019). Os teores mais baixos da cafeína no período chuvoso (no meandro e P46) relativamente ao período seco podem estar associados com o fator de diluição através da infiltração de águas não contaminadas. Todos os pontos de amostragem com níveis detectáveis de cafeína apresentam valores relativamente baixo de nitrato e valores relativamente alto de K⁺, B e DOC e encontram-se na região oeste e sudoeste

da área de estudo onde apresentam poços e fossas com características construtivas fora dos padrões recomendados.

A ausência da cafeína na maioria dos poços domésticos monitorados é consistente com os resultados obtidos por Godfrey et al., (2007); Nitka et al., (2019); Schaidler et al., (2014); Seiler et al., (1999) onde todos afirmam que os níveis baixos da cafeína nas águas subterrâneas estão associados com a sua rápida degradação. Godfrey et al., (2007) acrescentam que a ausência de níveis detectáveis de compostos farmacêuticos incluindo a cafeína (nos níveis de 105 ng/L no efluente do tanque séptico) sugere que os processos físicos e biológicos ativos na zona vadosa limitam sua transferência para as águas subterrâneas rasas. Esses processos são mais provavelmente sorção na zona vadosa ou meio aquífero e transformação ou degradação microbiana.

Em estudo realizado por Swartz et al., (2006) em Cape Cod (Massachusetts), onde foram monitorados vários compostos orgânicos estrogênicos e cafeína e seus produtos de degradação em um sistema séptico residencial e em águas subterrâneas a jusante, mostrou que amostras de águas subterrâneas óxicas localizadas a uma distância de 6 m de uma fossa séptica continham < 5 ng/L de cafeína, enquanto as águas subterrâneas anóxicas ($DO < 3$ mg/L) continham concentrações de cafeína de até 1710 ng/L sugerindo perdas preferenciais de cafeína ao longo das linhas de fluxo mais óxicas.

Porém, se a cafeína não é detectada, não significa que o poço não foi afetado pelas águas residuais domésticas. A degradação intensiva da cafeína pode ocorrer dentro do sistema séptico anaeróbico ou em ambiente de lixiviação aeróbica (Seiler et al., 1999). Nas águas superficiais, a cafeína é considerada um dos indicadores mais comumente propostos para a verificação da contaminação antropogênicas (Buerge et al., 2003), conforme demonstra os resultados das amostras coletadas no meandro abandonado nos dois períodos de amostragem. Portanto, em relação às águas subterrâneas, a cafeína pode funcionar como um indicador de descarga somente em certas circunstâncias em que a biodegradação não é significativa, pois se degrada rapidamente nas águas subterrâneas ricas em bactérias (Knee et al., 2010).

Os autores Albaiges, Casado, & Ventura (1986) acrescentam que os valores baixos podem indicar a diluição de lixiviados através de infiltração de águas subterrâneas não poluídas ou simplesmente sua remoção por degradação ou adsorção no aquífero. Em geral, as baixas concentrações de contaminantes emergentes nas águas subterrâneas podem ser

atribuídas aos processos que controlam o transporte, como sorção e degradação, bem como o tempo de trânsito (Godfrey et al., 2007; Yang, Toor, Wilson, & Williams, 2017b).

5.3.10.1. Correlações e gráficos bivariados entre indicadores das águas subterrâneas

O NO_3^- não apresentou correlação com a EC no período chuvoso, porém há correlação no período seco (Figura 5.49a) evidenciando uma contaminação por esgoto doméstico. No período chuvoso, há a diluição destes elementos decorrente da recarga das águas de chuva. O NO_3^- apresentou também correlação significativa com Cl^- no período seco (Figura 5.49b), sugerindo que ambos estão sendo adicionados simultaneamente à água subterrânea, o que pode ser atribuído ao esgoto doméstico (Ismail, Hassan, & Sarhan, 2020; Reddy, 2013).

Todavia, de acordo com a figura 5.49b, podem-se observar dois grupos de amostras, onde o primeiro grupo é constituído por amostras que se encontram ao longo do eixo do cloreto, onde há praticamente ausência de nitrato ($\text{NO}_3 \approx 0$) (figura 9). Estas amostras indicam que o domínio de cloreto está associado com águas proveniente de infiltração de chuvas com contribuição da dissolução de sais presente no solo (Reddy, 2013) e as baixas concentrações de nitratos existentes são atribuídas a fontes naturais, como por exemplo, a decomposição da matéria orgânica. O segundo grupo de amostras constituídas por P11, P12, P14, P18, P19, P29 e P46 no período chuvoso e P10, P14, P29, P31, P38, P46 e Rio no período seco, mostram que o teor de cloreto aumenta proporcionalmente com o teor de nitrato, indicando uma contaminação de origem antropogênica através de esgotos das fossas sépticas (Ismail et al., 2020). Além disso, entre as várias razões que podem ser apresentadas para a contaminação por nitrato na área de estudo, apontam para a precariedade das características construtivas das fossas sépticas e nível freático próximo da superfície do solo, além de excremento animal. Assim, a ausência de NO_3 no primeiro grupo não indica ausência de contaminação porque as condições redutoras das águas subterrâneas nos aquíferos podem remover rapidamente NO_3 durante a recarga (McArthur, Sikdar, Hoque, & Ghosal, 2012).

O NO_3^- apresentou correlação fraca com o potássio nos dois períodos de amostragem (Figura 5.49c), sugerindo que são componentes de origens diferentes neste esgoto doméstico. Entretanto, a combinação das concentrações de NO_3^- e B pode ajudar a distinguir os poços que recebem NO_3^- ou B de outras fontes de contaminação. Por exemplo,

os poços que apresentaram concentrações mais altas de nitrato (P46, P29, P18 e P12 no período chuvoso e P31 e P29 no período seco) apresentaram igualmente concentrações relativamente altas de B e concentrações baixas de cafeína, sugerindo que parte das concentrações altas de NO_3^- tenha surgido de outra fonte. Por outro lado, a amostra do meandro que se encontra em ambiente redutor apresentou menor concentração de NO_3^- do que o esperado com base em [B] e concentração máxima da cafeína, este facto pode estar associado com a perda que algum nitrogénio total por desnitrificação ou assimilação em nitrogénio orgânico (Schaidler et al., 2016).

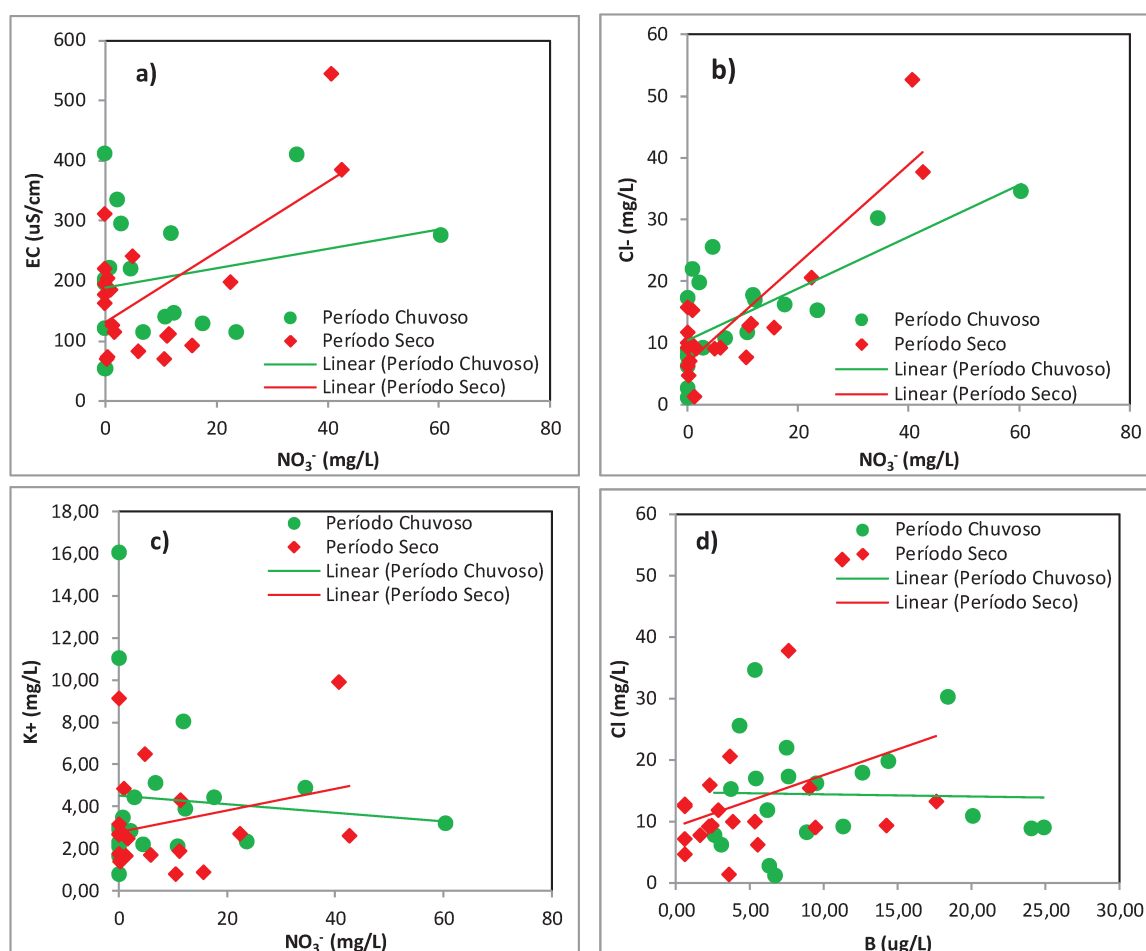


Figura 5.49: Os diagramas mostram os gráficos bi-variados para determinar a tendência e a relação entre a) NO_3^- vs EC; b) NO_3^- vs Cl^- ; c) NO_3^- vs K^+ ; d) B vs Cl^- .

Portanto, as relações entre B e Cl^- (5.49d) podem ser utilizados para a compreensão da proveniência dos teores de boro nos recursos hídricos (Dotsika, Poutoukis, Michelot, & Kloppmann, 2006; Rodriguez-Espinosa, Sabarathinam, Ochoa-Guerrero, Martínez-Tavera, & Panda, 2020). O Cl^- é considerado nesta análise devido a sua

característica conservadora. As razões B/Cl^- variaram de 2.10^{-4} a 0.007 com média de 0.001 no período chuvoso e de 5.10^{-5} a 0.03 com média de 6.10^{-4} sugerido que parte do B deriva de água meteórica e de água doce (Dotsika et al., 2006).

Os valores de B também podem ser devido ao aumento das taxas de reação em uma temperatura mais alta que pode ter causado a liberação do elemento dos respectivos minerais (Dotsika et al., 2006).

Além disso, a forte correlação de K^+ com B (Figura 5.50a) é atribuída à dissolução parcial do feldspato potássico e sua associação com o boro autigênico (Rodriguez-Espinosa et al., 2020). Importa referir que o boro não é encontrado como elemento livre na natureza. Em soluções aquosas, o boro está presente como íon $B(OH)_4^-$, ácido bórico não dissociado $B(OH)_3^0$, íons poliborato e boratos $[(Na-Ca-Mg)B(OH)^+_4]$ (Dotsika et al., 2006). Portanto, sob certas condições de pH do aquífero (pH 5-7), o boro dissolvido ocorre como a espécie neutra de ácido ortobórico não dissociado, que pode ser transportada com pouca sorção (Barber et al., 1988).

As correlações positivas entre potássio e DOC (Figura 5.50b) sugerem a sua origem a partir da matéria orgânica. As correlações positivas entre o Boro e DOC (Figura 5.50c) indicam a introdução simultânea no aquífero e o transporte a aproximadamente a mesma velocidade (Barber et al., 1988).

A CE apresentou correlação negativa com o DOC no período chuvoso e positiva no período seco (Figura 5.50d) sugerindo que a matéria orgânica pode fornecer alguns cátions para as águas. De acordo com os dados apresentados nas tabelas 2 e 3, as amostras de águas subterrâneas apresentaram teores mais baixo do DOC em relação ao meandro que representa a descarga e o afloramento do aquífero freático, e muito rico em matéria orgânica. Este fato sugere que o teor da matéria orgânica dissolvida nas águas subterrâneas difere consideravelmente entre os aquíferos. Além disso, os compostos orgânicos de uma água subterrânea em concentrações ambientais podem promover o crescimento e a atividade bacteriana que podem os degradar dependendo do peso molecular aparente e da polaridade / pKa (Grøn, Tørsløv, Albrechtsen, & Jensen, 1992).

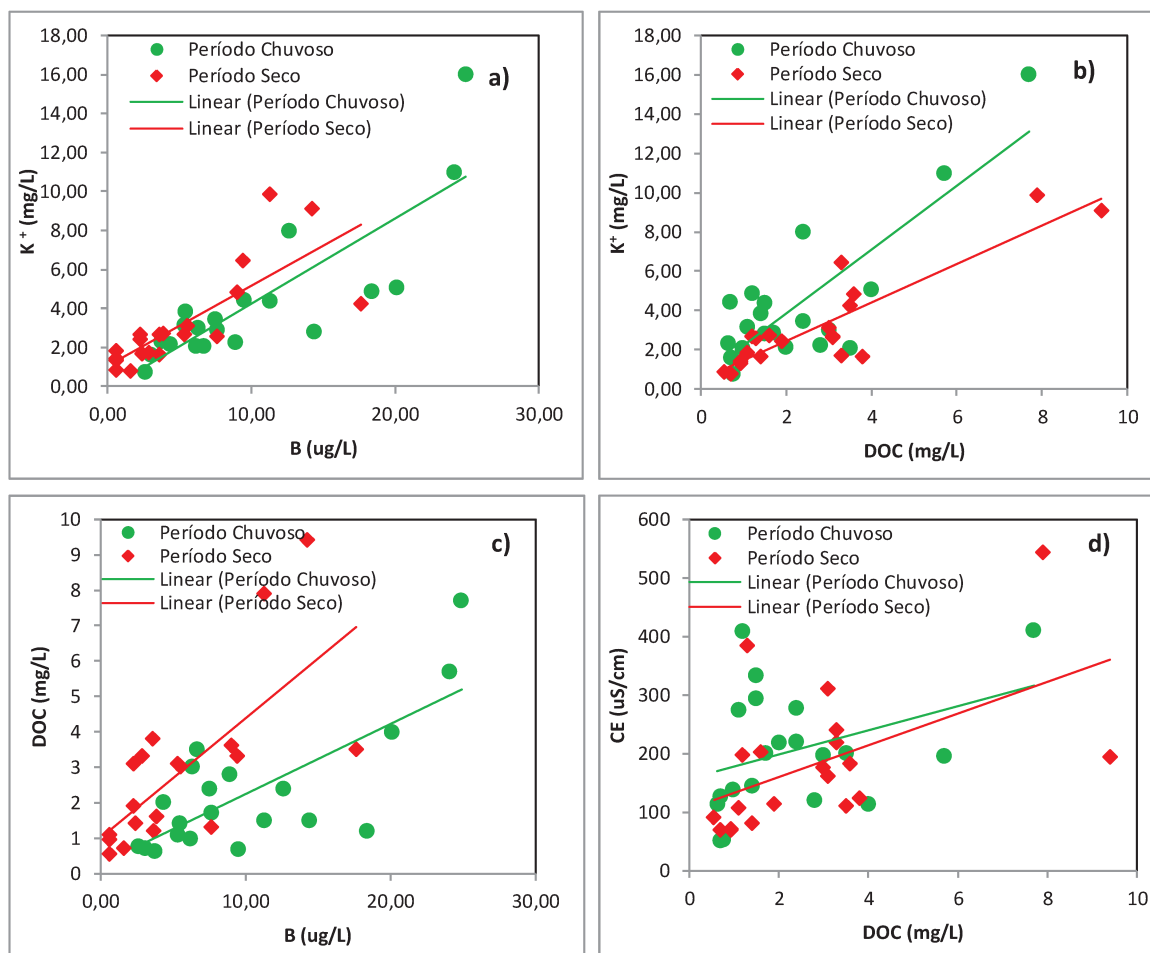


Figura 5.50: Os diagramas mostram os gráficos bi-variados para determinar a tendência e a relação entre a) B vs K^+ ; b) DOC vs K^+ ; c) B vs DOC e d) DOC vs CE.

5.4. Avaliação da qualidade da água

5.4.1. Índice de qualidade da água

Para se avaliar a qualidade da água para o consumo doméstico na área de estudo foi empregado o cálculo dos índices de qualidade da água (WQI) através dos parâmetros pH, STD, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- e F⁻. Os WQI calculados variaram de 6,19 a 28,75 como média de 15,85 no período chuvoso e de 5,48 a 33,94 com média de 12,53 no período seco, indicando que todas as amostras (100%) analisadas nos dois períodos classificaram-se como adequadas para consumo humano, tomando em consideração as concentrações dos principais íons da água subterrânea (Tabela 5.12). Embora os resultados dos WQI classifiquem as águas da área de estudo como excelentes, alguns poços recebem a

contaminação por esgotos domésticos, tornando estas águas inadequadas para o consumo. As figuras 5.18 e 5.51 mostram que as amostras com maiores teores de nitrato apresentam inclusive valores mais altos de WQI, indicando que o parâmetro nitrato apresenta uma influencia significativa sobre o WQI, todavia, não influencia na classificação WQI, apesar de estar acima dos índices de potabilidade para consumo humano (Brasil, 2017; WHO, 2017).

Tabela 5.11: Classificação das águas subterrâneas com base nos índices de qualidade da água (WQI) e índice de poluição por metais pesados (HPI).

Índice	Classe	Classificação	Período chuvoso		Período seco	
			Nº de amostras	%	Nº de amostras	%
WQI	< 50	Excelente	20	100	20	100
	50 - 100	Boa	0	0	0	0
	100 - 200	Ruim	0	0	0	0
	200 - 300	Muito ruim	0	0	0	0
	>300	Não adequada para beber	0	0	0	0
HPI	< 100	Adequada para beber	18	90	18	90
	> 100	Não adequada para beber	2	10	2	10

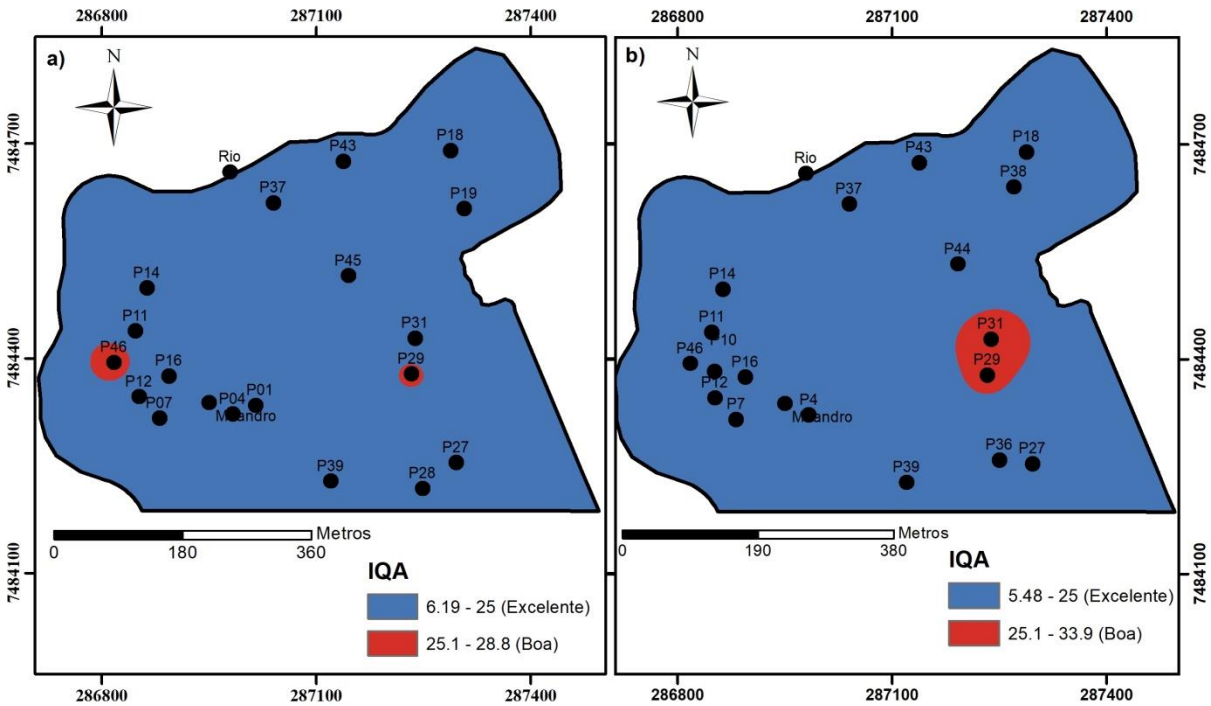


Figura 5.51: Mapa de distribuição espacial do Índice de Qualidade da Água na área de estudo, (a) Período chuvoso e (b) Período.

5.4.2. Índice de Poluição por metais pesados

Os índices de poluição por metais pesados (HPI) na área de estudo foram calculados usando-se alguns metais selecionados, tais como, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn. Os valores do HPI calculados variaram de 46 a 230,97 com média de 73,03 no período chuvoso, e de 47,72 a 227,07 com média de 70,41 no período seco. As médias do HPI apresentadas anteriormente foram calculadas através das concentrações médias dos metais pesados de acordo com as tabelas 2 e 3, e estão abaixo do valor crítico do índice de poluição de 100 proposto para água potável por Mohan et al. (1996). Os resultados individuais indicam que a maioria das amostras, 90% no período chuvoso e 90% no período seco classificaram-se como adequadas para consumo e 10% das amostras dos períodos chuvoso (P28, P39) e 10% das amostras do período seco (P19 e P29) classificaram-se como inadequadas para o consumo (Tabela 5.12). Os HPI's calculados apresentaram uma correlação significativa o forte com o ferro ($r = 0,97$ e $r = 0,99$ nos período chuvoso e seco respectivamente) indicando que o ferro é o metal que mais contribui para o valor de HPI, conforme mostram os mapas de distribuição espacial de Fe e HPI nas figuras 5.52.

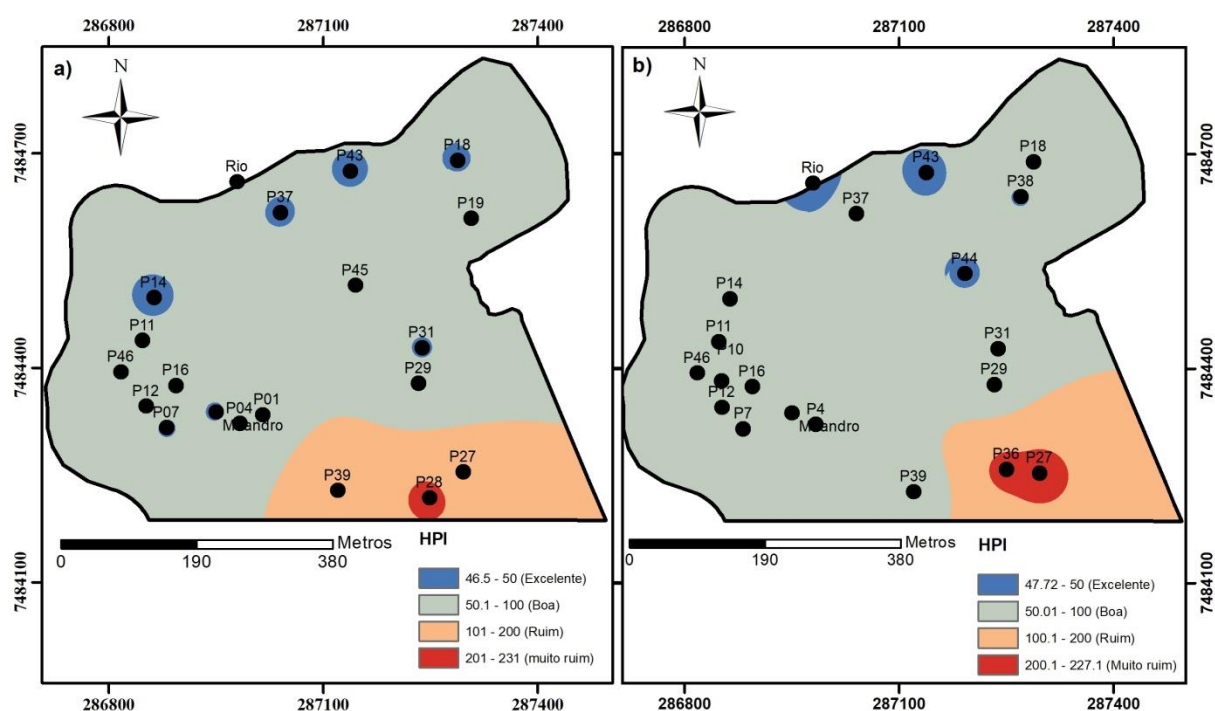


Figura 5.52: Mapa de distribuição espacial do índice HPI na área de estudo, (a) Período chuvoso e (b) Período seco.

5.4.3. Índice de qualidade para usos de irrigação

A qualidade das águas subterrâneas para irrigação é afetada por vários constituintes químicos dissolvidos, como sais, na proporção relativa de Na^+ a Ca^{2+} e Mg^{2+} ; e HCO_3^- para Ca^{2+} e Mg^{2+} . A água de irrigação com alto teor de íons dissolvidos afeta as plantas e o solo, tanto física quanto quimicamente (Ravikumar et al., 2011). O acúmulo gradual de sais na zona radicular devido à evaporação excessiva da água da superfície do solo resultaria em risco de toxicidade e salinidade. Se a água irrigada tiver quantidades excessivas de sal e sódio, isso afetaria a estrutura do solo e sua permeabilidade e produzirá condições tóxicas para a planta. Devido ao processo de troca iônica, o sódio da água irrigada é geralmente ocupado pelas argilas, o que causa uma troca de Na^+ na água com íons Ca^{2+} e Mg^{2+} (Ansari & Umar, 2019).

Neste estudo para avaliar a qualidade da água para irrigação foram calculados os o índice de adsorção de sódio (SAR) e o índice de salinidade, que forma posteriormente plotados no diagrama de proposto pela *United States Salinity Laboratory* (USSSL, 1954), na forma de valores de CE versus SAR, para 20 amostras para cada período de amostragem. A CE foi usada como risco de salinidade do índice e a SAR fornece riscos de sódio para a água de irrigação. Nas figuras 5.53 e 5.54 e nas tabelas 5.13 e 5.14 estão apresentados os resultados da qualidade da água para fins de irrigação.

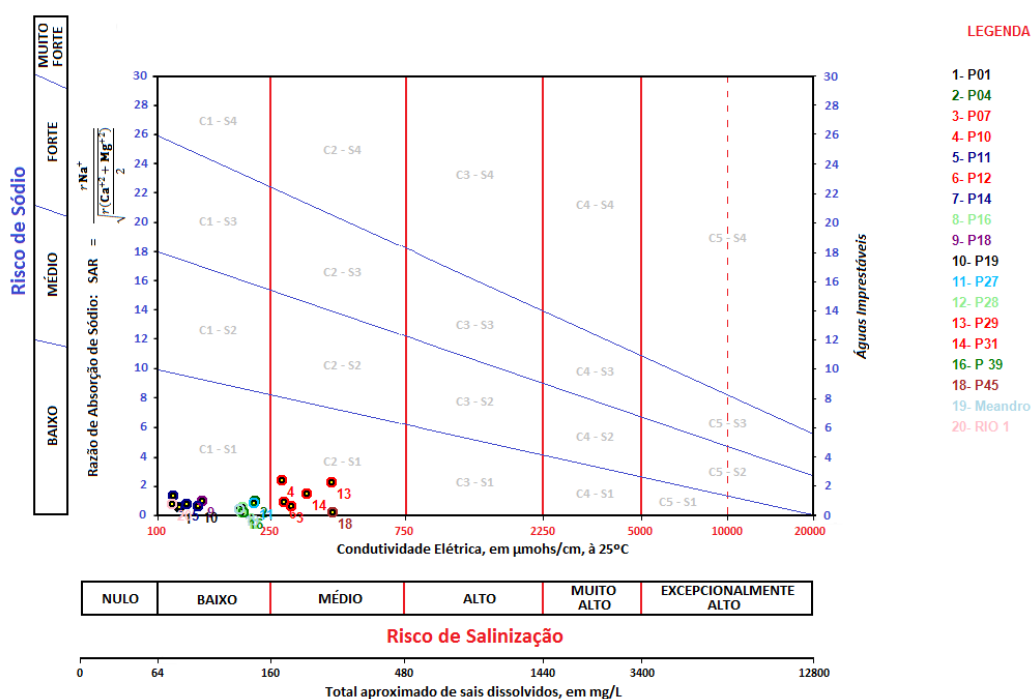


Figura 5.53: Diagrama do laboratório de salinidade dos EUA (USSL) para avaliar a qualidade da água de irrigação das amostras do período chuvoso.

Tabela 5.12: Avaliação da qualidade da água calculados para o risco de sódio e risco de salinidade para o período chuvoso.

Risco de Sódio			Risco de Salinização		
Classe	Nº	%	Classe	Nº	%
S1	20	100	C0	2	10
S2	0	0	C1	12	60
S3	0	0	C2	6	30
S4	0	0	C3	0	0
			C4	0	0
			C5	0	0

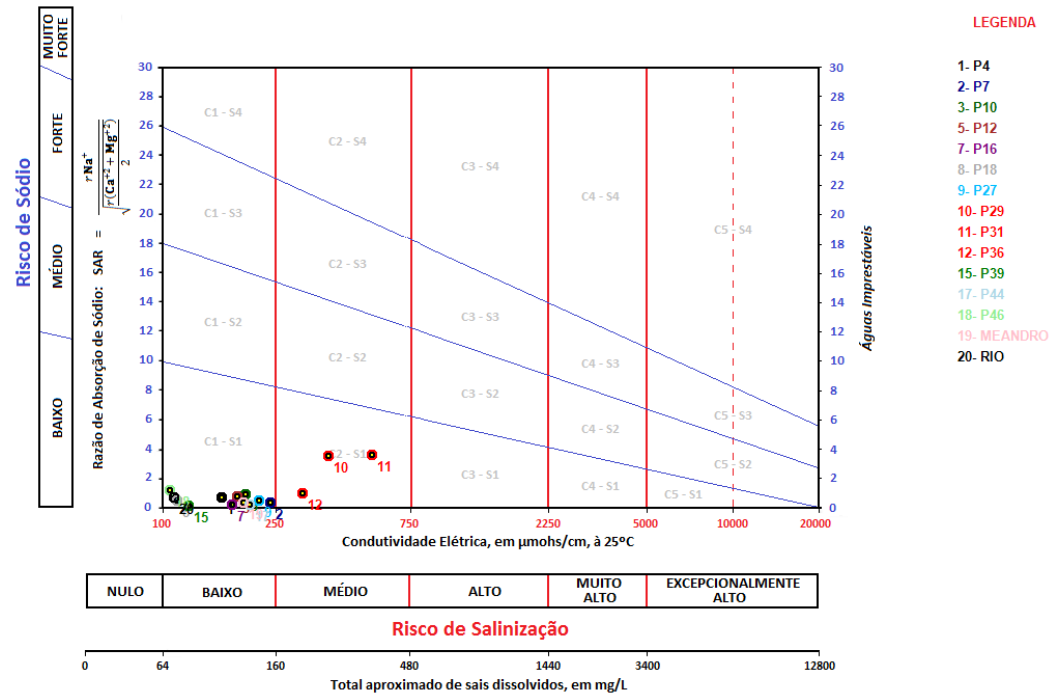


Figura 5.54: Diagrama do laboratório de salinidade dos EUA (USSL) para avaliar a qualidade da água de irrigação das amostras do período seco.

Tabela 5.13: Avaliação da qualidade da água calculada para o risco de sódio e risco de salinidade para o período seco.

Risco de Sódio			Risco de Salinização		
Classe	Nº	%	Classe	Nº	%
S1	20	100	C0	5	25
S2	0	0	C1	12	60
S3	0	0	C2	3	15
S4	0	0	C3	0	0
			C4	0	0
			C5	0	0

O diagrama do Laboratório de Salinidade dos EUA do período chuvoso (Figura 5.36) mostrou que 10% das amostras caem na classe S1-C0 que se traduz como sendo de excelente qualidade e podem ser utilizadas sem restrição para a irrigação, 60% caem na classe S1-C1 que se traduz como sendo fracamente sódicas e de baixo risco a salinidade podendo, no entanto, ser utilizadas para irrigar a maioria das culturas, em quase todos os tipos de solos, e 30% das amostras cai no campo S1-C2 que se classificam como fracamente sódicas e de médio risco a salinidade podendo desta forma ser utilizadas de preferencia em solos silto-arenosos, siltosos ou areno-argilosos quando houver uma lixiviação moderada do solo. Todavia, todas são indicadas para o uso para irrigação.

Por outro lado, o diagrama do Laboratório de Salinidade dos EUA do período seco (Figura 5.37) mostrou que 25% das amostras caem na classe S1-C0 que se traduz como sendo de excelente qualidade e podem ser utilizadas sem restrição para a irrigação, 60% caem na classe S1-C1 que se traduz como sendo fracamente sódicas e de baixo risco a salinidade podendo, no entanto, ser utilizadas para irrigar a maioria das culturas, em quase todos os tipos de solos, e 15% das amostras cai no campo S1-C2 que se classificam como fracamente sódicas e de médio risco a salinidade podendo desta forma ser utilizadas de preferencia em solos silto-arenosos, siltosos ou areno-argilosos quando houver uma lixiviação moderada do solo. Todavia, todas do período seco são indicadas para o uso para irrigação.

CAPÍTULO VI

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho tinha como objetivo principal, avaliar a qualidade das águas subterrâneas impactadas por fatores naturais (interação água-rocha) e por esgotos domésticos através de uso conjunto de traçadores convencionais (NO_3^- , Cl^- , K e B) e traçadores emergentes (cafeína) e concluiu-se que águas subterrâneas da planície aluvial do rio Atibaia apresentaram fácies hidroquímicas dominantes bicarbonatadas cálcicas ($\text{Ca} - \text{HCO}_3^-$) e bicarbonatadas sódicas ($\text{Na} - \text{HCO}_3^-$) referentes aos períodos chuvoso e seco respectivamente, controladas pelo domínio água-rocha.

As águas subterrâneas da área de estudo são controladas majoritariamente pelo intemperismo incongruente de silicatos e processos de troca iônica, assim como pelas fontes antropogênicas que atuam como contribuintes secundários. Os índices de saturação mostraram os estados de supersaturação ($\text{SI} > 0$) para os minerais: goethita, caulinita e ilita, e subsaturação ($\text{SI} < 0$) para os minerais: calcita e dolomita. As águas subterrâneas estavam subsaturadas na maioria das amostras e supersaturadas noutras amostras em relação à fase mineral $\text{Fe}(\text{OH})_3$ resultantes de micropartículas coloidais.

O índice de qualidade da água (WQI) calculados através dos parâmetros físico-químicos e o índice de contaminação por metais pesados indicaram que a maioria das águas é adequada para o consumo, e ainda que as amostras do período seco apresentam melhor qualidade do que o período chuvoso. Os valores elevados de nitrato em alguns poços (acima do padrão de potabilidade) não influenciou sobremaneira no índice WQI. No índice HPI a concentração de Ferro, por sua vez modificou o índice de qualidade; no entanto poços com águas com concentração de Fe e Mn acima de 0,3 mg/L e 0,1 mg/L, respectivamente, acima dos padrões de potabilidade para consumo humano, apresentaram índices bons de qualidade. Os parâmetros principais tais como pH, CE, TDS, Ca, Mg, Na, K, SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^- e F^- , e os metais pesados como As, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn apresentaram concentrações abaixo do valor máximo permitidos.

A planície aluvial apresenta pontualmente águas com contaminação antrópica (nitrato), geralmente em áreas de maior concentração de ocupação (casas próximas) e poços

com problemas construtivos. A presença de ferro e manganês, de origem natural de várzeas, também são considerados problemas de qualidade para consumo humano.

No presente estudo a cafeína foi detectada em um número inferior que 50% das amostras e foi efetivamente quantificada apenas na amostra do meandro nos dois períodos de amostragem. As correlações entre K, B e COD indicam a introdução simultânea no aquífero principalmente através de fossas sépticas e o transporte a aproximadamente a mesma velocidade. O ambiente redutor associado à presença da matéria orgânica na região do meandro e na região pantanosa, a sul da área de estudo, podem ser os fatores responsáveis para a detecção da cafeína nos três poços (P07, P12 e P46) e concentrações baixas do nitrato. Porém, considerando sua alta especificidade para origem humana, as concentrações da cafeína em níveis detectáveis em algumas amostras de águas subterrâneas e quantificáveis no meandro é também uma indicação de contaminação por esgotos domésticos.

Assim, em águas subterrâneas, a cafeína pode funcionar como um indicador de contaminação apenas em certas circunstâncias onde a biodegradação não é significativa, pois se degrada rapidamente em águas subterrâneas ricas em bactérias. Portanto, na área de estudo a cafeína não constitui um traçador adequado para o estudo da contaminação das águas subterrâneas por fossas sépticas.

Embora a cafeína não tenha sido quantificada nas águas subterrâneas da área de estudo, sua presença pode significar a presença de outros contaminantes emergentes, como outros fármacos ou patógenos. Por isso, estudos futuros são necessários na área de estudo para ampliar o número de contaminantes emergentes e identificar fontes alternativas, o destino e os processos de transporte em ambiente subterrâneo e superficial.

O estudo mostrou que a análise de qualidade das águas deve utilizar de várias ferramentas de análise, e tratadas e interpretadas de modo integrado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Addy, K., Gold, A. J., Christianson, L. E., David, M. B., Schipper, L. A., & Ratigan, N. A. (2016). Denitrifying Bioreactors for Nitrate Removal: A Meta-Analysis. *Journal of Environmental Quality*, 45(3), 873–881. <https://doi.org/10.2134/jeq2015.07.0399>
- Adimalla, N., & Qian, H. (2019). Groundwater quality evaluation using water quality index (WQI) for drinking purposes and human health risk (HHR) assessment in an agricultural region of Nanganur, south India. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 176(126), 153–161. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.03.066>
- Albaiges, J., Casado, F., & Ventura, F. (1986). Organic indicators of groundwater pollution by a sanitary landfill. *Water Research*, 20(9), 1153–1159. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(86\)90062-X](https://doi.org/10.1016/0043-1354(86)90062-X)
- Almeida, F. V., Centeno, A. J., Bisinoti, M. C., & Jardim, W. F. (2007). Substâncias tóxicas persistentes (STP) no Brasil. *Química Nova*, 30(8), 1976–1985. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000800033>
- Alvares, C. A., Stape, J. L., Sentelhas, P. C., De Moraes Gonçalves, J. L., & Sparovek, G. (2013). Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorologische Zeitschrift*, 22(6), 711–728. <https://doi.org/10.1127/0941-2948/2013/0507>
- ANA. (2011). *Guia Nacional De Coleta E Preservação De Amostras - Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas E Efluentes Líquidos*. Brasília - DF: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo.
- Ananth, M., Rajesh, R., Amjith, R., Achu, A. L., Valamparampil, M. J., Harikrishnan, M., ... Nujum, Z. T. (2018). Contamination of Household Open Wells in an Urban Area of Trivandrum, Kerala State, India: A Spatial Analysis of Health Risk Using Geographic Information System. *Environmental Health Insights*, 12. <https://doi.org/10.1177/1178630218806892>
- Ansari, J. A., & Umar, R. (2019). Evaluation of hydrogeochemical characteristics and groundwater quality in the quaternary aquifers of Unnao District, Uttar Pradesh, India. *HydroResearch*, 1, 36–47. <https://doi.org/10.1016/j.hydres.2019.01.001>
- ANVISA. (2010). *Farmacopeia Brasileira*. Brasília - DF.
- APHA. (1992). Method 2320: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. In *American Public Health Association* (18th ed., Vol. 552, pp. 2–25 to 2–28). Washington DC. Retrieved from <https://law.resource.org/pub/us/cfr/ibr/002/apha.method.2320.1992.pdf>
- APHA. (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. (A. P. H. Association, Ed.) (20th ed.). Washington DC: American Water Works Association and Water Environmental Federation.

APHA. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. (American Public Health Association, Ed.), *Journal of Chemical Information and Modeling* (23rd ed., Vol. 110). Washington DC.

Appelo, C. A. J., & Postma, D. (2005). *Geochemistry, groundwater and pollution* (2nd ed.). Amsterdam: A.A. BALKEMA PUBLISHERS. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90585-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90585-1)

Arienzo, M., Christen, E. W., Quayle, W., & Kumar, A. (2009). A review of the fate of potassium in the soil-plant system after land application of wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2–3), 415–422. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.095>

Aspiazú, C., Alves, L. M., & Valente, O. F. (1990). Modelos Digitais de Terrenos Conceituação e Importância. *Boletim de Pesquisa Florestal*, 21, 27–36.

Athayde, C. D. V. M. (2014). *Hidrogeoquímica Multielementar : Gerenciamento Ambiental e Exploratório de Bacias Hidrográficas*. Universidade Federal de Paraná.

Auler, L. M. L. de A. (2006). *Desenvolvimento de uma Nova Fase Estacionária para Cromatografia por Troca Aniônica*. Universidade Estadual de Campinas.

Avvannavar, S. M., & Shrihari, S. (2008). Evaluation of water quality index for drinking purposes for river Netravathi, Mangalore, South India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 143(1–3), 279–290. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9977-7>

Balakrishnan, A., & Ramu, A. (2016). Evaluation of Heavy Metal Pollution Index (HPI) of Ground Water in and around the Coastal Area of Gulf of Mannar Biosphere and Palk Strait. *Journal of Advanced Chemical Sciences*, 2(3), 331–333.

Barber, L. B., Michael Thurman, E., Schroeder, M. P., & LeBlanc, D. R. (1988). Long-term fate of organic micropollutants in sewage-contaminated groundwater. *Environmental Science and Technology*, 22(2), 205–211. <https://doi.org/10.1021/es00167a012>

Barbosa, A. P., Silva, A. F. da, & Zimback, C. R. L. (2012). Modelo numérico do terreno obtido por diferentes métodos em cartas planialtimétricas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 16(6), 655–660. <https://doi.org/10.1590/s1415-43662012000600010>

Beauchamp, G., Amaducci, A., & Cook, M. (2017). Caffeine Toxicity: A Brief Review and Update. *Clinical Pediatric Emergency Medicine*, 18(3), 197–202. <https://doi.org/10.1016/j.cpem.2017.07.002>

Belkhiri, L., Mouni, L., Tiri, A., Narany, T. S., & Nouibet, R. (2018). Spatial analysis of groundwater quality using self-organizing maps. *Groundwater for Sustainable Development*, 7(April), 121–132. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.04.001>

Bernardi, J. V. E., Lacerda, L. D., Dorea, J. G., Ladim, P. M. B., Gomes, J. P. O., Almeida, R., ... Bastos, W. R. (2009). Aplicação da Análise das Componentes Principais na ordenação dos parâmetros físico-químicos no alto rio madeira e afluentes, Amazônia Ocidental. *Geochimica Brasiliensis*, 23(1), 79–90.

- Beyene, G., Abera, D., & Fufa, F. (2019). Evaluation of the suitability of groundwater for drinking and irrigation purposes in Jimma Zone of Oromia, Ethiopia. *Groundwater for Sustainable Development*, 9(June 2018), 100216. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.100216>
- Bradley, P. M., Barber, L. B., Kolpin, D. W., McMahon, P. B., & Chapelle, F. H. (2007). Biotransformation of caffeine, cotinine, and nicotine in stream sediments: Implications for use as wastewater indicators. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26(6), 1116–1121. <https://doi.org/10.1897/06-483R.1>
- Brasil. (2017). *Portaria de Consolidação nº 5, de 03 de Outubro de 2017. Diário Oficial da União: República Federativa do Brasil. Seção 1, Suplemento, n. 190*. Brasília - DF.
- Britton, H. T. S. (1956). *The Fundamental Importance of Hydrogen Ion Concentration in Organic Chemistry, the Precipitation of Hydroxides*. (T. D. and I. in P. and I. Chemistry, Ed.).
- Buerge, I. J., Poiger, T., Müller, M. D., & Buser, H. R. (2003). Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. *Environmental Science and Technology*, 37(4), 691–700. <https://doi.org/10.1021/es020125z>
- Burke, V., Greskowiak, J., Asmuß, T., Bremermann, R., Taute, T., & Massmann, G. (2014). Temperature dependent redox zonation and attenuation of wastewater-derived organic micropollutants in the hyporheic zone. *Science of the Total Environment*, 482–483(1), 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.098>
- Chen, Z., Pavelic, P., Dillon, P., & Naidu, R. (2002). Determination of caffeine as a tracer of sewage effluent in natural waters by on-line solid-phase extraction and liquid chromatography with diode-array detection. *Water Research*, 36(19), 4830–4838. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00221-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00221-X)
- Chrispim, Z. M. P. (2016). *Análise da Vulnerabilidade e Caracterização Hidrogeoquímica dos Aquíferos Livres Rasos da Parte Emersa da Bacia Sedimentar de Campos*. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.
- Collins, C. H., Braga, G. L., & Bonato, P. S. (2006). *Fundamentos de Cromatografia*. (E. da Unicamp, Ed.) (6th ed.). São Paulo.
- Custodio, E., & Llamas, M. R. (1983). *Hidrología Subterránea*. (Omega, Ed.) (2nd ed.). Barcelona.
- DAEE. (2005). *Mapa de Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo, Escala 1:1.000.000. Nota Explicativa*. São Paulo.
- Daughton, C. G., & Ternes, T. A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives*, 107(SUPPL. 6), 907–938. <https://doi.org/10.1289/ehp.99107s6907>
- de Mejia, E. G., & Ramirez-Mares, M. V. (2014). Impact of caffeine and coffee on our health. *Trends in Endocrinology and Metabolism*, 25(10), 489–492. <https://doi.org/10.1016/j.tem.2014.07.003>

Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., & Hartemann, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214(6), 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002>

Deutsch, W. J., & Siegel, R. (1997). *Groundwater Geochemistry, Fundamentals and Applications to Contamination*. Lewis Publishers.

Dews, P. B. (1984). *Caffeine: Perspectives from Recent Research*. (Springer-Verlag, Ed.), *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 110). Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: International Life Sciences Institute. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-69823-1>

Di Lorenzo, T., Cifoni, M., Lombardo, P., Fiasca, B., & Galassi, D. M. P. (2014). Ammonium threshold values for groundwater quality in the EU may not protect groundwater fauna: evidence from an alluvial aquifer in Italy. *Hydrobiologia*, 743(1), 139–150. <https://doi.org/10.1007/s10750-014-2018-y>

Dohare, D., Deshpande, S., & Kotiya, A. (2014). Analysis of Ground Water Quality Parameters: A Review. *Research Journal of Engineering Sciences*, 3(5), 2278–9472.

Dotsika, E., Poutoukis, D., Michelot, J. L., & Kloppmann, W. (2006). Stable isotope and chloride, boron study for tracing sources of boron contamination in groundwater: Boron contents in fresh and thermal water in different areas in Greece. *Water, Air, and Soil Pollution*, 174(1–4), 19–32. <https://doi.org/10.1007/s11270-005-9015-8>

Doyle, F. J. (1978). Digital Terrain Models: An Overview. *Photogrammetric Engineering and Remote Sensing*, 44(12), 1481–1485. Retrieved from https://www.asprs.org/wp-content/uploads/pers/1978journal/dec/1978_dec_1481-1485.pdf

Edet, A. E., & Offiong, O. E. (2003). Evaluation of water quality pollution indices for heavy metal contamination monitoring . A study case from Akpabuyo-Odukpani area , Lower Cross River Basin (southeastern Nigeria). *GeoJournal*, 57(Figure 1), 295–304.

Edwards, Q. A., Sultana, T., Kulikov, S. M., Garner-O’Neale, L. D., & Metcalfe, C. D. (2019). Micropollutants related to human activity in groundwater resources in Barbados, West Indies. *Science of the Total Environment*, 671, 76–82. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.314>

Enzweiler, J. (2017). Análise de águas: introdução à cromatografia de íons. Campinas.

Fatta, D., Achilleos, A., Nikolaou, A., & Meriç, S. (2007). Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 26(6), 515–533. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.02.001>

Faure, G. (1998). *Principles and applications of geochemistry : a comprehensive textbook for geology students / Gunter Faure*. (Prentice-Hall, Ed.) (2nd ed.). Upper Saddle River, N.J.

Feitosa, F. A. C., & Manoel Filho, J. (2000). *Hidrogeologia: conceitos e aplicações*. (2000 Fortaleza: CPRM/REFO, LABHID-UFPE, Ed.), *Hidrogeologia : conceitos e aplicações* (2nd ed.). Fortaleza.

Feitosa, F. A. C., Manoel Filho, J., Feitosa, E. C., & Demetrio, J. G. A. (2008). *Hidrogeologia: conceitos e aplicações*. Cprm (3rd ed.).

Foster, S., Koundouri, P., Tuinhof, A., Kemper, K., Nanni, M., & Garduño, H. (2006). Groundwater Dependent Ecosystems: the challenge of balanced assessment and adequate conservation. *Sustainable Groundwater Management: Concepts & Tools*. Washington D.C., USA: The World Bank. <https://doi.org/DOI.10.1016/j.jhydrol.2010.11.017>

Fram, M. S., & Belitz, K. (2011). Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California. *Science of the Total Environment*, 409(18), 3409–3417. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.05.053>

Freeze, R. A., & Cherry, J. A. (1979). *Groundwater: Englewood Cliffs*. (Prentice-Hall, Ed.). New Jersey: Englewood Cliffs, NJ.

Gasser, G., Pankratov, I., Elhanany, S., Glazman, H., & Lev, O. (2014). Calculation of wastewater effluent leakage to pristine water sources by the weighted average of multiple tracer approach. *Water Resources Research*, 5375–5377. <https://doi.org/10.1002/2013WR014979.Reply>

Gavrilescu, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S., & Fava, F. (2015). Emerging pollutants in the environment: Present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology*, 32(1), 147–156. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.01.001>

Ghiselli, G. (2006). *Avaliação da Qualidade das Águas Destinadas ao Abastecimento Público na Região de Campinas : Ocorrência e Determinação dos Interferentes Endócrinos (IE) e Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoal (PFHP)* Aluna: Gislaine Ghiselli Orientador : Wilson. Universidade Estadual de Campinas.

Gibbs, R. J. (1970). Mechanisms Controlling World Water Chemistr. *Science*, 170(3962), 1088–1090. Retrieved from <http://www.jstor.org/stable/1730827>

Glassmeyer, S. T., Furlong, E. T., Kolpin, D. W., Cahill, J. D., Zaugg, S. D., Werner, S. L., ... Kryak, D. D. (2005). Transport of chemical and microbial compounds from known wastewater discharges: Potential for use as indicators of human fecal contamination. *Environmental Science and Technology*, 39(14), 5157–5169. <https://doi.org/10.1021/es048120k>

Godfrey, E., Woessner, W. W., & Benotti, M. J. (2007). Pharmaceuticals in on-site sewage effluent and ground water, Western Montana. *Ground Water*, 45(3), 263–271. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2006.00288.x>

Grøn, C., Tørsløv, J., Albrechtsen, H. J., & Jensen, H. M. (1992). Biodegradability of dissolved organic carbon in groundwater from an unconfined aquifer. *Science of the Total Environment*, 117–118(C), 241–251. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(92\)90091-6](https://doi.org/10.1016/0048-9697(92)90091-6)

Guedes, L. F. M. (2010). *Separação em fase sólida para a determinação de ânions por cromatografia de íons em amostras salinas, ambientais e da indústria de petróleo*. Universidade Federal Fluminense, Niterói.

Güler, C., Thyne, G. D., McCray, J. E., & Turner, A. K. (2002). Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeology Journal*, 10(4), 455–474. <https://doi.org/10.1007/s10040-002-0196-6>

Härdle, W. K., & Simar, L. (2015). *Applied Multivariate Statistical Analysis*. (Spring, Ed.) (4th ed.).

Heberer, T. (2002). Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *Journal of Hydrology*, 266(3–4), 175–189. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(02\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(02)00165-8)

Heckman, M. A., Weil, J., & de Mejia, E. G. (2010). Caffeine (1, 3, 7-trimethylxanthine) in foods: A comprehensive review on consumption, functionality, safety, and regulatory matters. *Journal of Food Science*, 75(3), 77–87. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2010.01561.x>

Hem, J. D. (1985). *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. (US Geological Survey Water-Supply Paper 2254, Ed.) (3rd ed.). University of Virginia, Charlottesville.

Hillebrand, O., Nödler, K., Licha, T., Sauter, M., & Geyer, T. (2012). Caffeine as an indicator for the quantification of untreated wastewater in karst systems. *Water Research*, 46(2), 395–402. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.003>

Holstege, C. P., & Holstege, E. (2014). Caffeine. *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition*, 1(25 C), 617–620. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00703-X>

Hongyu, K., Sandanielo, V. L. M., & Oliveira-Jr, G. J. (2015). Análise de Componentes Principais : resumo teórico , aplicação e interpretação Principal Component Analysis : theory , interpretations and applications. *E&S - Engineering and Science*, 1(August), 83–90. <https://doi.org/10.18607/ES20165053>

Hounslow, A. W. (1995). *Water Quality Data: Analysis and Interpretation*. (CRC Press LLC, Ed.). Boca Raton: Lewis Publishers.

Huan, H., Hu, L., Yang, Y., Jia, Y., Lian, X., Ma, X., ... Xi, B. (2020). Groundwater nitrate pollution risk assessment of the groundwater source field based on the integrated numerical simulations in the unsaturated zone and saturated aquifer. *Environment International*, 137(February), 105532. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105532>

Huang, G., Sun, J., Zhang, Y., Chen, Z., & Liu, F. (2013). Impact of anthropogenic and natural processes on the evolution of groundwater chemistry in a rapidly urbanized coastal area, South China. *Science of the Total Environment*, 463–464, 209–221. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.078>

Hussien, B. M., & Faiyad, A. S. (2016). Modeling the Hydrogeochemical Processes and Source of Ions in the Groundwater of Aquifers within Kasra-Nukhaib Region (West Iraq). *International Journal of Geosciences*, 7, 1156–1181. <https://doi.org/10.4236/ijg.2016.710087>

Ibrahim, K. O., Gomo, M., & Oke, S. A. (2019). Groundwater for Sustainable Development Groundwater quality assessment of shallow aquifer hand dug wells in rural localities of Ilorin northcentral Nigeria: Implications for domestic and irrigation uses. *Groundwater for Sustainable Development*, 9(July 2018), 100226. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.100226>

Instituto Geológico. (2009). Mapa geológico do município de Campinas e mapa de pontos de descrição geológica e de pontos de descrição geomorfológica. São Paulo: Governo de São Paulo, Secretaria de Meio Ambiente.

Iritani, M. A., & Ezaki, S. (2002). *As águas subterrâneas do estado de São Paulo*. Governo do Estado de São Paulo. São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente.

Ismail, A. H., Hassan, G., & Sarhan, A.-H. (2020). Hydrochemistry of shallow groundwater and its assessment for drinking and irrigation purposes in Tarmiah district, Baghdad governorate, Iraq. *Groundwater for Sustainable Development*, 10(September 2019), 2020. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.100300>

Jardim, W. F. (2014). Measurement and Interpretation of Redox Potential Values (Eh) in Environmental Matrices. *Química Nova*, 37(7), 1233–1235. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140207>

Johnson, A. C., Hughes, C. D., Williams, R. J., & Chilton, P. J. (1998). Potential for aerobic isoproturon biodegradation and sorption in the unsaturated and saturated zones of a chalk aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology*, 30(3–4), 281–297. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(97\)00048-X](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(97)00048-X)

Karnjanapiboonwong, A., Morse, A. N., Maul, J. D., & Anderson, T. A. (2010). Sorption of estrogens, triclosan, and caffeine in a sandy loam and a silt loam soil. *Journal of Soils and Sediments*, 10(7), 1300–1307. <https://doi.org/10.1007/s11368-010-0223-5>

Kawo, N. S., & Karuppannan, S. (2018). Groundwater Quality Assessment Using Water Quality Index and GIS Technique in Modjo River Basin, Central Ethiopia. *Journal of African Earth Sciences*, 147(January 2019), 300–311. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2018.06.034>

Kitanidis, P. K. (1997). *Introduction to Geostatistics: Applications to Hydrogeology*. (Stanford University, Ed.). Cambridge University Press.

Knee, K. L., Gossett, R., Boehm, A. B., & Paytan, A. (2010). Caffeine and agricultural pesticide concentrations in surface water and groundwater on the north shore of Kauai (Hawaii, USA). *Marine Pollution Bulletin*, 60(8), 1376–1382. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.04.019>

Köppen, W., & Geiger, R. (1928). *Klimate der Erde*. (V. J. Perthes, Ed.). Gotha: Wall-Map.

Koroša, A., Auersperger, P., & Mali, N. (2016). Determination of micro-organic contaminants in groundwater (Maribor, Slovenia). *Science of the Total Environment*, 571, 1419–1431. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.103>

Kummer, K. (2001). Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - a review. *Chemosphere*, 45, 957–969. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00144-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00144-8)

- Labadie, P., Cundy, A. B., Stone, K., Andrews, M., Valbonesi, S., & Hill, E. M. (2007). Evidence for the migration of steroidal estrogens through river bed sediments. *Environmental Science and Technology*, 41(12), 4299–4304. <https://doi.org/10.1021/es063062j>
- Lakshmanan, E., Kannan, R., & Kumar, M. S. (2003). Major ion chemistry and identification of hydrogeochemical processes of ground water in a part of Kancheepuram district , Tamil Nadu , India. *Environmental Geosciences*, 10(December), 157–166. <https://doi.org/10.1306/eg100403011>
- Landim, P. M. B. (2006). Sobre Geoestatística e mapas. *Terrae Didactica*, 2(1), 19. <https://doi.org/10.20396/td.v2i1.8637463>
- Landon, M. K., Green, C. T., Belitz, K., Singleton, M. J., & Esser, B. K. (2011). Relations of hydrogeologic factors, groundwater reduction-oxidation conditions, and temporal and spatial distributions of nitrate, Central-Eastside San Joaquin Valley, California, USA. *Hydrogeology Journal*, 19(6), 1203–1224. <https://doi.org/10.1007/s10040-011-0750-1>
- Lapworth, D. J., Krishan, G., Macdonald, A. M., & Rao, M. S. (2017). Groundwater quality in the alluvial aquifer system of northwest India: New evidence of the extent of anthropogenic and geogenic contamination. *Science of the Total Environment*, 599–600, 1433–1444. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.223>
- Laws, B. V., Dickenson, E. R. V., Johnson, T. A., Snyder, S. A., & Drewes, J. E. (2011). Attenuation of contaminants of emerging concern during surface-spreading aquifer recharge. *Science of the Total Environment*, 409(6), 1087–1094. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.11.021>
- Li, P., Wu, J., & Qian, H. (2014). Hydrogeochemistry and Quality Assessment of Shallow Groundwater in the Southern Part of the Yellow River Alluvial Plain (Zhongwei Section), Northwest China. *Earth Sciences Research Journal*, 18(1), 27–38. <https://doi.org/doi.org/10.15446/esrj.v18n1.34048>
- Licht, O. A. B. (1998). *Prospecção Geoquímica: Princípios , Técnicas e Métodos*. (CPRM, Ed.). Rio de Janeiro. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3359.0485>
- Logan, J. (1965). Interpretação de análises químicas d'água. *US. Agency for International Development*, 67.
- Manahan, S. E. (1999). *Environmental Chemistry*. (Boca Raton: CRC Press LLC, Ed.) (7th ed.). Washington DC: Lewis Publishers.
- Mattos, J. B., Cruz, M. J. M., Paula, F. C. F. De, & Sales, E. F. (2018). Spatio-seasonal changes in the hydrogeochemistry of groundwaters in a highland tropical zone. *Journal of South American Earth Sciences*. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2018.08.023>
- McArthur, J. M., Sikdar, P. K., Hoque, M. A., & Ghosal, U. (2012). Waste-water impacts on groundwater: Cl/Br ratios and implications for arsenic pollution of groundwater in the Bengal Basin and Red River Basin, Vietnam. *Science of the Total Environment*, 437, 390–402. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.07.068>

- McCance, W., Jones, O. A. H., Edwards, M., Surapaneni, A., Chadalavada, S., & Currell, M. (2018). Contaminants of Emerging Concern as novel groundwater tracers for delineating wastewater impacts in urban and peri-urban areas. *Water Research*, 146, 118–133. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.013>
- McMahon, P. B., & Chapelle, F. H. (2008). Redox processes and water quality of selected principal aquifer systems. *Ground Water*, 46(2), 259–271. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2007.00385.x>
- Mendes, B., & Oliveira, J. F. S. (2004). *Qualidade da água para consumo humano*. (L. Edições Técnicas LDA, Ed.). Lisboa.
- Merkel, B. J., & Planer-Friedrich, B. (2012). *Geoquímica de águas subterrâneas, Um guia pratico de modelagem de sistemas aquáticos naturais e contaminados*. (Darrell Kirk Nordstrom (org), Ed.).
- Meybeck, M. (1987). Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science*, 287(5), 401–428. <https://doi.org/10.2475/ajs.287.5.401>
- Mohan, S. V., Nithila, P., & Reddy, S. J. (1996). Estimation of heavy metals in drinking water and development of heavy metal pollution index. *Journal of Environmental Science and Health*, 31(January), 283–289. <https://doi.org/10.1080/10934529609376357>
- Mokhtar, M. Bin, Aris, A. Z., Abdullah, M. H., Yusoff, M. K., Abdullah, P., Idris, A. R., & Uzir, R. I. R. (2008). A pristine environment and water quality in perspective : Maliau Basin , Borneo ’ s mysterious world. *Water and Environment Journal*, 23, 219–228. <https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.2008.00139.x>
- Monteiro, C. A. de F. (1973). *A Dinâmica climática e as chuvas no Estado de São Paulo: estudo geográfico sob forma de atlas*. (Instituto de Geografia, Ed.). São Paulo: Universidade de São Paulo.
- Moore, D. S., McCabe, G. P., & Craig, B. A. (2003). *Introduction to the Practice of Statistics*. (F. and H., W. Company, Ed.) (9th ed.). W. H. Freeman.
- Morettin, P. A., & Bussab, W. O. (2004). *Estatística Basica*. (Saraiva, Ed.) (5th ed.).
- Mortatti, B. C., & Enzweiler, J. (2019). Major ions and rare earth elements hydrogeochemistry of the Atibaia and Jaguari rivers subbasins (Southeast Brazil). *Applied Geochemistry*, 111(November), 104461. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104461>
- Mozena, I. (2018). *Precipitação Experimental de Metais e Metalóide em função do pH em condições oxidantes*. Universidade Estadual de Campinas.
- Muraro, L. E. de O., Pereira, S. Y., & Pereira, P. R. B. (2019). Características morfológicas da planície de inundação do rio Atibaia , entre Campinas e Jaguariúna , SP , Brasil. *Terræ Didática*, 15, 1–18. <https://doi.org/10.20396/td.v15i0.8655083>

- Nagaraju, A., Thejaswi, A., & Sreedhar, Y. (2016). Assessment of Groundwater Quality of Udayagiri area, Nellore District, Andhra Pradesh, South India Using Multivariate Statistical Techniques. *Earth Sciences Research Journal*, 20(4), 1. <https://doi.org/10.15446/esrj.v20n4.54555>
- Nasr, M., & Zahran, H. F. (2014). Using of pH as a tool to predict salinity of groundwater for irrigation purpose using artificial neural network. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 40(2), 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2014.06.005>
- Nitka, A. L., DeVita, W. M., & McGinley, P. M. (2019). Evaluating a chemical source-tracing suite for septic system nitrate in household wells. *Water Research*, 148, 438–445. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.019>
- Nödler, K., Licha, T., Fischer, S., Wagner, B., & Sauter, M. (2011). A case study on the correlation of micro-contaminants and potassium in the Leine River (Germany). *Applied Geochemistry*, 26(12), 2172–2180. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.08.001>
- Nunes, B. (2011). A presença de fármacos no ambiente. *Acta Farmacêutica Portuguesa*, 1(1), 43–54. Retrieved from <http://www.actafarmacêuticaportuguesa.com/index.php/afp/article/view/31/32>
- Oestreich-Janzen, S. (2015). *Caffeine: Characterization and Properties. Encyclopedia of Food and Health* (3rd ed.). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00098-2>
- Oper. (2019). Estatística Bivariada. Retrieved November 9, 2019, from <https://operdata.com.br/blog/coeficientes-de-correlacao/>
- Ort, C., Lawrence, M. G., Rieckermann, J., & Joss, A. (2010). Sampling for pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and illicit drugs in wastewater systems: Are your conclusions valid? A critical review. *Environmental Science and Technology*, 44(16), 6024–6035. <https://doi.org/10.1021/es100779n>
- Pal, A., Gin, K. Y. H., Lin, A. Y. C., & Reinhard, M. (2010). Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of the Total Environment*, 408(24), 6062–6069. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.09.026>
- Parkhurst, D. L., & Appelo, C. A. J. (1999). *User's guide to phreeqc (version 2) a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: Water-Resources Investigations Report 99-4259*. (Science for a changing world, Ed.) (2nd ed.). Denver, Colorado: U.S. Geological Survey.
- Phillips, P. J., Schubert, C., Argue, D., Fisher, I., Furlong, E. T., Foreman, W., ... Chalmers, A. (2015). Concentrations of hormones, pharmaceuticals and other micropollutants in groundwater affected by septic systems in New England and New York. *Science of the Total Environment*, 512–513, 43–54. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.067>
- Podmore, C. (2009). Irrigation salinity – causes and impacts. *NSW Government: Industry & Investment Review*, 1(October), 2007–2010.

- Prasad, B., & Bose, J. M. (2001). Evaluation of the heavy metal pollution index for surface and spring water near a limestone mining area of the lower himalayas. *Environmental Geology*, 41(1–2), 183–188. <https://doi.org/10.1007/s002540100380>
- Promma, K., Zheng, C., & Asnachinda, P. (2007). Groundwater and surface-water interactions in a confined alluvial aquifer between two rivers: Effects of groundwater flow dynamics on high iron anomaly. *Hydrogeology Journal*, 15(3), 495–513. <https://doi.org/10.1007/s10040-006-0110-8>
- Reddy, A. G. S. (2013). Evaluation of hydrogeochemical characteristics of phreatic alluvial aquifers in southeastern coastal belt of Prakasam district, South India. *Environ Earth Sci*, 68, 471–485. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1752-6>
- Reis, E. (1997). *Estatística multivariada aplicada*.
- Rezaei, A., Hassani, H., Hassani, S., Jabbari, N., Belgheys, S., & Mousavi, F. (2019). Groundwater for Sustainable Development Evaluation of groundwater quality and heavy metal pollution indices in Bazman basin , southeastern Iran. *Groundwater for Sustainable Development*, 9(July), 100245. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.100245>
- Robertson, W. D., Van Stempvoort, D. R., Solomon, D. K., Homewood, J., Brown, S. J., Spoelstra, J., & Schiff, S. L. (2013). Persistence of artificial sweeteners in a 15-year-old septic system plume. *Journal of Hydrology*, 477, 43–54. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.10.048>
- Rodriguez-Espinosa, P. F., Sabarathinam, C., Ochoa-Guerrero, K. M., Martínez-Tavera, E., & Panda, B. (2020). Geochemical evolution and Boron sources of the groundwater affected by urban and volcanic activities of Puebla Valley, south central Mexico. *Journal of Hydrology*, 584(August 2019), 124613. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.124613>
- Samatya, S., Kabay, N., Yüksel, Ü., Arda, M., & Yüksel, M. (2006). Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins. *Reactive and Functional Polymers*, 66(11), 1206–1214. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2006.03.009>
- São Paulo. (1979). Plano cartográfico de São Paulo, Coordenadoria de Ação Regional. *Secretaria de Economia e Planejamento*. Divisão de Geografia.
- Sauvé, S., & Desrosiers, M. (2014). A review of what is an emerging contaminant. *Chemistry Central Journal*, 8(1), 1–7. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-8-15>
- Schaider, L. A., Ackerman, J. M., & Rudel, R. A. (2016). Septic systems as sources of organic wastewater compounds in domestic drinking water wells in a shallow sand and gravel aquifer. *Science of the Total Environment*, 547, 470–481. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.081>
- Schaider, L. A., Rudel, R. A., Ackerman, J. M., Dunagan, S. C., & Brody, J. G. (2014). Pharmaceuticals, perfluorosurfactants, and other organic wastewater compounds in public drinking water wells in a shallow sand and gravel aquifer. *Science of the Total Environment*, 468–469, 384–393. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.067>

- Schreiber, I. M., & Mitch, W. A. (2006). Occurrence and fate of nitrosamines and nitrosamine precursors in wastewater-impacted surface waters using boron as a conservative tracer. *Environmental Science and Technology*, 40(10), 3203–3210. <https://doi.org/10.1021/es052078r>
- Sefie, A., Aris, Ahmad, Z., Ramli, M. F., Narany, T. S., Shamsuddin, M. K. N., Saadudin, S. B., & Zali, M. A. (2018). Hydrogeochemistry and groundwater quality assessment of the multilayered aquifer in Lower Kelantan Basin, Kelantan, Malaysia. *Environmental Earth Sciences*, 77(0), 397. <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7561-9>
- Seiler, R. L., Zaugg, S. D., Thomas, J. M., & Howcroft, D. L. (1999). Caffeine and Pharmaceuticals as Indicators of Waste Water Contamination in Wells. *Ground Water*, 37, 405–410.
- Selvakumar, S., Chandrasekar, N., & Kumar, G. (2017). Hydrogeochemical characteristics and groundwater contamination in the rapid urban development areas of Coimbatore , India. *Water Resources and Industry*, 17(February), 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2017.02.002>
- Setzer, J. (1966). *Atlas climático ecológico do estado de São Paulo*. (CESP/Comissão Interstadual da Bacia Paraná-Uruguai, Ed.). São Paulo.
- Silva, R. de C. da, & Araújo, T. M. de. (2003). Qualidade da água do manancial subterrâneo em áreas urbanas de Feira de Santana (BA). *Ciências e Saúde Coletiva*, 8(4), 1019–1028.
- Singh, V. K., Bikundia, D. S., Sarswat, A., & Mohan, D. (2012). Groundwater quality assessment in the village of Lutfullapur Nawada, Loni, District Ghaziabad, Uttar Pradesh, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184(7), 4473–4488. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2279-0>
- Sui, Q., Cao, X., Lu, S., Zhao, W., Qiu, Z., & Yu, G. (2015). Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: A review. *Emerging Contaminants*, 1(1), 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2015.07.001>
- Sunkari, E. D., Abu, M., Bayowobie, P. S., & Dokuz, U. E. (2019). Hydrogeochemical appraisal of groundwater quality in the Ga west municipality, Ghana: Implication for domestic and irrigation purposes. *Groundwater for Sustainable Development*, 8(September 2018), 501–511. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.02.002>
- Swartz, C. H., Reddy, S., Benotti, M. J., Yin, H., Barber, L. B., Brownawell, B. J., & Rudel, R. A. (2006). Steroid estrogens, nonylphenol ethoxylate metabolites, and other wastewater contaminants in groundwater affected by a residential septic system on cape cod, MA. *Environmental Science and Technology*, 40(16), 4894–4902. <https://doi.org/10.1021/es052595+>
- Tanji, K., Grattan, S., Grieve, C., Harivandi, A., Rollins, L., Shaw, D., ... Wu, L. (2007). Salt Management Guide for Landscape Irrigation with Recycled Water in Coastal Southern California: A Comprehensive Literature Review. (U. O. California, Ed.), *Citeseer*. Davis. Retrieved from http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.396.7875&rep=rep1&type=pdf%0Ahttp://www.salinitymanagement.org/Literature_Review.pdf

Tyagi, S. K., Datta, P. S., & Pruthi, N. K. (2009). Hydrochemical appraisal of groundwater and its suitability in the intensive agricultural area of Muzaffarnagar district, Uttar Pradesh, India. *Environmental Geology*, 56(5), 901–912. <https://doi.org/10.1007/s00254-008-1190-7>

US. Public Health Service. (1975). Manual of Septic tank practice. *SpringerReference*. Maryland: Department of Health, Education and Welfare. https://doi.org/10.1007/springerreference_29735

USEPA. (1993). Method 300.0, Determination of Inorganic Anions By Ion Chromatography. CINCINNATI, OHIO: Environmental Protection Agency. <https://doi.org/10.1016/b978-0-8155-1398-8.50022-7>

USEPA. (2002). Drinking Water From Household Wells. Washington, DC. Retrieved from <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/200024OD.PDF?Dockey=200024OD.PDF>

USEPA. (2008). Contaminants of Emerging Concern including Pharmaceuticals and Personal Care Products. Retrieved September 12, 2019, from <http://water.epa.gov/scitech/cec/>

USEPA. (2014). Method 6020B, Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry. *USEPA*. <https://doi.org/10.1016/j.gaitpost.2018.03.005>

USGS. (2019). Contaminants of Emerging Concern in the Environment. Retrieved September 12, 2019, from <https://toxics.usgs.gov/investigations/cec/index.php>

USSL. (1954). Diagnosis and Improvement of Saline and Alkaline Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 18(3), 348. <https://doi.org/10.2136/sssaj1954.03615995001800030032x>

Varol, S., & Davraz, A. (2013). Assessment of geochemistry and hydrogeochemical processes in groundwater of the Tefenni plain (Burdur/Turkey). *Environ Earth Sci*, (April 2014), 17. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2856-3>

Vicini, L. (2005). Análise multivariada da teoria à prática. (UFSM, Ed.). Santa Maria.

Voutsis, N., Kelepertzis, E., Tziritis, E., & Kelepertsis, A. (2015). Assessing the hydrogeochemistry of groundwaters in ophiolite areas of Euboea Island, Greece, using multivariate statistical methods. *Journal of Geochemical Exploration*, 159, 79–92. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.08.007>

WHO. (2011). *Guidelines for Drinking-water Quality*. (M. by Gutenberg, Ed.) (4th ed.). Switzerland: WHO Graphics. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4410-6_184

WHO. (2017). *Guidelines for drinking-water quality: : fourth edition incorporating the first addendum*. (WHO Graphics, Ed.). Switzerland: WHO Library Cataloguing-in-Publication Data Guidelines.

Wu, J., & Sun, Z. (2016). Evaluation of Shallow Groundwater Contamination and Associated Human Health Risk in an Alluvial Plain Impacted by Agricultural and Industrial Activities, Mid-west China. *Exposure and Health*, 8(3), 311–329. <https://doi.org/10.1007/s12403-015-0170-x>

- Yang, Y. Y., Toor, G. S., Wilson, P. C., & Williams, C. F. (2017a). Micropollutants in groundwater from septic systems: Transformations, transport mechanisms, and human health risk assessment. *Water Research*, 123, 258–267. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.06.054>
- Yang, Y. Y., Toor, G. S., Wilson, P. C., & Williams, C. F. (2017b). Micropollutants in groundwater from septic systems: Transformations, transport mechanisms, and human health risk assessment. *Water Research*, 123, 258–267. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.06.054>
- Yoshinaga-Pereira, S., & Silva, A. A. K. e. (1997). Condições de ocorrência das águas subterrâneas e do potencial produtivo dos sistemas aquíferos na região Metropolitana de Campinas - SP. *Revista Do Instituto Geológico*, 18(1–2), 23–40. <https://doi.org/10.5935/0100-929x.19970002>
- Yu, J. T., Bouwer, E. J., & Coelhan, M. (2006). Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent. *Agricultural Water Management*, 86(1–2), 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2006.06.015>
- Zhou, X., Shen, Y., Zhang, H., Song, C., Li, J., & Liu, Y. (2015). Hydrochemistry of the natural low pH groundwater in the coastal aquifers near Beihai, China. *Journal of Ocean University of China*, 14(3), 475–483. <https://doi.org/10.1007/s11802-015-2631-z>