



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS



**CARACTERIZAÇÃO HIDRODINÂMICA E HIDROQUÍMICA DO  
AQUÍFERO ALUVIONAR DA FAZENDA SANTA ELISA (IAC),  
CAMPINAS - SP.**

*Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação  
em Geologia pelo Instituto de Geociências,  
UNICAMP.*

**Discente:** Bruno Mendes da Rocha (IG/UNICAMP)

**Orientadora:** Profa. Dra. Sueli Yoshinaga Pereira

**Campinas, SP  
Novembro de 2013**



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS



**CARACTERIZAÇÃO HIDRODINÂMICA E HIDROQUÍMICA DO  
AQUÍFERO ALUVIONAR DA FAZENDA SANTA ELISA (IAC),  
CAMPINAS - SP.**

Bruno Mendes da Rocha (IG/UNICAMP)

*Trabalho de Conclusão de Curso para obtenção  
de Título de Bacharel em Geologia pelo Instituto  
de Geociências, UNICAMP.*

**Examinadores:**

Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

Dr. Ricardo Marques Coelho

## AGRADECIMENTOS

A minha orientadora Professora Doutora Sueli Yoshinaga Pereira pela disponibilidade, dedicação, ensinamentos e cobrança indispensáveis ao desenvolvimento deste Trabalho de Conclusão de Curso.

Aos Professores Doutores Francisco Sérgio Bernardes Ladeira, Jacinta Enzweiler, Ricardo Perobelli Borba e Wanilson Luiz Silva, do Instituto de Geociências da UNICAMP, que se dedicaram em me auxiliar neste trabalho. E ao Professor Doutor Carlos Roberto de Souza Filho, meu orientador por dois anos em trabalhos de Iniciação Científica que contribuíram para meu amadurecimento como pesquisador.

Aos técnicos e pesquisadores do IG-UNICAMP, Lúcia Helena dos Santos Carvalho, Maria Aparecida Vendemiatto, Margareth Sugano Navarro, Dailto Silva e Francisco Ferreira de Campos, pela dedicação e paciência que tiveram auxiliando-me nas análises laboratoriais, fundamentais para o sucesso da pesquisa.

Ao Instituto de Geociências da UNICAMP por fornecer toda a estrutura física e tecnológica para realização deste trabalho.

Ao Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) e aos seus pesquisadores científicos, Doutor Luis Carlos Bernacci e Doutor Ricardo Marques Coelho pelo tempo dedicado à troca de ideias e ao apoio durante as pesquisas deste trabalho.

Aos meus pais Eduardo e Eloise e meu irmão Thiago, pelo precioso apoio, compreensão e incentivo.

E a todos os meus amigos, que de uma forma ou de outra, colaboraram para a concretização deste trabalho.

MUITO OBRIGADO!

## RESUMO

### **Caracterização Hidrodinâmica e Hidroquímica do Aquífero Aluvionar da Fazenda Santa Elisa (IAC), Campinas - SP**

A Fazenda Santa Elisa pertence ao Instituto Agronômico de Campinas (IAC). O aquífero estudado está inserido na categoria de aquífero freático (livre), sendo constituído por formações sedimentares associadas ao sistema de drenagem da área. A caracterização hidrodinâmica do aquífero aluvionar da Fazenda Santa Elisa em Campinas – SP permitiu definir que os poços de monitoramento com espessura da zona não saturada superior a 2 metros são representativos da sazonalidade pluviométrica, enquanto que os demais estão associados à precipitação dos dias que precederam à medição do nível d'água. Os mapas potenciométricos evidenciam que a descarga da água subterrânea ocorre no córrego que corta a área, tanto no período seco quanto no chuvoso, com discreta mudança no sentido do fluxo, condicionando um regime efluente no canal fluvial. Dos 12 piezômetros monitorados, nos mais rasos (até 4,9 metros) a condutividade hidráulica (K) varia entre  $10^{-2}$  e  $10^{-3}$  cm/s, e para os mais profundos (até 10 metros) entre  $10^{-5}$  e  $10^{-6}$  cm/s, sendo os valores associados principalmente a quantidades variáveis da fração areia nos solos essencialmente argilosos. A recarga estimada do aquífero varia entre 0,54 a 32,77 mm/ano, com os maiores valores correspondentes aos solos mais arenosos. Quanto à hidroquímica, as concentrações dos íons maiores aumentam com a proximidade da descarga da água subterrânea. As águas dos piezômetros mais profundos são caracterizadas como as mais mineralizadas, de maior condutividade elétrica, devido a maior interação água-solo. A maioria das amostras de água subterrânea e todas as superficiais foram classificadas no diagrama de Piper como bicarbonatadas mistas. Duas amostras subterrâneas foram definidas como cloretadas, provavelmente pela influência da aplicação de fungicidas, à base de cloro, nas áreas agrícolas adjacentes. Pela caracterização do material pedológico constituinte do aquífero quanto à variação textural das diferentes profundidades, e quanto às análises geoquímicas e mineralógicas, sugere-se que os Gleissolos (predominantes na área) foram desenvolvidos a partir de depósitos aluviais, e o Cambissolo e os Latossolos, de rochas areníticas e basálticas intercaladas. A concentração de cobre no solo, acima dos padrões de prevenção (CETESB), pode estar relacionada ao uso de fungicidas à base deste metal, utilizados nas áreas agrícolas próximas ao local de amostragem.

**Palavras-chave:** Fazenda Santa Elisa, aquífero aluvionar, hidrodinâmica, hidroquímica, solos.

## ABSTRACT

### **Hydrodynamical and Hydrochemical Characterization of the Alluvial Aquifer from the Santa Elisa Farm (IAC), Campinas - SP**

The Santa Elisa Farm belongs to the Agronomic Institute of Campinas (AIC). The aquifer studied is inserted in the category of water table aquifer, consisting sedimentary formations associated with the drainage system area. The hydrodynamical characterization of the alluvial aquifer of the Santa Elisa Farm (Campinas-SP) allowed defining the monitoring wells with thickness of the unsaturated zone greater than 2 meters are representative of seasonal rainfall while others are associated with the precipitation of days prior to measurement of water level. The potentiometric maps show that the discharge of groundwater occurs in the stream, that runs through the area, during the dry and rainy seasons, with slight change in direction of flow, conditioning an effluent system in fluvial channel. For shallower piezometer (down to 4.9 meters) the hydraulic conductivity (K) varies between  $10^{-2}$  and  $10^{-3}$  cm/s, and the deepest (down to 10 meters) between  $10^{-5}$  and  $10^{-6}$  cm/s. These values are mainly associated with varying amounts of sand fraction in essentially clayey soils. The estimated recharge of the aquifer ranges from 0.54 to 32.77 mm/year, with higher values corresponding to more sandy soils. As for the hydrochemical, the major ions concentration increases with proximity to the discharge of the groundwater. The water of the deepest piezometers is characterized as the most mineralized, of greater electrical conductivity, because of greater volume of soil covered by water. Most groundwater samples and all superficial ones were classified by Piper diagram as mixed bicarbonate. Two underground samples were defined as chlorinated, probably due to the influence of chlorine fungicide applied in adjacent agricultural areas. Regarding the characterization of the pedological constituent of the aquifer as the textural variation of different depths, and to the geochemical and mineralogical analyzes of soil samples, it is suggested that Gleysols (predominant in the area) were developed from alluvial deposits, and Cambisols and Latosols, from sandstone and basalt rocks intercalated. The copper concentration in the soils above the prevention patterns (CETESB) could be related to the use of fungicides made with this metal, which is used in agricultural areas near the sampling site.

**Keywords:** Santa Elisa Farm, alluvial aquifer, hydrodynamic, hydrochemistry, soils

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Fundamentação Teórica</b> .....	<b>3</b>
2.1 Características hidrogeológicas da área de estudo.....	3
2.2 Influência da agricultura na subsuperfície .....	6
2.3. Valores orientadores para solo e águas subterrâneas e superficiais - CESTESB .....	8
<b>3. Materiais e Métodos</b> .....	<b>8</b>
3.1 Medição do nível freático .....	9
3.2 Testes de permeabilidade.....	10
3.3 Recarga direta.....	11
3.4 Estimativa do índice de vulnerabilidade do aquífero aluvionar pelo método DRASTIC .....	12
3.5 Amostragem e análise geoquímica das águas subterrâneas e superficiais.....	13
3.5.1 Materiais utilizados.....	14
3.5.2 Cromatografia de Íons, Alcalinidade e ICP-MS.....	14
3.6 Análise geoquímica e mineralógica do solo .....	15
3.6.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX).....	16
3.6.2 Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) .....	17
3.6.3 Difração de Raios X (DRX) .....	17
<b>4. Resultados e Discussão</b> .....	<b>18</b>
4.1 Hidrodinâmica do aquífero aluvionar.....	18
4.1.1 Perfis granulométricos dos poços de monitoramento .....	18
4.1.2 Variação do nível estático da água .....	20
4.1.3 Mapas potenciométricos .....	24
4.1.4 Condutividade hidráulica (K) .....	26
4.1.5 Estimativa da recarga direta - Método WTF .....	30
4.1.6 Vulnerabilidade do aquífero aluvionar - Método DRASTIC .....	33
4.2 Hidroquímica do aquífero aluvionar.....	37
4.2.1 Análise geoquímica e parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas.....	37
4.2.2 Análise geoquímica e parâmetros físico-químicos das águas superficiais .....	45
4.2.3 Qualidade das águas subterrâneas e superficiais – Valores orientadores (CETESB).....	48
4.3 Análises do solo constituinte do aquífero aluvionar.....	49
4.3.1 Perfis granulométricos 2D do solo .....	49
4.3.2 Geoquímica e mineralogia do solo .....	53
4.3.3 Qualidade do solo - Valores orientadores (CETESB) .....	63
<b>5. Conclusões</b> .....	<b>64</b>
<b>6. Referências Bibliográficas</b> .....	<b>66</b>
<b>Anexos</b> .....	<b>74</b>

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 2.1.1. Área de estudo, em amarelo, localizada na fazenda Santa Elisa, Campinas-SP. Os pontos vermelhos são os poços de monitoramento instalados na área.....</i>	3
<i>Figura 2.1.2. Mapa litológico da área de estudo. Observar que a área da Fazenda Santa Elisa (IAC) corresponde a essencialmente duas unidades geológicas (Grupo Itararé e Formação Serra Geral).....</i>	4
<i>Figura 2.2.1. Esquema simplificado da contaminação difusa por atividades agrícolas em aquíferos livres (adaptado de IGME, 1985).....</i>	7
<i>Figura 3.1.1. Foto apresentando a medição do nível d'água no poço 1.3 (A) com medidor eletrônico (B).....</i>	10
<i>Figura 3.3.1. Variação do nível d'água de um poço genérico em resposta à precipitação.....</i>	12
<i>Figura 3.5.1. Locais de amostragem das águas. Os pontos vermelhos indicam as amostras de águas subterrâneas, e os azuis de águas superficiais.....</i>	13
<i>Figura 4.1.1. Perfis granulométricos dos poços monitorados e suas respectivas profundidades.....</i>	19
<i>Figura 4.1.2. Piezômetro multinível (5.5MN) instalado ao lado do piezômetro simples (5.5), na Fazenda Santa Elisa – Campinas (SP).....</i>	20
<i>Figura 4.1.3. Flutuação do nível freático para os poços monitorados durante o período de março/2011 a outubro/2013, e a precipitação para o município de Campinas-SP.....</i>	21
<i>Figura 4.1.4. Mapa potenciométrico representativo do período seco (15/09/2013).....</i>	24
<i>Figura 4.1.5. Mapa potenciométrico representativo do período chuvoso (17/01/2012).....</i>	25
<i>Figura 4.1.6. Análise da flutuação do nível d'água no poço 3.3 para obtenção do <math>\Delta h</math>.....</i>	30
<i>Figura 4.1.7. Mapa DRASTIC para o aquífero aluvionar da Fazenda Santa Elisa, em Campinas – SP.....</i>	36
<i>Figura 4.2.1. Diagrama de Piper com as 12 amostras de água subterrânea plotadas.....</i>	41
<i>Figura 4.2.2. Diagrama Eh (V) X pH para as águas dos piezômetros.....</i>	42

<b>Figura 4.2.3.</b> Diagramas de Pourbaix: Fe/H <sub>2</sub> O (A), Cu/H <sub>2</sub> O (B) e Mn/ H <sub>2</sub> O (C). As linhas azuis indicam o domínio de estabilidade termodinâmica da água, à temperatura de 25°C, sob a pressão de 1 atm. Foram plotados os parâmetros Eh-pH obtidos nos poços mais rasos (pontos azuis) e nos multiníveis (pontos vermelhos).....	44
<b>Figura 4.2.4.</b> Diagrama de Piper com as 4 amostras de águas superficiais plotadas.....	47
<b>Figura 4.3.1.</b> Perfis granulométricos dos poços de monitoramento 1.5, 1.3 e 1.1.....	50
<b>Figura 4.3.2.</b> Perfis granulométricos dos poços de monitoramento 3.5, 3.3 e 3.1.....	51
<b>Figura 4.3.3.</b> Perfis granulométricos dos poços de monitoramento 5.5, 5.3 e 5.1.....	51
<b>Figura 4.3.4.</b> Difrátogramas de raios X para as amostras coletadas no piezômetro 1.3MN (Gleissolo).....	57
<b>Figura 4.3.5.</b> Difrátogramas de raios X para as amostras coletadas no piezômetro 3.1MN (Gleissolo).....	57
<b>Figura 4.3.6.</b> Difrátogramas de raios X para as amostras coletadas no piezômetro 5.5MN (Latossolo).....	58
<b>Figura 4.3.7.</b> Amostras de solo referente ao multinível 5.5 e suas respectivas profundidades de coleta.....	59
<b>Figura 4.3.8.</b> Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe/H <sub>2</sub> O. Notar a tendência da amostra 5C em direção ao campo de estabilidade de magnetita, e das amostras 5A e 5B no campo da hematita.....	60

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 4.1.1. Monitoramento do nível d'água (NA) do mês de outubro/2013 para verificação da influência da pluviosidade na subida do nível.....</i>	22
<i>Tabela 4.1.2. Resultados de condutividade hidráulica obtida através do slug/bail teste.....</i>	27/28
<i>Tabela 4.1.3. Intervalos de condutividade hidráulica de sedimentos inconsolidados (Fetter, 2001).....</i>	28
<i>Tabela 4.1.4. Sistematização das informações referente à estimativa de recarga e porcentagem da precipitação na recarga da água subterrânea.....</i>	31
<i>Tabela 4.1.5. Comparação dos valores de recarga deste trabalho e das pesquisas consultadas (Barretos, 2006 e Dambrós, 2011).....</i>	33
<i>Tabela 4.1.6. Parâmetros DRASTIC e seus respectivos pesos à contaminação por pesticidas (Aller et al., 1987).....</i>	34
<i>Tabela 4.1.7. Parâmetros fixos para os poços de monitoramento e seus respectivos índices.....</i>	34
<i>Tabela 4.1.8. Valores do índice DRASTIC para cada poço de monitoramento e sua respectiva classe de vulnerabilidade.....</i>	35
<i>Tabela 4.1.9. Categorização de classe de valores do índice DRASTIC. Adaptado de Aller et al. (1987).....</i>	35
<i>Tabela 4.2.1. Concentração dos ânions e cátions maiores obtidos pela cromatografia de íons, em mg/l (ppm), pH, condutividade elétrica e Eh das amostras de água subterrânea coletadas. Destaque (em laranja) para as amostras mais mineralizadas (piezômetros mais profundos).....</i>	37
<i>Tabela 4.2.2. Valores de concentração dos elementos medidos por ICP-MS das águas subterrâneas, em µg/l (ppb). Destaque para os elementos analisados nos Diagramas de Pourbaix. LD: limite de detecção.....</i>	38
<i>Tabela 4.2.3. Balanço iônico realizado para amostras de água subterrânea.....</i>	39
<i>Tabela 4.2.4. Concentração dos ânions e cátions maiores obtidos pela cromatografia de íons, em mg/l (ppm), pH, condutividade elétrica e Eh das amostras de águas superficiais coletadas.....</i>	46
<i>Tabela 4.2.5. Valores de concentração dos elementos medidos por ICP-MS das águas superficiais, em ng/ml (ppb). LD: limite de detecção.....</i>	46
<i>Tabela 4.2.6. Balanço iônico realizado para amostras de águas superficiais.....</i>	47

<i>Tabela 4.3.1. Local de coleta dos solos analisados e suas respectivas profundidades.....</i>	54
<i>Tabela 4.3.2. Fluorescência de raios X para as amostras coletadas nos poços multiníveis.....</i>	54
<i>Tabela 4.3.3. Valores de concentração dos elementos medidos por ICP-MS para as amostras de solos, em mg/kg. LD: limite de detecção. Destaque para os elementos traço em maior abundância.....</i>	61

## LISTA DE SIGLAS

Água DI – Água desionizada

BMT - Bacia do Médio Tietê

CE - Condutividade elétrica

CI – Cromatografia de íons

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CPRM - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (Serviço Geológico do Brasil)

DRX - Difração de raios X

Eh – Potencial redox

FRX - Fluorescência de raios X

IAC – Instituto Agrônomo de Campinas

ICP-MS – *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado)

i – Gradiente hidráulico

K - Condutividade hidráulica

pH – Potencial hidrogeniônico

Ma – Milhões de anos

MN – Poço multinível

MO – Matéria orgânica

MOS - Matéria orgânica do solo

NA – Nível d'água

P.F - Perda ao fogo

PMP - Província Magmática do Paraná

UGRHI - Unidade Hidrográfica de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo

WTF - *Water Table Fluctuation*

## LISTA DE UNIDADES

mm – milímetros

cm - centímetros

cm/s – centímetros por segundo

m – metros

m/d – metros por dia

km<sup>2</sup> – quilômetros quadrados

mS/cm – milisiemens por centímetro

V – volts

$\theta$  - theta

% - por cento

ppb - partes por bilhão

ppm – partes por milhão

mg/l – miligramas por litro

$\mu$ g/l – micrograma por litro

ng/ml – nanograma por mililitro

mg/kg – miligrama por quilograma

## 1. INTRODUÇÃO

Água subterrânea é toda a porção de água que ocorre abaixo da superfície da terra, preenchendo os poros ou vazios intergranulares das rochas sedimentares, ou as fraturas, falhas e fissuras das rochas ígneas ou metamórficas, e que sendo submetida a duas forças (de adesão e de gravidade) desempenha um papel essencial na manutenção da umidade do solo, do fluxo dos rios, lagos e brejos (Feitosa, 2000). As águas subterrâneas cumprem uma fase do ciclo hidrológico, uma vez que constituem uma parcela da água precipitada.

Após a precipitação, parte das águas que atinge o solo se infiltra e percola no interior do subsolo, durante períodos de tempo extremamente variáveis, decorrentes de muitos fatores, tais como porosidade do subsolo, densidade da cobertura vegetal, inclinação do terreno, umidade do solo e intensidade da chuva. Durante a infiltração, uma parcela da água sob a ação da força de adesão, ou capilaridade, fica retida nas regiões mais próximas da superfície do solo, constituindo a zona não saturada. Outra parcela, sob a ação da gravidade, atinge as zonas mais profundas do subsolo, constituindo a zona saturada.

A água subterrânea é a responsável pela formação dos aquíferos, que são unidades ou grupos de unidades geológicas capazes de armazenar água e que possuem permeabilidade o suficiente para permitir que a água armazenada se movimente (Grabher et al., 2006). Esses reservatórios móveis, aos poucos, abastecem rios e poços artesianos, podendo ser utilizados para consumo humano. A água nos aquíferos existe sob duas condições físicas completamente distintas, segundo a pressão da água:

**I) Aquíferos livres (ou freáticos)** são aqueles cujo topo é demarcado pelo nível freático, estando em contato com a atmosfera, com a qual se comunica livremente. Normalmente ocorrem a profundidades de alguns metros a poucas dezenas de metros da superfície, associados ao regolito, sedimentos de cobertura, solos ou rochas (Teixeira et al., 2009). Neste tipo de aquífero a zona saturada está em contato direto com a zona não saturada. Assim, a água que infiltra no solo atravessa a zona não saturada e o recarrega diretamente.

**II) Aquíferos confinados** ocorrem quando um estrato permeável (aquífero) está confinado entre duas unidades pouco permeáveis (aquitardes) ou impermeáveis, como por exemplo argila, folhelho, ou rocha ígnea maciça. Representam situações mais profundas, a dezenas, várias centenas ou até milhares de metros de profundidade, onde a água está sob ação da pressão não somente atmosférica, mas também de toda a coluna de água localizada no estrato permeável (Teixeira et al., 2009). Nos aquíferos confinados os poços tubulares profundos podem apresentar artesianismo, isto é, a água jorrar do poço sem necessidade de equipamento de bombeamento. A água que recarrega este tipo de aquífero precisa atravessar a camada menos permeável que está acima dele, em um processo bem lento, ou infiltrar na porção onde este se encontra livre.

O presente estudo possui como objetivo principal a caracterização hidrodinâmica e hidroquímica do aquífero aluvionar da Fazenda Santa Elisa, em Campinas (SP), que faz parte do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC). Este aquífero está inserido na categoria de aquífero freático (livre), sendo constituído por formações sedimentares associadas fortemente ao sistema de drenagem da área. O estudo compreendeu o monitoramento quinzenal do nível freático do aquífero por meio de 12 poços de monitoramento. Foram construídos mapas potenciométricos de períodos específicos, com o intuito de caracterizar e definir as variações sofridas pelo fluxo subterrâneo no período de seca e no chuvoso, e a partir dos dados de flutuação do nível freático foi possível estimar a recarga do aquífero no período entre março de 2011 a outubro de 2013. Para a determinação da condutividade hidráulica (K) foi realizado o ensaio de permeabilidade do aquífero, definindo a taxa de movimentação da água subterrânea e os fatores que a controlam. A partir das variáveis calculadas foi estimada a vulnerabilidade do aquífero aos contaminantes agrícolas, já que a área de estudo é rodeada por culturas anuais e perenes.

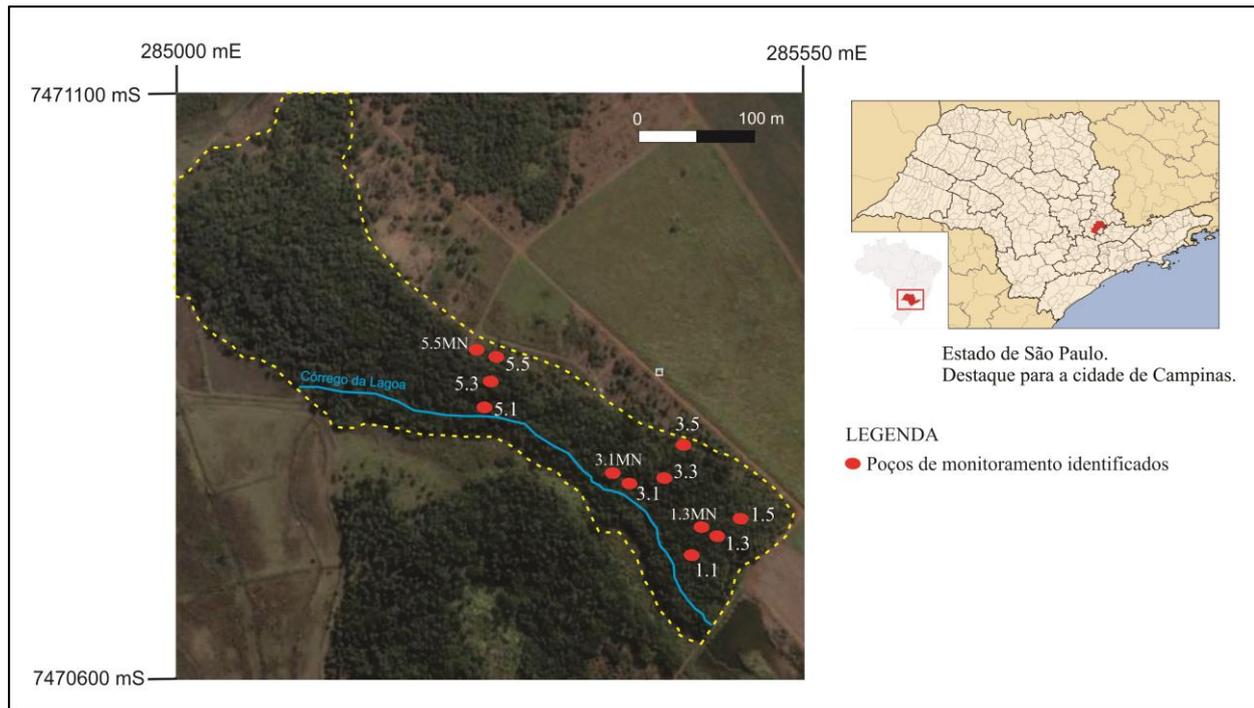
Quanto à caracterização hidroquímica, foram determinados quantitativamente os parâmetros físico-químicos em campo, e os ânions e cátions maiores, por meio da técnica de Cromatografia de Íons (CI). Já para o estudo dos elementos menores e traço foi utilizada a técnica do ICP-MS (Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma). Estas análises foram feitas tanto para as águas subterrâneas (dos poços de monitoramento), quanto para as águas superficiais (do córrego que passa pela área, e de duas lagoas próximas). O projeto incluiu ainda o estudo dos solos visando estabelecer correlações com os prováveis materiais de origem, incluindo uma caracterização mineralógica do material pedológico. Nesta etapa utilizou-se os métodos de Fluorescência de raios X (FRX), o ICP-MS e a Difração de raios X (DRX), além da construção de perfis 2D, os quais levaram em conta a variação textural nas diferentes profundidades do aquífero.

A caracterização aprofundada deste aquífero, proposta nesta pesquisa, é uma boa oportunidade de estudo em escala local, afinal, em uma escala regional, este nível de detalhamento pretendido seria dificilmente obtido. O fato dos poços de monitoramento estarem instalados próximos um ao outro aumenta a confiabilidade dos resultados no momento da extrapolação dos dados adquiridos pontualmente. Além disso, pelo local de estudo estar inserido em uma área de desenvolvimento de diversos cultivos agrícolas, sujeitos à aplicação de defensivos, a execução desta pesquisa torna-se importante no sentido de analisar a potencialidade da influência desta atividade na alteração das características naturais do meio. Pretende-se que os dados obtidos neste trabalho de conclusão de curso sejam futuramente utilizados para o enriquecimento das discussões de pesquisas similares.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 CARACTERÍSTICAS HIDROGEOLÓGICAS DA ÁREA DE ESTUDO

A área foco de estudo deste projeto (Figura 2.1.1) está inserida na Fazenda Santa Elisa, localizada em Campinas, no estado de São Paulo. A fazenda faz parte do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC), órgão de pesquisa da Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios, da Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo.

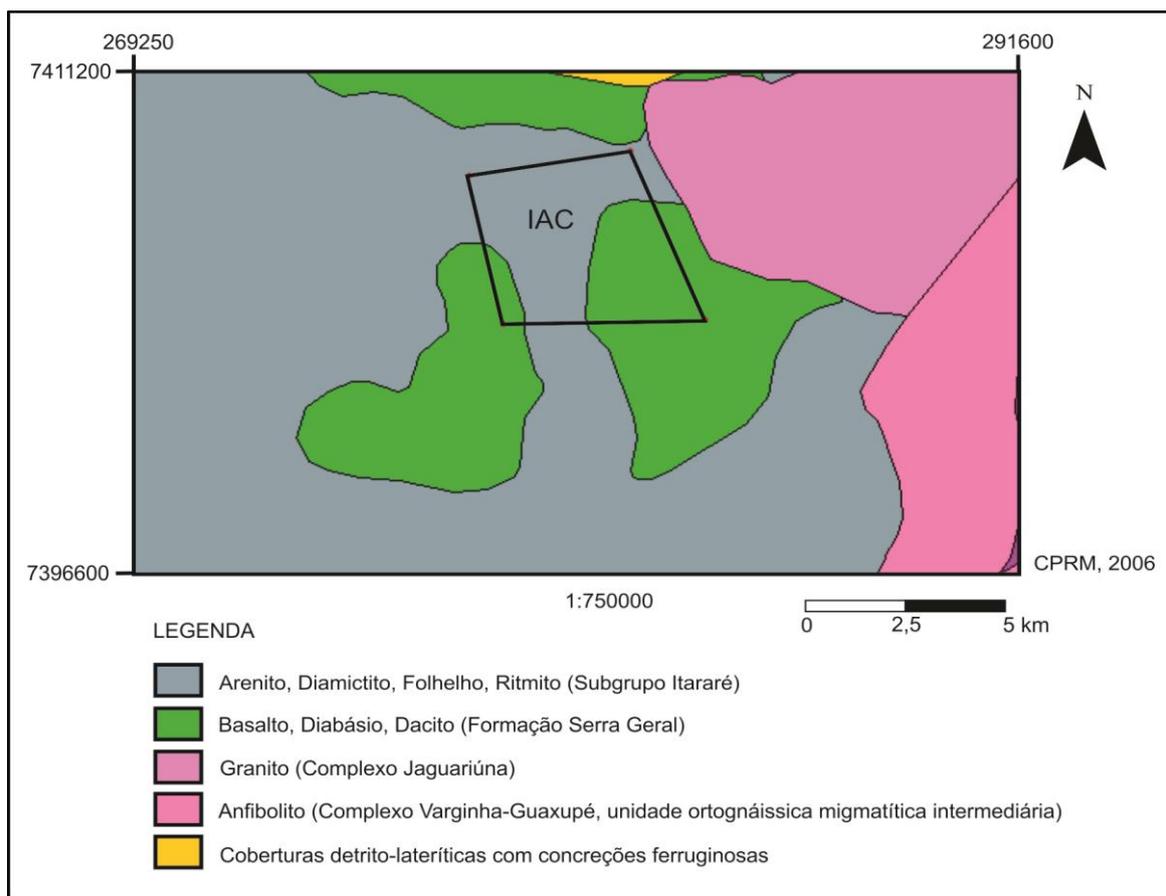


**Figura 2.1.1.** Área de estudo, em amarelo, localizada na fazenda Santa Elisa, Campinas-SP. Os pontos vermelhos são os poços de monitoramento instalados na área.

O aquífero estudado é do tipo livre, mais precisamente aluvionar, e faz parte da Bacia do Ribeirão Quilombo (o Córrego da Lagoa, que percorre cerca de 4 km no IAC, deságua diretamente neste ribeirão) o qual é afluente do Rio Piracicaba e integrante da Bacia do Piracicaba/Capivari/Jundiaí. Além disso, situa-se na Unidade Hidrográfica de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo (UGRHI-5), pertencente à Bacia do Médio Tietê (BMT). A bacia hidrográfica do Ribeirão Quilombo tem cerca de 400 km<sup>2</sup> e abrange os municípios de Americana, Nova Odessa, Sumaré, Hortolândia e parte dos municípios de Paulínia e Campinas.

De acordo com Pereira & Silva (1997), na Região Metropolitana de Campinas distinguem-se dois grandes sistemas aquíferos regionais: o Sistema Aquífero Tubarão, representado pelos sedimentos Permo-Carboníferos do Subgrupo Itararé; e o Sistema Aquífero Cristalino, composto por rochas ígneas e metamórficas de natureza granítica e gnáissica do

Complexo Itapira, Granitóide Jaguariúna e Granitos Morungaba e Itu, de idade Pré-Cambriana e Cambro-Ordoviciano. Subordinadamente, os diabásios da Formação Serra Geral constituem aquíferos locais, limitantes quanto a sua extensão. Mapeamentos geológicos realizados pelo Serviço Geológico do Brasil (CPRM, 2006) definem que a Fazenda Santa Elisa está situada basicamente sobre dois conjuntos de unidades, conforme mostra o mapa litológico a seguir (Figura 2.1.2), sendo elas: Subgrupo Itararé e Formação Serra Geral, estabelecidos na Bacia Sedimentar do Paraná.



**Figura 2.1.2.** Mapa litológico da área de estudo. Observar que a área da Fazenda Santa Elisa (IAC) corresponde essencialmente a dois conjuntos de unidades geológicas (Subgrupo Itararé e Formação Serra Geral).

O Subgrupo Itararé, de idade Permo-Carbonífera, constitui uma das mais expressivas unidades da Bacia do Paraná, aflorando em suas bordas sudeste e noroeste (França & Potter, 1988). A composição desse subgrupo no estado de São Paulo apresenta-se através de uma complexa associação de variadas litofácies, quase todas detríticas, que se sucedem vertical e horizontalmente. As litologias predominantes são arenitos de granulação heterogênea, mineralogicamente imaturos, sendo em sua maioria arenitos arcósios. Constituem desde camadas delgadas a bancos espessos, podendo alcançar várias dezenas de metros. São caracterizados também neste grupo: diamictitos, que são litologias características de ambientes

com sedimentação glácio-marinhos; e sedimentos rítmicos, onde a alternância ocorre através de estratificações plano-paralelas de arenitos finos, siltitos cinza claro e folhelhos cinza mais escuro (IPT, 1981).

A sequência de derrames da Formação Serra Geral (Cretáceo), como citado em Milani (2004) beira os 2.000 metros no depocentro das lavas, situado na região do Pontal do Paranapanema. Esta formação pertence à Província Magmática do Paraná (PMP), que ocorre nas regiões sul e sudeste do Brasil, uma das maiores províncias de basaltos continentais do mundo, cuja colocação está relacionada à abertura do Atlântico Sul, com a fase principal de atividade vulcânica entre 133 e 130 Ma (Nardy et al., 2008). Esta província constitui-se principalmente de rochas vulcânicas e intrusivas (diques e soleiras) basálticas de natureza toleítica (Marques e Ernesto, 2004).

Uma terceira unidade presente na área de estudo, não definida pelo mapeamento regional da CPRM, são os depósitos aluviais Cenozóicos. Esta tipologia ocorre em locais específicos, nas proximidades do córrego, e está associada à ocorrência de Gleissolo. Estes depósitos de sedimentos clásticos são formados por um sistema fluvial no leito e nas margens da drenagem, sendo fortemente retrabalhados e mutáveis devido à erosão fluvial. São depositados durante as secas ou nos locais de remansos quando há redução de energia da corrente do riacho, e, em seguida, são erodidos pela força da água da cheia ou pela mudança de seu curso. Sendo assim, são em geral mal selecionados, de cascalho, areias e lama, podendo ocorrer depósitos de blocos maiores, às vezes bem arredondados nas regiões elevadas das cabeceiras com maior energia fluvial. O aquífero estudado é caracterizado por conter uma porção de solo originado das rochas basálticas da Formação Serra Geral e areníticas do Subgrupo Itararé (mais distante do córrego), e outra desenvolvida em solo gerado a partir depósitos aluviais (na proximidade do córrego).

Na área do aquífero não são identificados afloramentos rochosos. Carvalho (2012) realizou um estudo detalhado para a caracterização do solo e definiu, por meio de análises de perfis de poços e abertura de trincheiras, que há predomínio de Gleissolo na área, contudo, também foram classificados Latossolos e Cambissolo em zonas mais restritas. Em uma análise ampla, e de grande relevância para a interpretação dos dados obtidos neste projeto, os solos variam texturalmente de muito argilosos a argilo-arenosos.

Os Gleissolos são solos minerais, hidromórficos, desenvolvidos de sedimentos recentes não consolidados, de constituição argilosa, argilo-arenosa e arenosa, do período do Holoceno (0,01 Ma). São caracterizados como mal a muito mal drenados e possuem características resultantes da influência do excesso de umidade permanente ou temporário, devido a presença do lençol freático próximo à superfície, durante um determinado período do ano. Apresentam horizontes subsuperficiais de coloração acinzentada, com mosqueados amarelados ou

avermelhados, oriundos da oxidação do ferro na matriz do solo, em consequência dos fenômenos de oxi-redução (EMBRAPA, 2006).

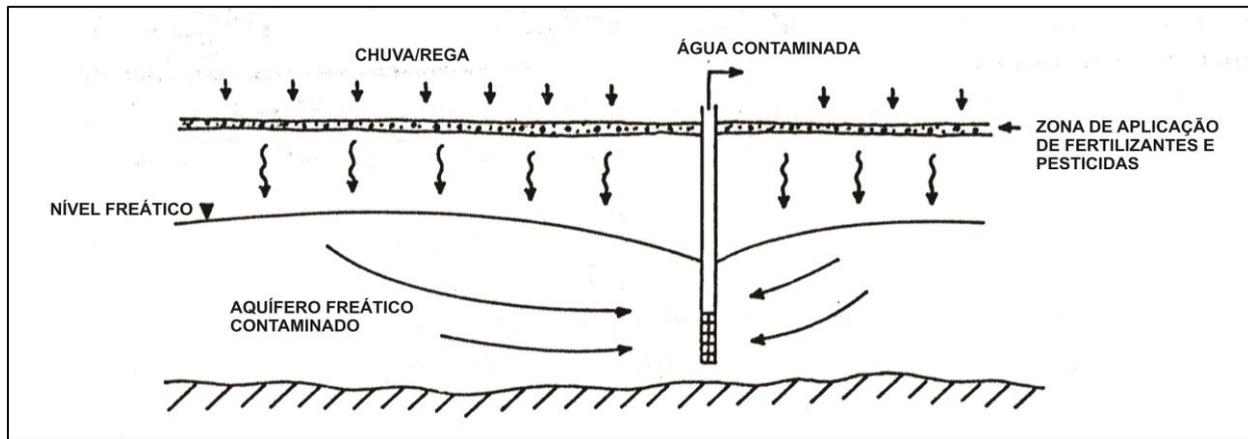
Os Latossolos são solos minerais, não hidromórficos, profundos (normalmente superiores a 2 m), de horizonte B espesso (> 50 cm) com sequência de horizontes A, B e C pouco diferenciados, com as cores variando de vermelhas muito escuras a amareladas. São caracterizados pelo fato da sílica (SiO<sub>2</sub>) e as bases trocáveis (em particular Ca, Mg e K) serem removidas do sistema, levando ao enriquecimento com óxidos de ferro e de alumínio que são agentes agregantes, dando à massa do solo aspecto maciço poroso. São desenvolvidos comumente a partir das rochas efusivas básicas e mais raramente de efusivas ácidas da Formação Serra Geral (EMBRAPA, 2006).

Por fim, os Cambissolos são solos pouco desenvolvidos, que ainda apresentam características do material originário (rocha), podendo conter evidências de minerais primários. São definidos pela presença de horizonte diagnóstico B incipiente (com pouco desenvolvimento pedogenético) apresentando baixa (distróficos) ou alta (eutróficos) saturação por bases. Variam de pouco profundos a profundos, de permeabilidade bastante variável, característicos de áreas planas (baixadas), fora da influência do lençol freático. Podem ser desenvolvidos a partir de rochas efusivas básicas, intermediárias e ácidas (basalto, riolitos ou riolitos) (EMBRAPA, 2006).

## **2.2 INFLUÊNCIA DA AGRICULTURA NA SUBSUPERFÍCIE**

O Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) tem como objetivo promover ações de pesquisa sintonizadas com as demandas do setor agrícola. Para isso são desenvolvidos programas de melhoramento genético, incorporando características como maior produtividade, resistência a moléstias e pragas, maior teor de proteínas, e especialmente ampla adaptação às condições edafoclimáticas do Estado. Próximo à área investigada pelos poços de monitoramento há o cultivo de diferentes tipos de espécies vegetais, incluindo café, cana de açúcar, milho e grãos e fibras. As atividades agrícolas, através da utilização de fertilizantes e pesticidas, são apontadas por vários cientistas como o principal fator de poluição difusa (Aller et al., 1987, Appelo & Postma, 1993).

Os principais constituintes dos fertilizantes são o nitrogênio (N), o fósforo (P) e o potássio (K). Enquanto os dois últimos apresentam pouca mobilidade na maioria dos solos e não constituem um grande perigo de poluição difusa, a contaminação por nitratos das águas subterrâneas é frequentemente observada nas zonas agrícolas (Peralta et al, 2002) (Figura 2.2.1). Nas águas subterrâneas, o íon nitrato apresenta elevada mobilidade devido à sua grande solubilidade, à sua adsorção praticamente nula e a um retardamento baixo ou nulo, podendo migrar facilmente longas distâncias a partir da sua entrada no sistema.



**Figura 2.2.1.** Esquema simplificado da contaminação difusa por atividades agrícolas em aquíferos livres (adaptado de IGME, 1985).

Uma prática comum realizada nas plantações próximas à área de estudo é a aplicação de cal (CaO) no solo. A calagem tem como principal objetivo a elevação do pH do solo a uma faixa adequada, normalmente entre 5,5 e 6,5, o que, além de reduzir ou eliminar a toxidez por excesso de alumínio ou manganês no solo, favorece a disponibilidade dos nutrientes e a atividade de microrganismos no solo (Carvalho, 2009). Devido a este procedimento, as águas subterrâneas podem ficar relativamente enriquecidas em  $\text{Ca}^{2+}$ .

Na década de 1970, na França, a ideia de vulnerabilidade da água subterrânea começou a ser usada de maneira intuitiva. Mais tarde, na década de 1980, esta ideia tomou proporções maiores (Foster et al., 2006). O risco de contaminação da água subterrânea depende da relação entre as características naturais dos estratos que afastam o aquífero da superfície terrestre (vulnerabilidade à contaminação), e a carga poluente. Deste modo, pode-se ter alta vulnerabilidade, mas nenhum perigo de poluição, por causa da ausência de carga contaminante significativa, e vice-versa (Foster et al, 2006). Apesar de ser possível controlar ou alterar a carga poluente, no caso da vulnerabilidade do aquífero, nada se pode fazer, já que esta depende essencialmente das condições hidrogeológicas que constituem o meio onde se encontra o aquífero.

O método DRASTIC, proposto por Aller et al. (1987), é uma das formas de avaliação da vulnerabilidade do aquífero freático. Segundo Lobo-Ferreira & Cabral (1991) entende-se por vulnerabilidade à poluição das águas subterrâneas “a sensibilidade da qualidade das águas subterrâneas a uma carga poluente, função apenas das características intrínsecas do aquífero”. Este método será utilizado para estimar a vulnerabilidade à contaminação pelas atividades agrícolas que rodeiam a área de estudo na Fazenda Santa Elisa (Campinas-SP).

## **2.3 VALORES ORIENTADORES PARA SOLO E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E SUPERFICIAIS - CETESB**

A CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, é o órgão delegado do Governo do Estado de São Paulo nos campos do controle da poluição e da aplicação da legislação florestal. Um de seus objetivos é assegurar o cumprimento da legislação ambiental para que os padrões de qualidade das águas, do ar e do solo sejam atendidos em todas as regiões do Estado de São Paulo, bem como garantir a correta preservação dos recursos naturais e da manutenção da saúde pública (Planejamento Estratégico – CETESB, acessado em 16/08/2013).

Os “Valores Orientadores” são concentrações de substâncias químicas que fornecem orientação sobre a condição de qualidade de solo e de água subterrânea e são utilizados como instrumentos para prevenção, controle da contaminação e gerenciamento de áreas contaminadas sob investigação. Em dezembro de 2005, a CETESB publicou no Diário Oficial do Estado, a nova lista de valores orientadores, contemplando 84 substâncias, sendo definidos três valores orientadores para solo e água subterrânea (Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea, acessado em 16/08/2013):

- I. Valor de Referência de Qualidade – VRQ: é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea.
- II. Valor de Prevenção – VP: é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea.
- III. Valor de Intervenção – VI: é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico. Para o solo, foram estabelecidos cenários de exposição Agrícola, Residencial e Industrial.

A tabela com os valores orientadores para solo e água subterrânea referente às substâncias inorgânicas pode ser consultada no Anexo A1.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA por meio da resolução 357/2005 classifica os corpos de água superficial, determinando as condições e padrões de sua qualidade e estabelece limites individuais para cada substância. Os valores orientadores definidos nesta resolução podem ser consultados no Anexo A2, compreendendo, dentre outras, águas de lagos, lagoas e canais, presentes na área de estudo.

## **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

Os trabalhos desenvolvidos visando à caracterização hidrodinâmica e hidroquímica do aquífero aluvionar da Fazenda Santa Elisa, em Campinas-SP incluíram: I) o monitoramento quinzenal do nível freático através de 12 piezômetros, e elaboração de mapas potenciométricos;

II) cálculo da condutividade hidráulica (K) em cada piezômetro; III) estimativa da porcentagem de recarga do aquífero a partir da precipitação no período analisado e da vulnerabilidade do aquífero aos contaminantes agrícolas; IV) a caracterização geoquímica das águas subterrâneas e superficiais estudadas, com a determinação quantitativa de íons maiores, menores e traços (por meio da cromatografia de íons, titulação de ácido e ICP-MS) e medição de parâmetros físico-químicos. O projeto apresenta ainda o estudo de porções específicas do solo, conforme detalhado na Tabela 4.3.1, sendo as amostras submetidas à V) Fluorescência de raios X (FRX) e ICP-MS, VI) Difração de raios X (DRX), incluindo VII) construção de perfis granulométricos 2D os quais levam em conta as diferentes classes texturais do material formador do aquífero.

### **3.1 MEDIÇÃO DO NÍVEL FREÁTICO**

A medição do nível d'água - NA - (Figura 3.1.1A) foi realizada a cada quinze dias, iniciada na data de 01/03/2011 e finalizada em 18/10/2013 a fim de verificar a variação do nível estático da água. No total são doze piezômetros que foram monitorados, dentre os quais, três (os multiníveis), são mais profundos, conforme pode ser observado na Figura 4.1.1. Estão numerados da seguinte maneira: P1.1, P1.3, P1.5, P3.1, P3.3, P3.5, P5.1, P5.3, P5.5, P1.3MN (multinível), P3.1MN e P5.5MN. Nas datas dos testes de permeabilidade, os níveis também foram determinados para serem utilizados nos cálculos de condutividade hidráulica. Este monitoramento foi imprescindível para o cálculo de estimativa de recarga do aquífero pelo Método de Flutuação da Superfície Piezométrica (WTF). O medidor de nível elétrico, modelo MP30 da Micropurge, (Figura 3.1.1B) dispõe de uma sonda cujo circuito é fechado ao entrar em contato com a água, ativando um alarme sonoro e luminoso. A distância em que o nível da água está do topo do poço é então determinada pela observação do comprimento na fita métrica.

Os dados obtidos foram anotados em campo e posteriormente transferidos para uma planilha EXCEL. A comparação dos NA medidos possibilitou a produção de mapas potenciométricos e interpretações a respeito do comportamento das curvas potenciométricas e da direção de fluxo para os períodos seco e chuvoso. Para a confecção destes mapas foi utilizado o programa Surfer 8 (Golden Software, 2008).



Figura 3.1.1. Foto apresentando a medição do nível d'água no poço 1.3 (A) com medidor eletrônico (B).

### 3.2 TESTES DE PERMEABILIDADE

Os testes de permeabilidade são realizados para medir a capacidade do aquífero em permitir o fluxo de água. O teste executado em particular foi classificado como ensaio em nível variável, pois o nível natural da água do aquífero foi alterado para uma posição denominada nível inicial do ensaio, e a capacidade do nível da água voltar à posição inicial foi acompanhada e medida ao longo do tempo. Para o presente trabalho foram utilizados os métodos *slug* teste (volume adicionado) e *bail* teste (volume removido). A execução do *slug* teste consistiu em aplicar uma carga de peso, através da introdução repentina de um volume sólido (tarugo) de aproximadamente 629 cm<sup>3</sup>. Este sólido provoca uma elevação instantânea do nível d'água, que vai se recuperando até atingir a profundidade anterior ao início do teste. Quando esta é atingida, o tarugo é retirado, e se inicia o *bail* teste: há um rebaixamento instantâneo do nível d'água e tal como no *slug*, este retorna, após um determinado período de tempo, à sua posição inicial.

O resultado do ensaio é uma curva de rebaixamento ou recuperação do NA em função do tempo, para cada piezômetro. Desta curva são extraídos os parâmetros que fornecem o valor de condutividade hidráulica (Dawson & Jonathan, 1991). O método de Hvorslev (1951) é o mais simples para a determinação da condutividade hidráulica (K), e diz que:

$$K = \frac{r^2 \ln(Le/R)}{2LeT_0}, \text{ onde (Eq.1)}$$

K – condutividade hidráulica (cm/s)

r – raio do revestimento (cm)

R – raio do poço (cm)

Le – comprimento de filtro (cm)

T<sub>0</sub> – tempo para o nível da água cair 37% da posição inicial

### 3.3 RECARGA DIRETA

O nível da água subterrânea pode variar de acordo com as características dos eventos de precipitação (quantidade, duração e intensidade) e de outras variáveis hidrogeológicas, como por exemplo, topografia, espessura da zona não saturada e composição textural dos sedimentos que a água percola. Em aquíferos livres, tal como o estudado na Fazenda Santa Elisa, a pressão da água na superfície da zona saturada está em equilíbrio com a pressão atmosférica (Oliveira e Souza, 2008).

O WTF (*Water Table Fluctuation*) é um método que assume a precipitação pluviométrica como fonte de recarga de um aquífero livre. Healy & Cook (2002) trazem uma discussão teórica sobre os métodos que estimam a recarga do lençol freático. Eles afirmam que a estimativa de recarga é extremamente importante para a gestão do sistema de águas subterrâneas e destacam a fácil aplicabilidade do método WTF. Este método é uma simplificação grosseira de um fenômeno complexo, ou seja, do movimento da água subterrânea em meio rochoso e pedológico.

O método é aplicável somente aos aquíferos não confinados e requer o conhecimento da porosidade efetiva e das variações nos níveis d'água ao longo do tempo. A recarga direta é calculada a partir da equação:

$$R_d = S_y \cdot \frac{\Delta h}{\Delta t}, \text{ onde (Eq.2)}$$

$R_d$  = Recarga direta (m/período)

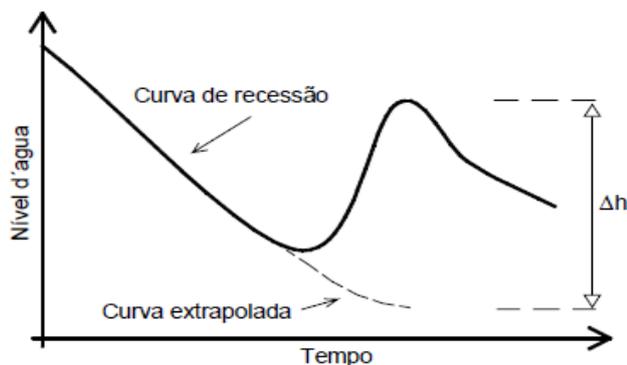
$S_y$  = porosidade efetiva (%)

$\Delta h$  = variação da altura do nível freático (m)

$\Delta t$  = tempo de observação do nível d'água (dias)

A aplicação da Eq.2 assume que a água que atinge o nível freático entra imediatamente em armazenamento, e que todos os outros componentes de balanço hídrico subterrâneo (evapotranspiração, fluxo de base, entrada e saída de fluxo subsuperficial) são nulos durante o período de recarga. Como não foram realizados ensaios para determinação de porosidade nesta pesquisa, os valores de  $S_y$  (porosidade efetiva) foram retirados da literatura (Johnson, 1967), com base na classificação textural de Carvalho (2012), enquanto que o  $\Delta t$  utilizado foi o valor correspondente à última medição para efeito dos cálculos, realizada no dia 18/10/2013, representando o dia 964 desde o início do monitoramento. O  $\Delta h$  é igual à diferença entre o pico da curva de variação de nível e o ponto mais baixo da curva de recessão antecedente extrapolada até o instante do pico. A curva de recessão antecedente extrapolada é o traço que a curva do poço de monitoramento teria na ausência de elevação do nível d'água (Figura 3.3.1). Considera-

se subjetiva a extrapolação da curva de recessão, pois não há padronização da equação gráfica, apenas tenta-se melhor acomodar a curva entre o processo de defasagem e o início da variação do nível.



**Figura 3.3.1.** Variação do nível d'água de um poço genérico em resposta à precipitação. Fonte: Healy & Cook (2002).

### 3.4 ESTIMATIVA DO ÍNDICE DE VULNERABILIDADE DO AQUÍFERO ALUVIONAR PELO MÉTODO DRASTIC

Apoiado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, Aller et al., desenvolveu em 1987 o método DRASTIC. A principal finalidade deste método é estimar a vulnerabilidade intrínseca da água subterrânea à contaminação por pesticidas. Para determinar os índices de vulnerabilidade, o método DRASTIC analisa sete características:

- 1- Profundidade do nível da água subterrânea (*Depth to the water table*)
- 2- Recarga do aquífero (*Aquifer Recharge*)
- 3- Material do aquífero (*Aquifer material*)
- 4- Tipo de solo (*Soil type*)
- 5- Topografia (*Topography*)
- 6- Impacto da zona não-saturada (*Impact of the unsaturated zone*)
- 7- Condutividade hidráulica (*Hydraulic Conductivity*)

Cada um destes índices varia de 1 a 10, sendo que, a vulnerabilidade mínima corresponde ao índice 1, e a vulnerabilidade máxima ao índice 10. O método DRASTIC é amplamente utilizado em áreas de ocorrência de atividades agrícolas, em que são estabelecidos valores ponderadores específicos a cada índice. O índice de vulnerabilidade é alcançado através da seguinte equação:

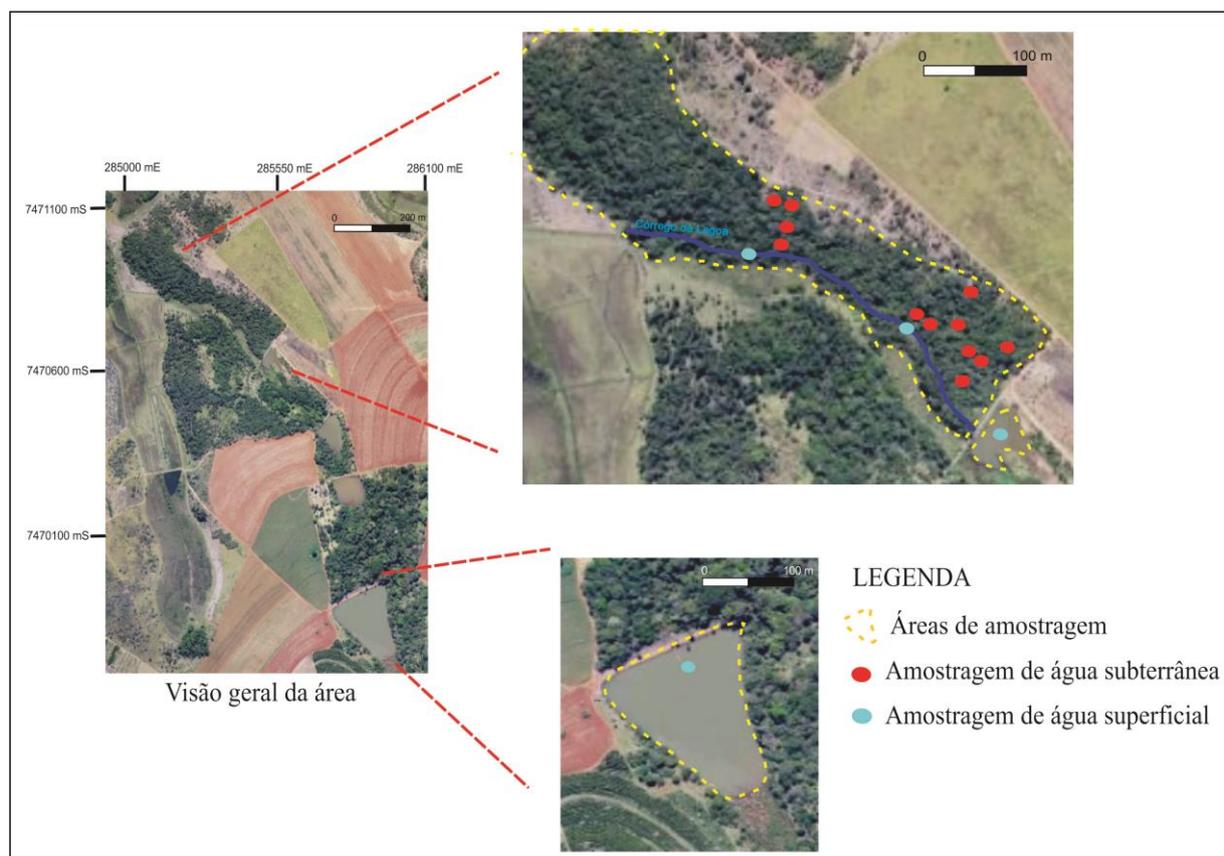
$$\text{DRASTIC} = D_p \times D_i + R_p \times R_i + A_p \times A_i + S_p \times S_i + T_p \times T_i + I_p \times I_i + C_p \times C_i \quad (\text{Eq. 3})$$

i - representa o índice atribuído ao elemento em causa;

p - refere-se ao peso atribuído ao elemento em causa.

### 3.5 AMOSTRAGEM E ANÁLISE GEOQUÍMICA DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E SUPERFICIAIS

Em 18/08/2013 foram coletadas 12 amostras de água subterrânea dos poços de monitoramento estudados, e em 10/10/2013, 4 amostras de águas superficiais (duas no córrego que corta a área, e duas em lagoas distintas próximas a área, nas profundidades de 0,5 m e 3 m). Os locais de amostragem podem ser observados na Figura 3.5.1.



**Figura 3.5.1.** Locais de amostragem das águas. Os pontos vermelhos indicam as amostras de águas subterrâneas, e os azuis de águas superficiais.

Ainda em campo, foram medidos os parâmetros físico-químicos: oxigênio dissolvido (OD), temperatura ( $T$  °C), pH, Eh (mV) e condutividade elétrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Os dados de Eh foram corrigidos somando-se 200 mV aos valores obtidos na leitura do equipamento. Das amostras coletadas foram reservadas duas porções filtradas para determinação em laboratório dos cátions e ânions.

Para a coleta das águas, primeiramente foi necessário ambientalizar os frascos, o que consistiu em encher os frascos com as respectivas águas subterrâneas e superficiais, e jogar fora, por duas vezes, antes de efetivamente realizar as coletas. As coletas foram feitas tomando-se o cuidado de preencher todo o frasco de 0,5 litro para não deixar formar bolhas (as bolhas proporcionariam o aumento do  $\text{CO}_2$  interferindo na medida da alcalinidade).

Duas porções de 50 ml foram filtradas e reservadas para levar para análises de laboratório: uma para a determinação de ânions e cátions maiores por meio da Cromatografia de Íons (CI) e outra para determinação de elementos traços pelo ICP-MS (nessa foram adicionados 2 ml de ácido nítrico concentrado para conservação). Os frascos que armazenaram as alíquotas das amostras para análise laboratorial foram totalmente preenchidos a fim de se evitar perda ou ganho de CO<sub>2</sub> ou outros gases, reduzindo ao máximo o contato com o ar. Até a análise laboratorial, as amostras foram mantidas sobre refrigeração.

### 3.5.1 Materiais Utilizados

- Frascos de polipropileno de 0,5 litro para coleta da água dos poços de monitoramento;
- Frascos de polipropileno de 1 litro para coleta das águas superficiais;
- Tubos de centrífuga de polipropileno de 50 ml para separação de duas porções de cada amostra para determinação de cátions e ânions;
- Seringas de 50 ml;
- Filtros de diâmetro de poro de 0,45 µm e membrana de acetato de celulose Millipore®;
- Medidor multi-parâmetros para caracterização do oxigênio dissolvido, temperatura, pH, Eh e condutividade elétrica;
- Bureta digital com solução de ácido clorídrico 0,01 mol/l, padronizada no laboratório, pela titulação com solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, para determinação da alcalinidade;
- Verde de bromocresol mais vermelho de metila como indicadores ácido-base;
- Água desionizada (Mili-Q®) para limpar os frascos e o multiparâmetros entre a manipulação de cada amostra (também chamada de ultrapura);
- Frascos Erlenmeyer de 250 ml para a titulação e proveta de 50 ml;
- Ácido nítrico concentrado para conservação das águas para determinar os cátions em solução;
- Luvas de látex;
- Caixas para transporte das amostras;

### 3.5.2 Cromatografia de Íons, Alcalinidade e ICP-MS

As análises laboratoriais para determinar a concentração de cátions e ânions nas águas envolveram a Cromatografia de Íons (CI), Titulação e Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma (ICP-MS). A cromatografia de íons é utilizada para realizar análises de águas, isto é, determinar a concentração de ânions e cátions maiores (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup> e Ca<sup>+</sup>), em mg/l. O procedimento de análise consiste em passar a amostra líquida (fase móvel) por uma coluna que contém uma resina de troca iônica (fase estacionária). A separação dos íons se dá por troca iônica com grupos funcionais da resina. As concentrações iônicas são determinadas através da integração da área do pico no cromatograma

produzido. O equipamento utilizado foi o Dionex ICS 2500, instalado no Laboratório de Geoquímica no Instituto de Geociências da UNICAMP.

O método utilizado para a determinação da alcalinidade das águas coletadas foi a titulação. Esta é a técnica analítica volumétrica que consiste na determinação da concentração dos ânions  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  através do volume de uma solução de HCl de concentração conhecida, utilizado para a neutralização desses íons. Como as amostras coletadas possuem  $\text{pH} < 8,3$  (obtido com o multi-parâmetros), foi realizada somente a titulação com verde de bromocresol + vermelho de metila (3 gotas), determinando assim concentração de bicarbonato, por meio da reação  $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ . O volume total de ácido gasto na titulação representa a alcalinidade total da amostra.

O ICP-MS é uma técnica analítica interessante devido aos limites de detecção que a mesma proporciona, pois permite que elementos que se encontrem em concentrações bem baixas sejam medidos (menor que  $0,01 \mu\text{g.l}^{-1}$  para a maioria dos elementos) (De Vivo et al., 2008). A análise multielementar consistiu na obtenção da concentração (em  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ) de 54 elementos das amostras de água coletadas. As medições foram realizadas em ICP-MS Xseries II (Thermo) equipado com CCT (*Collision Cell Technology*), no Laboratório de Geoquímica do IG - UNICAMP. A qualidade dos resultados da CI e do ICP-MS foi avaliada pelo balanço iônico, e a classificação das águas com base na concentração de cátions e ânions, determinada pelo diagrama de Piper.

### 3.6 ANÁLISE GEOQUÍMICA E MINERALÓGICA DO SOLO

Carvalho (2012) definiu que os solos predominantes na área são: Gleissolo (descrito no perfil pedológico dos piezômetros 1.1, 1.3, 1.5, 3.1, 3.3 e 5.1) e Latossolo (associado aos piezômetros 3.5 e 5.5). Diante destas classificações, foram selecionadas nove amostras de solo dos multiníveis 1.3, 3.1 e 5.5 a fim de serem estudadas as variações pedológicas horizontalmente e verticalmente, para a verificação da possibilidade de mudanças químicas e mineralógicas com o aumento da profundidade no perfil. As amostras foram coletadas por Carvalho (2012) no momento da construção dos poços de monitoramento, e posteriormente peneiradas em abertura de 2 mm.

As nove amostras selecionadas foram submetidas à Fluorescência de raios X (FRX), ICP-MS e à Difração de raios X (DRX). Com a utilização da FRX é possível analisar a concentração dos elementos químicos maiores e menores constituintes do solo, incluindo porções abaixo do nível freático, na altura do filtro dos piezômetros, enquanto que com o ICP-MS são determinados os elementos traços. Já com a DRX, a partir da interpretação dos difratogramas, pode-se realizar uma caracterização mineralógica da amostra em questão.

O equipamento utilizado na FRX foi o Espectrômetro de Fluorescência de Raios X, holandês, Philips, PW 2404, localizado no Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Quanto à DRX, o procedimento adotado se baseou no Método do Pó (*powder X-ray diffraction*), com a utilização do equipamento D2 Phaser – Difrátômetro de Raios X, da Bruker AXS, também instalado no Instituto de Geociências da UNICAMP. O equipamento de ICP-MS para o estudo do solo foi o mesmo utilizado na análise das águas.

### **3.6.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)**

A análise por espectrometria de fluorescência de raios X é um método elementar qualitativo e quantitativo que se aplica à identificação de praticamente todos os elementos ( $Z > 13$ ). É uma técnica analítica muito empregada em análises geoquímicas, sendo utilizada nas determinações de elementos maiores, menores e traços em rochas, solos e sedimentos.

Fisicamente, a fluorescência de raios X dos elementos presentes numa amostra ocorre quando esta é atingida por raios X oriundos de um tubo de raios X. Os raios X excitam os elementos constituintes, os quais, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra. Quando um elemento de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons das camadas próximas ao núcleo, e como consequências disto, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raio-X, sendo característica e bem definida para cada elemento. Assim, de modo resumido, a análise por FRX consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X.

Um dos principais atrativos da FRX é a relativa simplicidade de preparação das amostras. Inicialmente foi feito o quarteamento do solo para sua homogeneização, e em seguida, colocado no moinho vibratório para a pulverização. Fez-se então fusão das amostras e com o posterior resfriamento, foram produzidos discos de vidro. Esta técnica de análise facilita a determinação de elementos maiores e menores (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe). A fusão foi efetuada com o fundente tetraborato de lítio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) misturado com metaborato de lítio ( $\text{LiBO}_2$ ), em proporção de amostra:fundente 1:6, sendo realizada em cadinhos de liga especial (Pt com 5% de Au) e o fundido vertido em moldes do mesmo material. O resfriamento em velocidade controlada produz vidros circulares, na forma de disco. Este é o método mais indicado para preparar os espécimes para quantificar elementos maiores e menores em rochas e outros materiais geológicos (Enzweiler, 2010), e por isso foi escolhido para ser utilizado neste projeto.

### 3.6.2 Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)

O objetivo da utilização deste método para as amostras de solo foi a determinação de 42 elementos traço. Para isso, inicialmente transferiu-se aproximadamente 1 g de cada amostra de solo para um frasco de vidro, e em seguida, levado para a estufa por 2 horas a 105°C. Pesou-se em bomba PAAR 0,1000 g de amostra e na capela de exaustão, acrescentado 0,5 ml de HNO<sub>3</sub> e 2 ml de HF<sub>(conc)</sub>. As bombas foram fechadas e colocadas no autoclave utilizando o suporte e chave próprios, e em seguida, mantidas na estufa por 4 dias a 180°C. Após as amostras serem completamente dissolvidas, adicionou-se 0,5 ml de HClO<sub>4</sub>, e levadas à placa aquecedora para evaporação por aproximadamente 1 hora. Retirou-se os frascos da placa e adicionou-se 1 ml de HNO<sub>3(conc)</sub>, que é evaporado até quase a secura. Após a colocação de uma gota de HCL, adicionou-se 1 ml de HNO<sub>3(conc)</sub>, que é evaporado até quase a secura novamente. Retirou-se as amostras da placa e adicionou-se 2 ml de HNO<sub>3(conc)</sub>, e em seguida, 5 ml de água DI. As bombas foram presas no autoclave novamente e aquecidas na estufa a 180°C por 4 horas. Transferiu-se a solução da bomba para um tubo de centrífuga de 50 ml previamente tarado, o qual foi completado com água DI até completar 20,0 g. Finalmente as amostras foram levadas para análise.

### 3.6.3 Difração de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural e mineralógica de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciências de materiais, engenharia metalúrgica, nas geociências, dentre outros (Bueno, 2010). Cada substância cristalina possui um padrão de difração de raios X particular. O número de picos observados num difratograma está relacionado com a simetria da célula unitária (maior simetria significa, geralmente, menos picos) (Bleicher, 2000).

Os planos de átomos na estrutura do material analisado estão separados por um espaçamento “d”. A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons nos átomos do alvo. Adicionalmente, os átomos são distribuídos, de tal forma que os planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos. Estas três características de um padrão de difração: o número de picos, suas posições e intensidades, definem no caso das amostras geológicas sua mineralogia correspondente.

O procedimento utilizado nesta pesquisa baseou-se no Método do Pó (*powder X-ray diffraction*). O pó foi obtido da mesma maneira descrita para FRX: quarteando a amostra e passando no moinho vibratório. No difratômetro, o pó é colocado na cavidade do porta-amostras específico para a análise e levemente comprimido para que as partículas não se soltem durante a

análise. A compressão exagerada pode levar à orientação preferencial de grãos, indesejável para a confiabilidade dos resultados.

A partir dos difratogramas gerados é possível identificar os picos dos principais minerais obtidos numa análise qualitativa, que consiste numa varredura e obtenção de um espectro. Os picos observados correspondem à difração dos comprimentos de onda dos raios X característicos de alguns dos minerais da amostra. O software utilizado na interpretação dos difratogramas foi o X'pert Highscore Plus, da PANalytical.

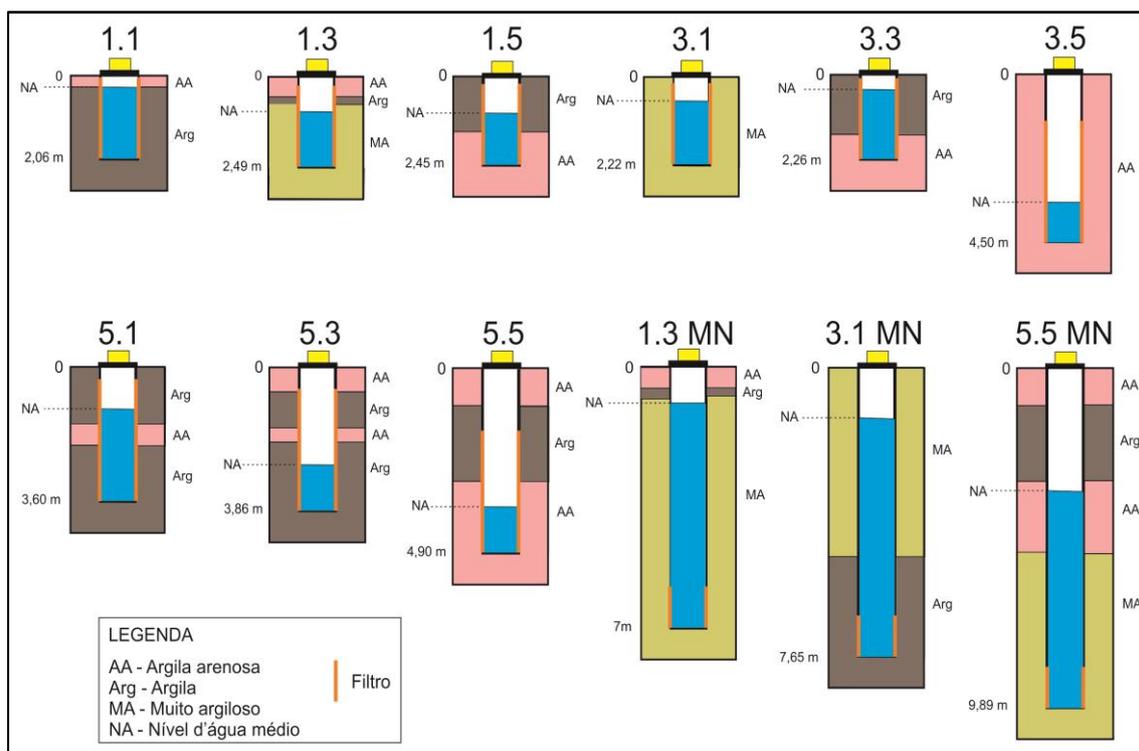
## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 HIDRODINÂMICA DO AQUÍFERO ALUVIONAR**

Esta seção se inicia com a representação esquemática das granulometrias associadas aos solos de onde foram instalados os poços de monitoramento e suas respectivas espessuras, seguido pela apresentação dos dados referentes à flutuação do nível d'água, obtidos no período de março/2011 a outubro/2013, e dos mapas de potenciometria da área. Também são apresentados os valores calculados de condutividade hidráulica (K) e sua relação com o material sedimentar que envolve cada piezômetro, bem como os valores para a estimativa de recarga direta do aquífero da Fazenda Santa Elisa. A análise hidrodinâmica é finalizada com a caracterização da vulnerabilidade do aquífero quanto à contaminação das águas subterrâneas, vinculada, especialmente, à agricultura.

#### **4.1.1 Perfis granulométricos dos poços de monitoramento**

Os poços de monitoramento foram projetados e instalados de acordo com as normas da ABNT. A perfuração foi feita com sonda manual, até atingir 2 metros abaixo do nível de água durante a sondagem. Os tubos são de PVC, possuindo uma porção filtrante (com ranhuras nas paredes) e uma porção cega. O espaço anelar entre a perfuração e o tubo foi preenchido por pré-filtro, o qual impede migração de material para dentro do poço, sobre o qual foi colocada bentonita para evitar a passagem de água escorrida pela parede do tubo. Os dados texturais foram obtidos por Carvalho (2012) e a partir deles, elaborados perfis granulométricos, conforme pode ser observado na Figura 4.1.1.



*Figura 4.1.1. Perfis granulométricos dos poços monitorados e suas respectivas profundidades.*

Destaca-se nestes perfis que para os poços mais rasos (P1.1, P1.3, P1.5, P3.1, P3.3, P3.5, P5.1, P5.3 e P5.5) a classificação textural varia de argila a argila-arenosa (exceto o P1.3 e o P3.1, que possuem um material essencialmente muito argiloso), enquanto que para os poços mais profundos, os multiníveis, (P1.3MN, P3.1MN e P5.5MN) os sedimentos são predominantemente muito argilosos (no caso do P1.3MN e P5.5MN) e argiloso (para o P3.1MN) na altura do filtro, o qual possui a propriedade de permitir a entrada da água (trata-se de um tubo ranhurado) e de impedir a penetração de algumas impurezas clásticas no poço, ocupando a extensão de interesse da zona saturada.

Os poços foram instalados com a finalidade de monitorar as condições da água subterrânea que preenche os poros dos horizontes pedológicos, permitindo a avaliação das variações dos níveis d'água, bem como suas características físico-químicas. Tanto o comportamento da dinâmica da água, quanto sua composição geoquímica são influenciados pelas características intrínsecas do material formador do aquífero, como se observa nos solos esquematizados nos perfis da Figura 4.1.1, os quais possuem heterogeneidade quanto à textura. Os poços multiníveis possuem a mesma função, sendo posicionados ao lado dos poços mais rasos com a finalidade de monitorar porções mais profundas do aquífero. A Figura 4.1.2 exemplifica a disposição dos poços de monitoramento simples (mais raso) e multinível (mais profundo).



**Figura 4.1.2.** Piezômetro multinível (5.5MN) instalado ao lado do piezômetro simples (5.5), na Fazenda Santa Elisa – Campinas (SP).

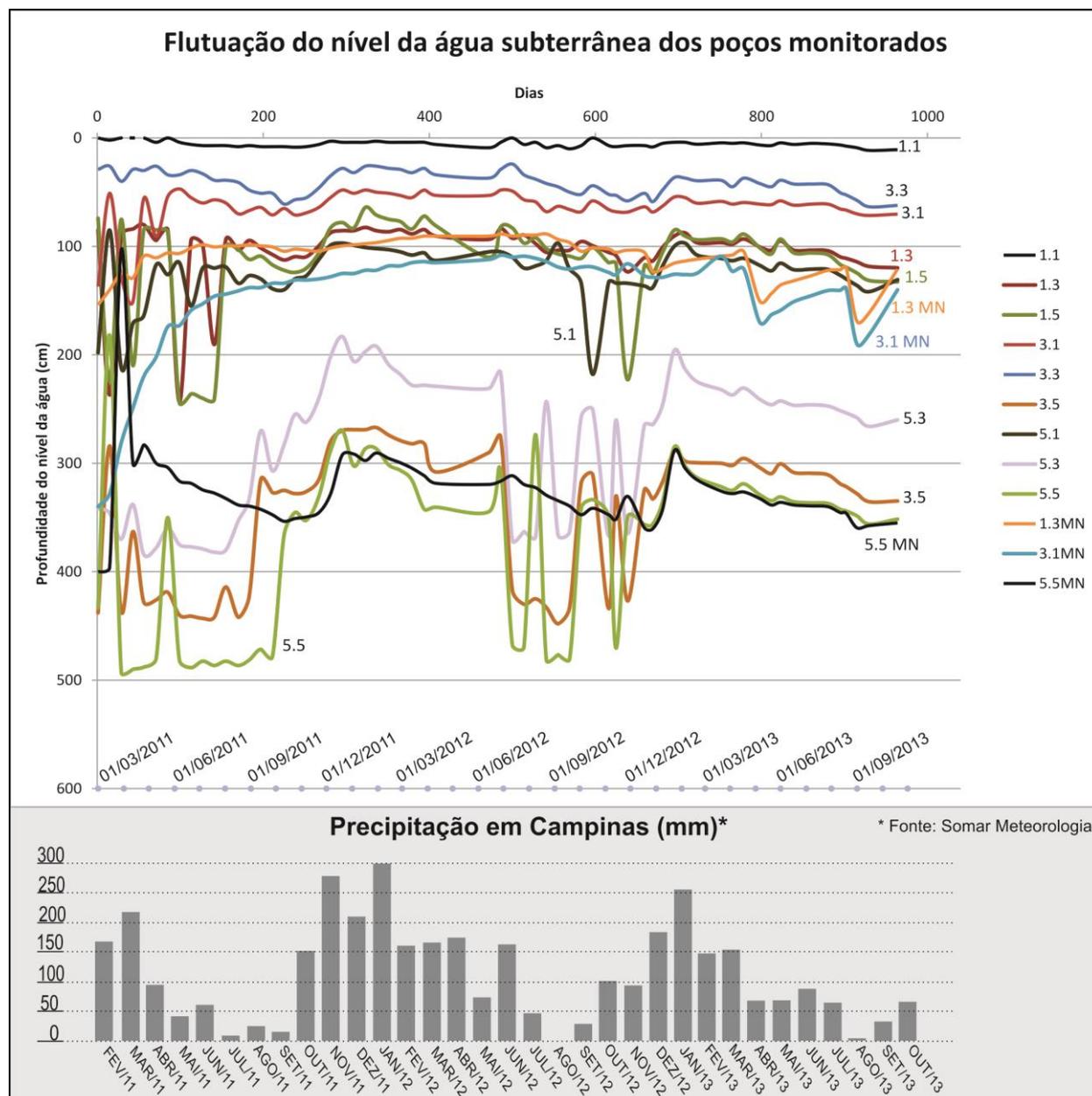
#### 4.1.2 Variação do nível estático da água

O aquífero aluvionar foi monitorado por aproximadamente 32 meses, com duas medições mensais. A flutuação do nível freático em função do tempo (dias) está representada na Figura 4.1.3, bem como a precipitação mensal do período estudado.

Pelos dados de precipitação da Figura 4.1.3 nota-se que no final da primavera e no verão ocorrem as maiores taxas de precipitação. Estas estações em 2012 foram mais chuvosas do que em 2013, apresentando precipitações médias mensais de 225,14 e 165,2 mm, respectivamente. A pluviosidade é o principal fator de recarga de um aquífero livre (Healy & Cook, 2002), deste modo, a quantidade de chuva está intimamente associada às variações do nível d'água no aquífero. Os piezômetros 3.5, 5.3, 5.5 e 5.5MN apresentam um comportamento similar quanto à flutuação do nível d'água: as curvas mostram uma relação direta com a quantidade da precipitação, assim, nos meses com ocorrência de chuvas significativas, de outubro de 2011 a abril de 2012 (com precipitação superior a 150 mm/mês em todos os sete meses), e de dezembro de 2012 a março de 2013 (com precipitação igual ou superior a 150 mm/mês em todos os quatro meses), nota-se a elevação do NA em aproximadamente 200 centímetros para estes quatro piezômetros, se comparado com o NA nos meses de menor precipitação (de maio a setembro de 2011 e de julho a novembro de 2012). Portanto, pelo comportamento das curvas de profundidade do nível freático pode-se afirmar que os poços de monitoramento 3.5, 5.3, 5.5 e 5.5MN são representativos da sazonalidade pluviométrica enquanto que os demais estão associados ao tempo (precipitação) dos dias que precederam à medição, por apresentarem uma zona não saturada menos espessa.

Os piezômetros 1.3MN e 3.1MN também podem ser representativos da sazonalidade, porém de forma menos nítida e representativa se comparados aos quatro acima citados. Para estes dois, a relação entre o incremento na precipitação e o aumento do NA é mais clara no ano

de 2013: com o fim das chuvas de verão (em março) o NA atinge profundidades maiores (150 e 170 centímetros, respectivamente), e em junho, um mínimo aumento na precipitação já é suficiente para elevar o nível em 50 cm; o mesmo é observado em agosto, em que a baixa na precipitação faz o NA cair, e com as chuvas de setembro e outubro, volta a subir 60 cm.



**Figura 4.1.3.** Flutuação do nível freático para os poços monitorados durante o período de março/2011 a outubro/2013, e a precipitação para o município de Campinas-SP.

Considerando ainda a profundidade e flutuação do nível freático é possível separar as parcelas monitoradas em três grupos de acordo com suas tendências semelhantes: I) no grupo dos poços menos profundos, as parcelas 3.5, 5.3 e 5.5 apresentam as maiores profundidades de nível d'água, com a parcela 5.5 chegando a 500 cm no período mais seco (inverno) e o nível se mantendo baixo por toda essa estação. Esta observação também vale para os poços 3.5 e 5.3,

contudo atingem profundidades inferiores, respectivamente, 450 e 370 cm; II) as parcelas 1.1 e 3.3 apresentam as menores profundidades, sendo que a primeira chega a atingir a superfície. Ambas revelam um comportamento constante durante o período de estudo; III) as parcelas 1.3, 1.5, 3.1 e 5.1 encontram-se em nível intermediário, entre 50 e 250 cm. Nota-se que as parcelas 1.3 e 1.5 apresentam maiores amplitudes de oscilação negativa no período de seca de 2011. Já em 2012, esta recessão só ocorre no início da primavera, em resposta, provavelmente, a um inverno mais chuvoso do que em 2011.

Quanto aos multiníveis (poços mais profundos), as parcelas 1.3MN e 3.1MN possuem tendências semelhantes, com o NA variando em menos de 100 cm em resposta à precipitação, enquanto que no 5.5MN, mais profundo (10 m), o nível d'água varia em até 200 cm devido às chuvas.

#### *Tempo de resposta dos piezômetros à precipitação:*

O monitoramento do nível d'água no mês de outubro/2013 foi planejado de forma a avaliar o comportamento dos piezômetros após um dia chuvoso. Nesse mesmo mês foram realizadas cinco medições de nível, nos dias: 01/10/13, 14/10/13, 16/10/13, 17/10/13 e 18/10/13. Através dos dados adquiridos nesses dias foi possível determinar o tempo de retardamento para a subida do nível d'água pela ocorrência das precipitações dos dias 03/10/13 (20,6 mm) e 15/10/13 (16,9 mm). Os valores de NA estão expressos na Tabela 4.1.1.

**Tabela 4.1.1.** Monitoramento do nível d'água (NA) do mês de outubro/2013 para verificação da influência da pluviosidade na subida do nível.

01/10/13		03/10/13	14/10/13		15/10/13	16/10/13		17/10/13		18/10/13	
Poço	NA (cm)	Precipitação de 20,6 mm	Poço	NA (cm)	Precipitação de 16,9 mm	Poço	NA (cm)	Poço	NA (cm)	Poço	NA (cm)
1.5	133,5		1.5	133,5 =		1.5	133,0 ↑	1.5	132,5 ↑	1.5	132,7 ↓
1.3	120,5		1.3	120,5 =		1.3	120,0 ↑	1.3	119,5 ↑	1.3	119,8 ↓
1.3MN	155,5		1.3MN	121,0 ↑		1.3MN	121,0 =	1.3MN	121,0 =	1.3MN	121,0 =
1.1	11,5		1.1	12,0 ↓		1.1	11,0 ↑	1.1	10,6 ↑	1.1	10,8 ↓
3.5	334,5		3.5	336,0 ↓		3.5	336,3 ↓	3.5	334,6 ↑	3.5	334,8 ↓
3.3	61,0		3.3	65,0 ↓		3.3	63,0 ↑	3.3	61,8 ↑	3.3	62,2 ↓
3.1	68,5		3.1	73,0 ↓		3.1	69,0 ↑	3.1	70,0 ↓	3.1	70,2 ↓
3.1MN	175,0		3.1MN	137,5 ↑		3.1MN	141,5 ↓	3.1MN	141,5 =	3.1MN	140,0 ↑
5.5	353,5		5.5	352,5 ↑		5.5	353,0 ↓	5.5	352,0 ↑	5.5	351,5 ↑
5.5MN	357,5		5.5MN	354,5 ↑		5.5MN	355,0 ↓	5.5MN	355,0 =	5.5MN	355,0 =
5.3	262,0		5.3	261,0 ↑		5.3	261,5 ↓	5.3	260,5 ↑	5.3	260,0 ↑
5.1	133,5	5.1	133,0 ↑	5.1	133,0 =	5.1	131,2 ↑	5.1	130,7 ↑		

Os símbolos ↑, ↓ e = indicam se o NA aumentou (↑), diminuiu (↓) ou ficou igual (=) em relação à medição anterior.

Para que a água precipitada, que atinge a superfície do solo, alcance a zona saturada do solo é necessário que a umidade da zona não saturada permita a formação de água gravitacional, que no meio poroso, vence as tensões superficiais entre a água e os grãos, e alcança níveis mais profundos devido à força gravitacional. No período seco há um declínio da umidade na zona não saturada do solo, assim, quanto maior a espessura da camada não saturada, maior será a quantidade de água necessária para que o solo atinja um nível de umidade que permita a formação de água gravitacional no período de chuva (Barreto, 2006).

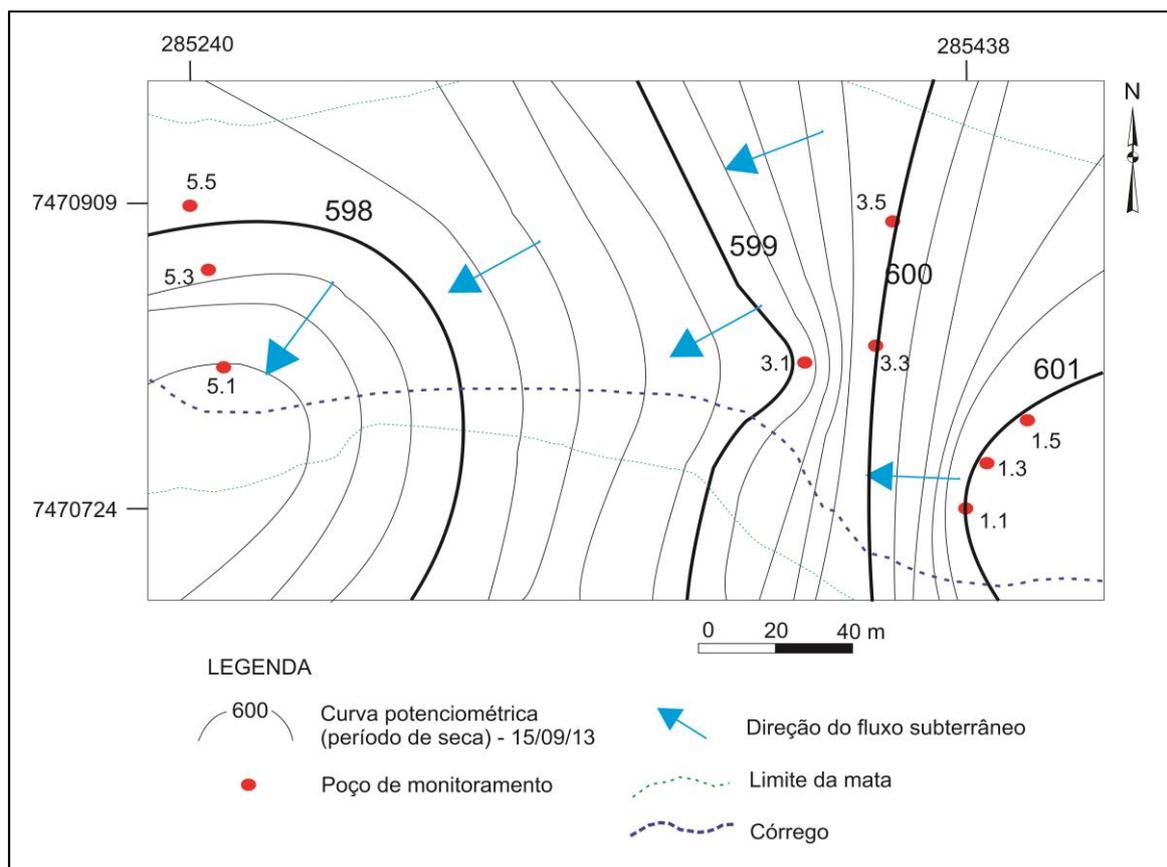
A medição após onze dias da precipitação do dia 03/10/13 fornece uma ideia do tempo de retardo para os poços 1.3MN, 3.1MN, 5.1, 5.3, 5.5 e 5.5MN, que apresentam filtros instalados a uma profundidade maior que 3,5 metros. Para estes pode ser estimado um retardo na ascensão do nível d'água em aproximadamente duas semanas, pois como se nota na Tabela 4.1.1 o NA do dia 14/10/13 se elevou em relação ao do dia 01/10/13, em decorrência da chuva do dia 03/10/13. Na medição do dia 16/10/13 nota-se que nos seis poços citados, o nível d'água voltou a baixar (exceto para os poços 1.3MN e 5.1, os quais mantiveram as mesmas profundidades da medição anterior), indicando que a precipitação do dia 15/10/13 não influenciou na elevação do NA no dia posterior a esta precipitação. Para o poço 3.5, comparando-se os dias 01/10/13 e 14/10/13, nota-se que o NA baixou em 1,5 cm, mesmo este possuindo filtro mais profundo que 3,5 m. Este rebaixamento pode estar relacionado ao material essencialmente argilo-arenoso que constitui essa porção do aquífero, possuindo uma drenagem mais eficiente do que o solo onde estão instalados os demais poços citados, os quais estão associados a solos puramente argilosos ou muito argilosos.

No monitoramento do dia 16/10/13, seguinte à precipitação do dia 15/10/13, constata-se que os poços onde os filtros foram instalados até a profundidade de 2 metros (1.1, 1.3, 1.5, 3.1 e 3.3) responderam com a elevação do nível freático, mesmo que de forma sutil (entre 0,5 e 1 cm). Passados dois dias da precipitação, o NA ainda variou positivamente com um novo aumento (exceto para o P3.1). No terceiro dia (18/10/13) o nível voltou a baixar, indicando que o tempo de retardo estimado para a ascensão é de no máximo dois dias.

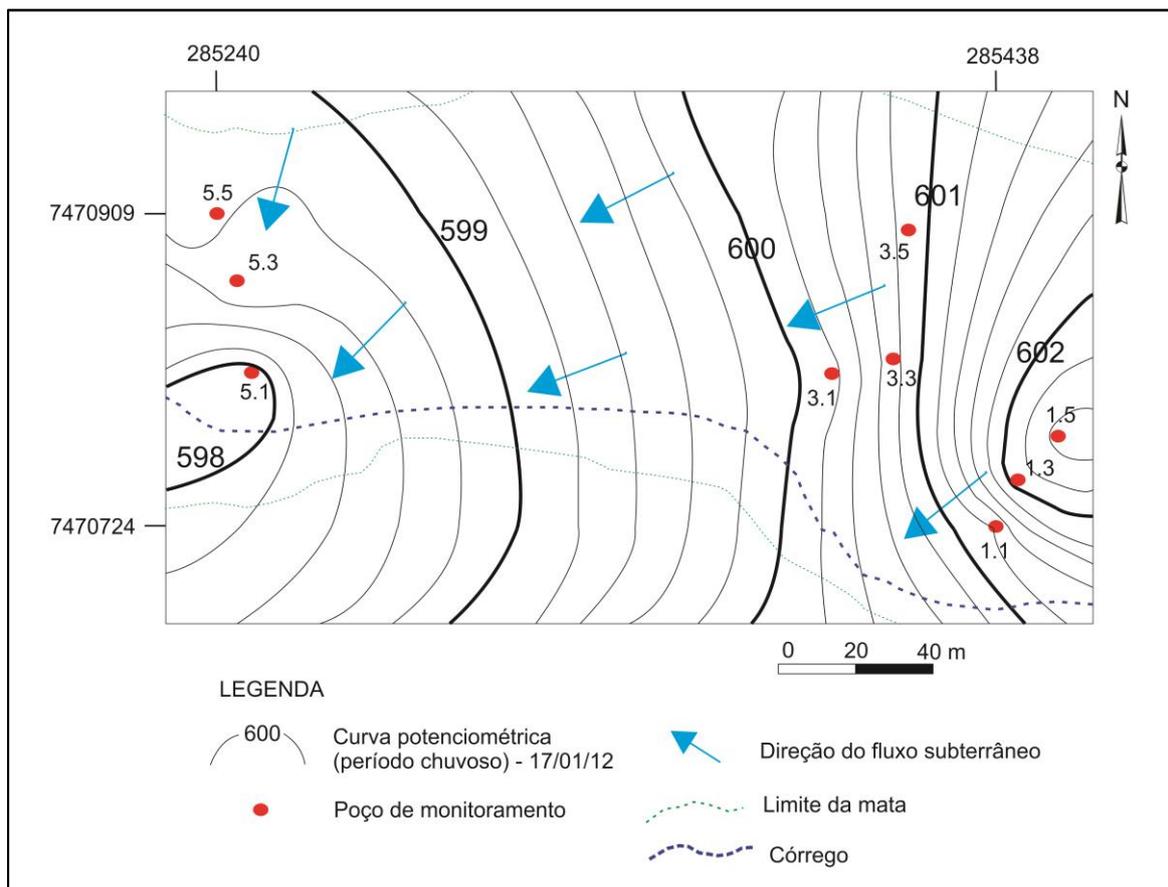
A medição do dia 17/10/13 mostrou que os poços 3.5, 5.1, 5.3 e 5.5, alocados em zonas não saturadas mais espessas, responderam à precipitação já no segundo dia após a chuva. O P3.1MN teve seu NA elevado sutilmente já no terceiro dia após a precipitação, enquanto que não houve variação para o P1.3MN e P5.5MN. Para estes últimos três, a grande espessura de material muito argiloso (de baixa permeabilidade) influenciam no maior retardo estimado (com variação máxima ocorrida após duas semanas da precipitação). Então, de maneira geral, poços com uma espessura da zona não saturada maior (variando de 1,3 a 3,5 m) tem um retardo mais elevado na ascensão do nível d'água quando comparados com poços onde a zona não saturada é menor (de 0,1 a 1,2 m).

### 4.1.3 Mapas Potenciométricos

Com as cotas do nível d'água obtidas nas fases de campo (e posterior cálculo da carga hidráulica) foi possível gerar dois mapas com as curvas potenciométricas para os períodos seco (Figura 4.1.4) e chuvoso (Figura 4.1.5) na região de estudo. As datas escolhidas para a confecção dos mapas foram 15/09/2013, data em que os valores dos níveis d'água nos poços foram os menores no período de seca, e 17/01/2012, quando os valores foram os maiores no período chuvoso.



**Figura 4.1.4.** Mapa potenciométrico representativo do período seco (15/09/2013).



*Figura 4.1.5. Mapa potenciométrico representativo do período chuvoso (17/01/2012).*

Pela observação dos mapas potenciométricos apresentados acima nota-se basicamente a tendência similar no sentido preferencial do fluxo em subsuperfície no período seco e chuvoso, embora os valores das equipotenciais tenham apresentado uma variação de 601,19 a 597,39 metros para o período seco e de 602,46 a 597,99 metros para o período chuvoso, estabelecendo uma variação de 1,27 m e 0,60 m para os valores máximo e mínimo, respectivamente. Moura et al. (2011) em seu estudo da potenciometria do aquífero freático na região do Bairro Pedra 90 em Cuiabá/MT, também observou o incremento de carga hidráulica no período chuvoso em relação ao seco, sendo de 4,6 m a variação do limite superior das cargas e 1,5 m a variação do limite inferior. Em ambas as pesquisas nota-se que a variação da carga hidráulica máxima entre os períodos é superior à da mínima.

Os mapas potenciométricos apresentados evidenciam que a descarga ocorre no córrego, independente do período analisado, ou seja, o aquífero nitidamente condiciona um regime efluente no canal fluvial. Contudo no mapa da Figura 4.1.5, as curvas equipotenciais apresentam-se mais próximas entre si na porção leste de área, com o fluxo se deslocando em sentido aproximado SW, enquanto que no período seco o fluxo é definido com sentido W. Ainda nesta porção, a variação no gradiente hidráulico dos piezômetros 1.1, 1.3 e 1.5 na época chuvosa, em relação à seca, indica o maior deslocamento vertical do fluxo subterrâneo em

decorrência da alta pluviosidade, ao passo que no período seco a carga hidráulica é de igual magnitude nestes mesmos poços.

Topograficamente, a área apresenta as maiores cotas nas porções mais distantes do córrego, com altitude máxima de 603,6 m, enquanto que nas proximidades, a cota mínima chega a 599,0 m. O gradiente hidráulico ( $i$ ) é uma variável que pode ser obtida dos mapas através da razão  $\Delta h/L$ , sendo  $\Delta h$  o valor da diferença de carga hidráulica de duas curvas potenciométricas escolhidas, e  $L$  a distância destas curvas (respeitando o sentido do fluxo subterrâneo). O espaçamento entre as equipotenciais reflete gradientes hidráulicos relativamente mais baixos (com média de  $1 \times 10^{-2}$ ) na área de descarga do aquífero (nas porções onde as cotas topográficas são menores), enquanto que valores relativamente mais altos (com média de  $6 \times 10^{-2}$ ) foram obtidos para as áreas dos altos topográficos, ou seja, zonas de recarga do aquífero. Esses valores parecem favorecer as condições de recarga do aquífero e retardar a descarga do mesmo, favorecendo o armazenamento. Barbosa & Silva Jr. (2005) chegam a esta mesma conclusão em seus estudos no Aquífero Aluvionar do Baixo Curso do Rio Macaé, no Município de Macaé-RJ. Seus resultados mostram que o espaçamento entre as isopiezas reflete baixos gradientes hidráulicos (ordem de  $10^{-3}$ ) na área de descarga do aquífero, e valores mais altos (ordem de  $10^{-2}$ ) nas áreas topograficamente mais elevadas (nas zonas de recarga). Tanto nos resultados obtidos por Barbosa & Silva Jr. (2005) quanto nos deste estudo, a variação do gradiente hidráulico em função da topografia não depende do período analisado, ou seja, tanto no seco quanto no chuvoso, as tendências de “ $i$ ” são as mesmas.

#### **4.1.4 Condutividade Hidráulica (K)**

De acordo com Bertoni & Lombardi (1990) a velocidade da água em subsuperfície depende das características do terreno, como declividade, densidade de cobertura vegetal e material constituinte do solo. Através da interpretação dos dados da Tabela 4.1.2 abaixo, pretende-se estabelecer uma correlação entre as diferentes classes texturais classificadas por Carvalho (2012) e a condutividade média (K) calculada pelo método de Hvorslev (1951). Os gráficos de recuperação do nível d'água em função do tempo podem ser verificados no Anexo B.

Os poços menos profundos (1.1, 1.3, 1.5, 3.1, 3.3, 3.5, 5.1, 5.3 e 5.5) possuem, de forma geral, um comportamento de condutividade semelhante, com os valores calculados nas ordens de grandeza de  $10^{-2}$  e  $10^{-3}$  cm/s. Os maiores valores encontrados estão associados a solos com quantidades significativas de areia, tal como ocorre nas regiões dos poços 3.3 e 3.5. Contudo, nota-se também que mesmo os poços 1.3 e 3.1, construídos em solos essencialmente argilosos, têm valores de condutividade hidráulica relativamente altos. Nestes dois últimos, o fator

granulométrico parece não ser o principal responsável a definir a velocidade do fluxo subterrâneo: a declividade é mais acentuada no ponto onde está o poço 1.3; e o 3.1 está localizado a poucos metros do córrego que corta a área, sendo, portanto um possível ponto de descarga. A elevada declividade do terreno também pode explicar o maior valor de K obtido para o poço 3.3.

**Tabela 4.1.2.** Resultados de condutividade hidráulica obtida através do slug/bail teste\*.

Material do Aquífero (Carvalho, 2012)	Piezômetro	Profundidade (m)	Metodologia de Análise	Condutividade Hidráulica K (cm/s)	K médio (cm/s)
Argila/Argila Arenosa	5.5	4,90	Slug teste	3,65E-3	3,72E-3
			Bail teste	3,78E-3	
Argila	5.3	3,86	Slug teste	4,93E-3	7,91E-3
			Bail teste	10,88E-3	
Argila	5.1	3,60	Slug teste	0,41E-3	0,39E-3
			Bail teste	0,38E-3	
Argila Arenosa	3.5	4,50	Slug teste	17,75E-3	12,55E-3
			Bail teste	7,35E-3	
Argila/Argila Arenosa	3.3	2,26	Slug teste	41,42E-3	33,20E-3
			Bail teste	24,99E-3	
Argila/Muito Argiloso	3.1	2,22	Slug teste	3,93E-3	11,74E-3
			Bail teste	19,55E-3	
Argila Arenosa/ Argila	1.5	2,45	Slug teste	5,21E-3	2,85E-3
			Bail teste	2,49E-3	
Argila/Muito Argiloso	1.3	2,49	Slug teste	15,12E-3	15,39E-3
			Bail teste	15,66E-3	
Argila	1.1	2,06	Slug teste	2,47E-3	4,68E-3
			Bail teste	6,89E-3	

Multiníveis (MN)	Muito Argiloso	5.5 MN	9,89	Slug teste	2,82E-6	2,82E-6**
	Muito Argiloso/Argila	3.1 MN	7,65	Slug teste	2,85E-6	2,85E-6**
	Muito Argiloso	1.3 MN	6,98	Slug teste	5,78E-5	5,78E-5

\*data dos ensaios: 29/09/2013.

\*\*valor de  $T_0$  estimado a partir de regressão linear.

As condutividades hidráulicas dos multiníveis (poços mais profundos) possuem os menores valores (na ordem de  $10^{-5}$  e  $10^{-6}$  cm/s) devido ao material muito argiloso que as águas percorrem, ou seja, a permeabilidade dessas porções de solo é bem baixa. Para estes três poços multiníveis não foi realizado o *bail* teste, já que após a inserção do tarugo, a recuperação foi extremamente lenta, tornando inviável a espera do retorno à profundidade inicial (antes de se iniciar o teste) do nível d'água.

De acordo com Fetter (2001), a condutividade hidráulica pode variar algumas ordens de grandeza. Na Tabela 4.1.3 estão alguns valores de condutividade hidráulica de sedimentos inconsolidados. O valor máximo, de cascalho bem selecionado, chega a 1 cm/s, e o mínimo, de argila, é de  $10^{-9}$  cm/s.

**Tabela 4.1.3.** Intervalos de condutividade hidráulica de sedimentos inconsolidados (Fetter, 2001).

Condutividade hidráulica dos materiais inconsolidados (Fetter, 2001)		
Categoria	Material	Condutividade Hidráulica (K) em cm/s
1	argila	$10^{-9} - 10^{-6}$
2	silte, silte arenoso, areia argilosa	$10^{-6} - 10^{-4}$
3	areia siltosa, areia fina, areia bem selecionada	$10^{-5} - 10^{-3}$
4	cascalho bem selecionado	$10^{-2} - 1$

Os resultados dos poços mais profundos (1.3MN, 3.1MN e 5.5MN) os enquadram nas categorias 1 e 2. Nestas se encontram os materiais mais finos, com destaque para a argila, predominante no perfil pedológico destes três poços. Quanto aos nove poços restantes, devido aos níveis variáveis com porções arenosas, se enquadram melhor na categoria 3 definida por Fetter (2001), na qual já se nota uma participação mais efetiva dos materiais de maior granulometria, em especial, o silte e a areia.

A permeabilidade, que é a medida da capacidade de um material (solo/rocha) em transmitir fluídos, está intimamente relacionada com o valor de condutividade hidráulica. Nos materiais não coesivos como as areias, por exemplo, há uma grande porosidade de forma geral,

com os poros comunicáveis entre si, o que facilita o fluxo de água através do solo. Já nos materiais finos e coesivos como as argilas, ocorre o inverso: possuem geralmente uma porosidade elevada, isto é, podem absorver muita água, mas uma permeabilidade muito baixa, não permitindo a circulação da água, que fica retida nos interstícios microscópicos por forças capilares e por forças de adsorção (Rosa et al., 2006).

De acordo com os resultados de condutividade da Tabela 4.1.2, as variações nos valores refletem as características faciológicas dos locais ensaiados, sendo que a velocidade do deslocamento da água para os poços mais rasos são semelhantes entre si pela ocorrência de solos constituídos por proporções variáveis de areia, e os mais profundos, em solos predominantemente muito argilosos. A vegetação também se revela importante na interpretação da condutividade: de acordo com Carvalho (2012) apesar da área do poço 1.5 apresentar um número relativamente baixo de indivíduos arbóreos, as árvores situadas nas proximidades deste possuem troncos com elevada circunferência, o que pode garantir uma boa cobertura do solo e favorecer a infiltração de água, influenciando diretamente na capacidade de recarga local.

As características morfológicas do aquífero são de extrema importância para a determinação dos valores de condutividade hidráulica, pois fornecem uma ideia do quanto o solo pode direcionar, reter ou até mesmo dificultar a percolação da água no mesmo. Além da variação textural citada acima, o tipo e o grau de desenvolvimento da estrutura dos solos também são fatores que interferem diretamente nos valores de K do aquífero da Fazenda Santa Elisa. Apesar dos solos deste aquífero serem essencialmente argilosos, Carvalho (2012) definiu que predominam estruturas de formato granular e blocos subarredondados, de tamanho pequeno a grande (1 a 10 mm – granular; e 5 a 50 mm – blocos) e grau de desenvolvimento moderado, ou seja, as unidades estruturais são bem desenvolvidas e há pouco material solto. Estes padrões de arranjos agregados das partículas primárias do solo certamente têm influência decisiva no acréscimo de permeabilidade, com a possibilidade de formação de macroporos comunicáveis, o que não aconteceria caso as argilas estivessem pouco agregadas (em grau de desenvolvimento fraco). Sendo assim, estas características estruturais dos solos do aquífero estudado auxiliam na compreensão do fato de apresentarem condutividades hidráulicas relativamente altas (de acordo com Fetter, 2001) tratando-se de solos predominantemente argilosos.

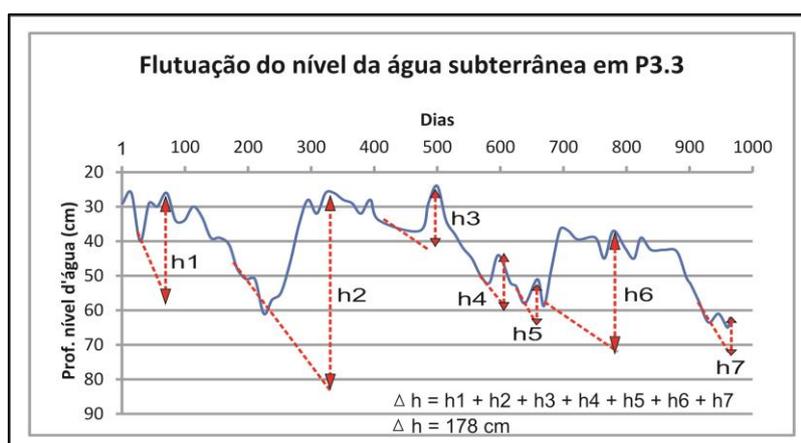
Em estudo similar realizado por Maziero et al. (2004) foi determinada a condutividade hidráulica de solos texturalmente distintos por meio de 19 poços de monitoramento, do aquífero freático situado na área urbana do Município de São Carlos–SP. Através do método de Bouwer & Rice (1976) os autores agruparam os poços em função da classificação textural dos solos em que foram construídos. Dividiram em basicamente três classes de materiais: areia fina siltosa, areia fina argilosa e argila fina siltosa, com valores de K médios na ordem de  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  e  $10^{-6}$  cm/s, respectivamente. Estes resultados vão ao encontro dos obtidos no presente trabalho, já que

em ambos nota-se uma tendência de redução de K a medida que aumenta o conteúdo de argila no solo. Entretanto, os valores de K definidos por Maziero et al. (2004) para as porções mais argilosas chegam a ser mil vezes inferior aos calculados para o aquífero aluvionar da Fazenda Santa Elisa. Deste modo, o fator textural não é o principal responsável pelas divergências nas ordens de grandeza encontradas nas pesquisas. Para se determinar a causa desta variação de valores seria necessário avaliar outros parâmetros que influenciam na permeabilidade do solo, tais como densidade de cobertura vegetal, declividade e estrutura do solo, os quais não são abordados na pesquisa de Maziero et al. (2004).

#### 4.1.5 Estimativa da Recarga Direta - Método WTF

A recarga direta do aquífero foi calculada pelo Método de Flutuação da Superfície Livre (WTF), o qual é baseado em medidas dos níveis d'água nos poços de monitoramento por determinado período de tempo. De acordo com De Vries e Simmers (2002), recarga direta é um processo que acontece abaixo do ponto de impacto da precipitação por movimento vertical através da zona não saturada. A recarga direta pode ser definida como a parcela da precipitação que vence a zona não saturada e soma-se à reserva subterrânea.

A Figura 4.1.6 apresenta a aplicação do método WTF aos dados de nível d'água do piezômetro 3.3. A cada recessão significativa (em torno de 0,15 m) se estabeleceu uma curva de tendência exponencial para posterior extrapolação da curva de recessão, de forma a determinar a diferença de altura com o pico de flutuação do nível da água subterrânea. Foram identificadas sete recessões significativas, e na somatória destas diferenças de altura (h) determinou-se o  $\Delta h$  do período, equivalente a 1,78 m. Igual procedimento foi realizado para os demais poços (Anexo C).



**Figura 4.1.6.** Análise da flutuação do nível d'água no poço 3.3 para obtenção do  $\Delta h$ .

A Tabela 4.1.4 auxilia a visualização dos valores obtidos na determinação da recarga subterrânea através do método WTF (Eq.2) para o período de monitoramento de cerca de 32 meses.

**Tabela 4.1.4.** Sistematização das informações referentes às estimativas de recargas e porcentagem da precipitação nas recargas das águas subterrâneas.

Piezômetro	$\Delta h$ (m)	$\Delta t$ (período em dias)	Material do Aquífero*	Sy ** (%)	WTF – Recarga (m/período)	WTF – Recarga (mm/período)	Precipitação total no período*** (mm)	(%) de precipitação de recarga/ano	Recarga mm/ano
1.1	0,46	964	Argila	3	0,0014	1,43	3716,4	0,015	0,54
1.3	6,63	964	Argila/ Muito Argiloso	3	0,0206	20,63	3716,4	0,210	7,81
1.5	8,08	964	Argila Arenosa/ Argila	5	0,0419	41,91	3716,4	0,427	15,87
3.1	4,51	964	Argila/ Muito Argiloso	3	0,0140	14,04	3716,4	0,143	5,31
3.3	1,78	964	Argila/Argila Arenosa	5	0,0092	9,23	3716,4	0,094	3,50
3.5	11,92	964	Argila Arenosa	7	0,0866	86,56	3716,4	0,882	32,77
5.1	6,58	964	Argila	3	0,0205	20,48	3716,4	0,209	7,75
5.3	7,56	964	Argila	3	0,0235	23,53	3716,4	0,240	8,91
5.5	14,82	964	Argila/Argila Arenosa	5	0,0769	76,87	3716,4	0,783	29,10
1.3 MN	2,50	964	Muito Argiloso	2	0,0052	5,1867	3716,4	0,053	1,96
3.1 MN	5,40	964	Muito Argiloso/Argila	2	0,0112	11,2033	3716,4	0,114	4,24
5.5 MN	4,00	964	Muito Argiloso	2	0,0083	8,2988	3716,4	0,085	3,14

$\Delta h$  = somatório das diferenças altimétricas das curvas extrapoladas.

Sy = porosidade efetiva.

MN = Multinível.

\* Carvalho, 2012.

\*\* Johnson, 1967.

\*\*\* Somar Meteorologia.

Conforme se nota na Tabela 4.1.4, os resultados dos piezômetros 1.5, 3.5 e 5.5 indicam os maiores valores de recarga, em porcentagem, por ocorrência das chuvas anuais (0,427, 0,882 e 0,783%, respectivamente), enquanto que os multiníveis, por estarem instalados em solos essencialmente muito argilosos apresentam os menores índices de recarga (variando de 0,053 a 0,114 % da precipitação anual), juntamente com o piezômetro 1.1, o qual possui o menor valor de recarga, com apenas 0,015%. Este valor pode ser interpretado pela baixa variação do nível d'água monitorado (amplitude máxima de 10 cm) associada à localização do poço, próxima a zona de descarga da água subterrânea.

Os valores de recarga obtidos são diretamente proporcionais à quantidade de material arenoso constituinte dos solos, ou seja, observa-se que quanto maior a porcentagem de recarga, maior é o conteúdo de areia associado ao respectivo poço. Ainda assim, o poço 5.5 se destaca por apresentar o maior valor de recarga, sendo, conforme observado na Figura 4.1.3, bastante sensível aos períodos de precipitação, apresentando amplitude de nível d'água de quase dois metros em medições consecutivas. Esta constatação corrobora a caracterização desta parcela

feita por Carvalho (2012), que indica se tratar de um solo acentuadamente drenado e de textura argilo-arenosa, que facilita a infiltração de água. Para efeito de comparação com os resultados estabelecidos na literatura, a recarga direta obtida foi convertida para a unidade de mm/ano, com os valores variando de 0,54 a 32,77 mm/ano (0,02 a 0,88 de precipitação de recarga/ano).

Destaca-se que Barreto (2006) estimou valores de recarga do aquífero freático em sua área de estudo, situada na bacia hidrográfica do Ribeirão da Onça (São Carlos-SP), em 6,45 a 38,74 mm/ano (0,40 a 2,40 % de precipitação de recarga/ano, com precipitação média anual de 1614 mm/ano, no período de estudo) com a utilização do método WTF. Dambrós (2011) também obteve a recarga pelo método de flutuação do nível d'água (WTF) para a região localizada na sub-bacia hidrográfica 76 do Rio Uruguai e Ibicui, no município de Rosário do Sul, no estado do Rio Grande do Sul. Para os poços com níveis d'água mais profundos (de 4,5 a 9 m) a porcentagem de recarga, em relação à precipitação média anual, foi de 40,02 a 50,08 mm/ano (1,87 a 2,34 % de precipitação de recarga/ano), enquanto que para os poços mais rasos (com nível d'água variando entre 1 e 3 m) a recarga estimada variou entre 14,98 e 74,91 mm/ano (0,7 a 3,50 % de precipitação de recarga/ano).

Comparando os valores (em mm/ano) acima apresentados, com os obtidos neste trabalho, percebe-se que todos estão compreendidos em uma mesma ordem de grandeza ( $10^1$ - $10^2$ ), mostrando desta forma que são resultados compatíveis e dependentes de variáveis peculiares de cada região. No caso do estudo em Rosário do Sul-RS, os poços estão instalados em uma área com predomínio de gramíneas e eucaliptos provenientes de reflorestamento, além disso, ensaios granulométricos realizados pelo autor definiram uma porosidade efetiva média ( $S_y$ ) de 16,87%, ou seja, o solo é constituído essencialmente por areia fina (Johnson, 1967). Deste modo, a alta precipitação registrada no período de estudo (2140 mm/ano), a presença de vegetação e de um solo arenoso fino são as variáveis determinantes para estabelecer uma maior competência de recarga, se comparado ao aquífero freático da Fazenda Santa Elisa, foco deste projeto, que sofreu influência de níveis de precipitação inferiores (1351 mm/ano), e do ponto de vista pedológico constitui-se de um solo predominantemente argiloso, apesar de apresentar uma vegetação relativamente densa, favorecendo a recarga. Assim sendo, a taxa de pluviosidade regional e as diferenças granulométricas dos solos são os principais fatores que contribuem para um índice de recarga inferior no aquífero da Fazenda Santa Elisa, se comparado com o de Rosário do Sul-RS.

Os ensaios granulométricos para o projeto de São Carlos-SP mostraram uma porosidade efetiva ( $S_y$ ) de 10 a 25%, ou seja, o material que constitui o aquífero estudado é classificado de silte a areia média (Johnson, 1967). A área é utilizada para o desenvolvimento de diversas culturas, tais como cana de açúcar, soja e citrus, o que facilita a infiltração de água meteórica e favorece a recarga. Sendo assim, como a pluviosidade média anual de Campinas-SP e São

Carlos-SP são similares, a principal variável responsável pela diferença de recarga dos aquíferos é a classe textural dos solos envolvidos, conferindo valores mais elevados para São Carlos-SP.

Uma observação relevante constatada, tanto nos trabalhos consultados quanto neste, é que nos poços em que a profundidade do nível d'água é maior, a recarga tende a possuir valores máximos mais baixos que os poços mais rasos. Portanto, a estimativa de recarga de aquíferos livres pelo método WTF apresenta confiabilidade, pois os resultados obtidos neste trabalho se aproximam dos obtidos por outros pesquisadores, considerando que os parâmetros para os cálculos, tais como pluviosidade, cobertura vegetal e textura do solo, são os responsáveis pelas divergências constatadas. A Tabela 4.1.5 sintetiza os valores de recarga obtidos neste trabalho e nas duas pesquisas consultadas.

**Tabela 4.1.5.** Comparação dos valores de recarga deste trabalho e das pesquisas consultadas (Barretos, 2006 e Dambrós, 2011).

Local do aquífero	Pluviosidade anual média (no período de estudo)	Recarga (mm/ano)	(%) de precipitação de recarga/ano
Fazenda Santa Elisa (Campinas – SP)	1351 mm/ano	0,54 a 32,77	0,02 a 0,88
São Carlos - SP (Barretos, 2006)	1614 mm/ano	6,45 a 38,74	0,40 a 2,40
Rosário do Sul – RS (Dambrós, 2011)	2140 mm/ano	40,02 a 50,08 <sup>1</sup> 14,98 e 74,91 <sup>2</sup>	1,87 a 2,34 <sup>1</sup> 0,7 a 3,50 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Poços com nível d'água mais profundo (4,5 a 9 m).

<sup>2</sup> Poços com nível d'água mais raso (1 a 3 m).

#### 4.1.6 Vulnerabilidade do aquífero aluvionar - Método DRASTIC

O método DRASTIC fornece um índice relativo de potencial à contaminação de águas subterrâneas, sendo que o valor de cada parâmetro depende de sua importância relativa, em função de características intrínsecas da própria hidrogeologia da região em estudo (Alves, 2009). Este método é eficiente para o estudo da vulnerabilidade à contaminação da água por pesticidas utilizados em áreas agrícolas, tal como na Fazenda Santa Elisa, possuindo parâmetros com ponderações específicas para este tipo de contaminação, conforme pode ser observado na Tabela 4.1.6.

**Tabela 4.1.6.** Parâmetros DRASTIC e seus respectivos pesos à contaminação por pesticidas (Aller et al., 1987).

<b>Parâmetro</b>	<b>D</b> Profundidade do nível freático	<b>R</b> Recarga	<b>A</b> Material do aquífero	<b>S</b> Tipo de solo	<b>T</b> Topografia	<b>I</b> Impacto da zona não saturada	<b>C</b> Condutividade hidráulica
<b>Peso</b>	5	4	3	5	3	4	2

A profundidade do nível freático e a condutividade hidráulica foram os parâmetros responsáveis pelas variações nos índices DRASTIC calculados para os 12 poços de monitoramento instalados na área. Os parâmetros fixos e seus respectivos índices estão na Tabela 4.1.7.

**Tabela 4.1.7.** Parâmetros fixos para os poços de monitoramento e seus respectivos índices.

<b>Parâmetro</b>	<b>R</b> Recarga	<b>A</b> Material do aquífero	<b>S</b> Tipo de solo	<b>T</b> Topografia	<b>I</b> Impacto da zona não saturada
<b>Índice</b>	1 < 51 mm/ano	6 argila	7 argiloso	5 6 – 12 %	3 Argila/silte

Quanto aos parâmetros variáveis, os poços 1.3; 1.3; 1.5; 3.1; 3.3; 5.1; 1.3MN e 3.1MN por apresentarem um nível freático inferior a 1,5 metros receberam o índice 10 no parâmetro D, enquanto que os demais poços (3.5; 5.3; 5.5 e 5.5MN), o índice 9, devido o nível freático se enquadrar na faixa de 1,5 - 4,6 metros. A respeito da condutividade hidráulica, receberam o índice 1 (< 4,1 m/d) os poços 1.1; 1.5; 5.1; 5.5; 1.3MN; 3.1MN e 5.5MN; o índice 2 (4,1 – 12,2 m/d) os poços 3.1 e 5.3; o índice 4 (12,2 – 28,5 m/d) os poços 1.3 e 3.5; e o índice 6 (28,5 – 40,7 m/d) o poço 3.3. Definidos os índices de cada parâmetro foi possível calcular o índice DRASTIC para cada um dos poços de monitoramento (Tabela 4.1.8), e com base nos intervalos definidos por Aller et al. (1987) (Tabela 4.1.9), realizar a classificação quanto à vulnerabilidade do aquífero.

**Tabela 4.1.8.** Valores do índice DRASTIC para cada poço de monitoramento e sua respectiva classe de vulnerabilidade.

Poço de Monitoramento	Índice DRASTIC	Classe
1.1	136	Vulnerabilidade baixa
1.3	142	Vulnerabilidade moderada
1.5	136	Vulnerabilidade baixa
3.1	138	Vulnerabilidade baixa
3.3	146	Vulnerabilidade moderada
3.5	137	Vulnerabilidade baixa
5.1	136	Vulnerabilidade baixa
5.3	133	Vulnerabilidade baixa
5.5	131	Vulnerabilidade baixa
1.3MN	136	Vulnerabilidade baixa
3.1MN	136	Vulnerabilidade baixa
5.5MN	131	Vulnerabilidade baixa

**Tabela 4.1.9.** Categorização de classe de valores do índice DRASTIC. Adaptado de Aller et al. (1987).

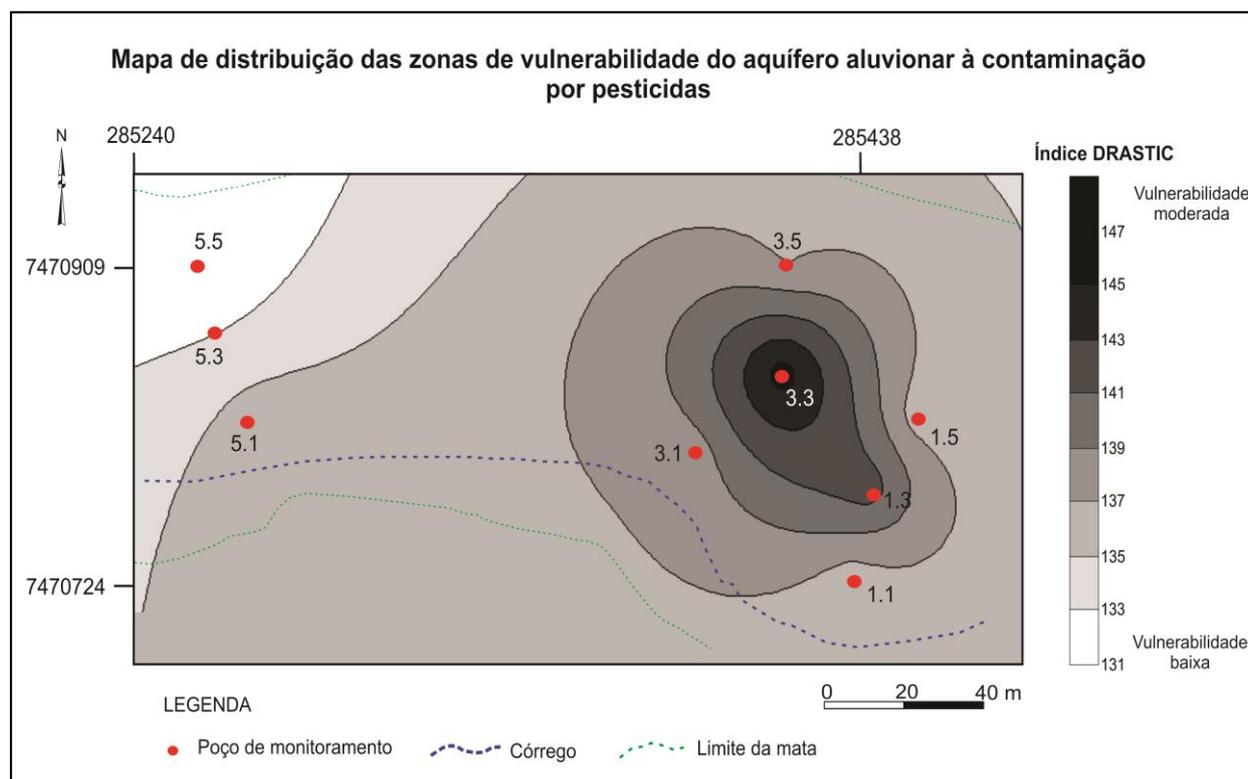
Valores DRASTIC	Categorização da vulnerabilidade
< 100	Vulnerabilidade insignificante
101 – 119	Vulnerabilidade muito baixa
120 – 139	Vulnerabilidade baixa
140 – 159	Vulnerabilidade moderada
160 – 179	Vulnerabilidade alta
180 – 199	Vulnerabilidade muito alta
> 200	Vulnerabilidade extrema

Na Tabela 4.1.8 nota-se que as águas dos poços 1.3 e 3.3 são as que apresentam maior vulnerabilidade à contaminação por produtos pesticidas (com respectivamente 142 e 146 no índice DRASTIC) enquadrando-se na categoria de vulnerabilidade moderada, ou seja, caso haja uma contaminação por pesticidas agrícolas, as prováveis áreas mais fortemente afetadas pelo agente contaminante serão as porções do aquífero onde estão instalados estes dois poços. As características intrínsecas observadas nestes poços, que lhes conferem esta classificação, são que apresentam um nível d'água mais raso (por vezes inferior a 1m, para o primeiro, e 0,5m, para o segundo) e uma maior condutividade hidráulica.

Através da medição do nível freático é possível estabelecer a espessura de material que um possível poluente terá de atravessar para atingir a zona saturada do aquífero. Deste modo, quanto mais próximo o nível d'água da superfície, maior será a facilidade (e menor o tempo) com que o poluente contaminará a água subterrânea. Do mesmo modo, uma condutividade hidráulica relativamente acentuada, a qual está relacionada à alta quantidade e conectividade dos espaços vazios dentro do aquífero, irá favorecer a dispersão do poluente para uma maior área.

Entretanto, conforme descrito no item 4.1.1, o material sedimentar formador do aquífero aluvionar da Fazenda Santa Elisa é essencialmente argiloso. Esta característica, levada em consideração nos parâmetros Tipo de Solo (S) e Material do Aquífero (A), tem alta relevância, pois o solo argiloso pode diminuir os efeitos prejudiciais dos agentes poluentes, já que sua baixa permeabilidade exerce um importante poder de retenção, além da possibilidade de formação de complexos coloidais (Lobo Ferreira et al., 1995).

Os resultados das ponderações do método de avaliação de vulnerabilidade DRASTIC estão apresentados no mapa de vulnerabilidade a seguir (Figura 4.1.7), com o zoneamento de áreas hidrogeológicas com maior e menor sensibilidade ao potencial de contaminação por pesticidas. Para espacialização do índice utilizou-se o software SURFER 8.0 (Golden Software, 2008) e a krigagem como método de interpolação, o qual permitiu melhor interpretação dos resultados. No mapa gerado não foram incluídos os resultados obtidos dos poços mais profundos (1.3MN, 3.1MN e 5.5MN) pelo fato de apresentarem uma baixa vulnerabilidade. Buscou-se mapear o nível mais raso do aquífero (acima de 5 m de profundidade) por meio dos demais poços, por apresentarem uma maior variação de resultados.



**Figura 4.1.7.** Mapa DRASTIC para o aquífero aluvionar da Fazenda Santa Elisa, em Campinas – SP.

Analisando o mapa final DRASTIC (Figura 4.1.7) observa-se que, de um modo geral, o aquífero aluvionar estudado é caracterizado por valores de índice DRASTIC baixos (120-139) a moderados (140-159). As zonas da bacia que apresentam maior vulnerabilidade, com valores de

índices de 137-146, evidenciam que o trecho do córrego próximo ao poço 3.1 é mais vulnerável à contaminação que os demais, sendo esta a principal área de descarga de poluentes, provenientes da água subterrânea, no córrego. Salienta-se ainda que a presença do índice DRASTIC de vulnerabilidade mais baixo corresponde à região composta por solos que apresentam zonas não saturadas mais espessas, em especial onde está instalado o poço 5.5, no canto superior esquerdo do mapa, no qual o nível d'água se encontra a mais de 3 m de profundidade.

## 4.2 HIDROQUÍMICA DO AQUÍFERO ALUVIONAR

Esta seção compreende os estudos geoquímicos das amostras de águas subterrâneas e superficiais, as quais foram quimicamente classificadas no diagrama de Piper quanto aos íons dominantes. Os resultados foram comparados aos respectivos padrões estabelecidos pela CETESB.

### 4.2.1 Análise geoquímica e parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas

Aqui serão apresentados os resultados obtidos para as concentrações de cátions e ânions de cada uma das doze amostras de água subterrânea coletadas em seus respectivos poços de monitoramento. Os íons  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  foram obtidos pela técnica analítica da cromatografia de íons, enquanto que o  $HCO_3^-$  por titulação. Os valores são apresentados na Tabela 4.2.1, juntamente com os parâmetros físico-químicos medidos. As concentrações dos elementos traço foram obtidas por ICP-MS, e estão representadas na Tabela 4.2.2.

**Tabela 4.2.1.** Concentração dos ânions e cátions maiores obtidos pela cromatografia de íons, em mg/l (ppm), pH, condutividade elétrica e Eh das amostras de água subterrânea coletadas. Destaque (em laranja) para as amostras mais mineralizadas (piezômetros mais profundos).

Amostra	Íons (mg/L)														Parâmetros físico-químicos		
	$F^-$	$Cl^-$	$NO_2^-$	$SO_4^{2-}$	$Br^-$	$NO_3^-$	$PO_4^{3-}$	$HCO_3^-$	$Li^+$	$Na^+$	$NH_4^+$	$K^+$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	pH	Eh (V)	CE ( $\mu S/cm$ )
P 1.1	nd	2,72	nd	0,03	nd	nd	nd	11,6	nd	2,3	0,02	0,26	1,04	1,58	6,06	0,197	22,2
P 1.1 duplicata	nd	2,73	nd	0,03	nd	nd	nd		nd	2,17	0,02	0,25	0,98	1,49			
P 1.3	nd	0,73	nd	0,09	nd	0,22	nd	7,69	nd	1,18	0,01	0,1	0,53	0,93	6,07	0,223	15,2
P 1.3 MN	0,06	1,07	nd	0,09	nd	0,04	nd	15,46	nd	1,49	0,01	0,29	0,92	2,79	6,37	0,077	22,5
P 1.5	nd	0,34	nd	nd	nd	0,06	nd	6,38	nd	0,85	0,01	0,13	0,38	0,64	6,1	0,234	14,2
P 3.1	0,04	0,45	nd	0,14	nd	0,09	nd	7,64	nd	0,99	0,04	0,1	0,36	0,98	5,84	0,187	11,8
P 3.1 MN	0,18	117	nd	0,46	nd	0,49	nd	67,57	nd	44,4	nd	2,42	6,31	22,4	7,05	0,011	384,2
P 3.3	0,04	0,3	nd	0,09	nd	0,13	nd	5,46	nd	0,77	0,01	0,09	0,34	0,66	5,95	0,195	11,3
P 3.5	nd	0,51	nd	nd	nd	0,27	nd	5,51	nd	0,87	0,05	0,12	0,28	0,56	5,99	0,199	11,1
P 5.1	nd	0,19	nd	nd	nd	0,13	nd	6,18	nd	0,68	0,02	0,1	0,32	0,73	5,47	0,206	10,2
P 5.3	0,03	0,26	nd	nd	nd	0,13	nd	4,15	nd	0,62	0,01	0,13	0,16	0,51	5,98	0,192	9,6
P 5.5	0,07	0,5	nd	nd	nd	0,13	nd	4,14	nd	0,75	0,01	0,16	0,12	0,45	5,93	0,194	9
P 5.5 MN	0,10	155	nd	0,66	nd	0,66	nd	71,78	nd	78,6	nd	1,52	5,84	24	7,3	-0,088	467
LD	0,001	0,015	0,005	0,003	0,005	0,003	0,015		0,004	0,02	0,02	0,05	0,03	0,05			

LD: limite de detecção. nd: não detectado.

**Tabela 4.2.2.** Valores de concentração dos elementos medidos por ICP-MS das águas subterrâneas, em µg/l (ppb).

Destaque para os elementos analisados nos Diagramas de Pourbaix. LD: limite de detecção.

		P1.1	P1.3	P1.3MN	P1.5	P3.1	P3.1MN	P3.3	P3.5	P5.1	P5.3	P5.5	P5.5MN	LD
Ag	µg.L <sup>-1</sup>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,005	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,003	0,001
Al	µg.L <sup>-1</sup>	84,5	156	33	97,5	125	78,9	78,9	44,2	419	36,7	19,1	47,8	0,4
As	µg.L <sup>-1</sup>	<LD	<LD	0,03	<LD	0,03	0,13	<LD	<LD	<LD	<LD	0,007	0,02	0,005
B	µg.L <sup>-1</sup>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,61	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,92	1,2
Ba	µg.L <sup>-1</sup>	21,3	10,6	13,7	10,2	13,9	218	11,0	9,16	17,3	9,81	6,83	127	0,009
Be	µg.L <sup>-1</sup>	0,02	0,03	0,04	0,05	0,10	0,04	0,08	0,05	0,11	0,05	0,05	0,013	0,007
Bi	µg.L <sup>-1</sup>	0,025	0,009	0,01	0,004	0,003	0,005	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,003	0,0007
Ca	µg.L <sup>-1</sup>	1672	902	2591	552	921	27647	654	508	800	342	351	25757	9
Cd	µg.L <sup>-1</sup>	0,012	0,007	0,02	0,007	0,004	0,119	0,012	<LD	0,005	0,007	0,007	0,067	0,004
Ce	µg.L <sup>-1</sup>	0,25	0,20	0,17	0,14	0,43	0,28	0,37	0,11	0,55	0,07	0,31	0,10	0,007
Co	µg.L <sup>-1</sup>	0,51	0,24	0,35	0,19	0,51	5,94	0,20	0,36	1,24	0,42	0,26	6,65	0,006
Cr	µg.L <sup>-1</sup>	0,08	0,10	0,06	0,12	0,12	0,13	0,10	0,03	0,26	0,10	0,23	0,17	0,01
Cs	µg.L <sup>-1</sup>	0,04	0,02	0,03	0,02	0,04	0,22	0,01	0,04	0,03	0,03	0,03	0,14	0,0005
Cu	µg.L <sup>-1</sup>	2,26	1,28	18,1	2,61	3,68	151	1,86	0,70	1,49	1,93	1,55	23,3	0,05
Dy	µg.L <sup>-1</sup>	0,021	0,023	0,009	0,011	0,028	0,021	0,012	0,007	0,018	0,001	0,014	0,006	0,001
Er	µg.L <sup>-1</sup>	0,012	0,012	0,005	0,006	0,021	0,015	0,008	0,003	0,008	0,001	0,007	0,004	0,0005
Eu	µg.L <sup>-1</sup>	0,007	0,008	0,004	0,003	0,012	<LD	0,004	0,003	0,006	<LD	0,003	<LD	0,0005
Fe	µg.L <sup>-1</sup>	14,3	18,4	8,15	7,84	70,9	12,5	8,88	9,45	51,4	6,80	8,50	20,0	1,6
Ga	µg.L <sup>-1</sup>	0,020	0,037	0,009	0,025	0,032	0,023	0,013	0,010	0,102	0,007	0,002	0,013	0,001
Gd	µg.L <sup>-1</sup>	0,026	0,022	0,012	0,012	0,044	0,026	0,015	0,008	0,020	0,002	0,016	0,011	0,001
Ge	µg.L <sup>-1</sup>	0,010	0,006	0,009	0,008	0,008	0,028	0,008	0,006	0,018	0,011	0,006	0,020	0,001
Hf	µg.L <sup>-1</sup>	0,001	0,003	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	<LD	0,004	<LD	<LD	0,001	0,0005
Ho	µg.L <sup>-1</sup>	0,005	0,004	0,002	0,002	0,007	0,005	0,002	0,001	0,003	<LD	0,003	0,001	0,0002
K	µg.L <sup>-1</sup>	283	90,2	286	106	83,2	3351	95,4	118	117	124	155	1902	47
La	µg.L <sup>-1</sup>	0,10	0,10	0,10	0,06	0,14	0,15	0,17	0,06	0,11	0,02	0,15	0,06	0,006
Li	µg.L <sup>-1</sup>	0,23	0,33	0,32	0,34	0,25	0,49	0,27	0,51	0,51	0,56	0,58	4,15	0,01
Lu	µg.L <sup>-1</sup>	0,002	0,001	0,001	0,001	0,004	0,002	0,001	<LD	0,001	<LD	0,001	<LD	0,0002
Mg	µg.L <sup>-1</sup>	1092	542	946	403	397	8212	370	298	356	173	131	6217	0,2
Mn	µg.L <sup>-1</sup>	43,7	1,77	21,6	1,18	23,4	176	1,41	5,37	50,6	12,1	3,58	213	0,03
Mo	µg.L <sup>-1</sup>	0,03	<LD	<LD	<LD	<LD	0,05	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,15	0,007
Na	µg.L <sup>-1</sup>	2349	1199	1466	876	1055	60259	815	893	716	647	760	86138	2,0
Nb	µg.L <sup>-1</sup>	<LD	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD	0,008
Nd	µg.L <sup>-1</sup>	0,14	0,13	0,09	0,08	0,24	0,13	0,12	0,06	0,12	0,02	0,14	0,05	0,005
Ni	µg.L <sup>-1</sup>	0,67	0,44	1,32	0,38	0,37	4,65	0,67	0,54	0,47	0,80	0,66	7,46	0,04
Pr	µg.L <sup>-1</sup>	0,03	0,03	0,03	0,02	0,05	0,03	0,03	0,02	0,03	0,01	0,04	0,01	0,001
Rb	µg.L <sup>-1</sup>	0,89	0,32	0,93	0,34	0,40	10,4	0,27	0,50	0,42	0,45	0,50	5,78	0,01
Sb	µg.L <sup>-1</sup>	0,53	0,58	0,47	0,63	0,57	0,79	0,58	0,58	1,13	0,49	0,44	0,70	0,001
Sc	µg.L <sup>-1</sup>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,4
Se	µg.L <sup>-1</sup>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,7
Sm	µg.L <sup>-1</sup>	0,026	0,027	0,02	0,014	0,053	0,026	0,017	0,013	0,025	0,004	0,021	0,009	0,001
Sn	µg.L <sup>-1</sup>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,07
Sr	µg.L <sup>-1</sup>	8,93	5,01	7,55	4,12	6,32	108	4,63	3,56	4,82	2,75	2,20	56,6	0,009
Ta	µg.L <sup>-1</sup>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,005
Tb	µg.L <sup>-1</sup>	0,004	0,004	0,002	0,002	0,005	0,003	0,002	0,001	0,003	<LD	0,003	0,001	0,0003
Th	µg.L <sup>-1</sup>	0,006	0,008	<LD	0,006	0,008	0,010	<LD	<LD	0,019	<LD	<LD	0,006	0,005
Ti	µg.L <sup>-1</sup>	4,66	9,09	2,54	5,57	7,47	6,54	4,22	2,59	24,1	1,56	0,48	3,98	0,08
Tl	µg.L <sup>-1</sup>	0,054	0,008	0,02	0,008	0,031	0,086	0,006	0,020	0,032	0,015	0,010	0,072	0,0003
Tm	µg.L <sup>-1</sup>	0,002	0,002	0,001	0,001	0,003	0,002	0,001	<LD	0,001	<LD	0,001	0,001	0,0002
U	µg.L <sup>-1</sup>	0,004	0,006	0,003	0,006	0,008	0,033	0,007	0,006	0,008	0,005	0,007	0,022	0,002
V	µg.L <sup>-1</sup>	0,36	0,54	0,42	1,88	0,32	0,94	4,41	0,07	0,78	0,30	0,02	0,39	0,003
W	µg.L <sup>-1</sup>	<LD	0,02	0,002	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	0,002	<LD	0,008	0,03	0,001
Y	µg.L <sup>-1</sup>	0,10	0,09	0,06	0,07	0,17	0,18	0,07	0,03	0,08	0,008	0,07	0,05	0,005
Yb	µg.L <sup>-1</sup>	0,009	0,010	0,004	0,006	0,019	0,014	0,006	0,003	0,007	0,001	0,005	0,003	0,0003
Zr	µg.L <sup>-1</sup>	0,04	0,07	0,02	0,06	0,06	0,05	0,03	0,01	0,15	0,01	<LD	0,02	0,004

Na análise hidroquímica, a concentração total dos cátions deve ser aproximadamente igual à concentração total dos ânions (Balanço Iônico - BI). Para isso é possível calcular um desvio percentual, cujo valor não deve ser superior a 10%, para que a análise laboratorial seja considerada correta (Santos, 1997). Esse desvio é definido pela seguinte equação:

$$BI (\%) = \left| \frac{r \sum p - r \sum n}{r \sum p + r \sum n} \right| \times 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:

$r \sum p$  – Concentração total dos cátions em meq/L;

$r \sum n$  – Concentração total dos ânions em meq/L.

O resultado do cálculo aplicando-se a equação acima está apresentado na Tabela 4.2.3. Nota-se que em todas as análises o desvio percentual foi inferior ao limite de 10%, exceto para a

análise do poço 5.5, a qual excedeu 1,5% do limite. Sendo assim, pelos valores obtidos do balanço iônico, pode-se afirmar que os resultados laboratoriais apresentam alta confiabilidade.

*Tabela 4.2.3. Balanço iônico realizado para amostras de água subterrânea.*

BI	P 1.1	P 1.1 duplicata	P 1.3	P 1.3 MN	P 1.5	P 3.1	P 3.1 MN	P 3.3	P 3.5	P 5.1	P 5.3	P 5.5	P 5.5 MN
%	0,91	0,91	2,50	0,21	6,37	6,62	9,9	3,33	7,03	6,22	6,44	11,5	4,07

Com relação aos valores da condutividade elétrica das águas (CE – Tabela 4.2.1), os valores obtidos apresentam uma variação entre  $9 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  até  $467 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Interpreta-se dos nove piezômetros mais rasos que o valor de CE aumenta à medida que se aproxima da área de descarga do córrego, ou seja, quanto mais próximo da zona de afloramento da água subterrânea, maior é a condutividade elétrica, enquanto que, quanto mais se distancia, menor é a CE da água (observar a Tabela 4.2.1 para os piezômetros 1.1, 3.1 e 5.1, localizados mais próximos ao córrego, em áreas de descarga da água subterrânea). Os piezômetros 1.1, 3.1 e 5.1 possuem nível freático raso a subaflorante, associados a um material argiloso. A água da chuva (mais desmineralizada e de menor CE) atinge-os com mais rapidez e percola lentamente, se mineralizando, embora estejam situados numa área de descarga do aquífero. Nas águas subterrâneas amostradas, o pH variou de 5,84 a 7,2 indicando uma tendência de elevação de alcalinidade nas águas com altas concentrações do ânion bicarbonato (evidente nos poços 3.1MN e 5.5MN).

Segundo Feitosa & Manoel Filho (2000), a condutividade elétrica tende a aumentar por diversos fatores, dentre eles, a elevação da temperatura e maior concentração de íons dissolvidos. De acordo com Esteves (1998), os íons mais diretamente responsáveis pelos valores de condutividade elétrica são os chamados macronutrientes, como por exemplo: cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), sódio ( $\text{Na}^+$ ) e potássio ( $\text{K}^+$ ). Na Tabela 4.2.1, nota-se que as águas dos piezômetros mais profundos, em especial o P3.1MN e P5.5MN, são as mais mineralizadas (com ressaltos para os cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  e os ânions  $\text{Cl}^-$  e  $\text{HCO}_3^-$ ), possuindo maiores concentrações de cátions e ânions de uma forma geral, e apresentando condutividade elétrica destacadas das demais, com valores de  $384,2$  e  $457 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

Durante o percurso em que a água meteórica percola entre os poros do subsolo, ocorrem modificações em suas características originais decorrentes da sua interação com o substrato, sendo observadas variações físico-químicas, tais como troca iônica e oscilação de pH, e bacteriológicas (atuação de micro-organismos) que agem sobre a água constituinte do aquífero freático. Desta forma, tal como constatado por Schelle (2009) e Coelho (2011), a composição química da água subterrânea é o resultado combinado da composição da água que adentra o solo, e da evolução química influenciada diretamente pelos litotipos atravessados, sendo que o

teor de elementos dissolvidos nas águas subterrâneas vai aumentando à medida que avançam em seu movimento. Esta é uma justificativa razoável para explicar o que os dados laboratoriais da Tabela 4.2.1 apresentam: os piezômetros multiníveis são os mais profundos, e, portanto, em um maior deslocamento vertical das águas, estas são capazes de reunir uma quantidade maior de íons a partir da interação com o material sedimentar no qual percola.

O destaque da análise feita na cromatografia de íons é a presença do ânion cloreto em relativa abundância principalmente nas águas dos poços 3.1MN e 5.5MN. De acordo com Ayres & Westcot (1999) o cloreto não possui a capacidade de se adsorver nos componentes das frações do solo, razão pela qual se desloca facilmente na solução aquosa pelos poros do solo, podendo inclusive ser absorvidos pelas raízes. Devido a sua alta mobilidade seriam esperadas baixas concentrações deste íon em solução, a não ser que houvesse alguma fonte fornecedora, como por exemplo, fungicidas a base de cloro. Nas plantações da Fazenda Santa Elisa é feita a utilização do fungicida Opera<sup>®</sup> (nome comercial), que possui como princípio ativo os compostos Epoxiconazol ( $C_{17}H_{13}ClFN_3O_3$ ) + Piraclostrobina ( $C_{19}H_{18}ClN_3O_4$ ), ambos contendo cloro na estrutura química; também é utilizado o herbicida “2-4-D”, o qual é constituído por Diclorofenoxiacético ( $C_8H_6Cl_2O_3$ ). O uso destes produtos é amplamente disseminado na agricultura, correspondendo à principal hipótese para a ocorrência deste ânion nas águas dos piezômetros 3.1MN e 5.5MN. O fato do cloreto estar associado a estes dois poços é justificável devido à baixa condutividade hidráulica nessa porção do aquífero, relacionada a um solo essencialmente argiloso a muito argiloso, de baixa permeabilidade, impedido a dispersão eficaz da solução cloretada, favorecendo sua acumulação.

Quanto à classificação das águas subterrâneas, pode-se executá-la a partir da concentração dos íons dominantes, ou seja, utilizando o diagrama de Piper (Figura 4.2.1). Os dados foram plotados utilizando-se o software GW\_Chart (versão 1.23.1.0).

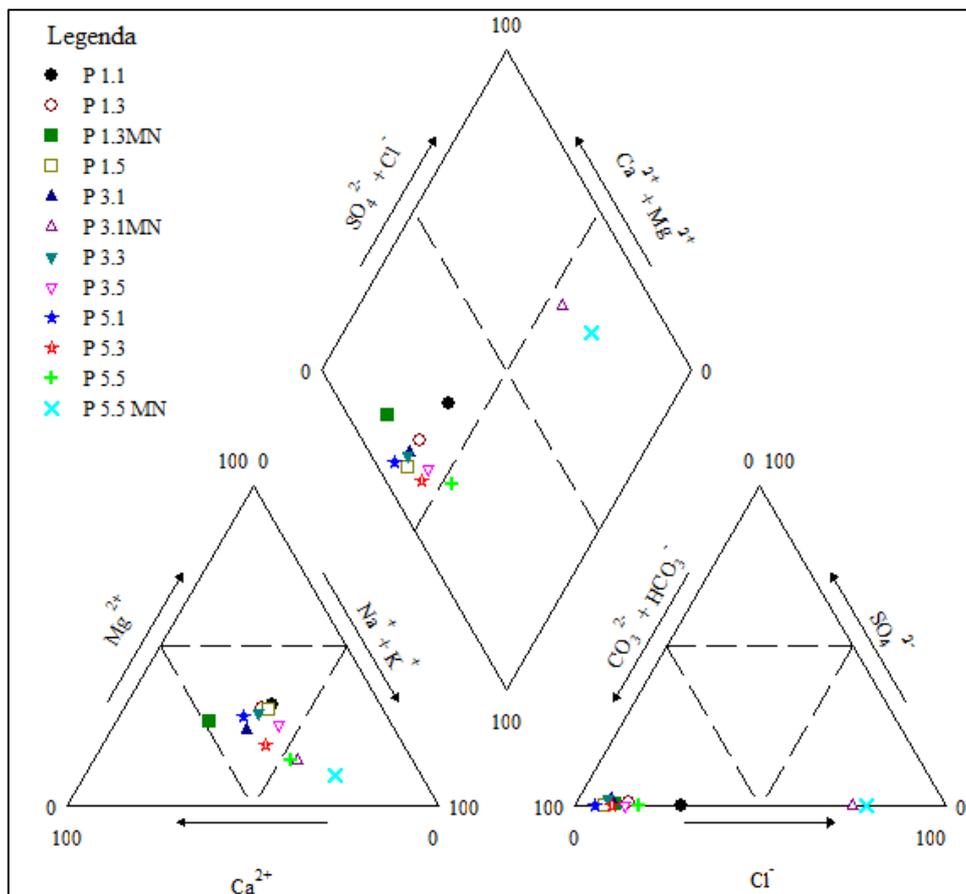


Figura 4.2.1. Diagrama de Piper com as 12 amostras de água subterrânea plotadas.

No diagrama de Piper são plotados os valores dos principais constituintes iônicos do grupo dos cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e o  $\text{Mg}^{2+}$ ) e dos ânions, ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_2^-$ ), os quais irão definir a classificação das águas. Pelo diagrama, as águas subterrâneas podem ser classificadas em duas famílias: em relação aos cátions, a maioria das águas (todas exceto as dos poços 3.1MN, 5.5 e 5.5MN) se enquadra no campo de águas mistas, ou seja, com proporções semelhantes de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ , com tendência a uma composição mais cálcica ou sódica; enquanto que as três amostras dos poços 3.1MN, 5.5 e 5.5MN, foram classificadas como águas sódicas. Em relação aos ânions, as águas dos poços 3.1MN e 5.5MN estão no campo das águas cloretadas (devido a provável influência de pesticida, comentada anteriormente), enquanto que as demais fazem parte das águas bicarbonatadas. Em suma, a classificação que melhor representa as águas subterrâneas do aquífero aluvionar da Fazenda Santa Elisa são águas bicarbonatadas mistas.

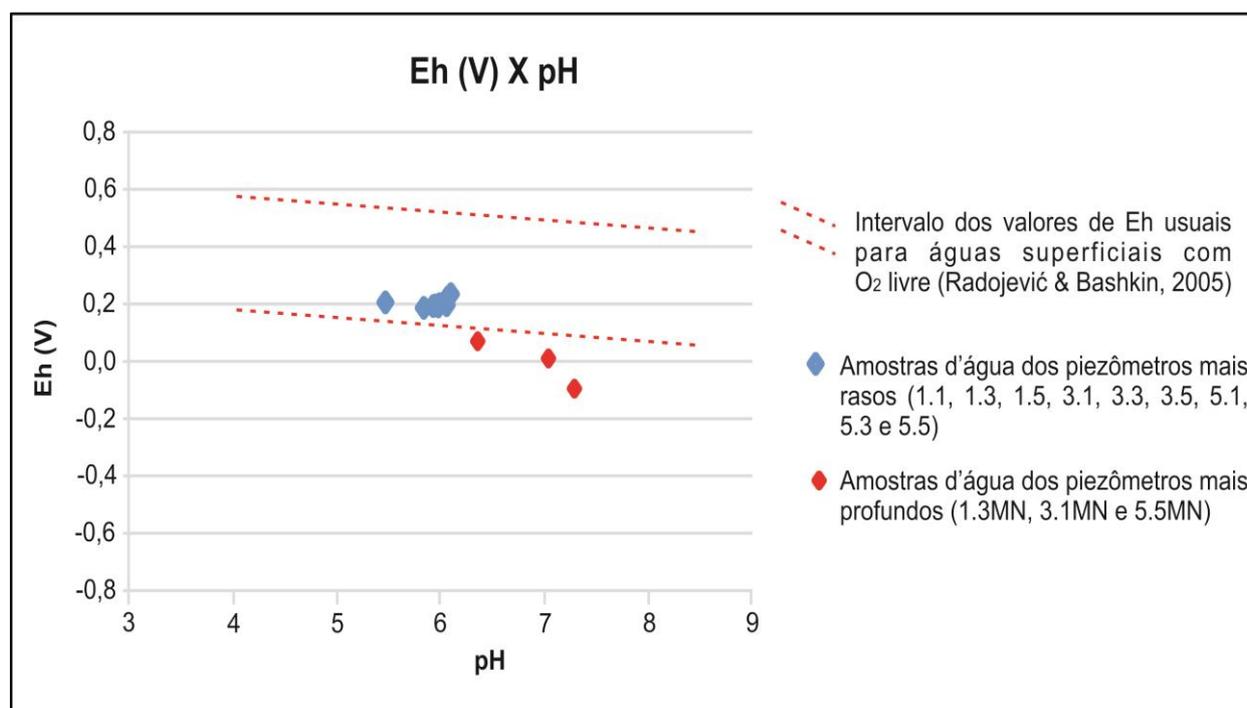
Devido à ausência de litotipos carbonáticos na área, constatada por este trabalho e por Carvalho (2012), a origem do bicarbonato característico das águas subterrâneas sugere outras fontes, como, por exemplo, a dissolução de  $\text{CO}_2$  atmosférico (I), a decomposição de matéria orgânica (II) e como produto da hidrólise dos silicatos das rochas básicas (III): (I) na natureza, a acidificação da água é um fenômeno frequente, pois o  $\text{CO}_2$  atmosférico pode reagir com a água

formando ácido carbônico, que tem tendência a ionizar-se, de acordo com a seguinte reação:  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})} \rightarrow \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{HCO}^{3-}_{(\text{aq})}$ ; (II) as reações de oxidação da matéria orgânica, via microrganismos, possuem como consequência a liberação direta de  $\text{HCO}^{3-}$  em solução, de acordo com a reação descrita por Haida et al. (1996), neste caso intermediada por íons  $\text{SO}_4^{2-}$ :  $2\text{CH}_2\text{O}$  (matéria orgânica) +  $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})} \rightarrow 2\text{HCO}^{3-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{S}$ ; (III) de acordo com Crepani et al. (2001), a reação de intemperismo mais comum que ocorre na superfície da Terra é a hidrólise de minerais do grupo dos feldspatos por ácido carbônico, sendo estes os mais abundantes da Crosta Superior. Os feldspatos de cálcio e sódio (plagioclásios), além de outros silicatos associados às rochas básicas em diferentes proporções (piroxênio, anfibólio e olivina), hidrolizam-se com relativa facilidade, gerando sempre três produtos finais, um argilomineral, sílica e íon bicarbonato em solução. A reação a seguir mostra a hidrólise da albita:  $2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (albita) +  $2\text{H}_2\text{CO}_3 + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (caulinita) +  $4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{Na}^+_{(\text{aq})} + 2\text{HCO}^{3-}_{(\text{aq})}$ . Estas três fontes de bicarbonato são provavelmente as responsáveis pela acumulação deste ânion nas águas do aquífero aluvionar estudado.

#### Diagramas Eh x pH:

##### *1. Classificação das amostras de água subterrânea quanto ao ambiente:*

Os valores de Eh da Tabela 4.2.1 foram plotados no diagrama de Eh X pH a seguir (Figura 4.2.2).



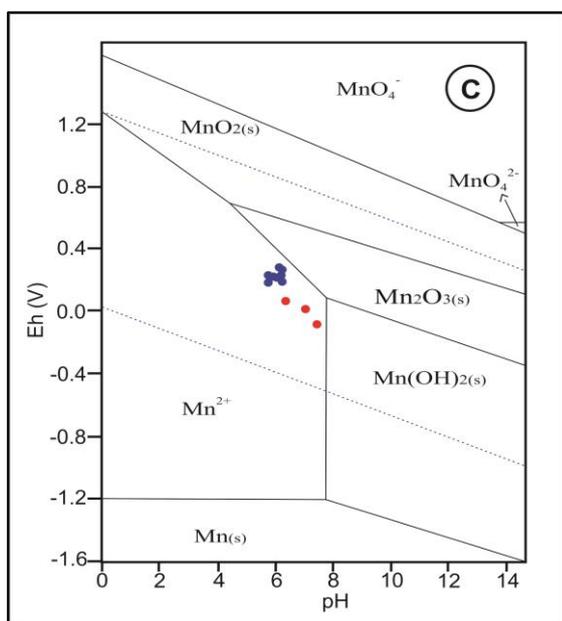
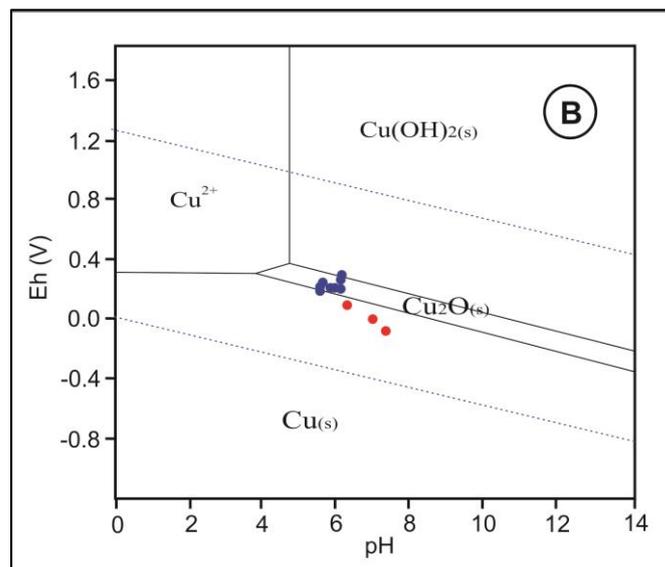
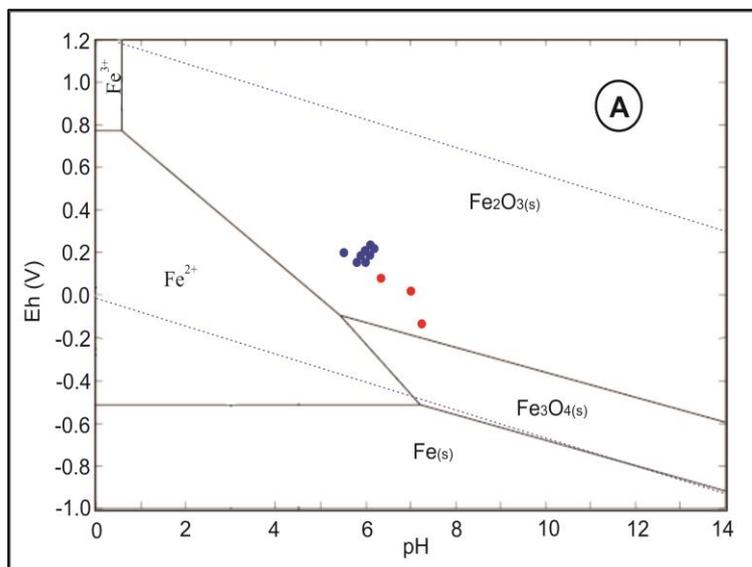
**Figura 4.2.2.** Diagrama Eh (V) X pH para as águas dos piezômetros.

O potencial de oxi-redução (Eh) das amostras está definido em um intervalo de -0,088V a +0,234V. De acordo com Radojević & Bashkin (2005), o valor de Eh usual para águas superficiais com O<sub>2</sub> livre está entre +0,1 e +0,5 V, deste modo, de acordo com a diagrama da Figura 4.2.2, pode-se definir dois ambientes distintos perante os dados de Eh e pH: as águas dos piezômetros mais rasos estão compreendidas nesta faixa definida por Radojević & Bashkin (2005), caracterizando um ambiente típico para amostras de água superficial, em contato com a atmosfera. Apesar do significativo conteúdo de matéria orgânica presente, fato que levaria a uma maior demanda na produção de ácidos para decompor a carga orgânica e a uma diminuição na disponibilidade de oxigênio dissolvido, tornando o ambiente mais redutor (Drever, 1997), de acordo com o diagrama Eh X pH, as amostras dos piezômetros menos profundos estão no campo de um ambiente típico para águas superficiais. Este fato pode ser explicado pela pouca profundidade com que ocorrem estas águas subterrâneas, já que os valores máximos estão em torno de 3,5 m em relação à cota do terreno. Por se tratar de amostras de água subterrânea pouco profundas, os valores de Eh e pH refletem um ambiente mais oxidante.

Já as águas dos poços mais profundos (multiníveis) estão inseridas em um ambiente isolado da atmosfera (de acordo com o intervalo definido por Radojević & Bashkin, 2005), ou seja, mais redutor. Isto ocorre, pois as águas destes são representativas de um ambiente permanentemente hidromórfico, oriundas de profundidades superiores a 7 metros, estando em menor contato com a atmosfera. Segundo a Embrapa (2006) a cor cinzenta do solo, observada praticamente em todas as porções do aquífero, é indicativa de sua formação em ambiente redutor devido à presença de água permanente durante o ano todo.

## 2. Diagramas de Pourbaix de Fe/H<sub>2</sub>O, Cu/H<sub>2</sub>O e Mn/H<sub>2</sub>O a 25°C.

Com o plote das águas amostradas nos diagramas de Pourbaix apresentados abaixo (Figura 4.2.3) é possível estabelecer uma interpretação preliminar para os elementos envolvidos e seus respectivos valores de concentração medidos pelo ICP-MS.



**Figura 4.2.3.** Diagramas de Pourbaix: Fe/H<sub>2</sub>O (A), Cu/H<sub>2</sub>O (B) e Mn/ H<sub>2</sub>O (C). As linhas azuis indicam o domínio de estabilidade termodinâmica da água, à temperatura de 25°C, sob a pressão de 1 atm. Foram plotados os parâmetros Eh-pH obtidos nos poços mais rasos (pontos azuis) e nos multiníveis (pontos vermelhos).

O diagrama de Pourbaix (Eh x pH) é uma representação gráfica das possíveis fases de equilíbrio estáveis de uma sistema eletroquímico. As linhas representam as fronteiras entre as áreas de estabilidade das várias espécies de um determinado elemento principal, com os possíveis compostos que podem ser formados, tais como óxidos e hidróxidos (Liberto, 2004).

O pH das amostras varia de 5,47 (levemente ácida) a 7,3 (neutra), enquanto que o Eh de -0,088 a +0,223 Volts. Nota-se que nos diagramas A e B, para o Fe/H<sub>2</sub>O e Cu/H<sub>2</sub>O respectivamente, as amostras d'água ocupam regiões de estabilidades de fases sólidas, com a formação de óxidos. O comportamento destes dois elementos (ferro e cobre) observado nos diagramas auxilia na explicação de suas baixas concentrações na água, ou seja, por não estarem em solução, na forma de íons, estes metais se apresentam em baixa abundância na caracterização geoquímica das águas subterrâneas. Isto pode ser constatado na análise do ICP-MS, a qual indica concentrações de cobre inferiores a 25 ppb para todos os poços, exceto para o

3.1MN, o qual apresenta 151 ppb. Já para o ferro<sub>(T)</sub>, a maioria das amostras d'água exibem concentrações menores que 20 ppb, sendo que somente nos poços 3.1 e 5.1 os teores deste elemento são 71 e 51 ppb, respectivamente.

No diagrama do manganês, os pontos plotados estão associados à zona do Mn<sup>2+</sup>, ou seja, as condições de Eh e pH indicam a ocorrência de manganês solúvel, e não na forma de óxido/hidróxido. Desse modo, caso este elemento esteja disponível no sistema, espera-se que sua concentração seja relativamente elevada na água, de acordo com o diagrama de Pourbaix. Entretanto, o fato dos pontos estarem próximos das linhas que definem as zonas de estabilidade, indica que poderão ocorrer mudanças de concentrações significativas de uma amostra para outra, ou seja, os índices Eh-pH definiram que as amostras d'água correspondem a uma zona de transição quanto aos estados de ocorrência do manganês. Na análise química por ICP-MS é possível notar que amostras com maior tendência à estabilidade no campo dos óxidos-hidróxidos apresentam concentrações inferiores a 4 ppb (e estão associadas a ambientes mais oxidantes), enquanto que nas amostras características da zona de manganês na forma solúvel, as concentrações superam os 50 ppb, com destaque para os poços 3.1MN e 5.5MN, que estão associados a ambientes mais redutores, apresentando 176 e 213 ppb, respectivamente.

Para o diagrama do ferro foi feita uma interpretação mais aprofundada descrita no item 4.3.2, onde foram levadas em consideração as fases minerais caracterizadas no solo de uma porção específica da área.

#### **4.2.2 Análise geoquímica e parâmetros físico-químicos das águas superficiais**

Foram coletadas quatro amostras de águas superficiais, sendo duas no trecho do Córrego da Lagoa que percorre a área em estudo (identificadas como C1 – a jusante – e C2 – a montante), uma no lago represado adjacente à área (L1), e a quarta em outro lago represado a aproximadamente 800 metros (L2) da área onde estão os piezômetros. As análises geoquímicas realizadas por meio da Cromatografia de Íons (CI) e ICP-MS, Tabela 4.2.4 e Tabela 4.2.5, respectivamente, permitiram a classificação destas quanto as suas composições químicas por meio do diagrama de Piper, e quanto à adequação aos valores orientadores propostos pela CETESB. A partir do diagrama de Piper da Figura 4.2.4 é possível estabelecer os íons dominantes destas amostras, bem como realizar uma interpretação com os resultados obtidos para as águas subterrâneas.

**Tabela 4.2.4.** Concentração dos ânions e cátions maiores obtidos pela cromatografia de íons, em mg/l (ppm), pH, condutividade elétrica e Eh das amostras de águas superficiais coletadas.

Amostra	Íons (mg/L)														Parâmetros físico-químicos		
	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	pH	Eh (V)	CE (µS/cm)
C 1	nd	5,24	nd	1,01	nd	0,13	nd	23,35	nd	3,26	0,02	0,93	2,3	4,76	7,85	0,058	44,7
C 2	nd	6,97	nd	1,47	nd	0,13	nd	28,31	nd	4,07	0,03	1,17	2,9	5,81	7,41	0,063	57
L 1	0,08	12,1	nd	3,82	nd	0,09	nd	36,45	nd	6,14	0,01	2,28	4,14	8,94	7,5	0,039	89
L 2	0,08	12,3	nd	0,26	nd	2,52	nd	52,88	nd	6,27	0,01	2,21	5,04	11,9	9,25	0,0075	102,1
L2 duplicada	0,11	12,4	nd	0,26	nd	2,52	nd		nd	6,23	0,01	2,2	5,02	11,9			
LD	0,001	0,015	0,005	0,003	0,005	0,003	0,015		0,004	0,02	0,02	0,05	0,03	0,05			

LD: limite de detecção. nd: não detectado.

Das águas superficiais, as amostras retiradas dos lagos represados (L1 e L2) são as que apresentam maior concentração de íons, o que se verifica pela condutividade elétrica (89 µS/cm – L1 e 102,1 µS/cm – L2), acima do registrado para as amostras retiradas do córrego (44,7 µS/cm – C1 e 57 µS/cm – C2). Apesar do teor de Cl<sup>-</sup> inferior aos dos multiníveis, nota-se que no lago há um relativo acúmulo deste elemento se compararmos com as concentrações no córrego. A explicação disto pode estar associada a maior estagnação da água na região das represas, em detrimento da constante movimentação da água no córrego, capaz de dispersar com maior eficácia este ânion.

**Tabela 4.2.5.** Valores de concentração dos elementos medidos por ICP-MS das águas superficiais, em ng/ml (ppb). LD: limite de detecção.

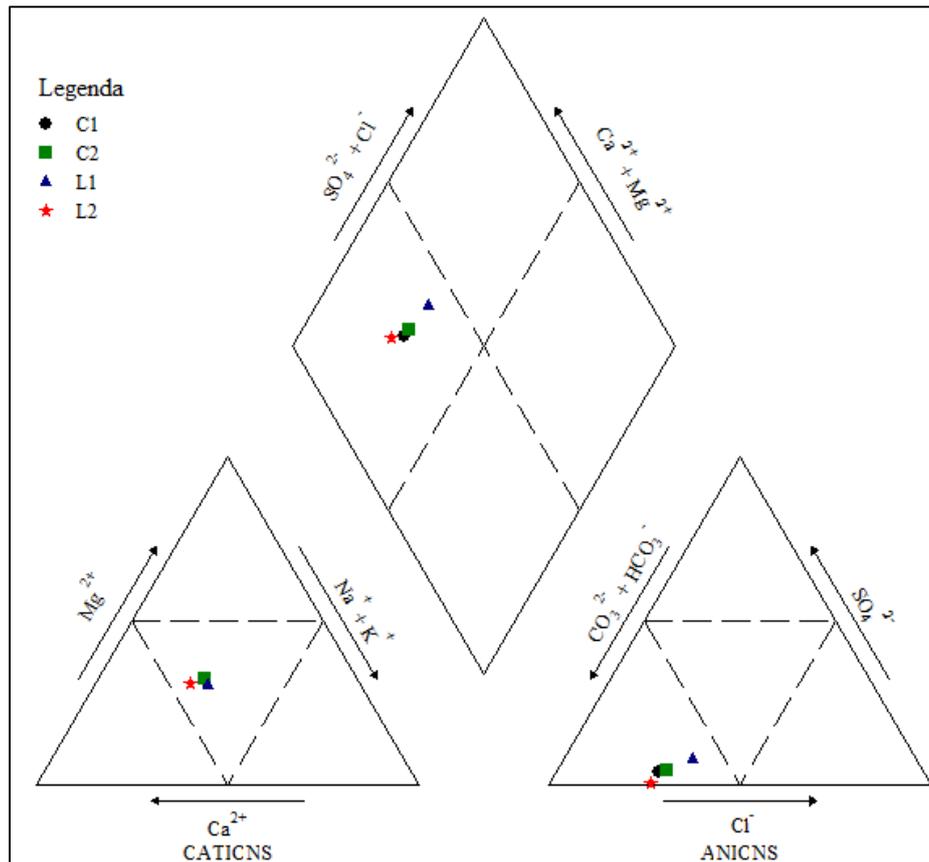
	Ag	Al	As	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Dy	Er	Eu	Fe
	ng.mL <sup>-1</sup>																	
C1	<LD	44,5	0,06	1,6	22,1	<LD	<LD	4688	<LD	0,09	0,11	0,10	0,05	0,74	0,011	0,005	0,003	162
C2	<LD	65,7	0,07	2,0	26,8	<LD	0,001	5523	<LD	0,25	0,28	0,08	0,06	0,73	0,026	0,014	0,009	192
L1	0,003	43,2	0,16	3,3	34,3	<LD	0,003	8989	<LD	0,19	0,09	0,08	0,07	0,96	0,007	0,005	0,004	207
L2	<LD	22,9	0,16	3,8	40,3	<LD	0,001	11695	<LD	0,07	0,11	0,03	0,05	0,94	0,004	0,002	0,001	93
LD	0,001	0,4	0,005	1,2	0,009	0,007	0,001	9	0,004	0,007	0,006	0,01	0,0005	0,05	0,0010	0,0005	0,0005	1,6
	Ga	Gd	Ge	Hf	Ho	K	La	Li	Lu	Mg	Mn	Mo	Na	Nb	Nd	Ni	Pb	Pr
	ng.mL <sup>-1</sup>																	
C1	0,01	0,011	0,01	0,001	0,002	882	0,05	0,17	0,001	2363	21,8	0,02	3158	<LD	0,06	0,09	0,03	0,014
C2	0,02	0,032	0,01	0,001	0,005	1125	0,12	0,15	0,002	2973	56,8	0,02	3942	<LD	0,17	0,15	0,04	0,040
L1	0,02	0,010	0,01	0,001	0,003	2310	0,07	0,07	0,001	4152	8,91	0,07	5707	<LD	0,07	0,18	0,08	0,018
L2	0,04	0,006	0,01	<LD	0,001	2161	0,02	0,06	0,001	5159	1,08	0,06	5974	<LD	0,03	0,14	0,05	0,006
LD	0,001	0,001	0,001	0,0005	0,0002	47	0,006	0,01	0,0002	0,2	0,03	0,007	2,0	0,008	0,005	0,04	0,002	0,001
	Sb	Sc	Se	Sm	Sn	Sr	Ta	Tb	Th	Ti	Tl	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn
	ng.mL <sup>-1</sup>																	
C1	0,55	<LD	<LD	0,012	<LD	27,5	<LD	0,002	0,006	2,64	0,009	0,001	0,003	0,48	<LD	0,05	0,005	0,66
C2	0,97	<LD	<LD	0,038	<LD	33,9	<LD	0,005	0,008	4,07	0,016	0,002	0,004	0,62	<LD	0,14	0,012	1,00
L1	1,32	<LD	<LD	0,013	<LD	53,2	<LD	0,003	0,010	2,90	0,018	0,001	0,010	0,87	<LD	0,04	0,004	0,95
L2	1,46	<LD	<LD	0,006	<LD	69,8	<LD	0,001	<LD	0,81	0,008	0,001	0,024	1,62	<LD	0,02	0,002	0,73
LD	0,001	0,4	0,7	0,001	0,07	0,009	0,005	0,0003	0,005	0,08	0,0003	0,0002	0,002	0,003	0,001	0,005	0,0003	0,10

Para a verificação da qualidade das amostragens e das análises laboratoriais foi realizado, tal como para as águas subterrâneas, o cálculo do balanço iônico (BI) das amostras. O resultado

deste se encontra na Tabela 4.2.6. Como é possível observar, para todas as amostras o BI ficou abaixo de 10%, indicando que resultados laboratoriais apresentam alta confiabilidade.

**Tabela 4.2.6.** Balanço iônico realizado para amostras de águas superficiais.

BI	C1	C2	L1	L2	L2 duplicata
%	3,50	3,12	4,21	2,92	2,61



**Figura 4.2.4.** Diagrama de Piper com as 4 amostras de águas superficiais plotadas.

Pelo diagrama, as águas superficiais podem ser classificadas como mistas em relação aos cátions, ou seja, com proporções semelhantes de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ , com tendência a uma composição mais cálcica, e bicarbonatadas em relação aos ânions. Diferentemente das águas subterrâneas, que foram classificadas como cloretadas para dois poços (3.1MN e 5.5MN), nenhuma das amostras superficiais são enriquecidas deste ânion.

Conforme apresentado nos mapas potenciométricos do item 4.1.3, o potencial hidráulico do aquífero aluvionar é superior ao nível do córrego e da lagoa adjacente à área, ao longo de todo o ano hidrológico, favorecendo a transferência de água do aquífero para o córrego e lagoa. Esta transferência ocorre diretamente, através da descarga das águas subterrâneas que alimentam as superficiais, sendo que o lago represado L1, por sua vez, aflui ao córrego por meio de escoamento superficial, ou seja, a água subterrânea interfere na recarga do lago e do córrego; e o

lago também auxilia na recarga deste último. É importante ressaltar que durante o presente trabalho não foram detectados sinais evidentes de que a lagoa e o córrego também possam alimentar o aquífero, ou seja, de que a relação hidrodinâmica água superficial – água subterrânea possa se inverter.

Alguns dos íons aportados à água subterrânea como consequência da interação água-solo são mantidos em solução nas águas superficiais, enquanto outros, mais susceptíveis de precipitar em meio oxidante ou de serem assimilados pelas plantas presentes na área, são removidos da solução, antes de entrarem nas massas de água superficiais. Dos íons capazes de se manter em solução nas águas superficiais destacam-se o sulfato, bicarbonato, cálcio, magnésio e o sódio. Dos íons mais susceptíveis de serem removidos da solução, pelos variados processos biogeoquímicos, destacam-se o potássio, e o manganês. Em ambiente mais redutor, mais distante da superfície, representado pelos multiníveis (MN), nota-se uma maior concentração de  $K^+$  em solução, enquanto que nas águas dos poços mais rasos este elemento se encontra em menores concentrações (ver Tabela 4.2.2), evidenciando que em um ambiente mais superficial, o potássio pode ter sido assimilado pela vegetação, visto que é indispensável ao crescimento desta, conforme pesquisa desenvolvida por Lauchli & Pfluger (1978) em que relatam a contribuição do potássio na manutenção da quantidade de água no interior das plantas.

Quanto ao manganês, também se nota sua menor solubilidade nas águas de ambiente mais oxidante, conforme se observa nos valores dos poços mais rasos da Tabela 4.2.2 (de 1,41 a 50,6 ppb), e nas águas do córrego e dos lagos da Tabela 4.2.5 (de 1,08 a 56,8 ppb), se comparados aos dos poços mais profundos, atingindo até 213 ppb (Tabela 4.2.2). De acordo com o diagrama de Pourbaix de Mn/H<sub>2</sub>O (Figura 4.2.3C), em ambiente oxidante, este elemento se encontra associado a fases oxidadas, ou seja, precipitado sob a forma de óxidos nos sedimentos dos leitos das águas superficiais.

Pelas considerações realizadas e pela observação dos diagramas de Piper para as águas subterrâneas e superficiais, nota-se que estas possuem a mesma classificação quanto à concentração dos íons dominantes, sendo definidas como águas bicarbonatadas mistas, inclusive a amostra L2 (representativa do lago mais distante da área dos piezômetros), evidenciando a estreita relação geoquímica ocasionada pela interação água subterrânea-água superficial.

#### **4.2.3 Qualidade das águas subterrâneas e superficiais – Valores orientadores (CETESB)**

A qualidade das águas subterrâneas, assim como das superficiais, é reflexo não apenas dos processos naturais, como também influenciada pelas diversas formas de apropriação e exploração da região, tais como atividades agrícolas (como no caso da Fazenda Santa Elisa), processos de mineração e industriais e de ocupação urbana. Desta forma, a partir da comparação dos elementos químicos (principalmente metais pesados) presentes na área sob investigação,

com os valores padrões estabelecidos, é possível prevenir e controlar a disseminação da contaminação através de planos de gerenciamento da área envolvida.

Os resultados obtidos pela cromatografia de íons e ICP-MS para todas as amostras de água coletadas nesta pesquisa foram comparados com os padrões máximos estabelecidos na Decisão de Diretoria N° 195/2005 para as águas subterrâneas (Anexo A1) e Resolução CONAMA n°. 357/2005 para as águas superficiais (Anexo A2). A conclusão final quanto à qualidade das águas é de que todos os elementos químicos apresentados estão em concentrações inferiores aos padrões estabelecidos pela CETESB.

Com base nos dados geoquímicos obtidos (Tabelas 4.2.4 e 4.2.5), observa-se que o principal inconveniente associado à atividade agrícola na Fazenda Santa Elisa, em Campinas-SP refere-se à maior concentração de cloreto em porções específicas do aquífero aluvionar. De qualquer forma, os teores encontrados para este elemento (máximo de 155 mg/l no poço 5.5MN) não o caracteriza como agente poluidor, já que está em concentração abaixo do valor orientador (250 mg/l para água superficial e subterrânea).

### **4.3 ANÁLISES DO SOLO CONSTITUINTE DO AQUÍFERO ALUVIONAR**

Nesta terceira, e última seção, buscou-se realizar interpretações quanto às variações texturais determinadas nos perfis pedológicos, e associá-las às fases minerais presentes, bem como elaborar hipóteses a respeito dos materiais de origem dos solos. Tal como para as águas, os resultados geoquímicos das amostras de solo foram comparados com os valores padrões estabelecidos pela CETESB.

#### **4.3.1 Perfis granulométricos 2D do solo**

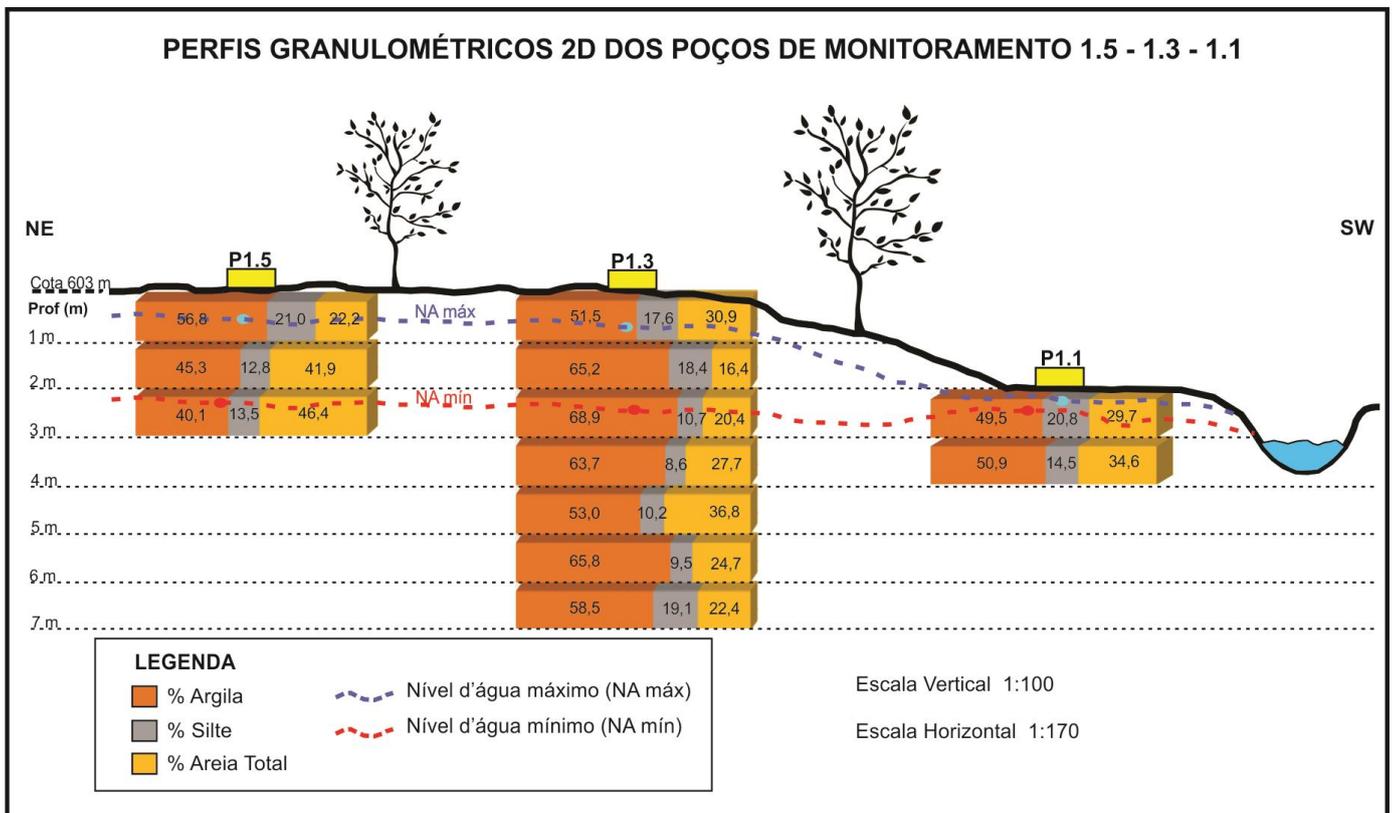
A partir dos ensaios granulométricos realizados por Carvalho (2012), os quais definiram as porcentagens de argila, silte e areia total em diferentes profundidades, foram construídos três grupos de perfis referentes aos poços de monitoramento instalados na área em estudo: grupo 1 (1.5 - 1.3 - 1.1, Figura 4.3.1), grupo 3 (3.5 - 3.3 - 3.1, Figura 4.3.2) e grupo 5 (5.5 - 5.3 - 5.1, Figura 4.3.3). Os solos associados a estes poços também foram classificados por esse mesmo autor, sendo: Gleissolo, identificado nos poços 1.1, 1.3, 1.5, 3.1, 3.3, e 5.1; Cambissolo no poço 5.3 e; Latossolo nos poços 3.5 (amarelo) e 5.5 (vermelho-amarelo).

Pela observação dos três perfis abaixo, nota-se que em todos os poços associados ao Gleissolo há uma notória variação textural, de ocorrência tanto abrupta, como se observa para o poço 3.3, por exemplo, com o conteúdo de areia total passando de 42,7% na profundidade de 3 metros, para 16,3% no metro acima; quanto de menor expressão, por exemplo, no poço 1.1, onde a variação de um metro para o outro é mais baixa (inferior a 6%) para as três classes granulométricas. Ainda assim, variações texturais de maior expressão são as que melhor

caracterizam este solo, sendo responsáveis pela distinção de horizontes classificados texturalmente desde franco-argiloarenosos a muito argilosos.

Pelo perfil do poço 5.3 representativo do Cambissolo verifica-se a baixa variação textural para os 4 metros descritos granulometricamente. O que pode ser observado é que nos primeiros 2 metros o solo é um pouco mais arenoso (com 51,9% de areia total no segundo metro) se comparado com os dois últimos metros, mais argilosos (com 42,4% de areia total no terceiro metro). Por essa baixa diferença granulométrica dentre os horizontes, estes estão classificados apenas na classe argilosa.

No perfil granulométrico do poço 5.5 é possível separá-lo em dois blocos devido à grande diferença na porcentagem de areia total que apresentam: no bloco 1 (de 0 a 6 metros) nota-se um conteúdo de material arenoso que varia de 41 a 55%, enquanto que no bloco 2 (de 6 a 10 metros) o solo apresenta uma porção arenosa bem menos representativa, variando de 10,7 a 26,6%. Esta discordância constatada texturalmente pode ser um indicativo da variação de material de origem no qual o solo se desenvolveu. Os níveis do solo referentes aos poços 3.5 e 5.3 se assemelham texturalmente ao bloco 1 do poço 5.5, indicando que podem ter sido formados a partir de um mesmo material parental.



*Figura 4.3.1. Perfis granulométricos dos poços de monitoramento 1.5, 1.3 e 1.1.*

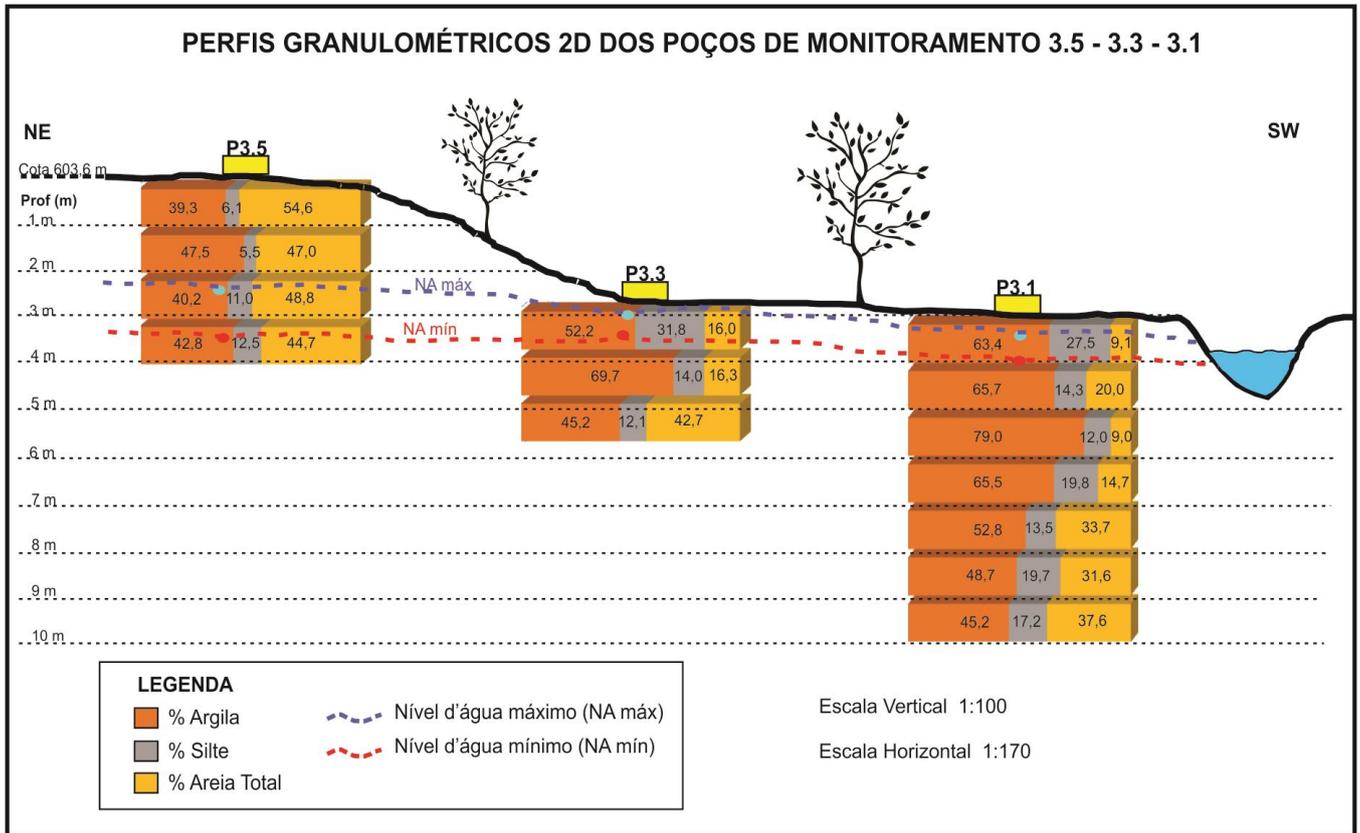


Figura 4.3.2. Perfis granulométricos dos poços de monitoramento 3.5, 3.3 e 3.1.

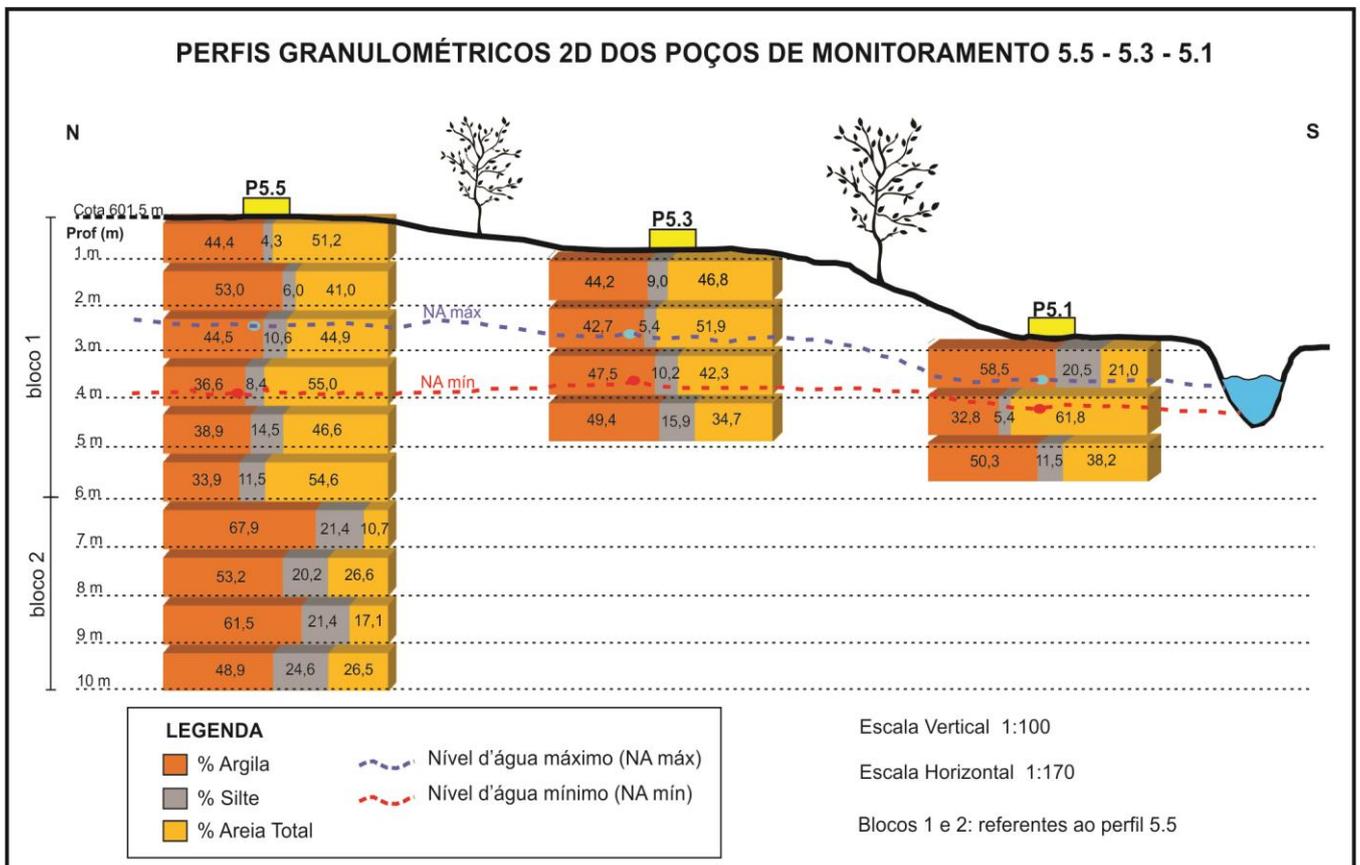


Figura 4.3.3. Perfis granulométricos dos poços de monitoramento 5.5, 5.3 e 5.1.

Os sedimentos aluviais, enquanto conjunto de materiais transportados e depositados por um fluxo aquoso em permanente movimento, são constituídos quase exclusivamente por partículas terrígenas, de granulometria variável em função da energia. Entretanto, uma vez processada a deposição dessas partículas, todo esse material fica disponível para modificações físico-químicas sob influência de processos pedogenéticos (Da Rosa et al., 2004). Esta variação textural originada pelas mudanças energéticas do fluxo nos ciclos deposicionais será mantida durante o desenvolvimento do solo nesse ambiente, ou seja, nos períodos de hiato, em regime de não sedimentação, é favorecida a formação do solo. De acordo com a EMBRAPA (2005), devido à formação em sedimentos aluviais, os Gleissolos apresentam geralmente textura errática ao longo do perfil, às vezes com variações texturais muito grandes entre os horizontes.

Pelas considerações acima, e observação da variação textural ao longo dos perfis dos poços 1.1, 1.3, 1.5, 3.1, 3.3, e 5.1 (os quais foram classificados como Gleissolos por Carvalho, 2012) pode-se dizer que os solos desenvolvidos na área destes poços evoluíram a partir de depósitos exclusivamente aluvionares. Tomando o perfil granulométrico do poço 5.1 como exemplo, as variações constatadas nas diferentes profundidades refletem a energia do fluxo d'água: o solo no primeiro metro é relativamente menos arenoso (21% de areia total), no segundo já é bem mais (61,8% de areia total), e no terceiro a quantidade de areia total novamente é reduzida (38,2%); estes dados podem levar à conclusão de um ciclo de depósito aluvionar caracterizado por um fluxo mais intenso (capaz de transportar um maior conteúdo arenoso) em meio a dois ciclos deposicionais relativamente de menor energia, com predomínio de transporte de material essencialmente argiloso.

A diferenciação de dois blocos no perfil granulométrico do perfil 5.5 sugere que tenham se originado de materiais diferentes. Os níveis mais profundos (bloco 2) podem indicar o desenvolvimento do solo a partir da pedogênese de material essencialmente de composição basáltica (da Formação Serra Geral), ocorrente na área de estudo, conforme apresentado no Item 2.1 (Características hidrogeológicas da área de estudo). Isto porque são horizontes essencialmente argilosos a muito argilosos, com porcentagem de argila variando de 48,9 a 67,9% e de areia total de 10,7 a 26,6%. Sodré et al. (2001) realizaram ensaios físicos em solos derivados das rochas vulcânicas básicas do Derrame de Trapp, em Maringá-PR, definindo uma porcentagem média de argila de 60% e de areia total de 29%; e Demattê et al. (2000), em seus estudos granulométricos de solos desenvolvidos numa topossequência composta por diabásio, em Piracicaba-SP, definiram um conteúdo variável de argila entre 63 e 75%, e para areia, de 13 a 26%. Os resultados de ambos os trabalhos se aproximam dos valores encontrados no perfil do poço 5.5 (bloco 2).

O basalto e o diabásio são rochas básicas compostas predominantemente por plagioclásio e piroxênio. O quartzo está muito pouco presente, assim a maioria dos minerais destas rochas

são eventualmente convertidos em argilominerais ou em óxidos de ferro na fração argila. Deste modo, os solos derivados destas litologias são argilosos ou muito argilosos (Pedologia Fácil, acessado em 29/10/2013, e Souza, 2005). Na reação de hidrólise a seguir, a albita ao reagir com um ácido fraco (húmico ou carbônico), em presença de água, resulta na formação da caulinita (argilomineral), sílica e íons de Na<sup>+</sup>:  $2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (albita) +  $2\text{H}^+_{(\text{aq})}$  +  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  →  $2\text{Na}^+_{(\text{aq})}$  +  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (caulinita) +  $4\text{SiO}_2_{(\text{aq})}$ . Já na reação de oxidação a seguir é mostrada a formação da hematita a partir do piroxênio:  $4\text{FeSiO}_3$  (piroxênio) +  $\text{O}_2$  →  $2\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita) +  $4\text{SiO}_2_{(\text{aq})}$ .

As porcentagens de argila e areia do bloco 1 do perfil 5.5, similares as dos perfis 3.5 e 5.3 (34 a 53% de argila; e 41 a 55% de areia total), sugerem que a pedogênese ocorreu em um material parental mais quartzoso, sendo este mineral, resistente ao intemperismo, o responsável pelas altas porcentagens de areia total nos três perfis. Nestes casos o material de origem que sofreu pedogênese possui composição arenítica (oriundo de rochas do Subgrupo Itararé, também presente na área de estudo de acordo com CPRM, 2006), mas ainda com influência das rochas básicas (arenito+basalto/diabásio). Os perfis citados apresentam em comum, valores relativamente baixos de relação silte/argila, e uma textura essencialmente argiloarenosa. A EMBRAPA (1984) realizou a caracterização textural de Latossolos de Paranavaí – PR, os quais foram originados de um material parental constituído por arenito+basalto. Foi definido que a fração argila constitui em média 41% do solo, e a areia, 50%. Estes resultados vão ao encontro dos resultados granulométricos nos perfis 5.5 (bloco 1), 5.3 e 3.5, fortalecendo a hipótese quanto ao tipo de material de origem proposto nesta pesquisa.

#### **4.3.2 Geoquímica e mineralogia do solo**

As amostras de solo dos multiníveis 1.3, 3.1 e 5.5 foram analisadas em laboratório para discriminação geoquímica e mineralógica. A intenção da análise nos poços mais profundos foi de verificar as possíveis modificações químicas que o solo pode apresentar a partir da mudança de um ambiente mais oxidante (superficial) para um mais redutor (em maior profundidade, em condições hidromórficas), bem como determinar os possíveis materiais de origem dos solos, em análise conjunta com os perfis granulométricos. A identificação das amostras é composta por um número (referente aos multiníveis aos quais foram coletadas) seguido de uma letra (que indica a profundidade relativa de onde foram coletadas). A Tabela 4.3.1 a seguir, resume o local e a profundidade de onde foram retiradas as amostras para análise, bem como os respectivos solos. A análise química do solo por Fluorescência de raios X (FRX) está representada na Tabela 4.3.2.

**Tabela 4.3.1. Local de coleta dos solos analisados e suas respectivas profundidades.**

Amostra analisada	Piezômetro	Profundidade da coleta	Classificação Pedológica
1A	1.3 MN	1,5 m	Gleissolo
1B	1.3 MN	3,0 m	Gleissolo
1C	1.3 MN	7,0 m	Gleissolo
3A	3.1 MN	0,4 m	Gleissolo
3B	3.1 MN	2,4 m	Gleissolo
3C	3.1 MN	7,0 m	Gleissolo
5A	5.5 MN	1,5 m	Latossolo
5B	5.5 MN	3,0 m	Latossolo
5C	5.5 MN	10,0 m	Latossolo

**Tabela 4.3.2. Fluorescência de raios X para as amostras coletadas nos poços multiníveis.**

Óxidos	Amostras									
	1A	1B	1C	3A	3B	3C	5A	5B	5C	5C duplicata
%										
SiO <sub>2</sub>	55,11	63,47	61,09	48,85	58,74	70,72	62,85	68,67	62,14	61,66
TiO <sub>2</sub>	3,79	3,03	2,76	2,42	3,43	2,42	2,54	1,99	3,76	3,79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,48	19,74	22,54	25,8	24,18	15,25	15,16	13,82	11,87	12,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,17	4,9	3,6	3,65	2,63	4,44	11,8	8,97	14,89	15,1
MnO	0,033	0,025	0,029	0,016	0,025	0,03	0,031	0,024	0,109	0,109
MgO	0,15	0,12	0,2	0,14	0,16	0,18	0,06	0,05	0,56	0,57
CaO	0,08	0,07	0,12	0,07	0,1	0,12	0,04	0,04	0,38	0,38
Na <sub>2</sub> O	0,04	0,04	0,05	0,06	0,04	0,06	0,04	0,04	0,07	0,07
K <sub>2</sub> O	0,04	0,06	0,26	0,1	0,14	0,36	0,04	0,06	0,15	0,15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	0,064	0,07	0,157	0,05	0,058	0,052	0,04	0,066	0,067
P.F (1000°C)	11,1	7,95	8,71	18,4	9,89	6,11	7,63	6,24	6,08	6,1
Soma	100	99,5	99,4	99,6	99,4	99,7	100,2	99,9	100,1	100

P.F: Perda ao fogo

O primeiro parâmetro a ser avaliado na análise da FRX é a porcentagem de perda ao fogo (%P.F), que corresponde à determinação das frações de massa do material amostrado que é eliminado em função do aquecimento à temperatura de 1000°C. A perda ao fogo está relacionada com a quantidade de matéria orgânica existente no material, bem com os percentuais de voláteis presentes nos minerais (H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>) (Santos, 1975). Na Tabela 4.3.2, nota-se uma tendência de diminuição da %P.F com o aumento da profundidade no perfil, por exemplo, no multinível 3.1 (amostras 3A, 3B e 3C) à profundidade de 0,4 metros, o valor é de 18%, em 2,4 metros, de 10%, e em 7 metros, a perda ao fogo é de 6%.

Esta constatação está relacionada à variação do conteúdo de matéria orgânica no solo (MOS), a qual engloba resíduos de plantas, animais e microrganismos em diversos estágios de decomposição. Em geral, a MO diminui com a profundidade do solo, sendo os horizontes

superficiais mais ricos em resíduos orgânicos acumulados (IBGE, 2007). A abundância de restos de plantas em diferentes estágios de decomposição e húmus, relativamente em maior presença nas amostras 1A, 3A e 5A, está associada às maiores porcentagens de perda ao fogo, com destaque para a amostra 3A, que dentre as três, foi coletada à menor profundidade.

Em porções mais profundas do perfil pedológico a matéria orgânica passa a ter menos influência, o que é constatado pela mudança de coloração do solo, passando de mais escuro na superfície, para mais claro em profundidades maiores. Nestas, a perda ao fogo está relacionada essencialmente ao conteúdo de água nos argilominerais, correspondendo a 7%, em média.

O grupo de argilominerais que tem propriedades de absorver água é o das esmectitas, que são argilas expansivas 2:1. A montmorilonita, pertencente a este grupo, possui grande quantidade de cargas elétricas disponíveis para reagir com a água. Sua estrutura é composta de camadas com duas folhas tetraédricas de silício, com uma folha central octaédrica de alumínio. Quando hidratada tem as interfaces invadidas pela água que dilata os espaços entre as camadas, dispersando-as em forma de massa plástica (hidratação parcial). Tal fenômeno provoca a expansão do volume inicial, podendo atingir até mais de dez vezes seu tamanho inicial (Pereira, 2004). A caulinita por sua vez é um argilomineral não expansivo 1:1 (formado por uma folha de tetraedros de silício e uma folha de octaedros de alumínio), pois não ocorre hidratação das camadas estruturais, devido à distância reticular ser muito pequena e a pouca adsorção superficial. Esta última é incipiente devido à estrutura ser quase eletricamente neutra, por não ocorrer ou ocorrer muito pouca substituição isomórfica (Pereira, 2004).

Devido a esta diferença na estrutura dos argilominerais, e conseqüentemente na quantidade de água incorporada, a perda ao fogo da caulinita pode chegar a 13,96%, enquanto que a da montmorilonita, capaz de absorver água, é de 36,09% (Santos, 1975). Delavi (2011) realizou análises de perda ao fogo para amostras de solo constituídas essencialmente por quartzo e caulinita, encontrando valores na faixa de 5,59 a 9,76 % P.F. Gaspar Júnior (2010) em análise de amostras mineralogicamente semelhantes às de Delavi (2011) definiu valores de perda ao fogo entre 6,16 a 11,74%. Já Meléndez (2010) encontrou valores de %P.F superiores a 16% em amostras de folhelhos, justificados pelo alto nível de água presente na constituição dos argilominerais, principalmente na esmectita. Fávaro (2006) também encontrou valores relativamente altos de perda ao fogo (19%) nos sedimentos analisados com mineralogia predominante de esmectita e óxidos de ferro e titânio.

Pela comparação dos valores de perda ao fogo determinados nesta pesquisa com as bibliografias citadas acima, pode-se afirmar de maneira preliminar que o principal argilomineral constituinte dos solos amostrados na Fazenda Santa Elisa é a caulinita. Caso houvesse montmorilonita em abundância seria de se esperar valores de P.F mais elevados.

Ainda quanto aos resultados da FRX (Tabela 4.3.2), nota-se que para as amostras de Gleissolo, o  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são os componentes principais do material analisado, que juntos correspondem entre 74,65 a 85,97%. O  $\text{TiO}_2$  varia de 2,42 a 3,79% e o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 2,63 a 4,9%. Os demais componentes, desconsiderando a perda ao fogo, somam menos de 1%. As baixas concentrações de ferro, porém significativas nas áreas de Gleissolo, indicam provavelmente a contribuição de sedimentos oriundos da fragmentação das rochas básicas, que foram transportados por fluxos aquosos e sedimentados nos depósitos aluviais, os quais deram origem a este tipo de solo na área estudada.

Já para as amostras de Latossolo, o  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  continuam sendo os mais abundantes, com a soma variando de 74,01 a 82,49%. O destaque para estas amostras se dá em função da alta quantidade de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , entre 8,97 e 14,89% e  $\text{TiO}_2$  em valores mais baixos (entre 1,99 e 3,76%). Os demais componentes são responsáveis por menos de 1,4% na composição das amostras (desconsiderando a perda ao fogo). Os resultados da FRX corroboram a hipótese proposta a partir da análise de ICP-MS das águas subterrâneas em relação ao ferro: como sugerido anteriormente na interpretação do diagrama de Pourbaix de  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$ , o ferro se encontra predominantemente na forma de óxidos, e não solúvel em água. A elevada presença de ferro no perfil sustenta a hipótese quanto ao material de origem deste solo: a sua maior ocorrência na base do perfil (amostra 5C) sugere que o solo se desenvolveu essencialmente sobre rochas básicas *in situ*, enquanto que as menores concentrações das porções superiores (amostras 5A e 5B) indicam uma provável mistura de materiais (arenoso e basáltico), tal como constatado na interpretação do perfil granulométrico do poço 5.5 (bloco 1), com menos ferro disponível à participação nas reações de intemperismo químico.

Complementarmente, as amostras foram submetidas à difração de raios X (DRX) para a determinação de suas respectivas fases cristalinas. A Figura 4.3.4 e a Figura 4.3.5 são referentes às amostras de Gleissolo dos poços 1.3MN e 3.1MN, respectivamente. Já os difratogramas da Figura 4.3.6 são relativos ao Latossolo associado ao poço 5.5MN.

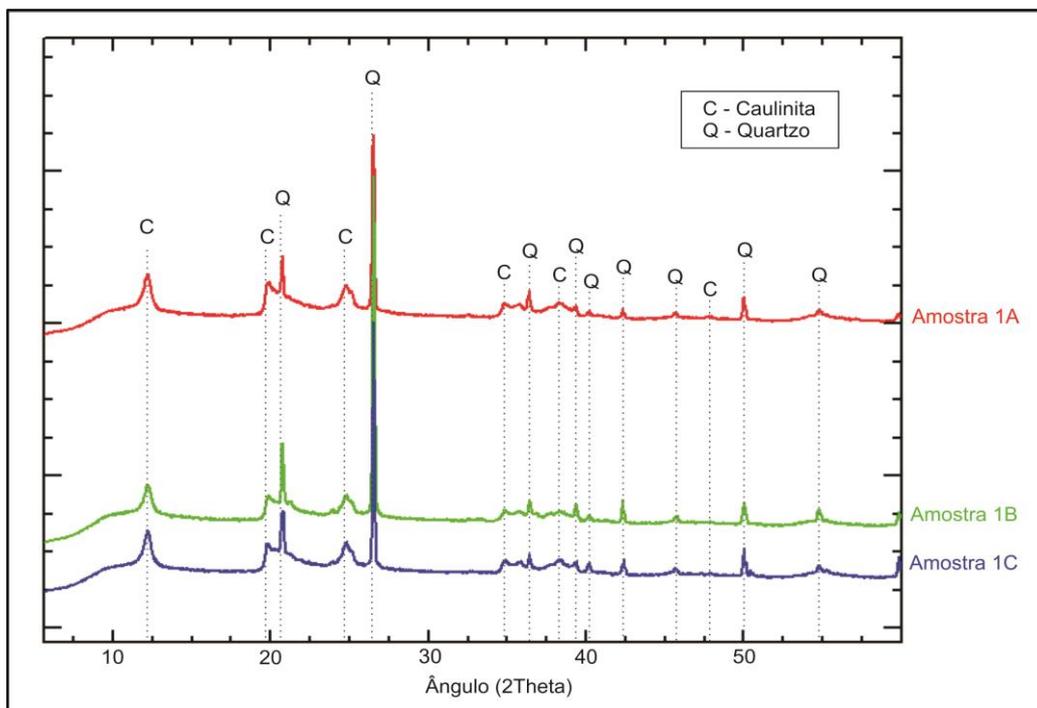


Figura 4.3.4. Difratoqramas de raios X para as amostras coletadas no piezômetro 1.3MN (Gleissolo).

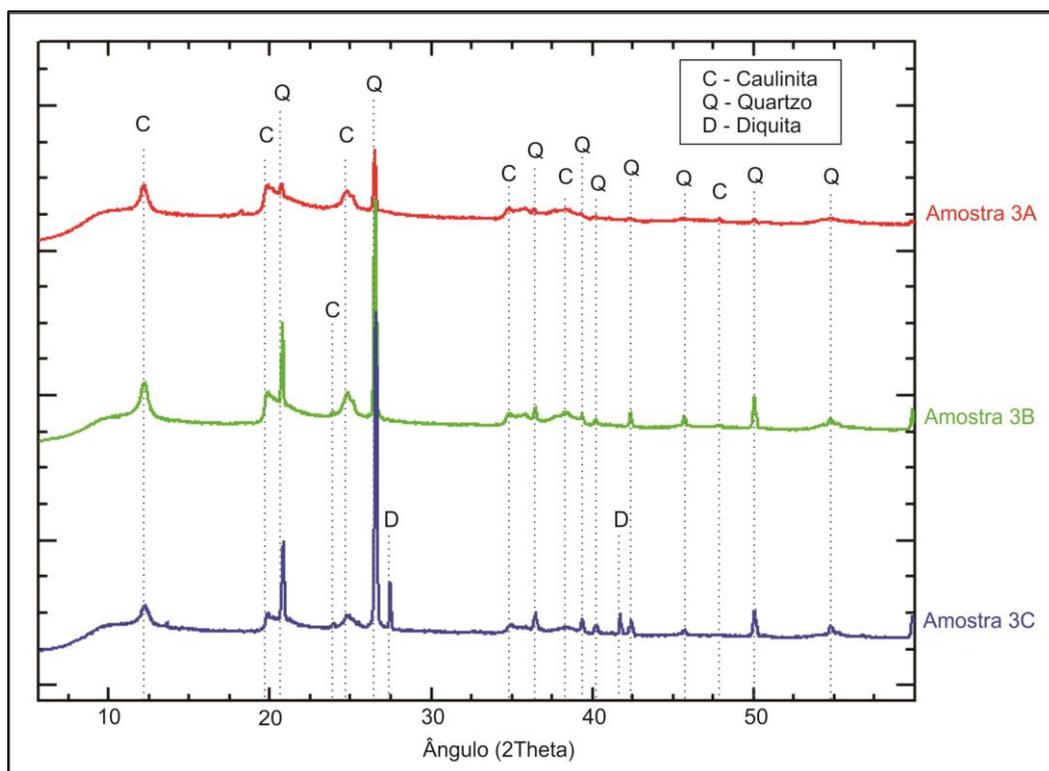
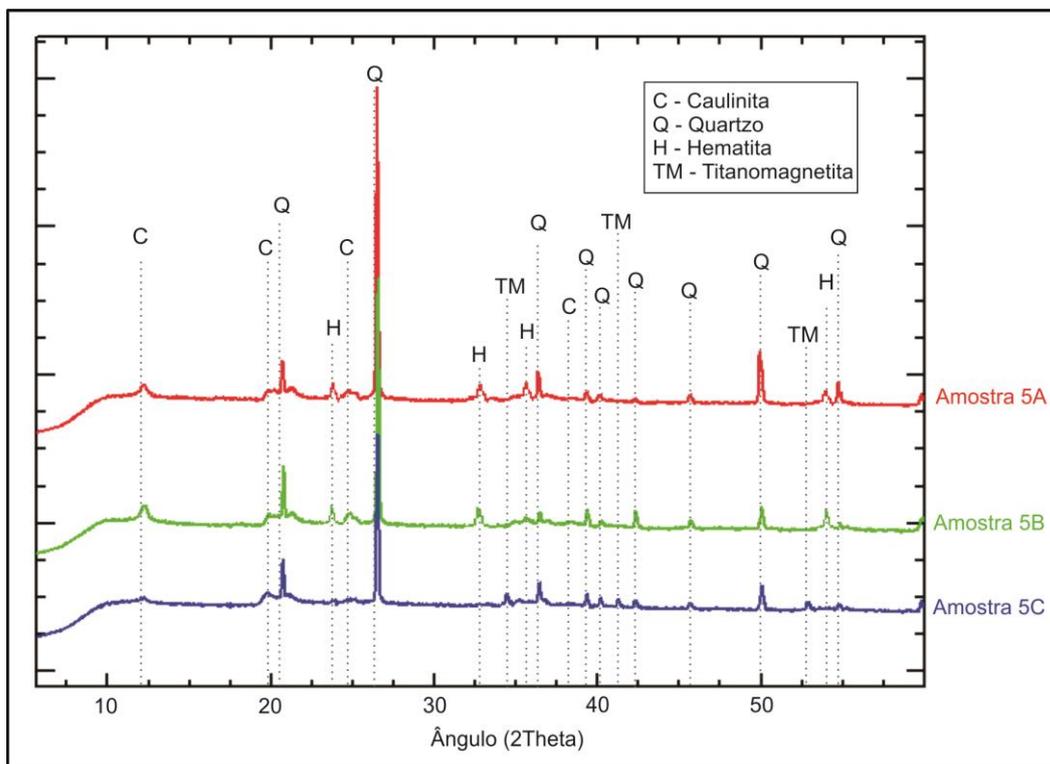


Figura 4.3.5. Difratoqramas de raios X para as amostras coletadas no piezômetro 3.1MN (Gleissolo).



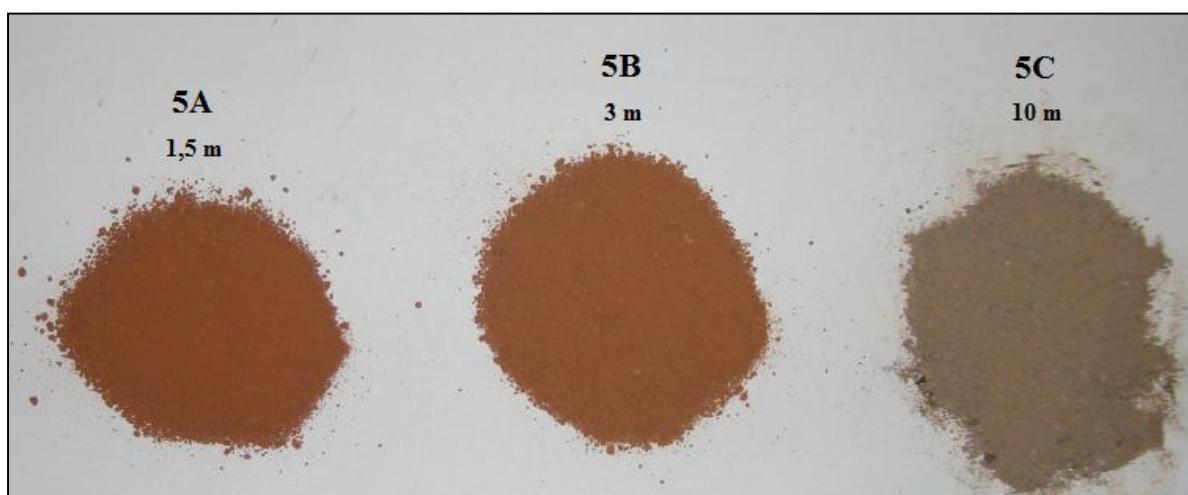
**Figura 4.3.6.** Difratoformas de raios X para as amostras coletadas no piezômetro 5.5MN (Latossolo).

De acordo com os difratogramas das Figuras 4.3.4 e 4.3.5 a mineralogia do Gleissolo é constituída basicamente por quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e caulinita [ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ]. A amostra 3C possui, além destes, a diquita (polimorfo da caulinita) em fase cristalina. Já nas amostras do Latossolo (difratogramas da Figura 4.3.6), além dos dois minerais presentes em comum no Gleissolo, também foram identificados óxidos de ferro: hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) nas amostras 5A e 5B e titanomagnetita [ $\text{Fe}^{(+2)}(\text{Fe}^{(+3)}\text{Ti})_2\text{O}_4$ ] na amostra 5C, com parcial substituição do  $\text{Fe}^{+3}$  por  $\text{Ti}^{+4}$ . A presença de magnetita foi comprovada com a utilização de um imã, aderindo à superfície deste. A natureza caulínítica da fração argila de todos os solos amostrados, e a presença de óxidos de ferro associados ao Latossolo, indicam o avançado grau de intemperismo atuante durante a formação destes solos, com predomínio dos processos de monossilitização (formação da caulinita) e ferralitização (para formação de óxidos de ferro). Ocorrem especialmente reações de hidrólise parcial, em que parte da sílica permanece no perfil, e o potássio é praticamente todo eliminado em solução.

Confrontando os resultados da FRX com os minerais apresentados na DRX pode-se dizer que o alto conteúdo de  $\text{SiO}_2$  é devido ao silicato (caulinita) e à sílica livre proveniente do quartzo. O alumínio existente está em sua maior parte combinado formando a caulinita. O  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , em maior concentração nas amostras do Latossolo, está associado à hematita e magnetita na fração argila, sendo que o titânio, em concentração relativamente baixa, encontra-se em parte incorporado na estrutura da magnetita. Ainda neste solo, pode-se dizer que a magnetita também

está presente na fração grosseira, além do quartzo, este último em pequenas proporções. Já para o Gleissolo, a fração areia é composta essencialmente por grãos de quartzo e concreções de ferro, enquanto que a argila, pela caulinita. A presença de quartzo neste solo, por vezes muito abundante (como por exemplo, no poço 5.1, à altura de 2 metros de profundidade, com 61,8% de areia total) sugere a forte influência dos arenitos da região na composição mineral do depósito aluvial, ou seja, indica o elevado transporte de sedimentos oriundos dos arenitos pelos fluxos aquosos, e posterior deposição.

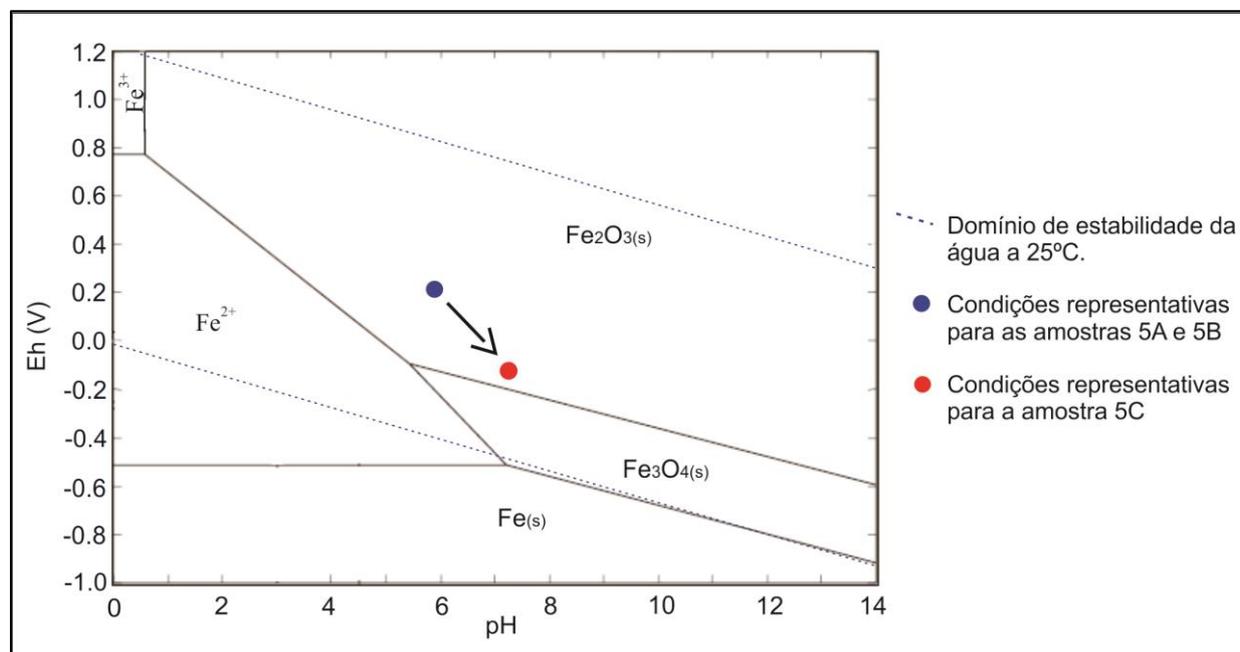
Na Figura 4.3.7 a seguir, são apresentadas as amostras coletadas no multinível 5.5. Nota-se a diferença de coloração da amostra, em resposta à variação mineralógica.



*Figura 4.3.7. Amostras de solo referentes ao multinível 5.5 e suas respectivas profundidades de coleta.*

No topo do perfil pedológico, onde se situa o multinível 5.5 (até 3 metros), predominam condições de oxidação, com solo de tonalidade avermelhada, devido à alta presença de hematita (óxido de  $Fe^{+3}$ ), identificada na DRX. Ainda entre as amostras 5A e 5B, nota-se que a primeira se mostra um pouco mais escura, o que pode ser interpretado pela maior abundância de matéria orgânica e atividade biológica nesta porção do solo (o que pode ser comprovado pela perda ao fogo: em 5A - 7,63% e em 5B - 6,24%). A 10 metros de profundidade (5C) já se percebe a completa mudança de coloração do solo, que passa a ser cinza-acastanhado. Esta cor é indicativa do processo de gleização causado pela saturação permanente de água no solo, estabelecendo um ambiente de oxi-redução (Breemen & Buurman, 1998). Em condições como esta, de menor disponibilidade de oxigênio, as partículas de  $Fe^{2+}$  permanecem na forma reduzida, não favorecendo a formação da hematita, mas sim a prevalência da magnetita (identificada na amostra 5C pela DRX), provavelmente herdada das rochas básicas, como se observa no diagrama de estabilidade da Figura 4.3.8, sendo este mineral muito resistente ao intemperismo. Desta forma, a cor cinza-acastanhada desta porção do solo ocorre provavelmente em razão de

quantidades insuficientes de agentes pigmentantes (como óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$ ), tornando a cor dominante nestes horizontes a dos próprios grãos minerais (Rabenhorst & Parikh, 2000), neste caso, da magnetita (cinza, comumente com matiz marrom, de acordo com Banco de Dados – Unesp, acessado em 31/10/2013).



**Figura 4.3.8.** Diagrama de Pourbaix para o sistema  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$ . Notar a tendência da amostra 5C em direção ao campo de estabilidade de magnetita, e das amostras 5A e 5B no campo da hematita.

Os parâmetros físico-químicos da água do piezômetro 5.5 são representativos das condições em que estão inseridas as amostras 5A e 5B, cujos poros do solo estão constantemente preenchidos por oxigênio, devido ao nível d'água estar abaixo de 3,5 metros na maior parte do ano, o que é favorável para a estabilidade do ferro na forma férrico (e formação da hematita – ponto azul no diagrama). Já as porções de solo mais profundas (amostra 5C), associadas ao ambiente definido pelos parâmetros físico-químicos do piezômetro 5.5MN (que capta água de horizontes mais profundos), estão inseridas em um contexto hidromórfico, em condições de excesso de água, sob a constante influência do lençol freático. Neste ambiente mais redutor há predomínio do ferro ferroso, que compõe a magnetita (herdada), e é responsável pela coloração cinza do solo. Pelo diagrama da Figura 4.3.8, nota-se que o ponto vermelho, representativo deste ambiente, está situado bem próximo do campo de estabilidade da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), evidenciando a possibilidade de sua formação.

As mesmas amostras analisadas pela FRX e DRX foram submetidas à técnica de ICP-MS para identificação das concentrações dos elementos traço. Os resultados estão representados na Tabela 4.3.3.

**Tabela 4.3.3.** Valores de concentração dos elementos medidos por ICP-MS para as amostras de solos, em mg/kg. LD: limite de detecção. Destaque para os elementos traço em maior abundância.

		1A	1B	1C	3A	3B	3C	5A	5B	5C	5C duplicata	LD
Ba	mg.kg <sup>-1</sup>	39,2	27,0	47,1	52,2	45,2	76,3	12,3	23,2	136	139	0,16
Be	mg.kg <sup>-1</sup>	1,48	1,52	2,33	5,89	2,44	2,21	0,53	0,79	1,41	1,68	0,02
Bi	mg.kg <sup>-1</sup>	0,21	0,16	0,14	0,19	0,17	0,12	0,17	0,15	0,12	0,13	0,005
Cd	mg.kg <sup>-1</sup>	<LD	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02
Ce	mg.kg <sup>-1</sup>	37,1	60,7	127	156	49,0	74,9	65,6	121	45,2	59,8	0,03
Co	mg.kg <sup>-1</sup>	21,1	13,5	11,2	13,5	15,4	10,7	8,53	7,92	33,1	33,3	0,06
Cr	mg.kg <sup>-1</sup>	35,9	39,0	53,9	61,1	60,1	38,3	41,3	40,9	57,1	64,2	1,47
Cs	mg.kg <sup>-1</sup>	1,37	1,37	2,83	1,68	1,70	2,43	0,85	1,05	2,00	1,97	0,002
Cu	mg.kg <sup>-1</sup>	153	89,7	107	293	102	70,1	73,4	62,7	104	105	0,90
Dy	mg.kg <sup>-1</sup>	1,02	1,15	1,37	4,74	1,09	0,94	0,83	1,80	1,71	1,55	0,003
Er	mg.kg <sup>-1</sup>	0,53	0,57	0,55	1,71	0,51	0,34	0,40	0,58	1,00	0,80	0,001
Eu	mg.kg <sup>-1</sup>	0,24	0,24	0,45	3,00	0,20	0,21	0,10	0,46	0,38	0,30	0,001
Ga	mg.kg <sup>-1</sup>	20,4	17,6	20,8	26,3	20,8	15,2	14,8	15,1	13,9	15,0	0,03
Gd	mg.kg <sup>-1</sup>	1,57	1,85	2,92	9,41	1,68	2,29	1,59	4,74	1,85	2,14	0,01
Hf	mg.kg <sup>-1</sup>	13,4	11,4	11,3	6,4	10,9	11,1	13,3	15,0	10,4	10,1	0,01
Ho	mg.kg <sup>-1</sup>	0,19	0,21	0,22	0,75	0,19	0,14	0,15	0,25	0,33	0,28	0,001
La	mg.kg <sup>-1</sup>	14,7	21,9	45,9	85,3	16,0	29,7	21,2	58,1	14,2	17,6	0,02
Li	mg.kg <sup>-1</sup>	3,40	0,34	1,65	13,9	2,66	1,16	0,47	4,45	0,77	1,00	0,06
Lu	mg.kg <sup>-1</sup>	0,06	0,07	0,05	0,13	0,06	0,03	0,05	0,06	0,16	0,12	0,0003
Mo	mg.kg <sup>-1</sup>	0,47	2,32	0,70	0,82	0,87	0,88	1,85	1,11	1,26	0,64	0,19
Nb	mg.kg <sup>-1</sup>	13,7	21,3	15,8	16,7	21,0	18,6	13,9	14,4	15,2	14,9	0,02
Nd	mg.kg <sup>-1</sup>	13,0	17,2	32,8	79,0	13,4	23,3	17,2	47,7	11,2	13,9	0,01
Ni	mg.kg <sup>-1</sup>	81,0	46,2	30,3	59,2	63,8	24,0	25,4	21,1	31,4	31,4	0,43
Pb	mg.kg <sup>-1</sup>	21,0	15,6	16,0	16,3	16,6	14,5	11,4	15,5	16,6	17,7	0,08
Pr	mg.kg <sup>-1</sup>	3,49	4,74	9,39	20,5	3,68	6,51	4,79	13,3	3,02	3,73	0,005
Rb	mg.kg <sup>-1</sup>	2,94	4,11	28,3	9,11	11,2	31,4	3,67	6,48	18,0	19,3	0,25
Sb	mg.kg <sup>-1</sup>	0,15	0,21	0,13	0,19	0,18	0,13	0,27	0,20	0,13	0,13	0,30
Sc	mg.kg <sup>-1</sup>	3,40	2,68	3,30	3,81	3,55	3,39	3,43	3,24	8,90	7,35	0,20
Sm	mg.kg <sup>-1</sup>	2,11	2,58	4,48	13,2	2,19	3,57	2,44	7,21	2,12	2,56	0,01
Sn	mg.kg <sup>-1</sup>	3,79	2,87	3,80	3,06	3,60	2,72	2,60	2,32	2,03	1,99	0,09
Sr	mg.kg <sup>-1</sup>	3,90	4,04	8,88	4,55	5,71	13,0	2,74	4,05	21,7	23,2	0,13
Ta	mg.kg <sup>-1</sup>	0,91	0,94	0,57	0,95	0,44	0,81	0,55	0,44	1,04	1,05	0,003
Tb	mg.kg <sup>-1</sup>	0,19	0,22	0,29	1,02	0,20	0,22	0,17	0,45	0,28	0,29	0,001
Th	mg.kg <sup>-1</sup>	7,77	13,7	20,2	15,3	9,15	15,1	13,6	27,7	8,96	9,65	0,004
Tm	mg.kg <sup>-1</sup>	0,07	0,08	0,06	0,18	0,07	0,04	0,05	0,07	0,15	0,11	0,0003
U	mg.kg <sup>-1</sup>	2,71	2,09	2,58	2,70	2,69	1,93	2,70	2,82	1,69	2,05	0,001
V	mg.kg <sup>-1</sup>	300	472	374	356	442	326	281	230	447	452	0,55
W	mg.kg <sup>-1</sup>	0,41	0,74	0,44	0,83	0,70	0,55	0,37	0,41	0,35	0,34	0,04
Y	mg.kg <sup>-1</sup>	4,27	4,86	4,66	12,9	4,32	3,15	3,18	5,14	7,89	6,47	0,02
Yb	mg.kg <sup>-1</sup>	0,46	0,49	0,38	0,99	0,41	0,24	0,37	0,41	1,08	0,79	0,001
Zn	mg.kg <sup>-1</sup>	62,4	51,4	55,8	55,4	57,5	46,4	26,2	24,9	65,9	66,6	2,54
Zr	mg.kg <sup>-1</sup>	478	397	392	220	375	386	472	491	377	359	0,13

Na Tabela 4.3.3, nota-se que nos horizontes superficiais (amostras 1A, 3A e 5A), o conteúdo relativamente maior de matéria orgânica (MO) é responsável pela retenção do cobre. Apesar da concentração de cobre na amostra 5A ser superior à de 5B (pela maior presença de MO), na 5C, o teor de cobre supera o das amostras mais rasas (5A e 5B), provavelmente pelo fato desta estar mais próxima da rocha fonte, enquanto que as porções superiores se desenvolveram a partir de um material de origem mais arenítico (mas ainda sob influência de rochas básicas), com disponibilidade relativamente menor do metal. Linhares et al. (2007) definem que a correlação significativa entre os teores de matéria orgânica no solo com o cobre indica que esta constitui um dos sítios mais ativos de adsorção deste metal. As amostras 3A e 3C são representativas da relação entre MO e cobre: a 3A, coletada a 0,4 metros, com alto conteúdo de matéria orgânica, apresenta 293 mgCu/kg, enquanto que a 3C, coletada a 7 metros, é composta por 70,1 mgCu/kg. Estes dados, portanto, estão de acordo com o que se espera na

teoria, indicando o alto poder de adsorção que a MO exerce no cobre. Pinto & Hartmann (2011) e Kersting (2002) constataram a significativa possibilidade de presença de cobre nativo na composição geoquímica dos derrames basálticos da Formação Serra Geral na Bacia do Paraná. Deste modo, pode-se interpretar que há uma hipotética influência dos elementos traços das rochas básicas, neste caso, o cobre, na composição geoquímica dos solos formados.

As concentrações relativamente elevadas dos elementos traço vanádio (V) e zircônio (Zr) em todas as amostras de solo (com a concentração do vanádio variando entre 230 e 452 mg/kg e a do zircônio entre 220 e 491 mg/kg) ajudam a corroborar a hipótese de que os sedimentos aluviais depositados (material de origem para formação dos Gleissolos) efetivamente foram provenientes tanto de rochas de composição basáltica quanto de arenítica.

O intemperismo de rochas e minerais primários durante a formação do solo pode liberar vanádio na forma de ânion complexado, o qual pode permanecer no solo ou migrar para hidrosfera (Shuqair, 2002). Adriano (1986) afirma que o vanádio pode substituir o ferro ou pode ser sorvido pelo óxido de ferro, explicando a sua presença no solo, e que embora tenda a ser mais enriquecido no horizonte A, é comumente encontrado distribuído uniformemente ao longo do perfil do solo, tal como se observa para as amostras da Tabela 4.3.3. Para Tulkenia & Wedepohl (1961), nas rochas ígneas, o vanádio substitui o Fe e o Al de minerais férricos e ferromagnesianos, sendo por isso mais abundante em ígneas máficas (em torno de 200 mg/kg), que nas ácidas (25 mg/kg). CPRM (2007) e Mamede (2000) caracterizam a presença de vanádio em rochas básicas do Serra Geral, corroborando a hipótese de que este elemento está nas amostras de solo do Aquífero da Fazenda Santa Elisa devido a sua presença nas rochas máficas da região, em especial, basaltos e diabásio.

Quanto ao zircão (mineral de zircônio), Wu (1982) constatou em arenitos do Subgrupo Itararé e da Formação Aquidauana no centro-leste do estado de São Paulo, que na fração muito fina de arenitos depositados em regime hidráulico, os grãos deste mineral são geralmente mais abundantes que outros minerais pesados. Por serem muito estáveis ao intemperismo, os zircões carregados pelos fluxos aquosos (oriundos dos arenitos) provavelmente foram depositados nas áreas de influência das águas superficiais, e ali se mantiveram inalterados até o presente momento, influenciando na composição dos solos desenvolvidos. Entretanto, as constatações de Beneslavskii (1963) são relevantes: o autor mostra que o Zr, além de se concentrar no zircão, ocorre também, como óxidos e hidróxidos coloidais, ou adsorvido na forma iônica em minerais secundários ou, ainda, substituindo isomorficamente o ferro e o alumínio em óxidos e hidróxidos. A possibilidade da presença de zircônio na composição das rochas básicas da Formação Serra Geral, tal como constatado por Wildner (2008), sugere que a concentração deste elemento na amostra 5C esteja associada à sua ocorrência nestas rochas.

### **4.3.3 Qualidade do solo - Valores orientadores (CETESB)**

Para definição da qualidade do solo constituinte do aquífero aluvionar nas diferentes profundidades, as amostras foram comparadas aos valores padrões definidos pela CETESB (Anexo A1).

A conclusão final quanto à qualidade do solo é de que todos os elementos químicos apresentados estão em concentrações inferiores aos valores padrões de prevenção, exceto o cobre. O resultado da análise por ICP-MS mostrou que a concentração deste elemento nas amostras varia de 62,7 a 293 mg/kg, estando todas acima do valor de prevenção, ou seja, pela definição, podem ocorrer alterações prejudiciais na qualidade do solo. Este alto teor de cobre pode estar associado ao uso de fungicidas à base deste metal, comumente utilizados na agricultura. Desta maneira, o cobre diagnosticado no solo possui duas possíveis fontes de proveniência: as rochas básicas naturalmente enriquecidas deste elemento e/ou o uso de aditivos químicos na agricultura.

## 5. CONCLUSÕES

Através do monitoramento de 12 piezômetros realizado periodicamente na área de estudo, localizada na Fazenda Santa Elisa em Campinas-SP, e das análises laboratoriais das águas e solos, foi possível caracterizar o aquífero aluvionar, foco deste estudo, quanto a sua hidrodinâmica, hidroquímica e quanto ao material pedológico constituinte.

A partir da flutuação do nível d'água, monitorada por aproximadamente 32 meses (de março/2011 a outubro/2013) foi possível concluir que os poços de monitoramento com espessura da zona não saturada superior a 2 metros (P3.5, P5.3, P5.5 e P5.5MN) são representativos da sazonalidade pluviométrica, enquanto que os demais estão associados à precipitação nos dias que precederam à medição, por apresentarem uma zona não saturada menos espessa. Ainda com base nos dados de variação de nível d'água foram construídos dois mapas potenciométricos para duas datas representativas de situações opostas quanto ao valor de precipitação, ou seja, um para o período de seca, e outro para o chuvoso. Os mapas evidenciam que a descarga ocorre no córrego, independente do período analisado, ou seja, o aquífero nitidamente condiciona um regime efluente no canal fluvial. A diferença notada foi que no período chuvoso, as curvas equipotenciais apresentam-se mais próximas entre si na porção leste de área, com o fluxo se deslocando em sentido aproximado SW, enquanto que no período seco o fluxo é definido com sentido W.

Quanto à condutividade hidráulica (K) estabelecida para cada poço monitorado, conclui-se que os principais fatores responsáveis pela determinação da velocidade do fluxo aquoso subterrâneo é a textura dos sedimentos pelo qual percola, sendo relativamente mais veloz em solos com conteúdos variados de fração areia, e lento em constituídos essencialmente por argila, onde a permeabilidade é reduzida; e a estrutura dos solos, com predomínio da granular e de blocos subarredondados, com grau de desenvolvimento moderado. Além disso, parâmetros como a declividade do terreno (para os casos dos poços 1.3 e 3.3) e a influência da flora, no favorecimento da infiltração de água, (como ocorre para o poço 1.5) são variáveis significantes que influenciam na condutividade hidráulica.

Os dados da estimativa de recarga indicam que esta é maior nas porções do aquífero onde há predomínio de solo mais arenoso. Desse modo, os poços 1.5, 3.5 e 5.5 se destacam nesta propriedade, sendo os que indicam maior recarga do aquífero livre em resposta à precipitação pluviométrica, definindo que as zonas topograficamente mais altas, e mais distantes do córrego (onde se situam estes três piezômetros) correspondem às principais áreas de recarga, enquanto que as mais baixas (onde estão os poços 1.1, 3.1 e 5.1) constituem áreas de descarga. A partir dos parâmetros obtidos nesta pesquisa e da classificação pedológica feita por Carvalho (2012) foi possível estimar a vulnerabilidade do aquífero quanto à contaminação das águas subterrâneas, em especial causada por defensivos agrícolas. Os resultados mostraram que águas dos poços 1.3 e 3.3

são as que apresentam maior vulnerabilidade, devido às características conjuntas: níveis d'água relativamente mais rasos e maiores condutividades hidráulicas.

A partir da análise hidroquímica dos íons maiores, conclui-se que as suas concentrações nas águas subterrâneas, em geral, aumentam com a proximidade da área de descarga da água subterrânea. Destaca-se ainda que as águas dos piezômetros mais profundos (multiníveis) são caracterizadas como as mais mineralizadas de cátions e ânions, devido ao maior volume de solo percorrido pelas águas, fato que é corroborado pela acentuada condutividade elétrica. A maioria das águas foram classificadas como águas subterrâneas bicarbonatadas mistas. As dos poços 3.1MN e 5.5MN estão no campo das águas cloretadas, devido a provável influência de fungicidas utilizados nas áreas de plantio da Fazenda Santa Elisa. Em concordância, as águas superficiais amostradas também foram classificadas como bicarbonatadas mistas, pelo fato dos principais íons aportados à água subterrânea, como consequência da interação água-solo, serem mantidos em solução nas águas superficiais. A conclusão final quanto à qualidade das águas subterrâneas e superficiais, em relação aos valores orientadores da CETESB, é que todos os elementos químicos apresentados estão em concentrações inferiores aos padrões estabelecidos.

A caracterização do material pedológico constituinte do aquífero aluvionar quanto à variação textural das diferentes profundidades, e às análises geoquímicas e mineralógicas das amostras de solo, permitiu o estabelecimento de possíveis materiais de origem para porções específicas do aquífero. Conclui-se que os Gleissolos foram desenvolvidos a partir de depósitos aluviais, com a contribuição de sedimentos provenientes de rochas areníticas e básicas. Já para o Cambissolo e os Latossolos, há evidências de que tenham se desenvolvido a partir de litologias *in situ* de composições areníticas e basálticas intercaladas. A amostra 5C (representante do Latossolo, em elevada profundidade – 10 m) evidencia o predomínio da magnetita (herdada) estabelecida em um ambiente hidromórfico, ao invés de hematita (neoformada), diagnosticada nas porções mais superficiais (e oxidantes). De qualquer forma, a natureza caulínica da fração argila de todos os solos amostrados, e a presença de óxidos de ferro associados ao Latossolo indicam o avançado grau de intemperismo atuante em suas formações, com predomínio dos processos de monossilicização (formação da caulinita) e ferralitização (óxidos de ferro). Na avaliação da qualidade do solo, tendo como base os valores orientadores da CETESB, conclui-se que todos os elementos químicos apresentados estão em concentrações inferiores aos valores padrões de prevenção, exceto o cobre, que pode ter sua concentração incrementada devido ao uso de fungicidas à base deste metal.

Por fim, uma vez que o local de estudo está inserido em uma área de desenvolvimento de diversas culturas agrícolas, exposta à aplicação de defensivos, a execução desta pesquisa tornou-se relevante no sentido de analisar a potencialidade da influência de uma atividade antrópica (agricultura), amplamente presente no território brasileiro, na alteração das características naturais do meio. O projeto também teve como destaque a interpretação conjunta de resultados obtidos por

diferentes metodologias, propiciando a análise e caracterização aprofundadas da hidrodinâmica, hidroquímica e dos solos que compõem o aquífero aluvionar da Fazenda Santa Elisa, Campinas-SP.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRIANO, D. C. **Trace Elements in the terrestrial environment**. New York, Springer Verlag, 532 p., 1986.

ALLER, L.; BENNET, T., LEHR, J. H.; PETTY, R. J. **Drastic: a standartized system for evaluating groundwater pollution potencial using hydrogeologic settings**. U.S. EPA Report 600/2-85/018, 1987.

ALVES, M. G. Metodologia DRASTIC na análise da vulnerabilidade dos aquíferos livres de Campos dos Goytacazes. In: XIV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 2009, Natal. Anais do XIV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto. São Jose dos Campos: INPE, 2009. p. 3433-3438.

APPELO, C. A. & POSTMA, D. **Geochemistry, Groundwater and Pollution**. Balkema, Rotterdam, 536 p., 1993.

AYRES, R. S. & WESTCOT, D. W. **A qualidade da água na agricultura**. 2.ed. Campina Grande: UFPB, 153p., 1999.

BARBOSA, G. R. & SILVA JR., G. C. Potenciometria e fluxo subterrâneo no Aquífero Aluvionar do Baixo Curso do Rio Macaé, município de Macaé-RJ. **Geociências**, v. 28, n. 2, p. 102-115, 2005.

BARRETO, C. E. A. G. **Balço Hídrico de Afloramento do Sistema Aquífero Guarani a partir de Monitoramento Hidrogeológico em Bacia Representativa**. São Carlos, 2006. 271 p. Tese (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo - USP.

BENESLAVSKII, S. I. Hydrogeological Regimen -The Most Important Factor in Bauxite Formation. In: THE WEATHERED CRUST, Part 5. Izd. Akad. Nauk SSSR, 1963.

BERTONI, J. & LOMBARDI NETO, F. **Conservação do solo**. São Paulo: Ícone. 355p. 1990.

BUENO, R. I. S. **Aproveitamento da areia gerada em obra de desassoreamento - Caso: Rio Paraibuna/SP**. São Paulo, 2010. 110 p. Tese (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo - USP.

BREEMEN, N. van & BUURMAN, P. **Soil formation**. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 376p. 1998.

CARVALHO, M. B. **Regime freático e atributos do solo associados a gradiente fisionômico de floresta ripária em área de cerrado em Campinas, SP**. Campinas, 2012. 89 p. Tese (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) – Instituto Agrônômico de Campinas - IAC.

COELHO, E. P. M. **Avaliação da correlação entre os parâmetros, carbono orgânico total e elementos tóxicos, em solo de um posto de serviço e revenda de combustíveis.** Natal, 2011. 103 p. Tese (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) – Ciência e Engenharia do Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN.

CREPANI, E.; MEDEIROS, J. S.; FILHO, P. H.; FLORENZANO, T. G.; DUARTE, V.; BARBOSA, C. C. F. **Sensoriamento remoto e geoprocessamento aplicados ao zoneamento ecológico-econômico e ao ordenamento territorial.** São José dos Campos, 2001. 103 p. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE (845-RPQ/722).

CPRM – COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL **Mapa Geológico do estado de São Paulo. Escala 1:750000.** Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. 2006.

CPRM - COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. **Projeto Mogi-Guaçu/Pardo: levantamento geoquímico das bacias dos rios Mogi-Guaçu e Pardo/SP.** São Paulo: Convênio Secretaria de Estado de Energia/ Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - Serviço Geológico do Brasil, 83 p., 2007.

DAMBRÓS, C. **Recarga e flutuação do nível da água subterrânea em sub-bacias com floresta e campo nativo.** Rio Grande do Sul, 2011. 120 p. Tese (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Universidade Federal de Santa Maria – UFSM.

DA ROSA, A. A. S.; PIMENTEL, N. L.; FACCINI, U. F. Palealterações e carbonatos em depósitos aluviais na região de Santa Maria, Triássico Médio a Superior do sul do Brasil. **Geociências**, v. 31, n.1, p. 3-16, 2004.

DAWSON, K. J. & JONATHAN, I. D. **Aquifer Testing: Design and Analysis of Pumping and Slug Tests.** Chelsea: Lewis, 368 p., 1991.

DELAVI, D. G. **Defloculação de suspensões aquosas de argila e sua correlação com caracterizações químicas e de superfície.** Florianópolis, 2011. 128 p. Tese (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC.

DEMATTÊ, J. A. M.; CAMPOS, R. C.; ALVES, M. C. Avaliação espectral de solos desenvolvidos em uma topossequência de diabásio e folhelho da região de Piracicaba, SP. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 35, n.12, p. 2447-2460, 2000.

DE VIVO B.; BELKIN H. E.; Lima A. (Editores). **Environmental Geochemistry: Site Characterization, Data Analysis and Case Histories.** Elsevier: Hungary, 429 p. 2008.

DREVER, J. I. (Editor). **The Geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments.** Prentice-Hall, New Jersey, 436p. 1997.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de Limnologia.** 2. ed., Rio de Janeiro: Interciência, FINEP, 790 p., 1998.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa em Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS)**. 286 p., 2006.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Levantamento de reconhecimento de média intensidade dos solos e avaliação da aptidão agrícola das terras do Polo Trombetas, Pará**. Rio de Janeiro, EMBRAPA-SNLCS, 440p., 1984.

ENZWEILER, J. (em preparação). **Espectrometria de Fluorescência de Raios X**. 2010.

FÁVARO, D. I. T.; OLIVEIRA, S. M.; MOREIRA, S. R. D.; MENOR, E. A.; MORAES, A. C.; MAZZILLI, B. P. **Caracterização química e mineralógica do material inconsolidado do fundo da Lagoa da Viração, Arquipélago de Fernando de Noronha, Pernambuco**. Geologia USP. Série Científica, v. 6, p. 1-11, 2006.

FEITOSA, F. A. C. & MANOEL FILHO, J. **Hidrologia: conceitos e aplicações**. 2. ed., Fortaleza: CPRM: REFO, LABHID-UFPE, 812p., 2000.

FETTER, C. W. **Applied Hidrogeology**. 4 ed., New Jersey: Prentice-Hall. 691p., 2001.

FOSTER, S.; HIRATA, R.; GOMES, D.; D'ELIA, M.; PARIS, M. **Groundwater Quality Protection: A Guide for Water Service Companies, Municipal Authorities and Environment Agencies**; s.l., The International Bank for Reconstruction and Development/The World Bank, 2006; Tradução: Silvana Vieira. **Proteção da qualidade da água: Um guia para empresas de abastecimento de água, órgãos municipais e agências ambientais**. Servmar: Serviços Técnicos Ambientais Ltda, Brasil, 2006.

FRANÇA, A. B. & POTTER, P. E. Estratigrafia, ambiente deposicional e análise de reservatórios do Grupo Itararé (Permocarbonífero), Bacia do Paraná (Parte I). **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 2, p. 147-191, 1988.

GASPAR JUNIOR, L. A.; VARAJAO, A. F. D. C.; SANTOS, R. G.; MORENO, M. M. T.; SARKIS, M. F. R. Viabilidade de Aplicação das Coberturas Argilosas da Região de Alfenas na Indústria Cerâmica. **Geociências**, v. 29, p. 71-80, 2010.

GOMES, L. H. **Determinação da recarga profunda na bacia piloto do Ribeirão da Onça em zona de afloramento do sistema Aquífero Guarani a partir de balanço hídrico em zona saturada**. São Carlos, 2008. 167 p. Tese (Mestrado em Engenharia Civil) - Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo - USP.

GRABHER, C.; BROCHI, D. F.; TABAI, F. C. V.; LAHÓZ, F. C. C.; GOTARDI, K. R.; BATISTA, M.; RAZERA, S. **Termos técnicos em gestão dos recursos hídricos**. Americana/SP: Consórcio Intermunicipal das bacias dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá, 2006.

HAIDA, S.; SNOUSSI, M.; LATOUCHE, C.; PROBST, J. L. Géodynamique actuelle dans le bassin versant de l'oued Tensift (Maroc): érosion et bilan du transfert solide fluvial. **Sciences Géologiques**, v. 49, p. 7-23, 1996.

HEALY, R. W. & COOK, P. G. **Using ground water levels to estimate recharge**. Hydrogeology Journal 10, p. 91–109, 2002.

HVORSLEV, M. J. **Time lag and soil permeability in ground-water observations**. Vicksburg, Miss. U.S. Army Corps of Engineers: Waterways Experiment Station, Bulletin 36, 50 p., 1951.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Manual Técnico de Pedologia**. 2 ed. Rio de Janeiro: IBGE, 316 p., 2007.

IGME - INSTITUTO TECNOLÓGICO GEOMINERO DE ESPAÑA. **Calidad y Contaminación de las Aguas Subterráneas em España**. Informe de Sintesis: Madrid, 174 p., 1985.

IPT - INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Mapa geológico do Estado de São Paulo, escala 1:500000**. São Paulo. IPT / DMGA. v. 1. 1981.

KERSTING, T. M. **Estudo dos padrões de fraturamento de basaltos da Formação Serra Geral Região do Alto Uruguai RS**. In: XIV Salão e XI Feira de Iniciação Científica, 2002, Porto Alegre. XIV Salão e XI Feira de Iniciação Científica - Livro de Resumos. Porto Alegre: UFRGS, 2002. p. 28-28.

LAUCHLI, A. & PFLUGER, R. Potassium transport through plant cell membranes and metabolic role of potassium in plants. In: CONGRESS INTERNATIONAL POTASH INSTITUTE, 11. Bern, 1978. Proceedings Bern: IPI, 1978. p.111-163.

LINHARES, L. A.; EGREJA FILHO, F. B.; BELLIS, V. M. Utilização do modelo de adsorção de Langmuir no estudo do comportamento de cádmio, cobre e chumbo em solos. In: XXXI CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 2007, Gramado/RS.

LOBO-FERREIRA, J. P. & CABRAL, M. **Proposals for an Operational Definition of Vulnerability for the European Community's Atlas of Groundwater Resources**. In the framework of the Meeting of the European Institute for Water, Groundwater Work Group, Brussels, 1991.

LOBO-FERREIRA, J. P.; OLIVEIRA, M. M.; CIABATTI, P. **Desenvolvimento de um inventário das Águas Subterrâneas de Portugal**. 1 vol, Lisboa, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Relatório 179/93. 1995.

LIBERTO, R. C. N. **Corrosão e propriedades mecânicas de ligas cuproníquel 90-10 com adição de ferro e alumínio**. São Paulo, 2004. 188 p. Tese (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo – USP.

MAMEDE, L. Geomorfologia. In: LACERDA FILHO, J. V.; REZENDE, A.; SILVA, A. **Geologia e Recursos Minerais do Estado de Goiás e Distrito Federal: Escala 1:500.000**. 2 ed. Goiânia: CPRM/METAGO/UnB, cap. 2, p. 15-18, 2000.

MARQUES, L. S.; ERNESTO, M. O magmatismo toleítico da Bacia do Paraná. In: MANTESSO NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, A. D. R.; BRITO-NEVES, B. B. (Ed.). Geologia do Continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. São Paulo: Beca, 2004. p. 245-264.

MAZIERO, T. A., CARNEIRO, P.H., WENDLAND, E. C. Determinação da condutividade hidráulica de aquífero freático em área urbana do município de São Carlos, SP. In: XIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 2004, Cuiabá-MT. Anais do XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. São Paulo-SP: ABAS, 2004. v. 1. p. 1-16.

MELÉNDEZ, V. M. A. **Avaliação experimental dos parâmetros de transporte em folhelhos**. Rio de Janeiro, 2010. 178 p. Tese (Mestrado em Engenharia Civil) - Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-Rio.

MILANI, E. J. Comentários sobre a origem e evolução tectônica da Bacia do Paraná. In: MANTESSO NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, A. D. R.; BRITO-NEVES, B. B. (Ed.) Geologia do Continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. São Paulo: Beca, 2004. p. 265-279.

MOURA, I. B.; SHIRAIWA, S.; OLIVEIRA, A.; MIGLIORINI, R. B.; SILVA, E. C.; SANTOS, R. L. Avaliação do Aquífero Freático na região do Bairro Pedra 90 em Cuiabá/MT. In: XIX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS - SBRH, 2011, Maceió, AL, Brasil. Anais do XIX SBRH, 2011.

NARDY, A. J. R.; SQUISATO, E.; MACHADO, F. B.; OLIVEIRA, M. A. F. Os derrames básicos da borda leste da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo: considerações preliminares. In: SIMPÓSIO DE VULCANISMO E AMBIENTES ASSOCIADOS, 3. 2005. Cabo Frio. São Paulo: SBG, 2005, v. 1, p. 249-254.

OLIVA, A., KIANG, C. H., CHANG, M. R. C. Determinação da condutividade hidráulica da formação Rio Claro: Análise comparativa através de análise granulométrica e ensaios com permeâmetro guelph e testes de slug. **Águas Subterrâneas**, v. 19, n. 2, p. 1-17, 2005.

OLIVEIRA, E. & SOUZA, J. C. S. **Água subterrânea: conservação e gerenciamento**. In: Machado, Rômulo. [org.]. As Ciências da Terra e sua importância para a Humanidade. A contribuição brasileira para o Ano Internacional do Planeta Terra-AIPT. São Paulo, Sociedade Brasileira de Geologia, Livros Textos, 140p. 2008.

PARALTA, E.; FRANCÉS, A.; SARMENTO, P. A. Caracterização hidrogeológica e avaliação da vulnerabilidade à poluição agrícola do aquífero Mio-Pliocénico da região de Canhestros, Alentejo. In: 6º CONGRESSO DA ÁGUA. CANHESTROS, Portugal. 2002. 15 p.

PEREIRA, S. Y. & SILVA, A. A. K. Condições de ocorrência das águas subterrâneas e do potencial produtivo dos sistemas aquíferos na região Metropolitana de Campinas - SP. **Revista Instituto Geológico**, v.18, n.1-2, p. 23-40, 1997.

PEREIRA, E. M. **Estudo do comportamento à expansão de materiais sedimentares da Formação Guabirotuba em ensaios com sucção controlada**. São Carlos, 2004. 227 p. Tese (Doutorado em Engenharia Geotécnica) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo - USP.

PINTO, V. M. & HARTMANN, L. A. **Flow-by-flow chemical stratigraphy and evolution of thirteen Serra Geral Group basalt flows from Vista Alegre, southernmost Brazil**. Anais da Academia Brasileira de Ciências, v. 83, p. 425-440, 2011.

RADOJEVIĆ M. & BASHKIN V. N. **Practical Environmental Analysis**. 1 ed. The Royal Society of Chemistry Publishing, Cambridge. 486 p., 2005.

RABENHORST, M. C. & PARIKH, S. **Propensity of soils to develop redoximorphic color changes**. Soil Sci. Soc. Am. J., 64:1904-1910, 2000.

ROSA, A.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 808 p., 2006.

SANTOS, A. C. **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. CPRM: LABHID-UFPE, 412p. 1997.

SANTOS, P. S. **Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras - fundamentos**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 802p. 1975.

SCHELLE, E. **Aspectos hídricos do aquífero Serra Geral na cidade de Cascavel**. Cascavel, 2009. 39 p. Tese (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE.

SHUQAIR, S. M. S. **Estudo da contaminação do solo e água subterrânea por elementos tóxicos originados dos rejeitos das Minas de Carvão de Figueira no estado do Paraná**. São Paulo, 2002. 117 p. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo - USP.

SILVA, M. O. Aquíferos costeiros em Portugal - Estado atual de conhecimentos. **Coastal aquifers intrusion technology: Mediterranean**, Instituto Geológico e Mineiro da Espanha, Tomo II, 8: 159-167. 2003.

SODRÉ, F. F., COSTA, A. C. S., LENZI, E. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. In: XXIV REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2001, Poços de Caldas.

SOUZA, J. L. & FERREIRA, F. J. F. Anomalias Aerogamaespectrométricas de K, U e Th na Quadrícula de Araras (SP) e suas relações com fertilizantes fosfatados e processos pedogenéticos. **Revista Brasileira de Geofísica**, Rio de Janeiro, v. 23, 2005.

TEIXEIRA, W.; FAIRCHILD, T. R.; TOLEDO, M. C. M.; TAIOLI, F. Decifrando a Terra. 2 ed. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 623 p., 2009.

TULKENIA, K. K. & WEDEPOHL, K. H. **Distribution of the elements in some major units of the earth's crust.** Geological Society Am; N.Y.,72; 175-192 p., 1961.

WILDNER, W.; SANTOS, J. O. S.; HARTMANN, L. A.; MCNAUGHTON, E. N. J. Clímax final do vulcanismo Serra Geral em 135 Ma: primeiras idades U-Pb em zircão. In: 43º CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 2006, Aracaju.

WU, F. T. Minerais nas rochas arenosas do Subgrupo Itararé e Formação Aquidauana no centro-leste do estado de São Paulo. **Geociências**, São Paulo, 1: p. 7-27, 1982.

#### **Sites consultados:**

CARVALHO, M. F. **Calagem dos solos: corrigindo o pH para acertar na produtividade.** Notisul. 2009. Disponível em [http://www.notisul.com.br/n/colunas/calagem\\_dos\\_solos\\_corrigindo\\_o\\_ph\\_para\\_acertar\\_na\\_produtividade-16221](http://www.notisul.com.br/n/colunas/calagem_dos_solos_corrigindo_o_ph_para_acertar_na_produtividade-16221). Acessado em 20/05/2013.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Secretaria do Meio Ambiente. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Valores orientadores para solo e água subterrânea – CETESB. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/legislacao/6-valores-orientadores>. Acessado em 20/10/2013.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Secretaria do Meio Ambiente. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Planejamento Estratégico – CETESB. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/institucional/PlanEstrategicoCetesb.pdf>. Acessado em 16/08/2013.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Sistema de gestão territorial da ABAG/RP. Área de estudo: Pedologia. Atualizado em 01/06/2005. Disponível em: <http://www.abagrp.cnpem.br/areas/pedologia.htm>. Acessado em 29/10/2013.

Banco de Dados - Magnetita. Museu Heinz Ebert – Unesp. Disponível em <http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/oxidos/magnetita.html>. Acessado em 31/10/2013.

Pedologia Fácil – Enquete 31: As rochas e os solos. Elaboração de João Paulo de Carvalho. Disponível em: <http://www.pedologiafacil.com.br/enquetes/enq31.php>. Acessado em 29/10/2013.

Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de Março de 2005. Disponível em: [http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/praias/res\\_conama\\_357\\_05.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/praias/res_conama_357_05.pdf). Acessado em 20/10/2013.

**Softwares utilizados:**

Golden Software 2003. Surfer version 8.03. Countouring, Gridding and Surface Mapping Package for Scientists and Engineers. Programa 1 CD-ROM.

Graphical User Interface for MODFLOW (GW\_Chart), versão 1.23.1.0. Winston, R.B. 2000. U.S. Geological Survey.

## ANEXOS

### Anexo A1

**Valores orientadores para solo e água subterrânea no estado de São Paulo (elementos inorgânicos) – CETESB (DECISÃO DE DIRETORIA Nº 195/2005).**

Substância	CAS Nº	Solo (mg.kg <sup>-1</sup> de peso seco)					Água Subterrânea (µg.L <sup>-1</sup> ) Intervenção
		Referência de qualidade	Prevenção	Intervenção			
				Agrícola APMax	Residencial	Industrial	
<b>Inorgânicos</b>							
Alumínio	7429-90-5	-	-	-	-	-	200
Antimônio	7440-36-0	<0,5	2	5	10	25	5
Arsênio	7440-38-2	3,5	15	35	55	150	10
Bário	7440-39-3	75	150	300	500	750	700
Boro	7440-42-8	-	-	-	-	-	500
Cádmio	7440-48-4	<0,5	1,3	3	8	20	5
Chumbo	7440-43-9	17	72	180	300	900	10
Cobalto	7439-92-1	13	25	35	65	90	5
Cobre	7440-50-8	35	60	200	400	600	2.000
Cromo	7440-47-3	40	75	150	300	400	50
Ferro	7439-89-6	-	-	-	-	-	300
Manganês	7439-96-5	-	-	-	-	-	400
Mercúrio	7439-97-6	0,05	0,5	12	36	70	1
Molibdênio	7439-98-7	<4	30	50	100	120	70
Níquel	7440-02-0	13	30	70	100	130	20
Nitrato (como N)	797-55-08	-	-	-	-	-	10.000
Prata	7440-22-4	0,25	2	25	50	100	50
Selênio	7782-49-2	0,25	5	-	-	-	10
Vanádio	7440-62-2	275	-	-	-	-	-
Zinco	7440-66-6	60	300	450	1000	2000	5.000

A tabela completa está disponível em:

[http://www.cetesb.sp.gov.br/media/files/Solo/relatorios/tabela\\_valores\\_2005.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/media/files/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf)

## Anexo A2

**Valores orientadores para águas superficiais (Classe 1 - elementos inorgânicos – CONAMA 357/2005).**

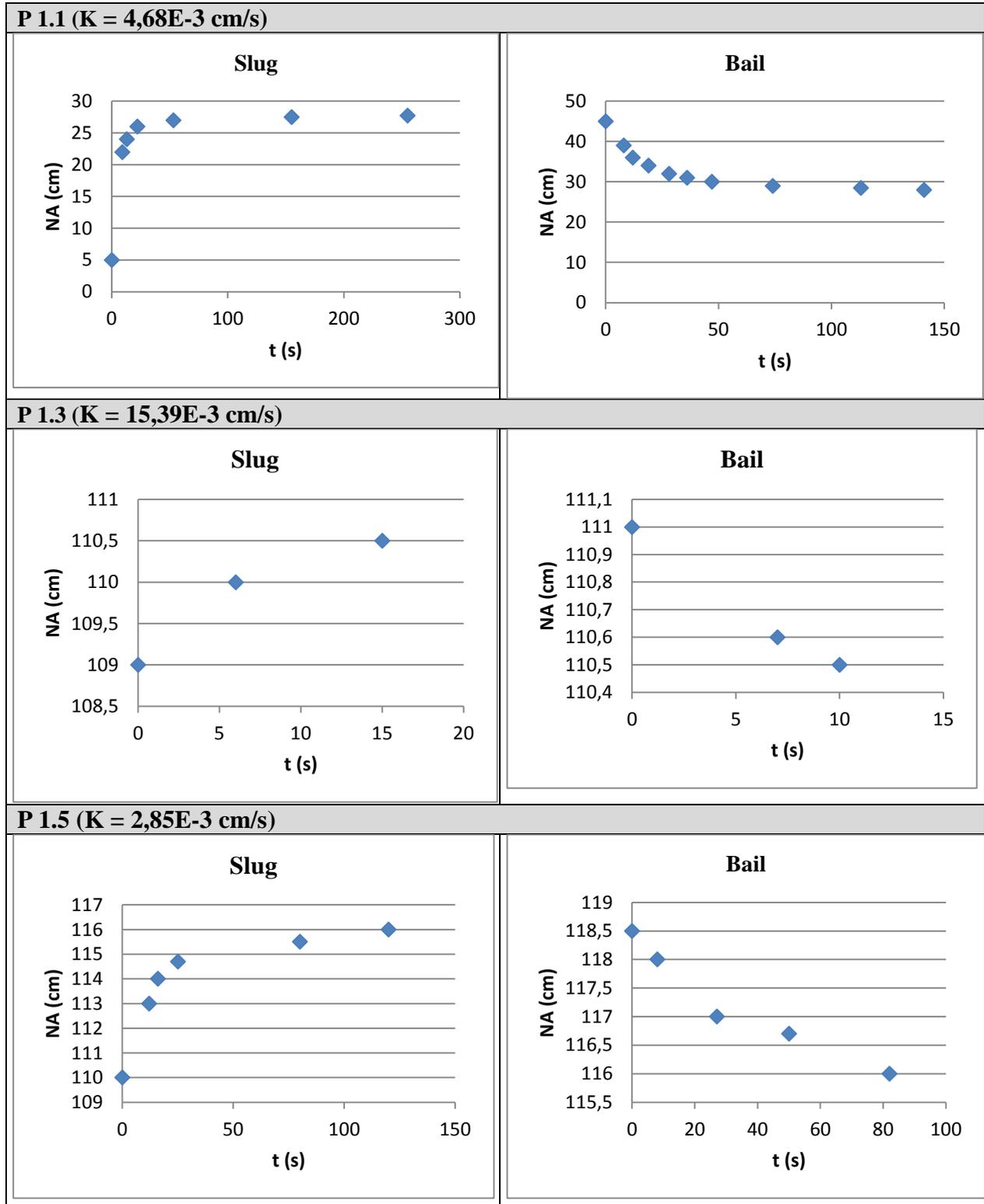
<b>TABELA I - CLASSE 1 - AGUAS DOCES</b>	
<b>PADRÕES</b>	
<b>PARÂMETROS INORGÂNICOS</b>	<b>VALOR MÁXIMO</b>
Alumínio dissolvido	0,1 mg/L Al
Antimônio	0,005mg/L Sb
Arsênio total	0,01 mg/L As
Bário total	0,7 mg/L Ba
Berílio total	0,04 mg/L Be
Boro total	0,5 mg/L B
Cádmio total	0,001 mg/L Cd
Chumbo total	0,01mg/L Pb
Cianeto livre	0,005 mg/L CN
Cloreto total	250 mg/L Cl
Cloro residual total (combinado + livre)	0,01 mg/L Cl
Cobalto total	0,05 mg/L Co
Cobre dissolvido	0,009 mg/L Cu
Cromo total	0,05 mg/L Cr
Ferro dissolvido	0,3 mg/L Fe
Fluoreto total	1,4 mg/L F
Fósforo total (ambiente lântico)	0,020 mg/L P
Fósforo total (ambiente intermediário, com tempo de residência entre 2 e 40 dias, e tributários diretos de ambiente lântico)	0,025 mg/L P
Fósforo total (ambiente lótico e tributários de ambientes intermediários)	0,1 mg/L P
Lítio total	2,5 mg/L Li
Manganês total	0,1 mg/L Mn
Mercurio total	0,0002 mg/L Hg
Níquel total	0,025 mg/L Ni
Nitrato	10,0 mg/L N
Nitrito	1,0 mg/L N
Nitrogênio amoniacal total	3,7mg/L N, para pH ≤ 7,5 2,0 mg/L N, para 7,5 < pH ≤ 8,0 1,0 mg/L N, para 8,0 < pH ≤ 8,5 0,5 mg/L N, para pH > 8,5
Prata total	0,01 mg/L Ag
Selênio total	0,01 mg/L Se
Sulfato total	250 mg/L SO <sub>4</sub>
Sulfeto (H <sub>2</sub> S não dissociado)	0,002 mg/L S
Urânio total	0,02 mg/L U
Vanádio total	0,1 mg/L V
Zinco total	0,18 mg/L Zn

A tabela completa está disponível em:

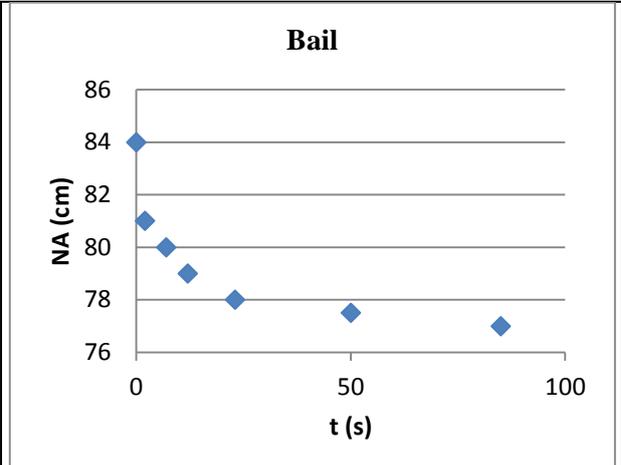
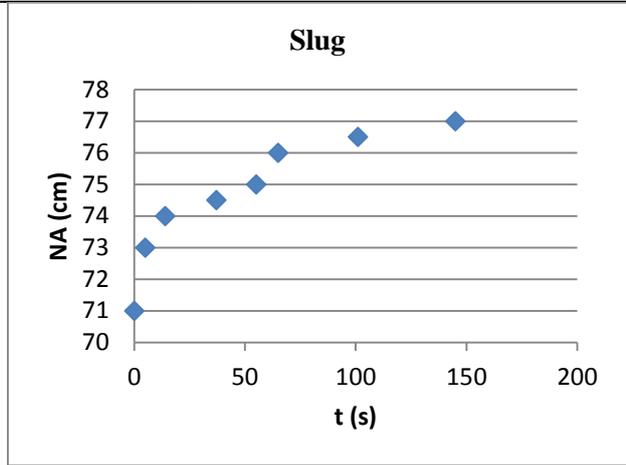
[http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/praias/res\\_conama\\_357\\_05.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/praias/res_conama_357_05.pdf)

## Anexo B

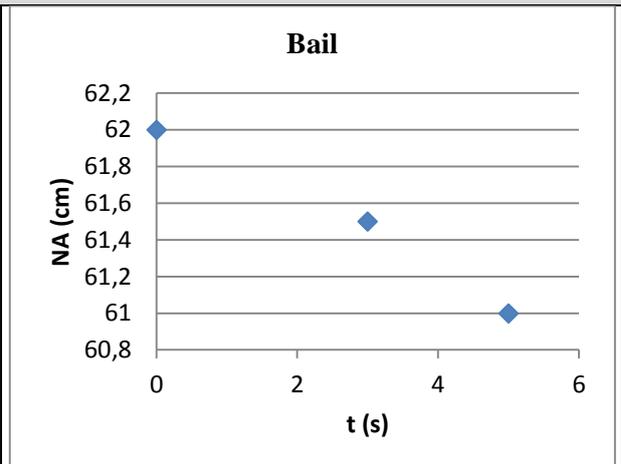
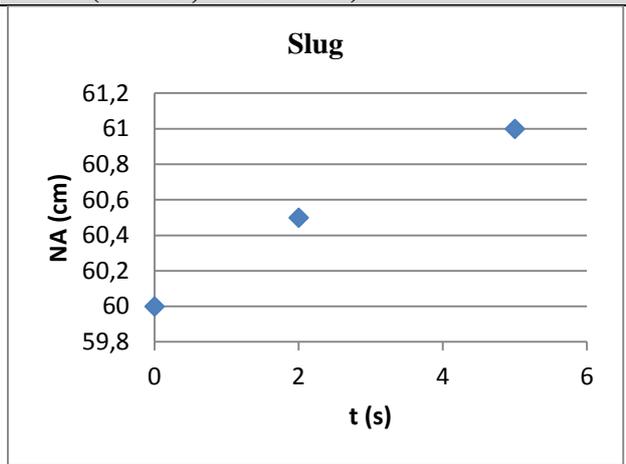
Ensaio de *Slug/Bail* teste para cálculo da condutividade hidráulica (K) em cada poço de monitoramento. Os gráficos a seguir revelam a recuperação do nível d'água em função do tempo. Data dos ensaios: 29/09/2013.



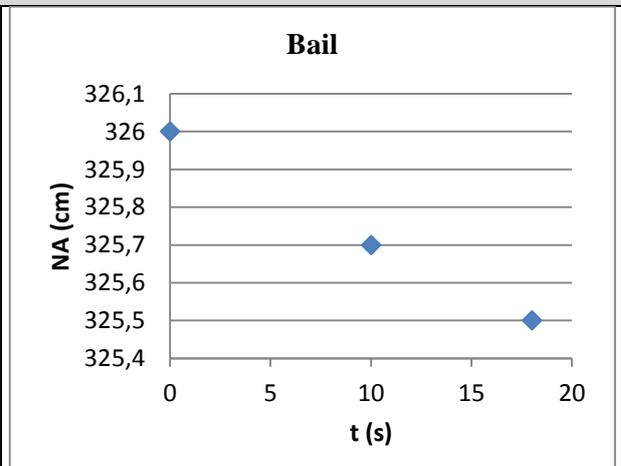
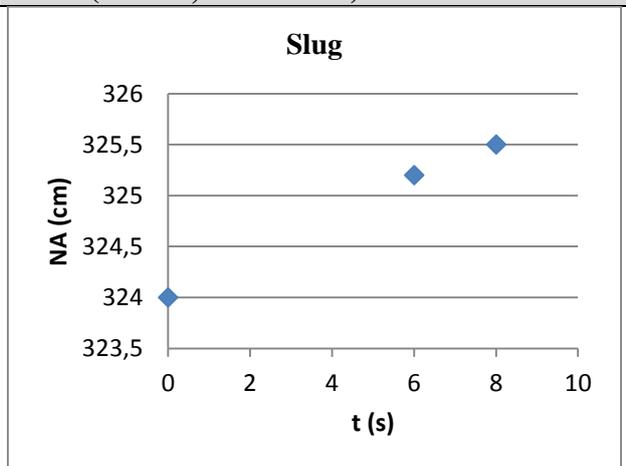
**P 3.1 (K = 11,74E-3 cm/s)**



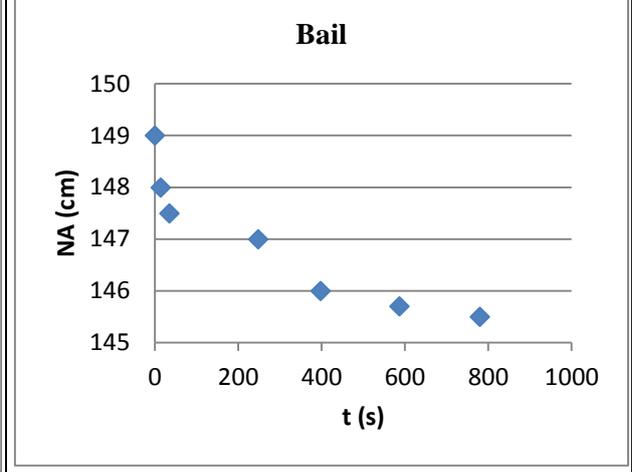
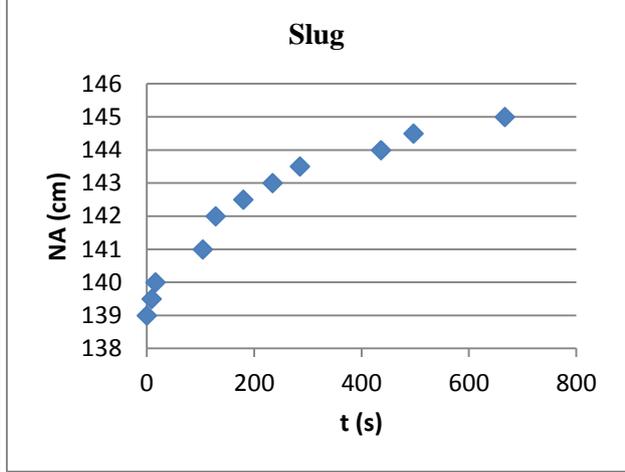
**P 3.3 (K = 33,20E-3 cm/s)**



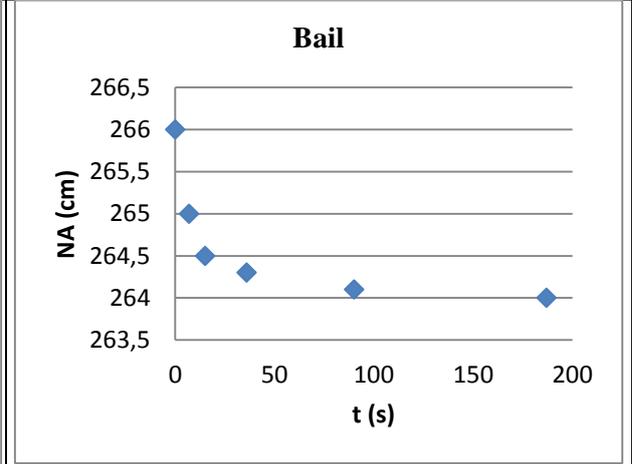
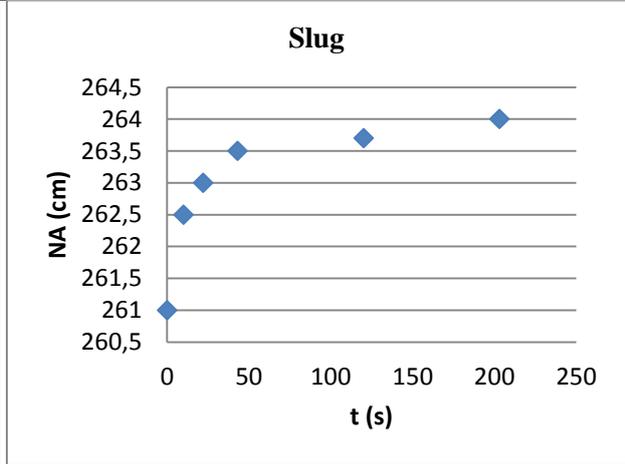
**P 3.5 (K = 12,55E-3 cm/s)**



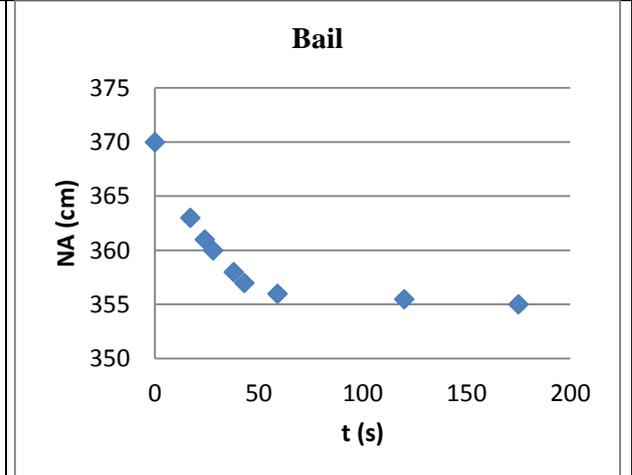
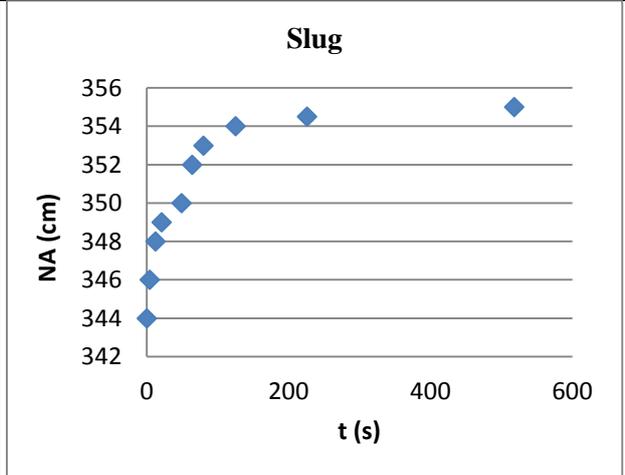
**P 5.1 (K = 0,39E-3 cm/s)**



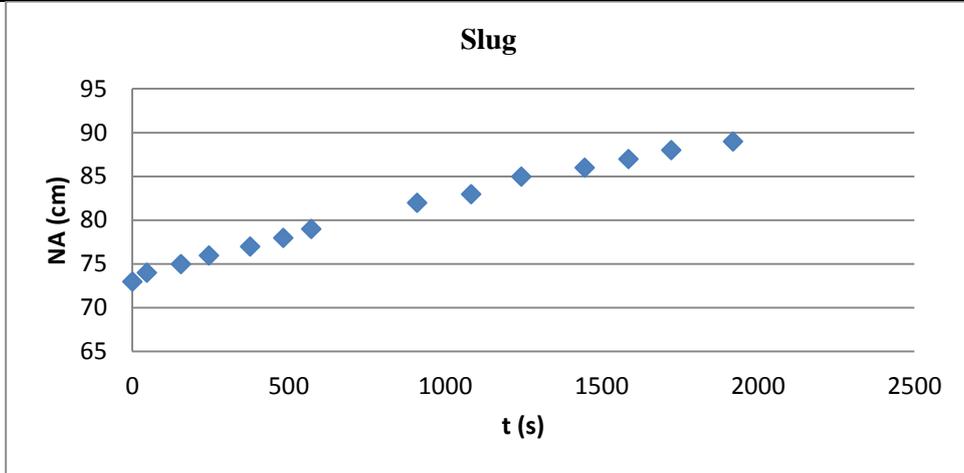
**P 5.3 (K = 7,91E-3 cm/s)**



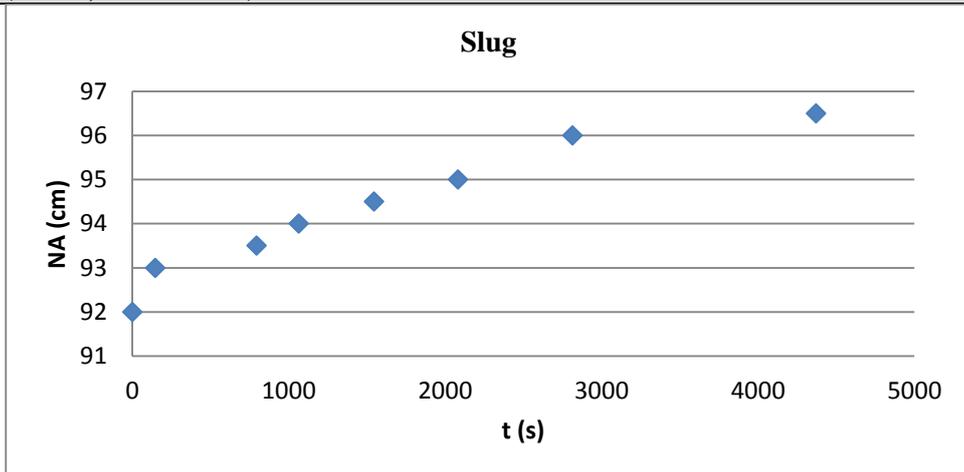
**P 5.5 (K = 3,72E-3 cm/s)**



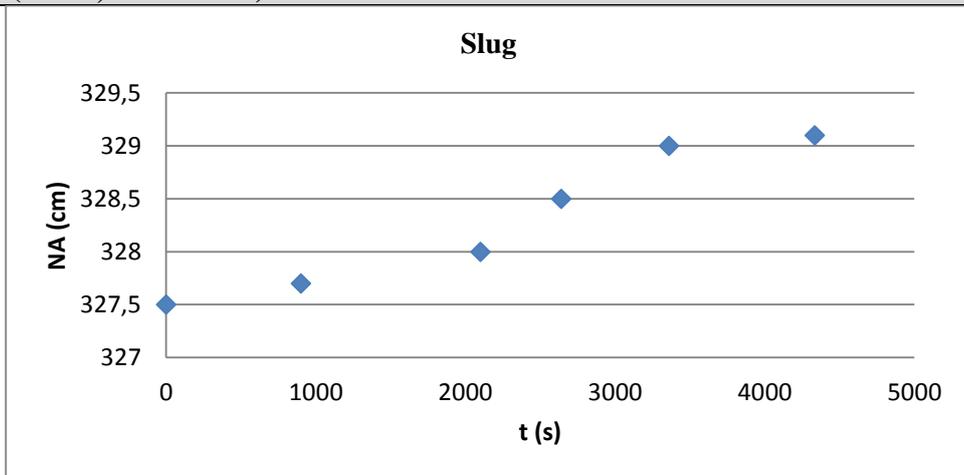
**P 1.3MN (K = 5,78E-5 cm/s)**



**P 3.1MN (K = 2,85E-6 cm/s)**

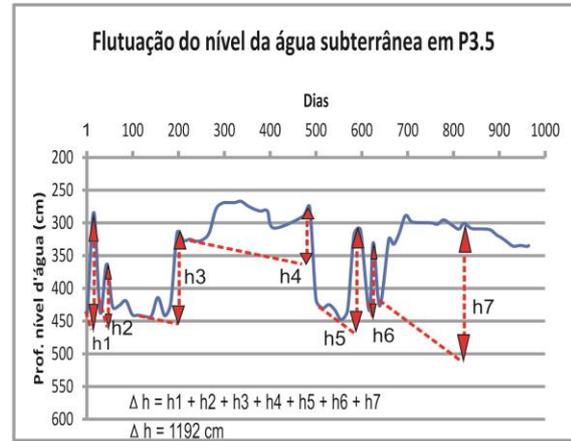
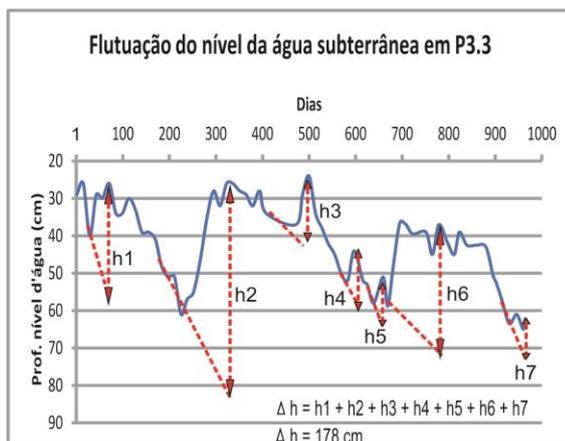
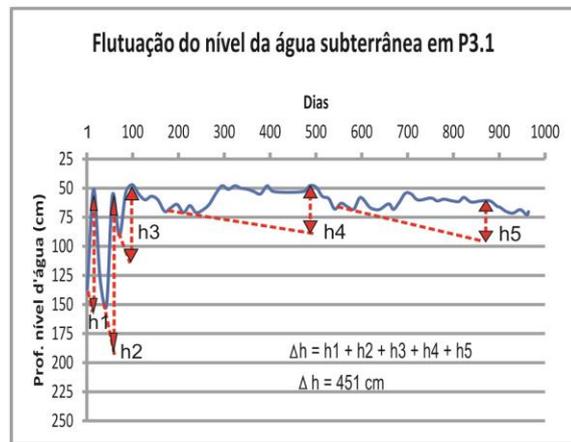
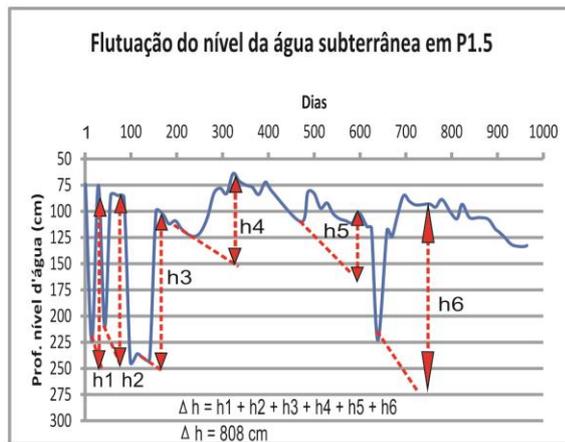
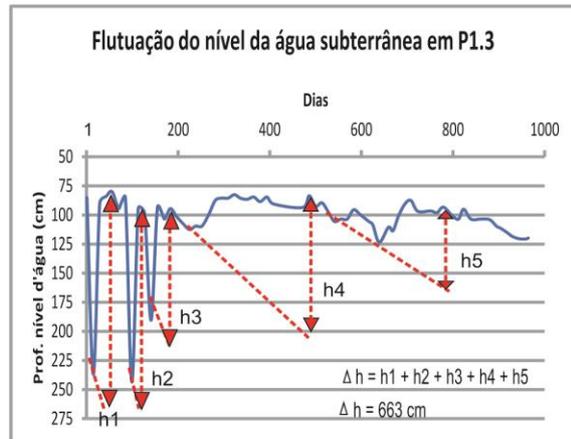
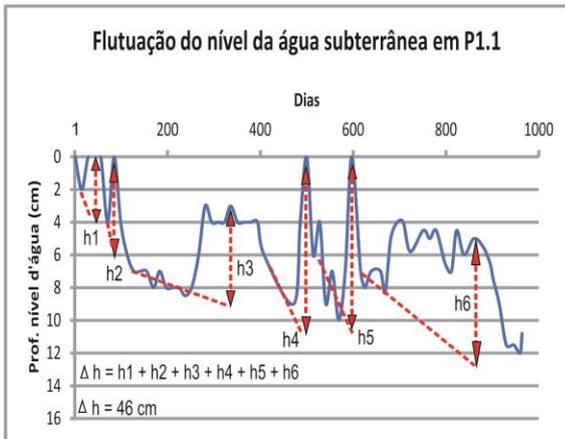


**P 5.5 MN (K = 2,82E-6 cm/s)**

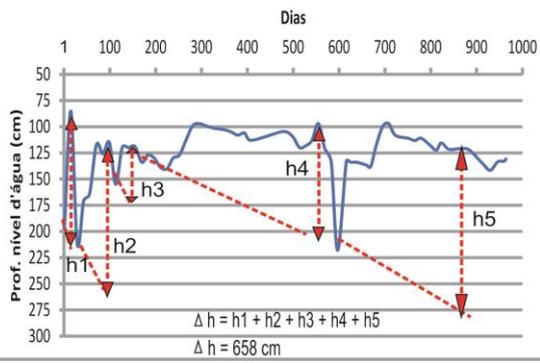


Anexo C

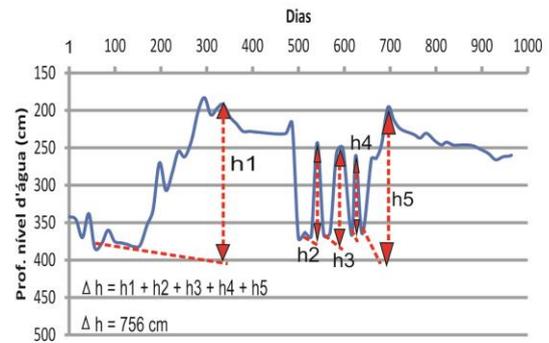
Gráficos base para a estimativa de recarga direta pelo método WTF.



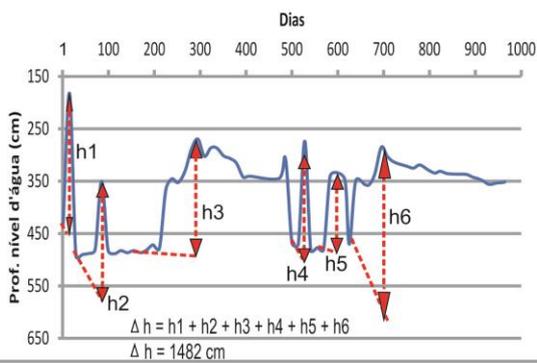
**Flutuação do nível da água subterrânea em P5.1**



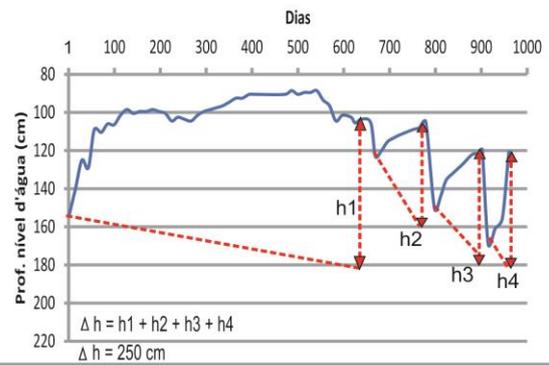
**Flutuação do nível da água subterrânea em P5.3**



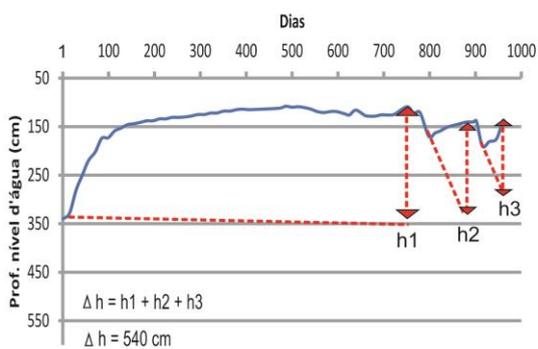
**Flutuação do nível da água subterrânea em P5.5**



**Flutuação do nível da água subterrânea em P1.3 MN**



**Flutuação do nível da água subterrânea em P3.1 MN**



**Flutuação do nível da água subterrânea em P5.5 MN**

