

PUCRS

ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS  
DOUTORADO

GIOVANNA RAMOS GARCEZ

**CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO  
POR PESTICIDAS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO MUNICÍPIO DE CANDELÁRIA**

Porto Alegre  
2019

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica  
do Rio Grande do Sul



**CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL  
DE CONTAMINAÇÃO POR PESTICIDAS EM ÁGUAS  
SUBTERRÂNEAS DO MUNICÍPIO DE CANDELÁRIA**

**GIOVANNA RAMOS GARCEZ**

LICENCIADA EM QUÍMICA

MESTRA EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**

**Agosto, 2019**



**CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL  
DE CONTAMINAÇÃO POR PESTICIDAS EM ÁGUAS  
SUBTERRÂNEAS DO MUNICÍPIO DE CANDELÁRIA**

**GIOVANNA RAMOS GARCEZ**

LICENCIADA EM QUÍMICA

MESTRA EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADOR: PROF. DR. Cássio Stein Moura

CO-ORIENTADOR: Prof(a). Dr(a). Jeane Estela Ayres de Lima

Tese realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

*Trabalho vinculado ao Projeto Mapeamento em Subsuperfície do aquífero Guarani*

**Porto Alegre  
Agosto, 2019**

## Ficha Catalográfica

G215c Garcez, Giovanna Ramos

Caracterização hidroquímica e avaliação do potencial de contaminação por pesticidas em águas subterrâneas do município de Candelária / Giovanna Ramos Garcez. – 2019.

146 p.

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Cássio Stein Moura.

Coorientadora: Profa. Dra. Jeane Estela Ayres de Lima.

1. água subterrânea. 2. pesticidas. 3. hidroquímica. I. Moura, Cássio Stein. II. Lima, Jeane Estela Ayres de. III. , . IV. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Clarissa Jesinska Selbach CRB-10/2051

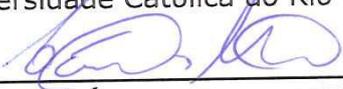


Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
 ESCOLA POLITÉCNICA  
 PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

## CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO POR PESTICIDAS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO MUNICÍPIO DE CANDELÁRIA

**CANDIDATA: GIOVANNA RAMOS GARCEZ**

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

  
 \_\_\_\_\_  
**DR. CÁSSIO STEIN MOURA - ORIENTADOR**

  
 \_\_\_\_\_  
**DRA. JEANE ESTELA AYRES DE LIMA - COORIENTADORA**

### BANCA EXAMINADORA

  
 \_\_\_\_\_  
**DRA. MARIA LUIZA CORREA DA CÂMARA ROSA - IGEO - UFRGS**

  
 \_\_\_\_\_  
**DR. LEONARDO MOREIRA DOS SANTOS - ESCOLA POLITÉCNICA - PUCRS - PUCRS**

  
 \_\_\_\_\_  
**DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES - DO PGETEMA - PUCRS**

**PUCRS**

Campus Central  
 Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 507 - CEP: 90619-900  
 Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625  
 E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br  
 www.pucrs.br/politecnica

*O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano.*

*(Isaac Newton)*

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a minha mãe, por ser minha primeira amiga, minha primeira professora e por ser sempre a primeira a me encorajar, a torcer por mim e a vibrar pelas minhas conquistas, a minha família pelo apoio durante esses anos de dedicação aos estudos.

## **AGRADECIMENTOS**

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 88887.091736/2014-01.

Ao prof. Dr. Cássio Stein Moura pela parceria desde o início do projeto.

À prof. Dra. Jeane Estela Ayres de Lima pela confiança e intensa ajuda.

À EMATER do município de Candelária, especialmente ao Sanderlei. Aos proprietários dos poços nos quais foram realizadas as coletas.

À Heldiane pela sua essencial ajuda nas análises laboratoriais. Aos colegas de projeto e amigos, Gabriela, Raiane, Daniela, Vanessa, Juliane, Júlio, Adolpho e toda equipe do GIGA que estiveram presentes durante este trabalho.

Aos bolsistas Eduarda Vargas Abati e Bruno Colling Acosta pelas contribuições no projeto.

Aos funcionários do laboratório LAG, Letícia Moser e Eduardo. À Letícia Marconatto. Ao Dr. Tiago Siqueira e ao Dr. Luiz Frederico Rodrigues.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>7</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>8</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>11</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>15</b>
<b>LISTA DE QUADROS .....</b>	<b>16</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>17</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>18</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>19</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>20</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>24</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>25</b>
<b>3.1. Recursos hídricos subterrâneos .....</b>	<b>25</b>
3.1.1. O Sistema Aquífero Guarani .....	28
3.1.2. O SAG no Rio Grande do Sul .....	31
3.1.3. Hidroquímica das águas subterrâneas.....	33
<b>3.2. Contaminação de águas subterrâneas por agrotóxicos.....</b>	<b>37</b>
3.2.1. O conceito de vulnerabilidade de aquíferos .....	41
3.2.2. Determinação de risco potencial de contaminação por agroquímicos .....	42
3.2.3. Métodos para a determinação da vulnerabilidade de aquíferos.....	45
3.2.3.1. O Sistema GOD .....	48
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>50</b>
<b>4.1. Área de estudo .....</b>	<b>50</b>
4.1.1. Coleta das amostras e análises físico-químicas .....	52
4.1.2. Análise de herbicidas .....	57
4.1.2.1. Análise do risco de contaminação .....	57
4.1.2.2. Análise dos herbicidas 2,4-D, glifosato e imazetapir nas amostras coletadas em Candelária.....	58
4.1.3. Tratamento dos dados hidroquímicos .....	61

4.1.4. Aplicação da metodologia GOD .....	64
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>66</b>
<b>5.1. Hidroquímica das águas .....</b>	<b>66</b>
5.1.1. Balanço iônico.....	73
5.1.2. Diagramas hidroquímicos .....	74
5.1.3. Análise de ânions e cátions .....	81
5.1.4. Dureza e alcalinidade das amostras .....	96
5.1.5. Análise de metais.....	98
<b>5.2. Análise de risco de contaminação.....</b>	<b>113</b>
<b>5.3. Determinação da vulnerabilidade .....</b>	<b>115</b>
<b>5.4. Análise de herbicidas.....</b>	<b>118</b>
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>120</b>
<b>7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>123</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>124</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>139</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Formas e ocorrência da água subterrânea (Adaptado de IGM, 2001). ...	26
Figura 3.2. Tipos de aquífero (Teixeira, 2000). .....	28
Figura 3.3. Mapa da área e contexto geotectônico da Bacia do Paraná (Freitas; Roisenberg; Andriotti, 2016).....	29
Figura 3.4. Distribuição dos compartimentos estruturais distribuídos nas zonas confinada e aflorante do SAG no Rio Grande do Sul (Machado, 2005).	32
Figura 3.5. Principais processos dos agrotóxicos no ambiente após aplicação (Rebello; Caldas, 2014).....	38
Figura 3.6. Sistema GOD para avaliação da vulnerabilidade do aquífero à contaminação (Foster, 2002).....	49
Figura 4.1. Localização do município de Candelária no Estado.....	50
Figura 4.2. Localização dos poços analisados no município de Candelária. ....	53
Figura 4.3. Ficha de coleta dos dados dos poços amostrados. ....	53
Figura 4.4. Coleta de amostra diretamente do poço. ....	55
Figura 4.5. (a) Sistema de vácuo. Cartuchos C18 (contendo sílica) para a etapa de microextração dos herbicidas. (b) Processo de secagem em fluxo de ar comprimido (SOARES, 2019).....	60
Figura 4.6. Estrutura do diagrama de Piper (Fonte: GoldenSoftware). ....	63
Figura 4.7. Diagrama de Stiff para águas de diferentes tipos de rochas (Adaptados de Hounslow, 1995). ....	63
Figura 5.1. A) Gráfico com as medidas de condutividade elétrica. B) Distribuição espacial da média da condutividade elétrica no município.....	68
Figura 5.2. A) Gráfico das medidas de pH das duas coletas em Candelária. B) Distribuição espacial da média do pH das amostras coletadas.....	70
Figura 5.3. Gráfico do balanço iônico das amostras da 1ª amostragem. ....	73

Figura 5.4. Diagrama de Piper com a representação dos tipos de água encontrados em Candelária. ....	75
Figura 5.5. Distribuição dos pontos classificados no mapa hidrogeológico de Candelária. ....	76
Figura 5.6. Diagramas de Stiff das amostras de água com maior tempo de residência subterrânea. ....	79
Figura 5.7. Diagramas de Stiff das amostras de água com baixo tempo de residência subterrânea. ....	80
Figura 5.8. Diagramas de Stiff das amostras de água bicarbonatadas mistas com maior concentração de carbonato e bicarbonato. ....	81
Figura 5.9. Diagramas de Stiff das amostras LR02 e PIN02. ....	81
Figura 5.10. A) Concentrações de fluoreto nas amostras. B) Distribuição espacial da concentração média de fluoreto no mapa hidrogeológico do município de Candelária. ....	83
Figura 5.11. A) Concentrações de cloreto nas amostras. B) Distribuição espacial da concentração média de cloreto no mapa hidrogeológico do município de Candelária. ....	85
Figura 5.12. A) Concentrações de sulfato nas amostras. B) Distribuição espacial da concentração média de sulfato no mapa hidrogeológico do município de Candelária. ....	86
Figura 5.13. A) Concentrações de fosfato nas amostras. B) Distribuição espacial da concentração média de fosfato no mapa hidrogeológico do município de Candelária. ....	88
Figura 5.14. A) Concentrações de nitrato nas amostras. B) Distribuição espacial da concentração média de nitrato no mapa hidrogeológico do município de Candelária. ....	89
Figura 5.15. A) Concentrações de sódio nas amostras. B) Distribuição espacial da concentração média de sódio no mapa hidrogeológico do município de Candelária. ....	91
Figura 5.16. A) Concentrações de potássio nas amostras. B) Distribuição espacial da concentração média de potássio no mapa hidrogeológico do município de Candelária. ....	92

- Figura 5.17. A) Concentrações de cálcio nas amostras. B) Distribuição espacial da concentração média de cálcio no mapa hidrogeológico do município de Candelária. .... 94
- Figura 5.18. A) Concentrações de magnésio nas amostras. B) Distribuição espacial da concentração média de magnésio no mapa hidrogeológico do município de Candelária. .... 95
- Figura 5.19. Dureza total das amostras coletadas em Candelária. .... 96
- Figura 5.20. Alcalinidade das amostras coletadas em Candelária. .... 97
- Figura 5.21. A) Concentrações de alumínio das amostras coletadas em Candelária. B) Distribuição espacial da concentração média de alumínio no mapa hidrogeológico do município de Candelária. .... 99
- Figura 5.22. Concentrações de arsênio das amostras coletadas em Candelária. B) Distribuição espacial da concentração média de arsênio no mapa hidrogeológico do município de Candelária. .... 101
- Figura 5.23. A) Concentrações de bário das amostras coletadas em Candelária. B) Distribuição espacial da concentração média de bário no mapa hidrogeológico do município de Candelária. .... 102
- Figura 5.24. A) Concentrações de cádmio das amostras coletadas em Candelária. B) Distribuição espacial da concentração média de cádmio no mapa hidrogeológico do município de Candelária. .... 104
- Figura 5.25. A) Concentrações de cobre das amostras coletadas em Candelária. B) Distribuição espacial da concentração média de cobre no mapa hidrogeológico do município de Candelária. .... 105
- Figura 5.26. A) Concentrações de cromo das amostras coletadas em Candelária. B) Distribuição espacial da concentração média de cobre no mapa hidrogeológico do município de Candelária. .... 106
- Figura 5.27. A) Concentrações de ferro das amostras coletadas em Candelária. B) Distribuição espacial da concentração média de ferro no mapa hidrogeológico do município de Candelária. .... 108
- Figura 5.28. A) Concentrações de manganês das amostras coletadas em Candelária. B) Distribuição espacial da concentração média de manganês no mapa hidrogeológico do município de Candelária. .... 109
- Figura 5.29. A) Concentrações de selênio das amostras coletadas em Candelária. B) Distribuição espacial da concentração de selênio no mapa hidrogeológico do município de Candelária. .... 111

- Figura 5.30. A) Concentrações de zinco das amostras coletadas em Candelária. B) Distribuição espacial da concentração de zinco no mapa hidrogeológico do município de Candelária..... 112
- Figura 5.31. Localização dos pontos onde a vulnerabilidade foi determinada pelo método GOD. .... 116
- Figura 5.32. Distribuição do parâmetro D relacionado a profundidade do nível freático no índice GOD no município de Candelária. .... 118

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos com maior risco de contaminação de acordo com os critérios da EPA. ....	43
Tabela 3.2. Critérios utilizados para a avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais (Filizola, 2005). ....	44
Tabela 5.1. Parâmetros físico-químicos medidos <i>in situ</i> na 2ª coleta em Candelária. ....	71
Tabela 5.2. Resultados da aplicação do método GOD em Candelária. ....	116

## LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Classificação das águas do SAG (Adaptado de PSAG/OEA/PEA, 2009). .....	30
Quadro 3.2. Unidades hidroestratigráficas do Estado. ....	33
Quadro 3.3. Classificação dos constituintes dissolvidos em águas subterrâneas (Feitosa et al, 2008). ....	34
Quadro 3.4. Principais métodos empregados na análise de dados hidroquímicos (Gastmans et al., 2005).....	36
Quadro 3.5. Algumas definições de vulnerabilidade à contaminação (Melo, 2017). .	42
Quadro 3.6. Métodos e parâmetros utilizados para determinação da vulnerabilidade. .....	47
Quadro 4.1. Informações dos poços em Candelária cadastrados no SIAGAS. ....	51
Quadro 4.2. Informações dos pontos de coleta.....	54
Quadro 4.3. Parâmetros instrumentais utilizados nas análises por ICP OES. ....	56
Quadro 4.4. Características dos dez agrotóxicos mais utilizados na região de Candelária. ....	58
Quadro 5.1. Classificação das águas das amostras coletadas em Candelária. ....	78
Quadro 5.2. Propriedades físico-químicas dos dez agrotóxicos mais utilizados em Candelária. ....	114
Quadro 5.3. Risco de contaminação de águas subterrâneas por diferentes métodos. .....	115

## LISTA DE SÍMBOLOS

2,4-D	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético	
ANA	Agência Nacional de Águas	
A	Área	km <sup>2</sup>
CE	Condutividade elétrica	μS/cm
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo	
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente	
CPRM	Serviço Geológico do Brasil	
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária	
EPA	Environmental Protection Agency	
GUS	Groundwater Ubiquity Score	
K <sub>oc</sub>	Coeficiente de sorção à matéria orgânica	
pH	Potencial Hidrogeniônico	
ppm	Parte por milhão	
RIMAS	Rede Integrada de Monitoramento de Águas Subterrâneas	
SAG	Sistema Aquífero Guarani	
SASG	Sistema Aquífero Serra Geral	
SIAGAS	Sistema de Informações de Águas Subterrâneas	
STD	Sólidos Totais Dissolvidos	
VMP	Valor Máximo Permitido	

## RESUMO

RAMOS GARCEZ, GIOVANNA. **Caracterização hidroquímica e avaliação do potencial de contaminação por pesticidas em águas subterrâneas do município de Candelária**. Porto Alegre. 2019. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O presente estudo tem como objetivo caracterizar parâmetros físico-químicos de águas subterrâneas no município de Candelária, correlacionando a existência de espécies com causas geológicas e/ou antropológicas, além de avaliar a vulnerabilidade local e o potencial risco de contaminação de agrotóxicos mais empregados nos diversos cultivos da região. O estudo foi desenvolvido a partir da coleta e análise de 26 amostras de poços localizados na zona rural, em duas épocas distintas. A caracterização hidroquímica foi realizada através da interpretação dos diagramas de Piper e Stiff e da distribuição dos resultados em mapas temáticos. Os resultados foram comparados com os valores máximos permitidos (VMP) pela Portaria de Consolidação nº 005/2017 e pela Resolução CONAMA 396/2008. Para avaliar o potencial de contaminação dos agrotóxicos utilizados na região, foram aplicados os critérios de triagem da EPA, o índice de GUS e o método de GOSS. A presença dos herbicidas glifosato, imazetapir e ácido 2,4-diclorofenoxiacético foi investigada nas amostras coletadas. Resultados indicaram predomínio de águas bicarbonatadas sódicas, divididas em dois grupos, um com maiores concentrações de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , indicando evolução de águas  $\text{Ca-HCO}_3$  para  $\text{Na-HCO}_3$ , e um segundo grupo com menos espécies dissolvidas, indicando uma rápida circulação e baixo tempo de residência. Foram encontradas concentrações acima do VMP para 11 poços, em pelo menos uma das coletas. Não foi detectada a presença dos herbicidas investigados nas amostras. A partir da distribuição das análises dos principais parâmetros, foi possível determinar as características predominantes das águas subterrâneas em cada área de afloramento investigada.

Palavras-Chaves: água subterrânea, pesticidas, hidroquímica.

## ABSTRACT

GARCEZ, Giovanna Ramos. **Hydrochemical characterization and evaluation of the pesticide risk pollution in groundwater in the municipality of Candelária.** Porto Alegre. 2019. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The present study aims to characterize groundwater physicochemical parameters in the municipality of Candelária, correlating the existence of species with geological and/or anthropological causes, in addition to assessing the local vulnerability and potential risk of contamination of pesticides most used in the various crops of the region. The study was developed from the collection and analysis of 26 samples from wells located in the rural area, in two different times. The hydrochemical characterization was performed through the interpretation of Piper and Stiff diagrams and the distribution of results in thematic maps. Results were compared to the maximum contaminant levels (MCL) by Consolidation Ordinance No. 005/2017 and CONAMA Resolution 396/2008. To assess the potential for contamination of pesticides used in the region, the EPA screening criteria, the GUS index and the GOSS method were applied. The presence of glyphosate, imazethapyr and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicides was investigated in the collected samples. Results indicated a predominance of sodium bicarbonate waters, divided into two groups, one with higher  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  concentrations, indicating water  $\text{Ca-HCO}_3$  to  $\text{Na-HCO}_3$  evolution and a second group with fewer dissolved species, indicating rapid circulation and short residence time. Concentrations above MCL were found for 11 wells in at least one of the collections. The presence of the investigated herbicides in the samples was not detected. The vulnerability in the 4 evaluated points varied from low to high. From the distribution of the analysis of the main parameters, it was possible to determine the predominant characteristics of groundwater in each outcrop area investigated.

Key-words: groundwater, hydrochemistry, pesticide.

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, inúmeros estudos têm sido realizados na tentativa de ampliar os conhecimentos sobre os recursos hídricos existentes com potencial alto de exploração frente ao aumento dos períodos de seca recentes em nosso país. Uma das alternativas mais pesquisadas conceitualmente é o uso de águas subterrâneas para fins de abastecimento, irrigação, entre outras aplicações. Apesar do grande interesse, ainda existem muitas lacunas a serem estudadas sobre o assunto devido, por exemplo, a falta de informações em menor escala com relação a hidroquímica das águas, ramo da hidrogeologia que estuda a caracterização e migração das substâncias químicas presentes nas águas subterrâneas. Embora as águas subterrâneas apresentem, de forma geral, excelente qualidade e disponibilidade, sendo aptas para consumo muitas vezes sem tratamento prévio, a ampla diversidade litológica faz com que sua composição química seja bastante variada, podendo apresentar elevados teores de sais dissolvidos devido a processos naturais de solubilização, limitando seu uso localmente (ANA, 2005; Goffermann, 2013).

Estima-se que o Brasil possua 12% da disponibilidade de água doce do planeta. Porém a distribuição desse recurso em nosso território se dá de forma desigual, com uma maior concentração deste recurso em regiões com menor densidade demográfica. A região Norte, por exemplo, concentra aproximadamente 80% da quantidade de água disponível, mas representa apenas 5% da população brasileira. Já as regiões próximas ao Oceano Atlântico possuem mais de 45% da população, porém, menos de 3% dos recursos hídricos do país (ANA, 2018). Devido a esta disparidade, as águas subterrâneas representam uma fonte expressiva de água no país, representando cerca de 30 a 40% do abastecimento da população, sobretudo em cidades de médio e pequeno porte (Hirata et al., 2010). A água subterrânea

representa mais de 80% de toda a água disponível para o abastecimento da população mundial, e periodicamente, os volumes são recalculados em função da descoberta de novas reservas e do redimensionamento das existentes. No estado do Rio Grande do Sul, segundo o Atlas de Abastecimento Urbano de Água da Agência Nacional das Águas (2010), cerca de 60% dos municípios (a maioria com menos de 50 mil habitantes) são abastecidos exclusivamente por águas subterrâneas e 13% são abastecidos de forma mista.

A determinação da relação entre as propriedades físicas e químicas das águas subterrâneas com os tipos litológicos de uma determinada área tem sido solucionada com a utilização da hidroquímica, sendo possível estabelecer, a partir do conhecimento dos litotipos constituintes de determinado aquífero, quais seriam as propriedades físico-químicas e os constituintes previstos para estas águas subterrâneas (Gastmans et al., 2005). Os padrões de qualidade são alguns dos instrumentos legais utilizados para avaliar a evolução da qualidade e controle da poluição das águas subterrâneas (CETESB, 2016). Dentre os instrumentos legais, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) dispõe da Resolução 396 (BRASIL, 2008), que define a classificação e as diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas, por meio da sua caracterização hidrogeoquímica comparada a padrões de referência. Esses padrões são definidos tendo como base os componentes e suas concentrações que podem apresentar algum risco para a saúde humana e, em alguns casos, em características organolépticas da água, conforme recomendação da Organização Mundial da Saúde – OMS (CETESB, 2016).

Além das características das águas subterrâneas atribuídas a interações na natureza que podem contribuir para a sua não potabilidade, fatores antrópicos devem ser analisados. As poluições resultantes do despejo de esgotos nos mananciais, produtos químicos a partir de efluentes industriais e contaminação por pesticidas a partir do uso na agricultura, constituem os maiores riscos associados à água potável para consumo humano (Davies e Mazumder, 2003). Diversos estudos apontam pesticidas como um dos principais poluentes das águas superficiais e subterrâneas. A intensa atividade agrícola em regiões com reservatórios subterrâneos atua como um fator de risco potencial de contaminação desses recursos. Programas para o

monitoramento da qualidade de águas são uma forma do governo controlar a qualidade das águas nessas regiões. Sendo o Brasil líder mundial no uso de pesticidas desde 2008, bem como um dos maiores produtores de diversos tipos de cultivo, é natural a necessidade de acompanhamento de indicadores de qualidade de águas com relação a possíveis contaminações devido a infiltração dessas substâncias no solo, atingindo os reservatórios de água. Além do monitoramento, técnicas para estimar o risco de contaminação de determinadas substâncias baseadas nas suas características físico-químicas e em condições do ambiente são ferramentas úteis para seleção dos princípios ativos que devem ser prioritariamente analisados em programas de monitoramento ambiental e para o estabelecimento de indicadores ambientais.

Devido à dificuldade de acesso a informações atualizadas sobre a qualidade das águas subterrâneas no Rio Grande do Sul, este trabalho tem como um dos seus objetivos a caracterização das águas do município de Candelária, localizado na região Central do Estado, a cerca de 182 km de Porto Alegre. A cidade foi escolhida por estar localizada na região de recarga do Sistema Aquífero Guarani, uma das principais reservas hídricas subterrâneas do Estado. Apesar do abastecimento urbano controlado pela CORSAN ser realizado com captação de águas superficiais, muitas residências e estabelecimentos escolares localizados na zona rural do município são abastecidos com água proveniente de poços profundos que estão, muitas vezes, localizados nas proximidades de lavouras. A grande maioria desses poços não apresenta informações completas e atualizadas no Sistema de Informações de Águas Subterrâneas (SIAGAS) mantido pelo Serviço Geológico do Brasil (CPRM), o que agrega importância a realização do estudo na região. A partir do monitoramento de 26 poços, buscou-se caracterizar e mapear a região com relação a qualidade das águas, possíveis interações entre diferentes sistemas aquíferos, contaminações naturais, além da avaliação da presença dos pesticidas glifosato e ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), dois dos herbicidas mais utilizados na região, e imazetapir, empregado principalmente no cultivo de arroz, comum na região. Além da análise dos agrotóxicos já citados, foram realizadas avaliações de risco de contaminação por diferentes pesticidas utilizados na região com o objetivo de indicar alternativas no emprego de agrotóxicos e conscientização da importância do uso

controlado de tais substâncias. Por fim, foi avaliada a vulnerabilidade local dos aquíferos em quatro diferentes pontos no município, a partir das características extraídas dos perfis de poços nesses locais.

## 2. OBJETIVOS

O estudo proposto tem como objetivo avaliar as características hidroquímicas e o risco de contaminação por pesticidas das águas subterrâneas na região do Município de Candelária.

### Objetivos Específicos

- Analisar as características físico-químicas das águas subterrâneas dos aquíferos, para sua gestão e sua adequabilidade ao uso para consumo humano;
- Caracterizar e interpretar possíveis padrões hidroquímicos dos aquíferos, tendo como base análises químicas de amostras de água de diversos poços da região;
- A partir da identificação da não conformidade em relação aos parâmetros selecionados, mapear esses locais com anomalias e avaliar as suas possíveis origens;
- Investigar a presença dos herbicidas 2,4-D, glifosato e imazetapir nas amostras de águas subterrâneas coletadas no município;
- Avaliar o potencial risco de contaminação por pesticidas utilizados nos principais cultivos na região, devido as características físico-químicas dos compostos.
- Estimar a vulnerabilidade à contaminação nos aquíferos através do método de GOD.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo pretende-se apresentar o estado da arte relativo aos temas desenvolvidos na Tese. São abordados os aspectos gerais e específicos relativos às águas subterrâneas, à caracterização da área de estudo, aos principais métodos de avaliação da vulnerabilidade de águas subterrâneas e estimativa do potencial risco de contaminação por agroquímicos empregados na região.

#### **3.1. Recursos hídricos subterrâneos**

Apesar do grande volume de água existente na Terra, cerca de 97% encontra-se na forma salgada, dificultando seu uso devido ao elevado custo de tratamento e ao impacto ambiental do rejeito resultante da dessalinização. Os demais 3% encontram-se na forma de água superficial e subterrânea, sendo a última cerca de 1%, o que torna essencial a existência de estudos para viabilizar a sua utilização de forma que não gere impactos e preserve esse recurso (Demoliner, 2008).

As águas subterrâneas correspondem a porção da água encontrada no subsolo que provém da infiltração da água da precipitação pluviométrica como principal mecanismo de recarga, além da alimentação direta de rios e lagos. Parte da água que consegue infiltrar pelo solo percola pelos poros até certa profundidade. Durante este processo, outra parte fica retida nos poros, caracterizando a umidade do solo, enquanto o restante segue até a camada impermeável. Essa camada de sedimentos, ou rocha saturada permite que as águas se movimentem no seu interior, podendo ser encontradas sob várias condições, definidas como confinadas, confinadas drenantes e suspensas, bem como de acordo com o tipo litológico: poroso, fissural e cárstico (Cardoso, 2010).

Abaixo da superfície do terreno, a água contida no solo e nas formações geológicas é dividida ao longo da vertical, basicamente, em duas zonas horizontais: zona saturada e zona não saturada, de acordo com a proporção relativa do espaço poroso que é ocupado pela água. A zona saturada fica situada abaixo da superfície freática e, nela, todos os vazios existentes nos sedimentos estão preenchidos com água. A zona não saturada, também chamada de zona de aeração ou zona vadosa (rasa), situa-se entre a superfície freática e a superfície do terreno e, nela, os poros estão parcialmente preenchidos por gases (principalmente ar e vapor d'água) e por água (Feitosa et al., 2008).

A CPRM (2019) define que o aquífero livre ou freático (não confinado) é aquele constituído por uma formação geológica permeável e superficial, totalmente aflorante em toda a sua extensão e limitado na base por uma camada impermeável, onde a superfície superior da zona saturada está em equilíbrio com a pressão atmosférica. Já o aquífero confinado pode ser definido como aquele constituído por uma formação geológica permeável, confinada entre duas camadas impermeáveis ou semipermeáveis. A pressão da água no topo da zona saturada é maior do que a pressão atmosférica naquele ponto, o que faz com que a água ascenda na coluna de água no poço para além da zona aquífera. O reabastecimento ou recarga do aquífero, através das chuvas, dá-se preferencialmente nos locais onde a formação aflora na superfície topográfica do terreno (Figura 3.1).

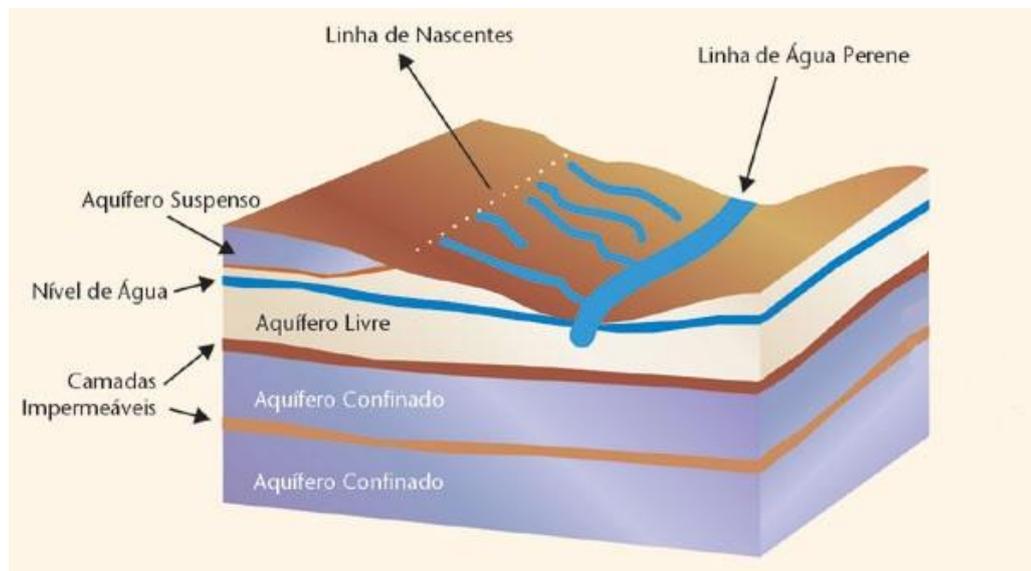


Figura 3.1. Formas e ocorrência da água subterrânea (Adaptado de IGM, 2001).

As camadas confinantes são unidades geológicas com pouca ou nenhuma permeabilidade intrínseca, podendo ser classificadas de acordo com a formação geológica em (Fetter, 2001):

- Aquiclude: é formado por materiais porosos com capacidade para armazenar água, atingindo em alguns casos o grau de saturação máximo, porém, é incapaz de transmitir água. Estes correspondem a formações impermeáveis, como as camadas de argila.
- Aquitardo: formado por uma camada ou rochas semipermeáveis, delimitada no topo e/ou na base por camadas com permeabilidade muito maiores. Apesar de armazenarem água em quantidades significativas, não permitem a sua circulação com eficiência. Incluem-se as argilas siltosas ou arenosas.
- Aquifugos: correspondem a materiais impermeáveis, com baixo grau de porosidade, que não armazenam e nem transmitem água. Como exemplo citam-se as rochas duras, cristalinas, metamórficas e vulcânicas, sem fraturamento ou alteração.

Segundo Teixeira et al. (2000), a água subterrânea pode mover-se lentamente pelos poros ou vazios originais da rocha (porosidade primária) ou nas fissuras e cavidades de dissolução, desenvolvidas após a sua formação (porosidade secundária). A porosidade primária ocorre geralmente nas rochas sedimentares, dando origem aos aquíferos porosos, onde a água encontra-se armazenada nos espaços entre os grãos criados durante a formação da rocha, como no caso dos arenitos do Sistema Aquífero Guarani. A porosidade secundária está associada ao chamado meio anisotrópico, originando os aquíferos fissurais, cuja porosidade e permeabilidade estão fundamentalmente relacionadas com fraturas de rochas relativamente impermeáveis (ígneas ou metamórficas), como os basaltos. Já os aquíferos cársticos, formados em rochas carbonáticas (sedimentares ou metamórficas) contém cavidades originadas por dissolução do carbonato pela água, formando soluções que podem chegar à concentração máxima (saturação). Devido a possibilidade de atingir aberturas muito grandes, eventualmente criam verdadeiros rios subterrâneos, como na região da Gruta de Maquiné em Minas Gerais (Figura 3.2).

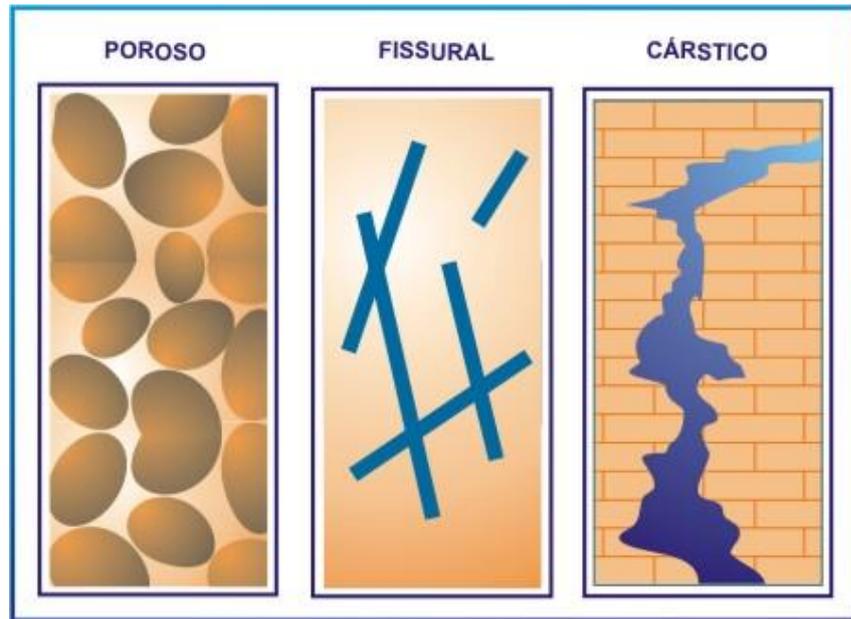


Figura 3.2. Tipos de aquífero (Teixeira, 2000).

### 3.1.1. O Sistema Aquífero Guarani

O Sistema Aquífero Guarani (SAG) é formado por unidades hidroestratigráficas associadas a um conjunto de rochas clásticas (por exemplo, arenitos) da Bacia do Paraná (Brasil e Paraguai), Bacia Chacoparanaense (Argentina) e Bacia Norte (Uruguai) cujas idades variam entre 400 e 100 milhões de anos. Localizado numa área de aproximadamente  $1,2 \times 10^6$  km<sup>2</sup>, sendo a maior porção (71%) em território brasileiro, encontra-se distribuído entre os estados de São Paulo, Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (Figura 3.3) (Machado, 2005; Rebouças e Amore, 2002).

É um sistema complexo e heterogêneo no qual as estruturas geotectônicas (arcos, falhas e diques), condicionantes sedimentares (geometria, granulometria, grau de diagênese, estratos que o constituem e sua relação com os estratos inferiores e superiores) e geomorfologia (altimetria, declividade e formas do relevo) controlam os fluxos regionais e locais das águas subterrâneas (Löbler; Borba; Silvério da Silva, 2015).

No Brasil, o SAG é predominantemente constituído por sequências de arenitos, pertencentes a várias unidades hidroestratigráficas e interconectadas, sendo que a

mais importante é a Formação Botucatu, constituída de arenitos médios a finos, que foram recobertos por derrames de rochas vulcânicas confinantes da Formação Serra Geral que podem chegar a 1500 m de espessura no centro da bacia sedimentar. Também conhecido como Sistema Aquífero Serra geral (SASG) esses derrames basálticos apresentam composição majoritariamente básica, A característica principal desta unidade quando confrontada com as demais unidades hidroestratigráficas do SAG, é que, sendo constituídos por uma sequência de derrames ácidos e básicos que vão de basaltos à riolitos, passando por riodacitos, apresenta porosidade exclusiva por fraturas (Machado, 2005)

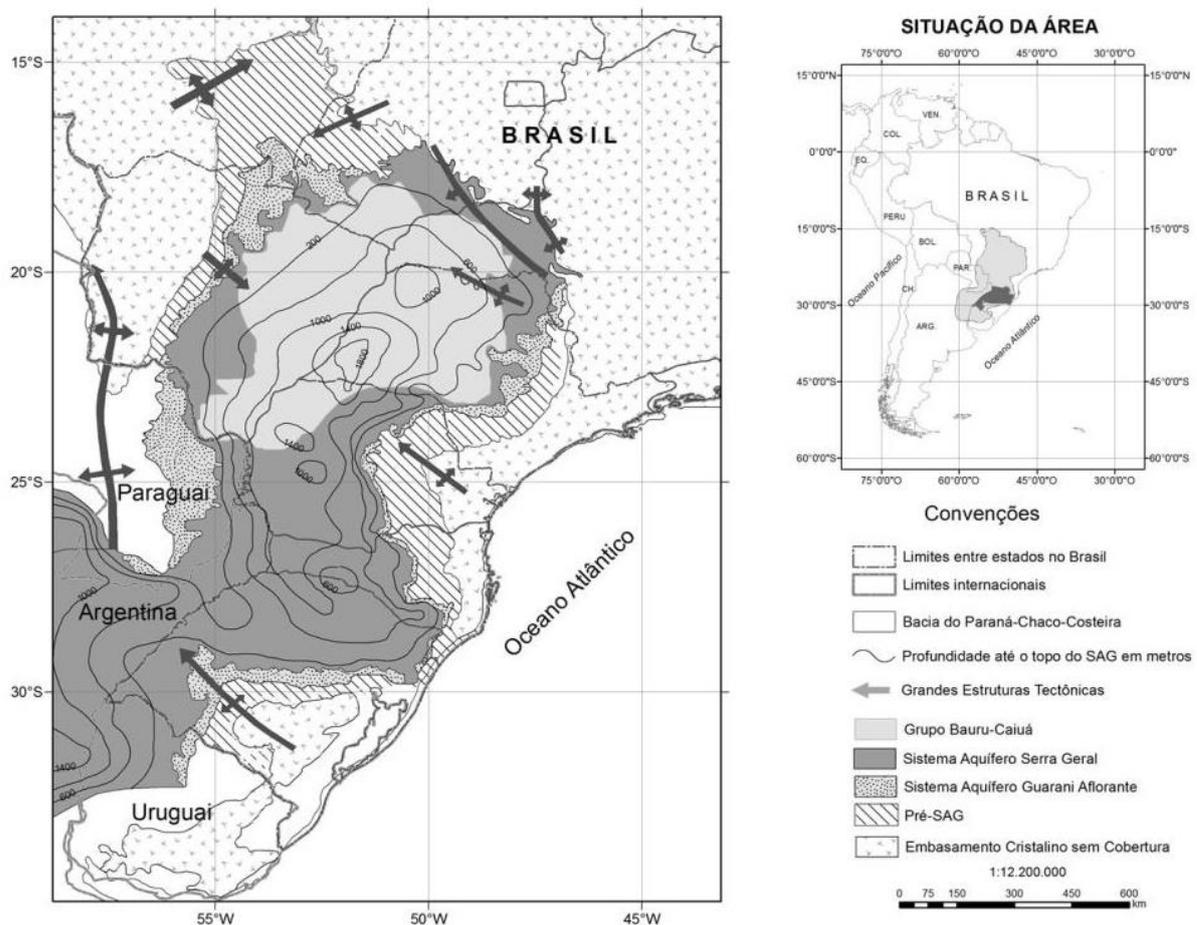


Figura 3.3. Mapa da área e contexto geotectônico da Bacia do Paraná (Freitas; Roisenberg; Andriotti, 2016).

As características hidroquímicas das águas subterrâneas variam conforme diversas condições, sendo as interações entre rocha e água uma das mais importantes. Outros fatores, tais como velocidade de fluxo, tempo de residência, nível

hidráulico e recarga, além de ciclos, variações climáticas e presença de contaminantes, também influenciam na sua composição. Em geral, as águas do SAG são potáveis, com condutividade elétrica (CE) < 1.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , baixa velocidade de fluxo, altas variações de pH (entre 4,5 e 11), porém na maioria dos casos próximos da neutralidade (PSAG/OEA/PEA, 2009). Um resumo dos tipos de águas predominantes e suas características é apresentado no quadro 3.1.

Quadro 3.1. Classificação das águas do SAG (Adaptado de PSAG/OEA/PEA, 2009).

Grupo	Subgrupo (concentrações iônicas)	CE (mS/cm)	pH
Tipo A: Águas geralmente potáveis, bicarbonatadas cálcicas ( $\text{Ca-HCO}_3$ ) e subordinadamente águas bicarbonatadas calcomagnésicas e calco-sódicas ( $\text{CaMg-CO}_3$ ).	A1: $\text{Na}^+ > \text{Cl}^-$ A2: $\text{Na}^+ \leq \text{Cl}^-$	< 150	4 a 8
Tipo B: Águas geralmente potáveis, bicarbonatadas sódicas ( $\text{Na-HCO}_3$ ).	B1: $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$ B2: $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$	Entre 200 e 600	7 a 10
Tipo C: composição oscila entre bicarbonatadas, sulfatadas, cloruradas sódicas ( $\text{Na-HCO}_3\text{SO}_4\text{Cl}$ ) e cloruradas-sódicas ou sulfatadas-sódicas.	C1: $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$ C2: $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ C3: $\text{Na-Cl}$ ou $\text{NaSO}_4$	> 500	7 a 9
Tipo D: cloretadas sódicas, cálcicas ou magnesianas		Entre 30 e 240	5 a 6

As águas do Tipo A apresentam pequena evolução hidroquímica, com pouca mineralização e baixa condutividade, devido a quantidade reduzida de espécies iônicas dissolvidas. São encontradas próximas às faixas de afloramento, junto ou próximo às áreas de recarga. Já as águas do Tipo B representam uma evolução do tipo anterior, exibindo maior grau de mineralização e condutividades médias, com o aumento progressivo da alcalinidade em toda a zona na qual o processo de intercâmbio iônico é dominante, localizando-se em áreas intermediárias do setor confinado do SAG. Tipos B2 são mais comuns no centro da bacia devido a provável influência de águas de aquíferos cobertos pelo SAG em sua composição. Presença de águas com concentração  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$  implica fontes de sulfatos associadas a fluxos ascendentes de águas em contato com gessos nas formações do pré-SAG. As águas do Tipo C representam uma mistura das águas do Tipo B com águas mais salinizadas, provenientes de aquíferos sotopostos ao SAG. Têm ocorrência nas zonas com

condições mais severas de confinamento, sendo as mais salinas de todas as encontradas, normalmente no centro da bacia.

### 3.1.2. O SAG no Rio Grande do Sul

No Rio Grande do Sul o SAG é dividido em pelo menos quatro grandes compartimentos constituídos por unidades hidroestratigráficas que estão distribuídas nas zonas confinada e de afloramento (Figura 3.4), apresentando grande complexidade estratigráfica quando comparado a outros Estados brasileiros, ocupando 55 % do território, sendo a principal reserva subterrânea do Rio Grande do Sul (Machado, 2005).

A zona de afloramento está distribuída na região central do Estado, entre os municípios de Santana do Livramento a oeste e Santo Antônio da Patrulha a leste. É constituída pelas unidades estratigráficas Botucatu, Guará, Arenito Mata, Caturrita, Alemoa, Passo das Tropas 1 e 2, Sanga do Cabral e Piramboia cujas principais características estão listadas no Quadro 3.2. Quanto ao potencial de abastecimento desta zona destaca-se a unidade Guará, que apresenta capacidades específicas médias entre 2 e 4 m<sup>3</sup>/h/m, e vazões que alcançam mais de 100 m<sup>3</sup>/h. A formação Botucatu apresenta melhor potencial na zona confinada, enquanto a produtividade da formação Piramboia apresenta uma variação muito grande ao longo das porções oeste e leste do Estado. Quanto à qualidade das águas, geralmente as unidades hidroestratigráficas Botucatu, Guará e Piramboia apresentam baixos valores de salinidade, entre 100 e 400 mg/L (Machado, 2005).

A porção confinada pelas litologias vulcânicas da unidade hidroestratigráfica Serra Geral vão desde a região da *Cuesta do Haedona* região da fronteira oeste até a região litoral norte do estado.

A unidade hidroestratigráfica Botucatu é a que apresenta maior distribuição na área confinada, sendo também o principal aquífero captado pelos poços profundos, com vazões que podem superar 500 m<sup>3</sup>/h, com capacidades específicas maiores na fronteira oeste do Estado variando de 5 a 10 m<sup>3</sup>/h/m, sendo que em outras regiões as capacidades específicas variam entre 0,5 e 2 m<sup>3</sup>/h/m.

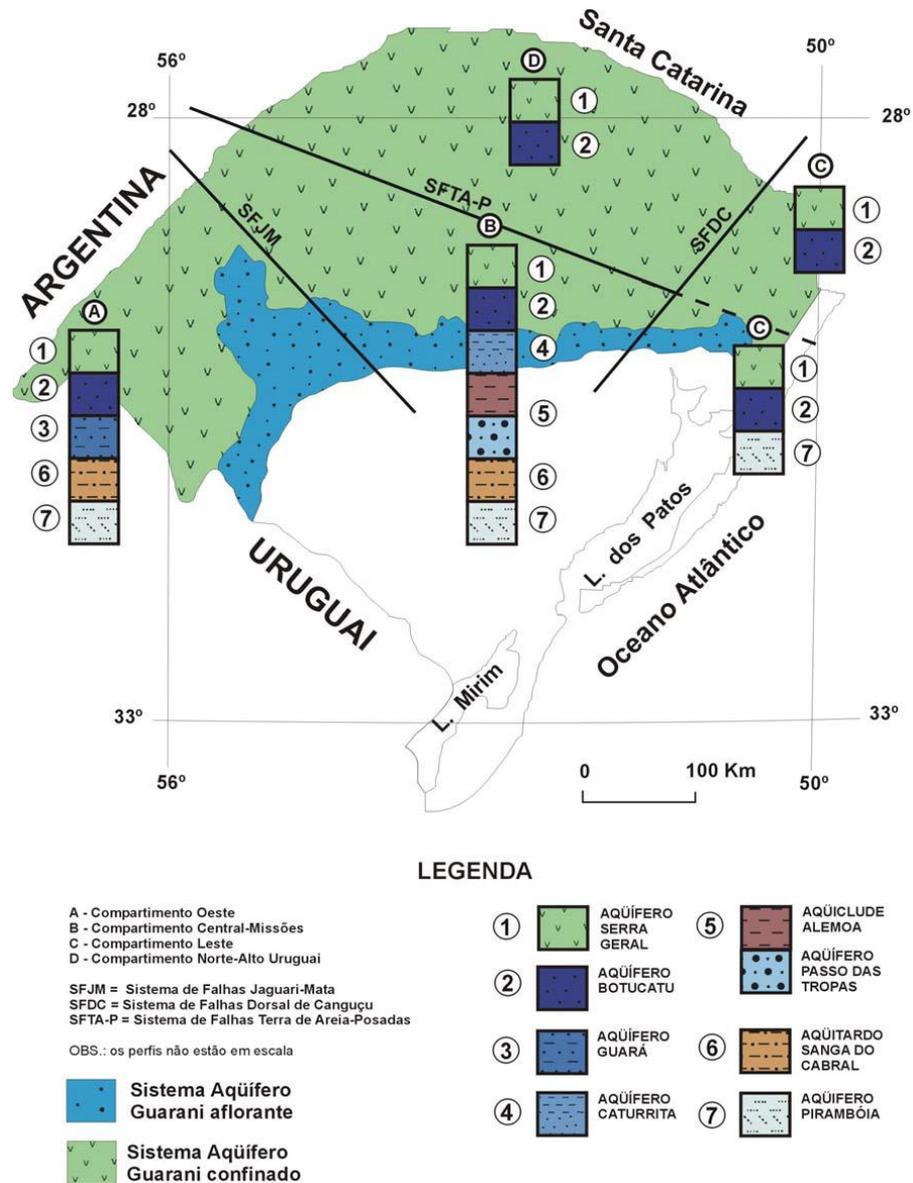


Figura 3.4. Distribuição dos compartimentos estruturais distribuídos nas zonas confinada e aflorante do SAG no Rio Grande do Sul (Machado, 2005).

Sobre as demais unidades não existem muitas informações pois os poços profundos geralmente captam água da unidade Botucatu. Quanto à qualidade das águas, as variações ocorrem conforme o grau de confinamento das unidades hidroestratigráficas, sendo as águas das unidades Botucatu e Guará na fronteira oeste e do sistema aquífero Botucatu/Piramboia na região leste as que apresentam melhor qualidade, com salinidade abaixo de 400 mg/L. Destaca-se ainda, no compartimento Norte - Alto Uruguai, a ocorrência de águas termais devido ao condicionamento estrutural do Sistema Aquífero Guarani em razão das grandes profundidades (Machado, 2005).

Quadro 3.2. Unidades hidroestratigráficas do Estado.

Unidade Hidroestratigráfica	Características
Botucatu	Constituída por arenitos quartzo feldspáticos de granulação fina a média, coloração avermelhada, rosada ou amarelo clara (Machado, 2005).
Guará	Pacote sedimentário flúvio-eólico, sempre ocorre na base dos arenitos eólicos da unidade Botucatu no compartimento Oeste, máximo de espessura 200 m, constituída por arenitos finos a conglomeráticos, de coloração esbranquiçada a avermelhada (Machado, 2005).
Arenito Mata	Constituída por sedimentos arenosos grossos a conglomeráticos, quartzosos, avermelhados e com abundantes estratificações cruzadas planares e tangenciais (Machado, 2005).
Caturrita	Apresenta uma grande percentagem de arenitos, predominantemente finos, além de uma pequena participação de pelitos. Dominam as cores avermelhadas e castanho-avermelhadas, mas os tons lilás são igualmente comuns. Sua espessura pode ser superior a 50 m (Machado, 2005).
Alemoa	Esta unidade hidroestratigráfica constitui um Aquiclude (não transmite água) e é formada por camadas silto-argilosas, vermelhas com caliches, calcretes e silcretes (Silvério da Silva et al., 2014).
Passo das Tropas	Constituído por Arenitos feldspáticos médios a grosseiros, por vezes conglomeráticos, com estratificação cruzada acanalada na base, seguidos de siltitos arenosos roxo-avermelhados de ambiente fluvial além de arenitos finos e siltitos laminados, de cor rosa a lilás de ambiente flúvio lacustre, contendo localmente impressões de restos da flora triássica (Löbler; Borba; Silvério da Silva, 2015).
Sanga do Cabral	Apresenta arenitos finos a muito finos de origem fluvial, com pequena participação de pelitos e de arenitos eólicos. As litologias pelíticas são constituídas por siltitos e siltitos argilosos. Os arenitos possuem matriz argilosa e classificam-se como litarenitos e arcóseos, com coloração variando entre tons de vermelho. Devido às baixas vazões não é considerada um aquífero, sendo classificada entre aquitardo e aquiclude (Machado, 2005).
Pirambóia	A Formação Pirambóia é constituída por arenitos de grão fino, associados a menores quantidades de arenito fino e médio e arenitos finos limosos em dunas eólicas e fácies interdunais, que exibem leitos tangenciais em grande escala na base e estratificação sub-horizontal marcada por laminação ondulada (Gastmans; Chang; Hutcheon, 2010).

### 3.1.3. Hidroquímica das águas subterrâneas

Nas águas subterrâneas, as substâncias dissolvidas apresentam-se, em sua maioria, na forma iônica, sendo consideradas soluções eletrolíticas. Dentre estes

constituintes iônicos, encontram-se os íons dominantes, cujas características e concentrações podem ser utilizadas para uma análise hidroquímica inicial na área de estudo, permitindo o estabelecimento, a partir do conhecimento dos litotipos constituintes de um determinado aquífero, das relações de concentrações esperadas para determinados tipos de águas subterrâneas (Gastmands et al, 2005; Chrispim 2016).

De acordo com Berkowitz et al. (2000), os compostos inorgânicos podem ser agrupados em três classes: constituintes maiores, com concentrações superiores a 5 mg/L; constituintes menores com concentrações entre 0,01 mg/L e 5 mg/L, e por fim, os constituintes traços com concentrações abaixo de 0,01 mg/L (Quadro 3.3).

Quadro 3.3. Classificação dos constituintes dissolvidos em águas subterrâneas (Feitosa et al, 2008).

<b>Categoria</b>	<b>Componentes</b>
Constituintes maiores (acima de 5 mg/L)	Bicarbonato, cálcio, cloreto, magnésio, silício, sódio, sulfato
Constituintes menores (0,01 mg/L – 5 mg/L)	Boro, carbonato, estrôncio, ferro, fluoreto, nitrato, potássio
Constituintes traços (inferior a 0,01 mg/L)	Alumínio, arsênio, antimônio, bário, berílio, bismuto, bromo, cádmio, chumbo, cromo, cobalto, cobre, escândio, estanho, fosfato, gálio, índio, irídio, iodo, lantânio, lítio, mercúrio, manganês, molibdênio, níquel, nióbio, ouro, prata, platina, rádio, selênio, tálio, titânio, tungstênio, urânio, vanádio, zinco, zircônio.

A concentração de uma espécie química é influenciada por diversos processos que incluem a dissolução de gases, sendo o principal o gás carbônico, reações químicas ácido-base, dissolução e precipitação de sólidos, complexação com ligantes orgânicos, oxidação e redução, além de processos de sorção de íons (Mestrinho 2006). De modo geral, os minerais de uma rocha não são representativos de fases puras, mas sim, de misturas ou então de soluções sólidas de diferentes minerais (Appelo & Postma 2005). Assim, a composição química da água subterrânea é dependente da geologia do aquífero, tipo e abundância mineral, da solubilidade, e por fim, do tempo de interação entre a água subterrânea e o meio geológico (Oliveira, 2009).

Apesar de ser esperada uma certa correlação entre a composição química da água e das rochas através das quais ela percola é pertinente salientar que devido à presença de constituintes que não provem diretamente desse contato, além de casos onde há mistura de águas provenientes de fluxo de diferentes aquíferos, essas relações passam a apresentar um certo grau de complexidade, dependendo de diferentes fatores, como espessura dos aquíferos interceptados, pressão no local e litologia, por exemplo (Gastmans, 2005).

A elaboração de estudos hidroquímicos para a determinação da qualidade da água é de grande importância na determinação de constituintes iônicos tóxicos e carcinogênicos, que podem contribuir para efeitos nocivos devido a ingestão continuada (Feitosa et al., 2008). Estão incluídos nesses estudos as análises físico-químicas com determinação dos constituintes maiores e menores, análises bacteriológicas, análises microbiológicas, análises radioativas e análises ambientais. Além disso, estudos hidroquímicos correlacionados com as unidades hidroestratigráficas, permitem o estabelecimento de critérios para orientação de novas perfurações, evitando regiões onde há possibilidade de captação de águas de baixa qualidade e possíveis contaminações devido a misturas de águas com outros aquíferos na região (Goffermann et al., 2015).

A análise e avaliação de dados hidroquímicos podem ser realizadas por meio de diferentes técnicas, cuja aplicação é função do tipo de estudo e dos resultados que se espera atingir. O uso dos íons maiores como traçadores tornou-se bastante comum em estudos hidrogeológicos, com o objetivo de se delinear a condição do fluxo dentro dos aquíferos (Güller et al., 2002). Esta abordagem é baseada no agrupamento por similaridade hidroquímica das amostras analisadas em determinado grupo de poços ou área a ser avaliada. Os principais métodos de avaliação hidroquímica podem ser divididos em dois grupos. O primeiro é constituído por métodos estatísticos (univariados ou multivariados) e o segundo por métodos gráficos. Os principais métodos utilizados na elaboração de estudos hidroquímicos são apresentados no Quadro 3.4.

Quadro 3.4. Principais métodos empregados na análise de dados hidroquímicos (Gastmans et al., 2005)

<b>Métodos interpretativos</b>	
<b>Métodos estatísticos</b>	<b>Métodos gráficos</b>
Estatística Descritiva (Univariada); Análise de Agrupamentos (“Cluster Analysis”); Análise das Componentes Principais	Diagrama de Barras; Diagramas de Pizza; Diagrama de Stiff; Diagrama de Schoeller; Diagrama de Piper.

Diversos estudos empregando as citadas técnicas foram realizados por outros autores, auxiliando na determinação das características de águas subterrâneas em âmbito regional. Goffermann et al. (2015) empregou análises estatísticas multivariada e de agrupamento aliada a métodos gráficos, a fim de determinar os grupos similares de águas subterrâneas, com base nos íons que apresentaram valores relevantes na análise química e no pH na região de São Gabriel. Nesse estudo foi possível associar qualidade das águas subterrâneas do município às condições geológicas de cada unidade aquífera e com as relações entre elas, além de determinar quais regiões possuem água de melhor qualidade, visto que 30% das análises realizadas encontraram águas impróprias para consumo de acordo com os parâmetros máximos permitidos pelo Ministério da Saúde.

Reginato et al. (2013) realizou a caracterização hidroquímica do Sistema Aquífero Serra Geral (SASG) identificando padrões típicos para essa unidade e indícios de conexões hidráulicas com o SAG na região nordeste do Estado do Rio Grande do Sul envolvendo a avaliação de parâmetros físicos, químicos e dos diagramas hidroquímicos de Piper e Stiff, que permitem a classificação e comparação de grupos distintos de águas baseada na concentração dos íons dominantes. Freitas et al. (2016) utilizou Análise Exploratória de Dados em medidas de condutividade elétrica nas águas do SASG no Rio Grande do Sul e em Santa Catarina, identificando quatro classes relacionadas a diferentes tempos de residência e recarga ascendente.

### 3.2. Contaminação de águas subterrâneas por agrotóxicos

A contaminação de aquíferos é tema de grande preocupação entre gestores de recursos hídricos subterrâneos no mundo, pois esses sistemas são considerados potenciais reservatórios em caso de escassez de água dos recursos tradicionais. Devido à alta complexidade de ações de mitigação após a contaminação, o monitoramento e a avaliação dos riscos de sua ocorrência nos aquíferos tem ganhado cada vez mais importância, e diversas técnicas podem ser empregadas nesse sentido.

O uso de pesticidas na agricultura se faz necessário para a proteção das plantas cultivadas, para que estas desenvolvam seu potencial produtivo. Porém, o manejo inadequado dos agrotóxicos nas culturas pode ter como consequência a contaminação dos mananciais hídricos (Gunningham e Sinclair, 2005). Ao longo das últimas décadas, o crescimento das áreas agrícolas e a maior intensidade de uso de agrotóxicos nessas regiões fizeram com que houvesse um aumento na preocupação com seus resíduos no ambiente.

A principal preocupação em relação à contaminação por agrotóxicos em águas subterrâneas deve-se ao fato de o ambiente não proporcionar certa resistência a essas substâncias devido à existência condições que não contribuem para sua degradação, tais como a existência de temperaturas baixas, reduzida quantidade de oxigênio, ausência de luz e pouca atividade microbiana (Silva et al., 2011). As atividades agrícolas são conhecidas como fonte de poluição de águas subterrâneas e superficiais. A aplicação excessiva dessas substâncias, como reportada em casos onde apenas 0,1% do pesticida aplicado efetivamente atinge o alvo, pode acarretar a potencialização da vulnerabilidade natural da região por diversos mecanismos (Lourencetti; Ribeiro; Santiago-Silva, 2010).

Os principais processos que ocorrem após a aplicação dos agrotóxicos no solo são a lixiviação, o escoamento superficial, sorção, degradação química e biológica e a volatilização (Figura 3.5). A lixiviação se caracteriza pela infiltração dos produtos até as camadas mais profundas. Ela depende da umidade e porosidade do solo, podendo atingir o lençol freático, sendo o principal mecanismo de contaminação de águas subterrâneas. Nas águas superficiais, o escoamento se caracteriza como a principal

ameaça, podendo contaminar reservatórios, lagos e rios (Demoliner, 2008; Rebelo; Caldas, 2014). Sorção pode ser entendida como um conjunto de processos de atração e retenção reversível, mesmo que não completamente, de um composto nas partículas do solo. O que diferencia a adsorção da absorção é, basicamente, que a absorção de agrotóxicos envolve organismos do solo e plantas, enquanto que na adsorção, por sua vez, envolve processos hidrofóbicos, físicos e químicos, em que o composto passa da solução do solo para a superfície das partículas minerais e orgânicas do solo, superfície essa entendida tanto como a superfície externa quanto como a superfície dos poros, ou interna, caracterizando um fenômeno de “superfície”. Várias propriedades dos solos afetam o mecanismo e o grau de sorção de agrotóxicos. No entanto, a predominância da sorção de compostos orgânicos não iônicos na matéria orgânica do solo tem sido extensivamente documentada. Diversos pesquisadores também têm sugerido que processos de sorção tendem a limitar a taxa de biodegradação de agrotóxicos no solo. Portanto, a sorção tem forte impacto na distribuição, biodisponibilidade e na persistência de agrotóxicos no ambiente (Spadotto et al., 2010).



Figura 3.5. Principais processos dos agrotóxicos no ambiente após aplicação (Rebelo; Caldas, 2014).

Os processos químicos de degradação acontecem preferencialmente no ar e na água (oxidação, redução, hidrólise e fotólise). Já no solo e nos organismos vivos, ocorre preferencialmente a biodegradação (oxidação, redução, hidrólise e suas conjugações, intermediadas por microrganismos), que é mais eficiente na degradação

dos resíduos. A hidrólise é considerada o processo físico-químico mais relevante para a degradação da maioria dos agrotóxicos, sendo o principal mecanismo desencadeante deste processo em água. O transporte de agrotóxicos na atmosfera é um importante meio de distribuição desses produtos no ambiente e pode ocorrer por volatilização direta, covaporização com a água e associação ao material particulado carregado pelo vento. Laabs et al. (2002) alertaram para a importância do transporte aéreo de agrotóxicos em condições tropicais, devido às altas temperaturas. Em casos de condições climáticas e microclimáticas não ideais, como altas temperaturas e baixa umidade, pode haver perdas de 80% a 90% do agrotóxico poucos dias após a aplicação. Carter (2000) encontrou perdas de herbicidas por volatilização de até 90% em relação à quantidade aplicada. Assim, no processo de volatilização do agrotóxico, ao passar pela mudança de estado físico, que está intimamente relacionada com sua pressão de vapor e constante de Henry, o composto torna-se mais exposto no ambiente, o que contribui para que sua taxa de degradação seja acelerada (Spadotto et al, 2007).

O acompanhamento de indicadores relativos às propriedades físico-químicas dos agrotóxicos e das características do meio ambiente (solo, águas, chuvas, etc.) servem como parâmetro para o monitoramento das atividades e previsão do comportamento desses compostos após a sua aplicação.

A primeira regulamentação sobre agrotóxicos no Brasil foi introduzida pelo Decreto lei 24.114, de 12 de abril de 1934, que instituía o Regulamento da Defesa Sanitária Vegetal. Entretanto, a utilização indiscriminada de tais substâncias teve crescimento a partir da década de 1970 até final da década de 1980, quando entrou em vigor a lei 7.809/89 que regulamentava o registro, a comercialização, fiscalização disposição final das embalagens, entre outras especificações. Legalmente os agrotóxicos são definidos como:

“produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (Brasil, 2002)”.

Em 2018 o Brasil completou 10 anos na liderança do *ranking* de maior consumidor de agrotóxicos do mundo e de acordo com dados da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) o país ocupa o 7º lugar na quantidade de produtos aplicados por hectare de terra cultivada, com cerca de 1 milhão de toneladas por ano. Dados estimados pela EMBRAPA (2017) e confirmados pela Agência Espacial Norte-Americana (NASA) indicam que cerca de 7,6% do território nacional, em torno de 64 milhões de hectares, é utilizado para cultivo de lavouras. Dentro do contexto agrícola brasileiro, a soja atualmente é a principal *commodity* do agronegócio e consome cerca de 40% do volume total de agrotóxicos (MAPA, 2010). Porém, dos 50 produtos mais utilizados nas lavouras do Brasil, 22 são proibidos na União Europeia (ABRASCO, 2015), por se tratar de substâncias extremamente tóxicas à saúde humana e ao meio ambiente.

O Estado do Rio Grande do Sul é responsável por cerca de 16,8% da produção agrícola nacional (IBGE, 2010), subdividindo-se em diversas culturas estendendo-se pela área do estado, de acordo com clima e relevo. Em virtude disso, ocorre um grande uso de agrotóxicos, como herbicidas, inseticidas e fungicidas empregados no controle de lavouras. O RS configura-se como o quarto estado de maior volume de vendas de agrotóxicos, com cerca de 11% do volume nacional (IBAMA, 2017). O último Censo Agropecuário mostrou um aumento no número de estabelecimentos agropecuários que fazem uso de agrotóxicos. Em 2006 eram 62%, e de acordo com a pesquisa esse valor subiu para 70,2% (IBGE, 2017).

A maior parte dos estudos sobre saúde pública focam na exposição direta aos agrotóxicos, apesar do fato que a exposição indireta pode ser extremamente relevante. A utilização de águas subterrâneas pode expor comunidades a diversos poluentes, devido a mobilidade dessas substâncias nos aquíferos causadas pelas suas propriedades físico-químicas (Veríssimo; Moreira; Meyer, 2018).

Pesticidas têm sido amplamente distribuídos, e seus traços têm sido detectados em todas as áreas do meio ambiente: ar, água e solo (Yadav et al., 2015). Estudos de monitoramento na região sul apontam a presença de fipronil, imazetapir, clomazona, imazapic e quinclorac em amostras de águas subterrâneas coletadas nas zonas de plantio de arroz, sendo fipronil acima do limite recomendado pela Comunidade

Europeia (Silva et al., 2011). Mattos et al. (2011) ao realizarem estudos de monitoramento de agrotóxicos em áreas piloto da produção integrada de arroz irrigado na planície costeira externa e fronteira oeste do Rio Grande do Sul, no período 2007/2008, encontraram resíduos de 3-hidroxicarbofurano, clomazona, cialofop butílico, 2,4-D, azoxistrobina, bentazona, difenoconazol, edifenfós, etoxissulfurom, fipronil, glifosato, imazetapir, mancozebe, oxadiazona, oxifluorfen, penoxsulam, propanil, tebuconazol, tetraconazol, tiabendazol, tiobencarbe. É importante salientar que, além da presença dos compostos aplicados, ainda há o risco de contaminação dos seus produtos de degradação no ambiente após sua utilização, que podem ser por vezes ainda mais prejudiciais do que os compostos de origem (Silva; Cardoso; Scorza Júnior, 2015).

### **3.2.1. O conceito de vulnerabilidade de aquíferos**

A palavra vulnerabilidade pode ser empregada em diversas áreas do conhecimento, denotando sentido de fragilidade ou de incapacidade diante de condições hostis, podendo atribuir-se diversos significados conforme o contexto onde se insere (Hirata; Fernandes, 2008). Em hidrogeologia, o conceito de vulnerabilidade começou a ser empregado de forma mais abrangente a partir da década de 1980, porém, sem uma definição formal, assumindo diferentes significados conforme o autor (Foster et al., 2002). Melo (2017) resumiu as principais definições dos autores para o termo, apresentadas no Quadro 3.5.

Atualmente, uma das definições mais aceitas determina a vulnerabilidade à contaminação de um aquífero como o conjunto de características intrínsecas que determinam a sua susceptibilidade a ser eventualmente afetado por uma carga contaminante na superfície (Foster et al., 2002). Entretanto, todos os aquíferos possuem certo nível de vulnerabilidade a contaminantes com alta mobilidade e persistência, sendo então, dependente do tipo de contaminante e cenário (Foster; Hirata; Andreo, 2013).

Quadro 3.5. Algumas definições de vulnerabilidade à contaminação (Melo, 2017).

Autor	Definição
Albinet e Margat (1971)	Caracterização geológica e hidrogeológica para diferenciar a capacidade de infiltração e difusão de um contaminante no aquífero.
Bachmat e Collin (1987)	Sensibilidade da qualidade da aquífero frente a atividades antrópicas, sendo caracterizadas como impróprias para uso.
Foster (1987)	Caracterização intrínseca das camadas que separam a zona saturada do aquífero da superfície do terreno, o qual determina sua sensibilidade a ser adversamente afetada por uma quantidade de contaminantes.
Sotornikova e Vrba (1987)	Habilidade do sistema em se proteger de modificações naturais ou humanas, que afetam suas características no tempo e espaço
Zaporozec (1989)	Avaliação dos atributos que mais comumente se incluem nas características do solo, litologia, geológica, permeabilidade e profundidade da zona saturada.
Daly e Warren (1998)	Análise das características geológicas e hidrogeológicas para determinar a sensibilidade dos aquíferos à contaminação por atividades antrópicas.

Deste modo, é possível a existência de aquíferos com um alto índice de vulnerabilidade mas sem o risco de poluição, caso não haja carga poluente, ou ainda existir um risco de poluição numa determinada área apesar do índice de vulnerabilidade local ser baixo. É importante precisar a diferença entre vulnerabilidade e risco de poluição. O risco é causado não apenas pelas características intrínsecas do aquífero, muito estáveis, mas também pela existência de atividades poluentes, fator dinâmico que, em princípio, pode ser controlado (Nanni, 2012).

### 3.2.2. Determinação de risco potencial de contaminação por agroquímicos

A aplicação de modelos de *screening* para a avaliação do potencial de risco de contaminação de águas subterrâneas tem sido cada vez mais empregada devido a facilidade na obtenção dos parâmetros e ao baixo custo, através da determinação preliminar dos compostos de maior interesse para eventuais análises complementares para comprovação dos resultados teóricos. Diferentes critérios podem ser empregados para produção desses modelos, entretanto os parâmetros mais utilizados são os adotados pela EPA (*Environmental Protection Agency*), que são o índice de GUS e o método de GOSS (Primel et al., 2005; Zini, 2016).

Os critérios sugeridos pela EPA na análise de riscos de poluição de águas subterrâneas por pesticidas estão apresentados na Tabela 3.1. De acordo com esses critérios, agrotóxicos com solubilidade maior do que  $30 \text{ mg L}^{-1}$  indicam alta capacidade de se solubilizar e permanecerem nesse compartimento subterrâneo. Se o coeficiente de sorção à matéria orgânica ( $K_{oc}$ ), por outro lado, apresentar valor menor do que 500, indica uma alta capacidade do agrotóxico se movimentar pelo solo (baixa retenção no solo), podendo alcançar águas subterrâneas. A constante da lei de Henry ( $K_H$ ) é um parâmetro relacionado à volatilidade do agrotóxico, que indica a distribuição do composto entre a fase líquida e a fase gasosa, dependendo da temperatura. Resíduos de agrotóxicos que possuem valores de  $K_H$  menores do que  $10^{-2} \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$  apresentam baixa volatilidade e tendem a permanecer na água. Além disso, quanto maior o tempo de meia-vida dos agrotóxicos no solo ou em água ( $t_{1/2}$ ), maior o potencial de contaminação dos compartimentos ambientais, uma vez que essas substâncias permanecerão nesses ambientes, acumulando seus resíduos (Soares; Faria; Rosa, 2017).

Tabela 3.1. Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos com maior risco de contaminação de acordo com os critérios da EPA.

Parâmetros	Faixa
Solubilidade em água ( $\text{mg L}^{-1}$ )	>30
$K_{oc}$ ( $\text{mL g}^{-1}$ )	300 a 500
$K_H$ ( $\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ )	$<10^{-2}$
$t_{1/2 \text{ solo}}$ (dias)	14 a 21
$t_{1/2 \text{ água}}$ (dias)	>175

Neste critério, também devem ser consideradas as condições de campo que favorecem a percolação no solo, entre elas: pluviosidade anual superior a 250 mm; presença de solo poroso e a existência de aquífero não confinado.

O índice de GUS (*Groundwater Ubiquity Score*) proposto por Gustafson em 1989, indica o potencial de lixiviação, a partir do coeficiente de adsorção à matéria orgânica no solo ( $K_{oc}$ ) e da meia-vida do produto no solo ( $t_{1/2 \text{ solo}}$ ), de acordo com a equação 3.1 (Silva et al 2011; Gama 2010). Estes dois parâmetros indicam a persistência do pesticida e sua habilidade de ligar-se às partículas do solo.

$$\text{GUS} = \log (t_{1/2} \text{ solo}) \times (4 - \log K_{oc}) \quad (3.1)$$

Uma vez calculado, os agrotóxicos podem ser classificados através deste índice conforme os intervalos, sendo que quanto maior os valores, maior será o potencial do pesticida de mover-se até atingir a água subterrânea:

- $\text{GUS} < 1,8$ : é improvável que ocorra lixiviação;
- $1,8 < \text{GUS} < 2,8$ : zona de transição;
- $\text{GUS} > 2,8$ : provavelmente lixiviam.

O método de Goss avalia, em alto, médio ou baixo, o potencial do agrotóxico de ser transportado dissolvido em água ou associado ao sedimento em suspensão, baseado no  $t_{1/2}$  no solo, na solubilidade em água ( $S_w$ ) e no  $K_{oc}$ . Os critérios utilizados para a classificação são apresentados na Tabela 3.2. As substâncias que não se enquadram em nenhum dos critérios são classificadas como tendo potencial médio de poluição em águas superficiais (Filizola et al., 2005; Rebelo; Caldas, 2014).

Tabela 3.2. Critérios utilizados para a avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais (Filizola, 2005).

$t_{1/2}$ no solo (dias)	$K_{oc}$ (mL/g)	Solubilidade em água (mg/L)
<b>Alto potencial de transporte associado ao sedimento</b>		
$\geq 40$	$\geq 1000$	-----
$\geq 40$	$\geq 500$	$\leq 0,5$
<b>Baixo potencial de transporte associado ao sedimento</b>		
$\leq 1$	-----	-----
$\leq 2$	$\leq 500$	-----
$\leq 4$	$\leq 900$	$\geq 0,5$
$\leq 40$	$\leq 500$	$\geq 0,5$
$\leq 40$	$\leq 900$	$\geq 2$
<b>Alto potencial de transporte dissolvido em água</b>		
$> 35$	$< 100.000$	$\geq 1$
-----	$\leq 700$	$10 \leq \text{solubilidade} \leq 100$
<b>Baixo potencial de transporte dissolvido em água</b>		
$\leq 1$	$\geq 1.000$	-----
$< 35$	-----	$< 0,5$
-----	$\geq 100.000$	-----

Embora os modelos de previsão de comportamento não reflitam exatamente a realidade, os mesmos são ferramentas úteis para avaliações simplificadas do comportamento dos pesticidas no ambiente. Alguns modelos vêm sendo utilizados juntamente com sistemas de informações geográficas, em escala regional, para avaliar, de forma preliminar, o risco potencial de contaminação da água subterrânea por fontes de poluição não pontuais, como os pesticidas (Lourencetti et al. 2007).

### **3.2.3. Métodos para a determinação da vulnerabilidade de aquíferos**

A estimativa da vulnerabilidade de aquíferos é essencial para a implementação de programas de proteção da qualidade da água. Nas últimas décadas, uma grande variedade de métodos para modelagem e mapeamento da vulnerabilidade foram desenvolvidos. Normalmente, esses métodos empregam diversos parâmetros que se repetem em alguns métodos, utilizando diferentes fatores de integração dos dados, sendo divididos em quatro categorias: índices de agrupamento de parâmetros, procedimentos estatísticos, algoritmos baseados em processos e/ou a combinação desses métodos (Valle Junior et al., 2015).

Existem três diferentes abordagens para avaliar a vulnerabilidade de águas subterrâneas (National Research Council, 1993). Cada uma conta com suas vantagens e desvantagens que afetam a sua capacidade para uma aplicação específica. A opção por uma das abordagens dependerá da disponibilidade de dados, natureza do contaminante, tipo de fonte e características geoquímicas (Twarakavi e Kaluarachchi 2006).

O tipo de abordagem mais complexo é baseado em modelos de processo de simulação, que demandam alta quantidade de dados e potência computacional (Almasri, 2008). Eles utilizam processos físicos, químicos e biológicos para prever a distribuição espacial e temporal do poluente lixiviado e avaliar a contaminação da água subterrânea. Diversos modelos deste tipo foram descritos e aplicados em estudos, incluindo NITS-SHETRAN (Birkinshaw e Ewen 2000), GLEAMS (Leone et al. 2009), PRZM-3 (Carsel et al. 1984; Akbar et al. 2011) e WNGM (Bonton et al. 2011) para citar alguns. O principal obstáculo para esses métodos é a disponibilidade de

dados para estudos a nível regional e a necessidade de calibração do modelo de acordo com o terreno, levando em consideração os fatores que influenciam em processos que afetam poluentes nas camadas insaturadas entre a superfície e o aquífero mais elevado.

Uma metodologia mais simples na predição de contaminantes em água subterrânea baseia-se na utilização de técnicas estatísticas através da correlação de vários parâmetros explanatórios com medidas de concentração dos poluentes nas águas (McLay et al. 2001). Esses modelos estatísticos usam ferramentas diferentes como modelagem linear, regressão logística e modelos *neuro-fuzzy* (Dixon 2005; Johnson and Belitz 2009). A performance desses modelos depende inteiramente dos erros no conjunto de dados e da representação da área de estudo nas fases de treinamento, sendo pouco precisos na extensão onde os dados são limitados, devido a falta de informações para a calibração do modelo (Twarakavi et al. 2006).

Um terceiro grupo, chamado de métodos de sobreposição de índices, combina diversos fatores físicos relacionados ao potencial de contaminação, como tipo de solo, geologia, profundidade da água, taxa de recarga, e fatores ambientais (Aller et al. 1987; Almasri 2008; Gogu and Dassargues 2000). Métodos de índices atribuem um valor numérico para cada atributo de cada fator, baseado na sua grandeza ou classificação qualitativa. A cada fator, por sua vez, é atribuída uma importância relativa ou peso, quando comparado aos demais fatores, pelo julgamento do especialista. A classificação de pesos atribuídos é então combinada para a obtenção de um valor numérico de vulnerabilidade. Esses valores são então utilizados para agrupar áreas similares em classes ou categorias de vulnerabilidade. Eles são então dispostos em mapas de vulnerabilidade utilizando um Sistema de Informação Geográfica (SIG). Os métodos de sobreposição e índice são os mais utilizados no mundo porque requerem dados que estão publicamente disponíveis, além de serem métodos relativamente simples, pois não tentam explicar os processos complexos que levam à poluição (Gogu and Dassargues 2000; Vrba and Zaporozec 1994, National Research Council 1993).

Atualmente, diversos métodos de índice são reportados na literatura para determinação da vulnerabilidade de águas subterrâneas, tais como DRASTIC, GOD,

SINTACS, EPIK, PI e COP (Quadro 3.6). A premissa desses métodos é que os contaminantes são transportados para a água por meio da recarga, sendo áreas com maior taxa de recarga mais vulneráveis. A escolha do método dependerá dos tipos de aquífero, poluente, e disponibilidade de dados. Dois tipos de vulnerabilidade são normalmente discutidos: a intrínseca e a específica. A vulnerabilidade intrínseca refere-se à suscetibilidade de contaminação baseada nas características físicas, como geologia, profundidade da água, clima, e não depende do tipo de contaminante (Healy, 2010). Os parâmetros mais importantes na avaliação de vulnerabilidade específica, que se refere a um único contaminante, onde além das características do sistema subterrâneo, deve-se levar em consideração o tempo de trânsito do contaminante na zona vadosa e o seu tempo de residência no meio aquífero, o que irá determinar a capacidade de atenuação do sistema solo-rocha-água subterrânea (Gogu and Dassargues 2000).

GOD e DRASTIC são métodos indicados no caso de aquíferos sedimentares, sendo DRASTIC utilizado nos casos de vulnerabilidade intrínseca onde os fatores de maior influência são a recarga, profundidade do nível da água, propriedades do solo e características das zonas saturadas e não saturadas. Nos casos de vulnerabilidade em relação a compostos aplicados na agricultura, o DRASTIC *Pesticide* é mais indicado.

Quadro 3.6. Métodos e parâmetros utilizados para determinação da vulnerabilidade.

Parâmetro	Métodos					
	GOD	DRASTIC	SINTACS	EPIK	PI	COP
Declividade topográfica		x	x	x	x	x
Rede de fluxo			x		x	x
Solo		x	x	x	x	x
Fluxo de recarga		x	x	x	x	x
Zona não saturada	x	x	x	x	x	x
Profundidade da água	x	x	x		x	
Características hidrogeológicas	x	x	x	x	x	
Condutividade hidráulica		x	x			
Espessura do aquífero			x			
Uso do solo			x	x	x	x

As principais dificuldades na realização de mapeamentos de vulnerabilidade encontram-se nas escolhas entre a proposição de um índice único e integrado ou a utilização de vulnerabilidades específicas a determinados contaminantes e condições, e o fornecimento de um indicador absoluto ou a utilização de índices relativos, menos eficazes (Foster et al., 2002).

#### 3.2.3.1. O Sistema GOD

O sistema GOD avalia a vulnerabilidade do aquífero à contaminação de forma empírica e rápida em grandes regiões. O índice de vulnerabilidade (IV) é obtido a partir do produto entre três parâmetros avaliados (equação 3.2). “G” avalia o grau de confinamento hidrológico, “O” ocorrência do substrato subjacente se relaciona com as características litológicas e grau de consolidação da zona não saturada ou camadas confinantes (livre, confinado e semi-confinado) e “D” a profundidade da água subterrânea (Foster 1987, Foster e Hirata, 1988).

$$IV = G.O.D \quad (3.2)$$

A Figura 3.6 ilustra um diagrama para aplicação do método GOD, que requer um conhecimento prévio da região para sua classificação dentro dos critérios avaliados. Esse método foi amplamente testado na América Latina e Caribe, adequando-se às condições destas regiões. Uma vantagem dessa metodologia é a possibilidade de modificação com a inserção de novos fatores, de acordo com a região estudada, como o GODS, que inclui a suscetibilidade de lixiviação ao solo (Foster et al, 2002).

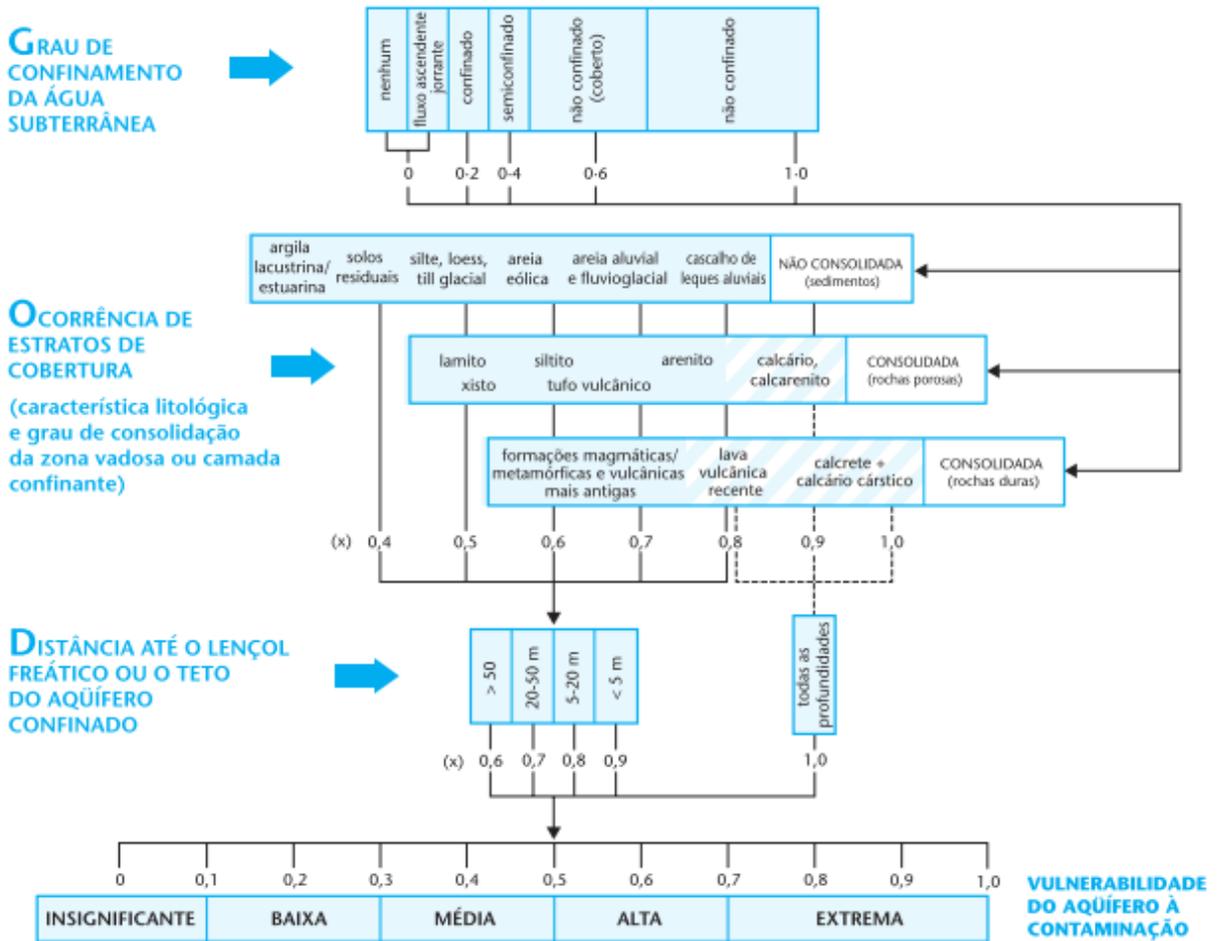


Figura 3.6. Sistema GOD para avaliação da vulnerabilidade do aquífero à contaminação (Foster, 2002).

Apesar da diversidade de métodos existentes para estimar a vulnerabilidade, o método GOD requer poucos dados e pode ser aplicado de forma rápida e prática, adequando-se bem a situações onde a disponibilidade de informações hidrogeológicas é escassa, fornecendo resultados satisfatórios, como no caso deste estudo.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Área de estudo

O município de Candelária (Figura 4.1), localizado na região central do Estado do Rio Grande do Sul, à 180 km de Porto Alegre, possui 31.541 habitantes (IBGE, 2016). Encontra-se na Bacia do Rio Pardo, do qual obtém água para consumo urbano e também para atividades agrícolas, das quais destacam-se, em ordem decrescente de área cultivada, soja, arroz, fumo e milho (EMATER, 2018). O relevo varia de montanhoso no norte, contando também com chapadas, a planícies retilíneas e coxilhas no sul, sendo uma área de transição do Escudo Rio-Grandense.

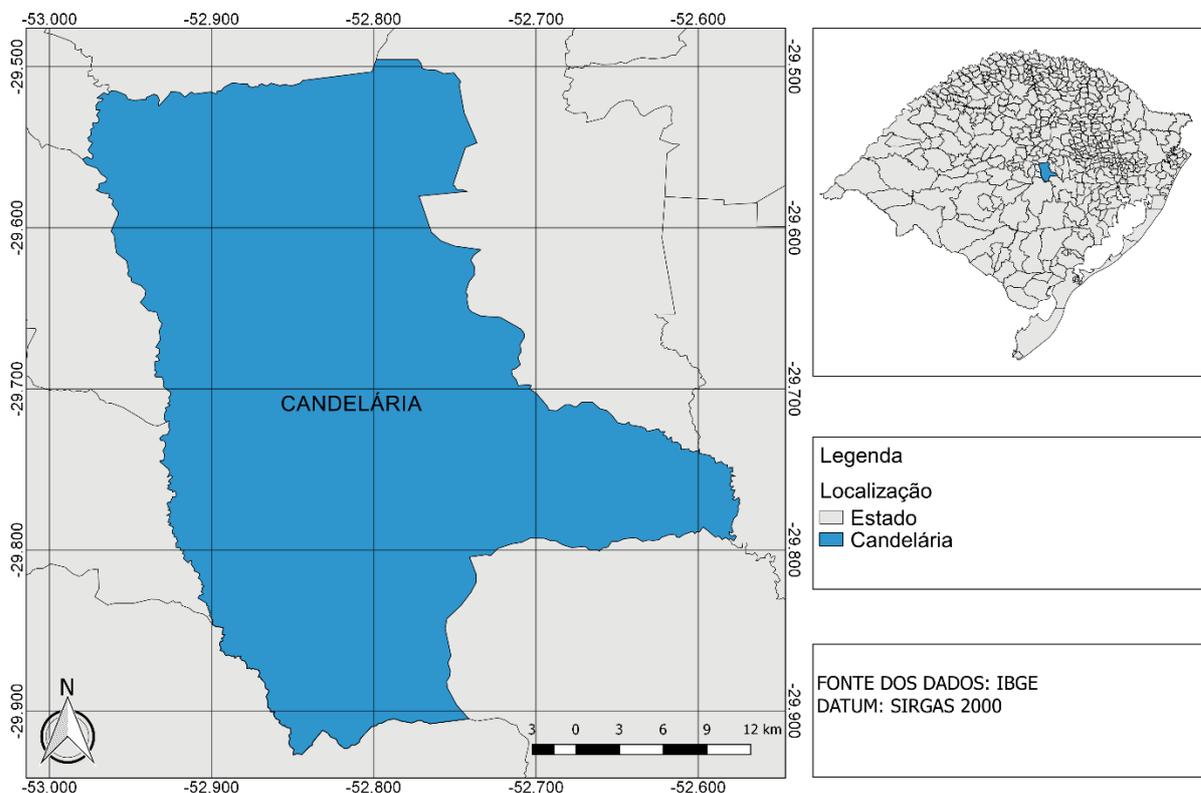


Figura 4.1. Localização do município de Candelária no Estado.

Para realizar o estudo foi construída uma base de dados onde foram compiladas as informações existentes dos poços profundos construídos pela Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN) e pela Prefeitura de Candelária (Quadro 4.1). Estas informações encontram-se disponíveis no banco de dados do Sistema de Informações de Águas Subterrâneas (SIAGAS) mantido pelo Serviço Geológico do Brasil (CPRM).

Quadro 4.1. Informações dos poços em Candelária cadastrados no SIAGAS.

<b>Código</b>	<b>Situação/ Amostra</b>	<b>Coordenadas UTM (x,y,z)</b>	<b>Profun- didade (m)</b>	<b>Nível estático (m)</b>	<b>Vazão após estabilização (m<sup>3</sup>/h)</b>
4300025037	Não consta	22J 328230/6715449	210	0	3,78
4300023647	Seco	22J 325756/6693986	190		
4300006306	LR01	22J 325741/6722806/73	116	6,0	7,5
4300006307	LR02	22J 326902/6727654/98	102	5,8	2,8
4300006308	PIN01	22J 331472/6702908/104	98	5,9	3,1
4300006309	CV	22J 330523/6692838/113			
4300006310	RL	22J 326878/6696189/76	54	32,77	13,07
4300006311	CC	22J 322294/6695324/92	92	6,4	6,0
4300006312	BR01	22J 319834/6696345/93	90	6,9	4,0
4300006313	Bombeando	22J 318592/6705882/76	118	11,4	4,0
4300006314	Bombeando	22J 324307/6708360/126	96	5,2	5,2
4300006315	Bombeando	22J 324071/6710107/178	84	13,2	2,0
4300006316	Não instalado	22J 324331/6710284/179	118		
4300006317	BV02	22J 325493/6715008/75	51	6,9	0,8
4300006318	Bombeando	22J 314396/6715263/77	178	18,9	6,0
4300006319	LB02	22J 315787/6716615/132	99	6,9	4,7
4300006320	LB01	22J 319432/6715920/93	93	7,1	8,6
4300006321	PS01	22J 324745/6724401/93	113	9,1	7,9
4300006322	Obstruído	22J 320013/6730639/479	120		
4300006323	Seco	22J 320465/6729994/577	120		
4300006324	VU	22J 315117/6731415/585	115	21,2	0,9
4300006325	Não instalado	22J 315206/6731834/559	78		
4300006326	Abandonado	22J 326094/6715582/43	64		
4300006327	Abandonado	22J 325971/6714727/60	84,5	5,5	2,0
4300023648	Seco	22J 325825/6693447	96		
4300023646	LA	22J 328982/6721620	72	2,92	7,57
4300023650	Seco	22J 316581/6731427	180		

4300023649	Abandonado	22J 315236/6731897	120	5,6	1,67
4300023651	Não consta	22J 324336/6710252	88	35,65	1,4

Foram encontrados 29 registros de poços na região, onde constavam informações relativas à localização, situação (muitas vezes não atualizada, com dados de 2004), profundidade, nível estático e vazão após a estabilização para a maioria dos poços. Outras informações tais como litologias atravessadas durante a perfuração, nível dinâmico e vazão específica apresentavam registro para poucos poços. Também foi constatado que apenas 6 poços apresentavam dados de análises químicas, e pouco mais da metade tinham registro de análises de pH e condutividade elétrica. Os registros dos poços foram organizados em planilhas eletrônicas para facilitar o acesso as informações e um arquivo de extensão KML foi gerado, permitindo o acesso a localização dos poços durante a amostragem em campo utilizando aplicativo Google Maps. Dos 29 poços incluídos no cadastro do SIAGAS, foram coletadas amostras de 13 que estavam ativos, sendo os demais poços selecionados pela EMATER e Prefeitura do Município.

#### 4.1.1. Coleta das amostras e análises físico-químicas

Em 2018, nos meses de julho e dezembro, duas saídas de campo foram realizadas com o objetivo de coletar amostras de água subterrânea em diferentes fases do cultivo nas propriedades visitadas, sendo julho um período neutro e dezembro o período de aplicação dos herbicidas analisados. Foram coletadas 26 amostras distribuídas na zona rural do município de Candelária (Figura 4.2). As amostras foram nomeadas com códigos que remetiam a localidade onde o poço se encontra. A localização dos poços foi determinada utilizando aplicativo GPS Status versão 9.0.183, instalado em dispositivo móvel de comunicação. Informações relativas ao poço e seus arredores foram registradas em uma ficha, conforme modelo na Figura 4.3.

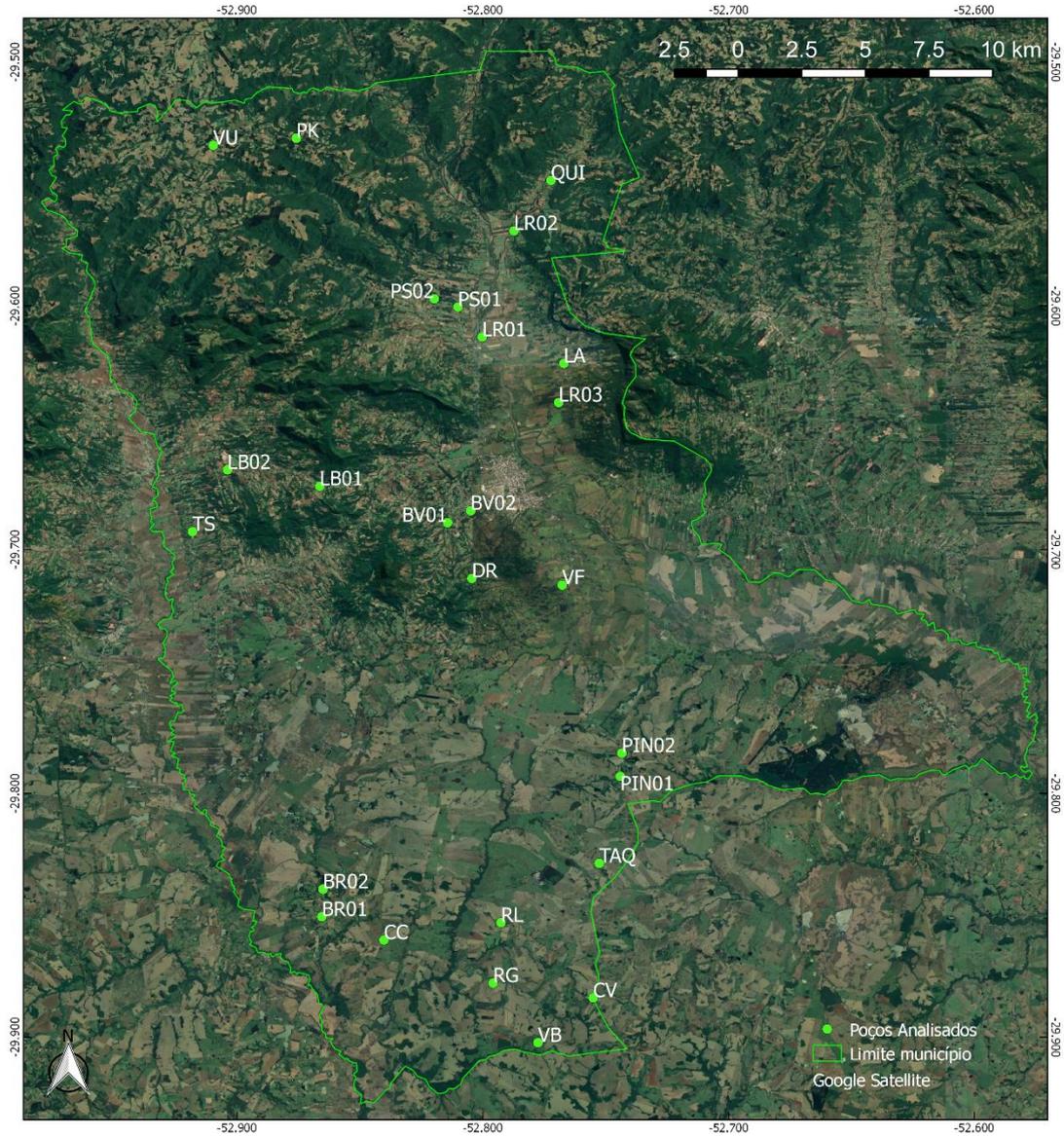


Figura 4.2. Localização dos poços analisados no município de Candelária.

Poço	
Localização	
Proprietário do poço	
Data coleta	
Coordenadas	
Altitude (m)	
Profundidade do poço (m)	
<i>Parâmetros medidos in situ</i>	
Temperatura (°C)	
Oxigênio Dissolvido (mg/L)	
Condutividade elétrica (mS/cm)	
pH	
STD (ppm)	
Salinidade (g/kg)	
Observações	
Tipo da Coleta:	
Plantação:	

Figura 4.3. Ficha de coleta dos dados dos poços amostrados.

As amostragens dos poços foram realizadas conforme a norma ABNT NBR 15847 (2010). As águas foram coletadas diretamente do poço (coleta denominada direta segundo o Quadro 4.2) e após 10 minutos de purga (Figura 4.4). Na impossibilidade de coleta direta, a mesma foi realizada em uma torneira próxima à saída do poço.

Quadro 4.2. Informações dos pontos de coleta

<b>Amostra</b>	<b>Informações</b>	<b>Coordenadas UTM (x,y,z)</b>	<b>Tipo de coleta</b>	<b>Profundidade (m)</b>
BR01	Cultivo de arroz, fumo, soja	22J 319793/6696306/85	Torneira	90
BR02	Cultivo de milho, fumo, soja e arroz	22J 319817/6697563/75	Direta	Não informada
BV01	Cultivo de fumo e milho	22J 324450/6714307/53	Torneira	Não informada
BV02	Fábrica de colchões e metalúrgica	22J 325353/6714862/82	Torneira	51
CC		22J 322254/6695290/90	Torneira	92
CV	Cultivo de soja	22J 330516/6692784/105	Torneira	85
DR	Cultivo de fumo e milho	22J 325450/6711788/151	Direta	13
LA	Cultivo de fumo, soja, milho e arroz	22J 328922/6721617/56	Direta	72
LB01	Cultivo de fumo	22J 319395/6715881/197	Direta	93
LB02	Olaria	22J 315744/6716572/110	Direta	99
LR01	Olaria, cultivo	22J 325685/6722764/50	Direta	116
LR02	Cultivo de fumo, milho	22J 326861/6727615/70	Torneira	102
LR03	Cultivo de soja, fumo, milho	22J 328746/6719836/64	Direta	Não informada
PIN01	Cultivo de soja	22J 331430/6702874/104	Direta	98
PIN02	Cultivo de soja	22J 331473/6703934/116	Torneira	Não informada
PK	Cultivo de laranja e limão	22J 318212/6731690/589	Torneira	280
PS01	Cultivo de milho, fumo, soja e pecuária.	22J 324713/6724120/86	Torneira	113
PS02	Estábulo c/ esterco no chão	22J 323768/6724477/70	Direta	Não informada
QUI	Cultivo de soja e milho	22J 328288/6729931/130	Direta	70

RG	Cultivo de soja	22J 326574/6693401/67	Direta	65
RL	Cultivo de soja	22J 326840/6696154/73	Torneira	54
TAQ	Cultivo de soja	22J 330660/6698906/79	Direta	75
TS	Cultivo de fumo	22J314415/ 6713734/80	Torneira	110
VB	Cultivo de milho, soja e produção leiteira	22J 328378/6690715/105	Direta	60
VF	Cultivo de arroz e fumo, milho, soja, produção leiteira	22J 329011/6711538/46	Direta	13
VU	Cultivo de fumo, milho e soja	22J 314943/6731312/596	Torneira	115

Todas as amostras coletadas foram mantidas sob refrigeração (4°C) até o momento da análise em laboratório. Para amostras destinadas às análises de íons (cátions e ânions) e herbicidas foram utilizados para armazenagem frascos de vidro âmbar de 1 L e para as amostras destinadas à análise de metais foram utilizados frascos de polietileno de 1 L e conservadas com solução de HNO<sub>3</sub> 1:1 (v/v).



Figura 4.4. Coleta de amostra diretamente do poço.

No momento da coleta foram realizadas, na segunda saída de campo, medidas *in situ* dos seguintes parâmetros: temperatura, pH, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, salinidade e sólidos totais dissolvidos. Foi utilizado o equipamento medidor multiparâmetros portátil série PCD 650 (Oakton). Devido a indisponibilidade deste equipamento na primeira saída de campo, foram medidos em laboratório apenas pH e condutividade elétrica com o equipamento Digimed DM-22.

As amostras foram submetidas a análises físico-químicas em triplicata no Laboratório de Análises Geoquímicas (LAG), do Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais da PUCRS, e no Laboratório de Química Ambiental da Escola de Ciências da PUCRS. Os respectivos ânions: fluoreto ( $F^-$ ), cloreto ( $Cl^-$ ), nitrato ( $NO_3^-$ ), fosfato ( $PO_4^{3-}$ ) e sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), e o herbicida glifosato foram determinados pela técnica de cromatografia iônica através do equipamento ICS 5000 (Thermo Fischer Scientific, EUA) equipado com detector de condutividade elétrica; volume de injeção de amostra de 100  $\mu L$ ; pré-coluna AG19 (2 x 50 mm) e coluna AS19 (2 x 250 mm), mantidas a 30 °C; supressora ASRS-300 (2 mm) em modo de auto supressão. Pela mesma metodologia foram determinados os cátions sódio ( $Na^+$ ), potássio ( $K^+$ ), cálcio ( $Ca^{2+}$ ), magnésio ( $Mg^{2+}$ ) e amônio ( $NH_3^+$ ), através do equipamento Dionex DX 500 equipado com detector de condutividade elétrica; volume de injeção de amostra de 50  $\mu L$ ; pré-coluna CG12A (4 x 50 mm) e coluna CS12A (4 x 250 mm); supressora CSRS-300 (4 mm) em modo de auto supressão. Para a obtenção dos resultados, foi determinada a área de contagem de cada elemento de interesse nas amostras e comparada com a curva de calibração linear para determinar suas respectivas concentrações.

Os seguintes metais: alumínio (Al), arsênio (As), bário (Ba), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni), selênio (Se) e zinco (Zn) foram determinados no Laboratório de Análises Geoquímicas (LAG), do Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais, através da técnica de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES), através do equipamento Perkin Elmer Optima com os seguintes parâmetros instrumentais (Quadro 4.3):

Quadro 4.3. Parâmetros instrumentais utilizados nas análises por ICP OES.

<b>Parâmetros instrumentais</b>	<b>ICP OES Perkin Elmer Optima</b>
Vazão do gás principal (argônio)	15 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás intermediário	0,2 mL min <sup>-1</sup>
Vazão do gás de nebulização	0,8 L min <sup>-1</sup>
Vazão da amostra	1,5 mL min <sup>-1</sup>
Potência do gerador RF	1300 W

A dureza (equação 4.1) das amostras foi determinada através das concentrações dos cátions  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$  obtidos por cromatografia iônica (*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* – SMEWW 2340 B e a alcalinidade foi determinada por titulação através de adaptações do método SMEWW 2320 B.

$$\text{Dureza total (CaCO}_3 \text{ (mg/L))} = [(\text{Ca (mg/L)} \times 2,497)] + [(\text{Mg (mg/L)} \times 4,118)] \quad (4.1)$$

Onde

Ca = concentração de cálcio;

Mg = concentração de magnésio;

2,497= fator de conversão de teor de cálcio em carbonato de cálcio;

4,118= fator de conversão de teor de magnésio em carbonato de cálcio.

#### 4.1.2. Análise de herbicidas

##### 4.1.2.1. Análise do risco de contaminação

Utilizou-se como base para a seleção dos pesticidas cujo risco de contaminação foi investigado, o relatório Levantamento do Uso e da Criticidade dos Agrotóxicos Usados no Estado do Rio Grande do Sul, elaborado em 2010 pelo Centro de Vigilância em Saúde da Secretaria de Saúde (SEVS/SES). O principal objetivo deste documento foi identificar e quantificar os agrotóxicos utilizados nas principais culturas agrícolas de cada bacia hidrográfica do Estado do Rio Grande do Sul. As quantidades de agrotóxicos aplicadas foram estimadas através de questionários realizados com diferentes grupos em 72 municípios do Estado, divididos em 24 bacias hidrográficas. O Quadro 4.4 lista os dez princípios ativos mais utilizados na Bacia do Rio Pardo, na qual se insere o Município de Candelária.

Quadro 4.4. Características dos dez agrotóxicos mais utilizados na região de Candelária.

<b>Princípio ativo</b>	<b>Classe</b>	<b>Classe toxicológica</b>	<b>Classe ambiental</b>	<b>Classe química</b>
2,4-D	Herbicida	I	III	Ácido ariloxialcanoico
Acefato	Inseticida	IV	III	Organofosforado
Atrazina	Herbicida	III	II	Triazina
Clomazone	Herbicida	III	III	Isoxazolidinona
Endossulfam	Inseticida	II	I	Ciclodienoclorado
Glifosato	Herbicida	III	III	Glicina substituída
Mancozebe	Fungicida	III	II	Alquilenos bis(ditiocarbamato)
Metamidofós	Inseticida	II	II	Organofosforado
Trifloxistrobina	Fungicida	III	II	Estrobirulina
Triflumuro	Inseticida	IV	III	Benzolureia

Essas substâncias pertencem a uma variedade de grupos químicos, como organofosforados, triazinas, entre outros, e podem ser classificadas de acordo com a suas classes toxicológica e ambiental. A Portaria da ANVISA (1992) classifica os princípios ativos baseados nas suas características toxicológicas como pouco perigosos (classe IV), perigosos (classe III), muito perigosos (classe II) e extremamente perigosos (classe I). Com relação aos efeitos ambientais, o IBAMA (2017) classifica os componentes como perigosos (classe III), altamente perigosos (classe II) e extremamente perigosos (classe I).

O risco de contaminação dos pesticidas selecionados no estudo foi avaliado de acordo com o Índice de GUS, os critérios da EPA e pelo Método de Goss. As propriedades físico-químicas dos princípios ativos necessárias para a aplicação dos métodos foram obtidas por meio de pesquisa bibliográfica em trabalhos publicados anteriormente e em bancos de dados de acesso livre.

#### 4.1.2.2. Análise dos herbicidas 2,4-D, glifosato e imazetapir nas amostras coletadas em Candelária

A partir da avaliação inicial dos principais pesticidas aplicados na região e seus respectivos potenciais de contaminação, optou-se pela investigação dos herbicidas 2,4-D, glifosato e imazetapir, amplamente utilizados em diversos cultivos no Estado.

O glifosato foi determinado por cromatografia iônica junto aos ânions, seguindo os parâmetros descritos no item anterior.

Para a determinação dos agrotóxicos 2,4-D e imazetapir, foi utilizada a cromatografia líquida de alta eficiência com arranjos de diodos (HPLC DAD), no Centro de Toxicologia da PUCRS (Escola de Ciências da Saúde) de acordo com as condições cromatográficas apresentadas no Quadro 4.5. O 2,4-D e o imazetapir foram monitorados no comprimento de onda de 250,1 nm.

Quadro 4.5. Parâmetros instrumentais na análise de agrotóxicos por HPLC DAD.

<b>Parâmetros instrumentais</b>	<b>HPLC DAD 1260 VL/ Infinity Agilent</b>
Coluna	Nucleosil C18 MM
Fluxo	0,8 mL min <sup>-1</sup>
Volume de Injeção	25 µL
Fase móvel	ACN/H <sub>2</sub> O pH: 3
Tempo total de análise	10,5 minutos

Devido a dificuldades de determinação de pesticidas em amostras, devido à complexidade do meio e baixas concentrações dos compostos investigados, fez-se necessária a utilização de técnica de microextração com o objetivo de promover a concentração do analito. A extração em fase sólida (com discos de extração ou com colunas de extração) consiste na adsorção seletiva dos analitos a extrair numa fase estacionária sólida, denominada adsorvente. A fase aquosa (ou outra amostra líquida) é filtrada sob vácuo, através do disco ou coluna de extração. Os analitos são retidos pelo adsorvente e posteriormente eluídos com alguns mililitros de um solvente orgânico adequado. O extrato é finalmente concentrado até um volume adequado à sua análise (Figura 4.5). Neste estudo utilizou-se como fase sólida o cartucho *Bond Elut C18* (Agilent), volume de 3 mL contendo 500 mg de sílica.



Figura 4.5. (a) Sistema de vácuo. Cartuchos C18 (contendo sílica) para a etapa de microextração dos herbicidas. (b) Processo de secagem em fluxo de ar comprimido (SOARES, 2019).

As etapas do processo de microextração foram realizadas como descrito a seguir (adaptado de Moraes, 2009):

- O pH de cada amostra foi ajustado a 2,5;
- Realizou-se o condicionamento do cartucho com os seguintes reagentes: 2 mL de acetato de etila, 2 mL de água deionizada ultrapura (Millipore, Milford, MA) com pH igual a 2,5 e 2 mL de água deionizada ultrapura sem ajuste de pH (Millipore, Milford, MA).
- Filtrou-se 250 mL da amostra com pH ajustado a 2,5 através do sistema de vácuo com pressão igual 0,3 bar, conforme a Figura 4.5a.
- Após a passagem de todo volume da amostra, secou-se o cartucho durante 30 minutos no vácuo ;
- Eluiu-se com 5 mL de acetato de etila, seguidos de acetonitrila (2 mL) pelo cartucho e recolhidos em tubos de ensaio;
- Os conteúdos dos tubos foram submetidos à secagem em fluxo de ar comprimido no equipamento *reacti-Vap III (PIERCE)*, apresentado na Figura 4.5b;

- Após a secagem total do líquido, foram adicionados 500  $\mu\text{L}$  de fase móvel (acetonitrila:água 50/50) ao tubo de ensaio, que foi submetido à agitação em vórtex;
- Este substrato foi filtrado em membrana PVDF (fluoreto de polivinilideno hidrofóbico) 0,22  $\mu\text{m}$ , diretamente nos *vials* e levado ao HPLC para análise.

Para cada ciclo de extração foi realizada uma amostra de referência utilizando um volume de 250 mL de água deionizada ultrapura (Millipore, Milford, MA) fortificada (com concentração conhecida) com os padrões dos herbicidas 2,4-D e imazetapir (Sigma Aldrich), passando pelos mesmos procedimentos.

A quantificação foi realizada utilizando uma curva analítica dos elementos estudados nas concentrações de 0,5 a 25  $\text{mg.L}^{-1}$ , através do programa *Agilent Chemstation*. Para construir a curva analítica, os volumes adequados de solução estoque (1000  $\text{mg.L}^{-1}$ ) foram diluídos em acetonitrila para proporcionar as concentrações da curva. Para essa determinação quantitativa foi realizada uma análise de regressão linear, sendo os valores das abscissas as concentrações e os valores das ordenadas as respectivas áreas dos picos cromatográficos. Os valores máximos permitidos estipulados pela Portaria de Consolidação nº 005/2017 para o 2,4-D + 2,4-T e pela Resolução CONAMA 397/08 para o 2,4-D são de 0,03  $\text{mg.L}^{-1}$  e para o imazetapir não existe limite estipulado por ambas as legislações.

#### 4.1.3. Tratamento dos dados hidroquímicos

A validação dos resultados analíticos foi definida a partir do Balanço Iônico de acordo com a equação 4.2, onde as concentrações dos cátions e ânions estão em  $\text{meq L}^{-1}$ , com o objetivo de aferir a qualidade dos resultados. Os mesmos, foram interpretados com auxílio dos diagramas de Piper e Stiff, utilizando-se o *software* RockWorks 17.

$$\text{DBI (\%)} = \frac{|\sum \hat{\text{ânions}} - \sum \text{cátions}|}{|\sum \hat{\text{ânions}} + \sum \text{cátions}|} \times 100 \quad (4.2)$$

Onde

$$\sum \text{cátions} = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{Mg}^{+2}] + [\text{Ca}^{+2}]$$

$$\sum \hat{\text{ânions}} = [\text{Cl}^-] + [\text{SO}_4^{-2}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{NO}_3^-]$$

Métodos gráficos tem se mostrado como ferramentas importantes para o entendimento do padrão hidroquímico das águas, sua relação com a litologia existente no aquífero e processos hidroquímicos envolvidos na sua formação. Diagramas trilineares, como o diagrama de Piper permitem classificar as amostras de acordo com as concentrações em porcentagem dos seus íons dominantes, constituindo-se numa das representações gráficas mais utilizadas para a classificação de um conjunto de dados hidroquímicos (Custódio e Llamas, 1983). Essa classificação é baseada no ânion ou cátion cuja concentração, expressa em miliequivalentes por litro (meq.L<sup>-1</sup>), ultrapasse 50% de suas respectivas somatórias. Caso nenhum deles ultrapasse esse valor, a água é classificada segundo os ânions ou cátions mais abundantes. O posicionamento desses dados no diagrama é feito separadamente, transformando o valor da concentração de cada íon (expresso em meq.L<sup>-1</sup>) numa porcentagem do total de ânions e de cátions (Figura 4.6).

No diagrama de Stiff (Figura 4.7) a composição química das amostras de água é representada por gráficos, que permitem uma rápida comparação entre elas. As concentrações iônicas, expressas em meq.L<sup>-1</sup>, são representadas por linhas dispostas à esquerda (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup>) e à direita (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) de uma linha vertical que representa o valor zero de concentração (Stiff 1951). Os pontos gerados são interligados e resultam numa figura geométrica característica para cada amostra de água analisada, o que facilita a sua classificação. Estes diagramas são graficados em mapa, possibilitando a visualização espacial dos tipos hidroquímicos.

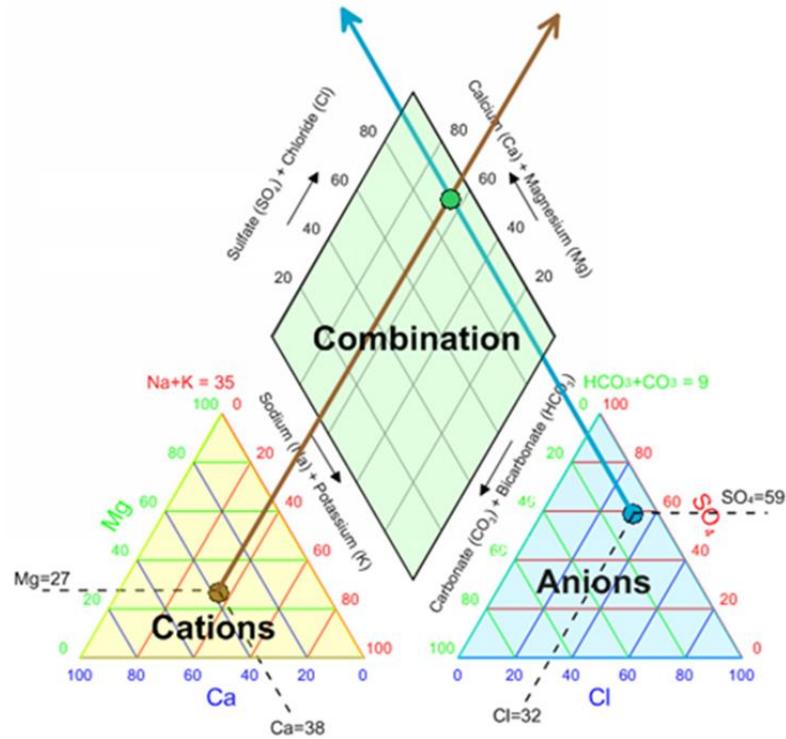


Figura 4.6. Estrutura do diagrama de Piper (Fonte: GoldenSoftware).

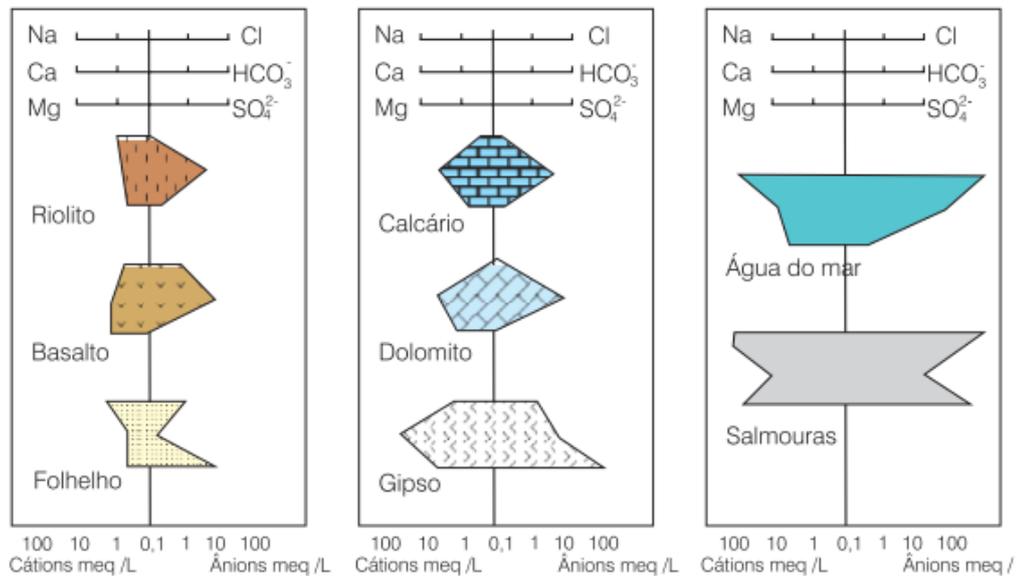


Figura 4.7. Diagrama de Stiff para águas de diferentes tipos de rochas (Adaptados de Hounslow, 1995).

Enquanto no diagrama de Piper é possível realizar a análise do conjunto de dados referentes à amostra num mesmo diagrama, o diagrama de Stiff permite a classificação de apenas uma amostra por vez, necessitando da comparação entre os diferentes diagramas para a interpretação dos resultados. Ambos os métodos são

ferramentas úteis na distinção de grupos hidroquímicos e na avaliação da evolução hidroquímica ocorrida num aquífero, decorrente de processos hidroquímicos ou da mistura de águas (Gastmans et al, 2005).

Os resultados obtidos nas análises físico-químicas nas duas amostragens foram utilizados para confecção de gráficos no programa OriginLab 2019b, nos quais os valores encontrados foram comparados com os valores máximos permitidos estipulados pela legislação vigente, quando aplicáveis, além de facilitar a comparação entre os valores obtidos nas duas amostragens.

Os seguintes mapas temáticos foram elaborados utilizando o programa QGIS 2.18: mapa de localização do município de Candelária, mapa com a localização dos pontos amostrados em imagem de satélite, mapa com a distribuição das classes hidroquímicas determinadas pelo Diagrama de Piper, além dos mapas das propriedades analisadas, nos quais os pontos de amostragens foram distribuídos de acordo com as coordenadas geográficas obtidas nos pontos de coleta e foram aplicadas escalas de cores relacionadas a variação do valor obtido da média entre as duas coletas do parâmetro analisado. Foram elaboradas escalas personalizadas para cada parâmetro, tendo em vista a variação dos valores mínimos e máximos medidos para cada caso. O sistema de coordenadas utilizado foi o *Universal Transversa Mercator* (UTM), o fuso 22 J e o Datum foi WGS-84 (*World Geodetic System*).

#### **4.1.4. Aplicação da metodologia GOD**

Para análise, da vulnerabilidade à contaminação dos aquíferos da área de estudo, utilizou-se os parâmetros GOD, método de mapeamento desenvolvido por Foster (1987) e aperfeiçoado por Foster et al. (2006), descrito no capítulo anterior.

A identificação dos poços tubulares foi realizada através da consulta ao banco de dados do Sistema de Informações de Água Subterrânea (SIAGAS, 2019), sendo que as principais informações analisadas foram: nível estático, perfil geológico, profundidade das entradas de água, vazão após a estabilização, cota do terreno e

localização do poço. Dos 29 poços registrados no SIAGAS no município, apenas 6 contam com informações referentes ao perfil descritivo da perfuração, permitindo a avaliação dos parâmetros “G” que se refere ao tipo de aquífero e “O”, que diz respeito a litologia. Destes seis, dois não contam com informações relativas ao nível estático, que permite a classificação do parâmetro “D”, profundidade do nível freático. As informações não se encontram disponíveis pois as perfurações resultaram em poços secos. A definição dos valores para cada parâmetro foi realizada baseando-se na interpretação dos dados disponíveis e na comparação com os valores padrões definidos pela metodologia.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Hidroquímica das águas

O estudo hidroquímico das águas foi realizado com base nos resultados das duas saídas de campo onde foram realizadas coletas nos poços selecionados no Município de Candelária. No total foram 25 poços no primeiro trabalho de campo e 26 poços coletados no segundo, totalizando 24 poços profundos e 2 poços rasos. A discussão em relação aos resultados encontrados para os parâmetros avaliados virá a seguir.

A condutividade elétrica está relacionada à quantidade de sais dissolvidos na água sob a forma de íons. Este parâmetro é comumente utilizado para avaliar o grau de mineralização da água, sem a especificação de quais íons estão presentes, mas tornando-se uma ferramenta útil nessa avaliação pois é uma medida realizada *in situ*. Os valores de condutividade elétrica das amostras nas duas coletas realizadas podem ser visualizados no gráfico apresentando na Figura 5.1. Os dados apresentaram pouca variação quando comparadas as duas coletas, exceto na amostra TS, onde não foi possível realizar a coleta da amostra com o poço em funcionamento na segunda saída de campo, ocasionando um aumento expressivo da condutividade devido ao possível acúmulo de materiais na caixa d'água.

Com relação à distribuição espacial da média dos resultados encontrados para as medidas de condutividade (Figura 5.1) no mapa hidrogeológico do município, observa-se que as amostras localizadas na região de afloramento da formação Serra Geral apresentam baixa condutividade, em torno de 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Já as amostras localizadas na região de afloramento da Formação Caturrita apresentam grupos com comportamentos distintos, sendo que no primeiro, os valores de condutividade variaram entre 170 e 300  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , composto pelos poços DR, LB01, LB02, PS01, PS02

e QUI. Observa-se que desses 6 poços, 4 encontram-se próximos a regiões de afloramento da Formação Botucatu. Um segundo grupo apresenta valores de CE acima de 300  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e estão situados, em sua maioria, próximos ao limite com a região de afloramento da Formação Santa Maria. De acordo com Machado (2005), a Unidade Hidroestratigráfica Caturrita apresenta uma grande heterogeneidade com respeito às suas características de porosidade e permeabilidade e os poços localizados nessa formação geralmente captam águas também da Formação Santa Maria (Grupos Passo das Tropas 1 e 2). Esses fatores podem explicar as variações encontradas nas amostras desta região.

Entre as amostras medidas localizadas na região de afloramento da Formação Santa Maria, um primeiro grupo apresentou CE com valores próximos de 300  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , sendo que a profundidade dos poços em que esta informação é conhecida é de no máximo 75 m. Entre os poços com condutividade mais elevada, observa-se que dois (PIN 01 e TS) apresentam profundidade em torno de 100 m ou mais. A existência de litologias pelíticas podem criar um sistema confinante, impedindo circulação dessas águas, o que pode se refletir nas condições geoquímicas (Machado, 2005). É necessária a avaliação dos demais parâmetros além de uma avaliação das condições hidráulicas para diferenciar as amostras coletadas quanto a origem da captação, sendo possível uma diferenciação entre águas das Unidades Hidroestratigráficas Passo das Tropas 1 e 2, que são separadas pela Unidade Hidroestratigráfica Alemoa.

As amostras localizadas na Formação Sanga do Cabral também podem ser divididas em dois grupos, sendo o mais à leste composto pelos poços BR01, BR02 e CC, que apresentaram condutividade elétrica em torno de 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , sendo a profundidade de BR01 e CC conhecidas, 90 e 92 m, respectivamente. Com relação ao segundo grupo, formado por CV, RG, RL e VB, com CE com valores menores que 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Com exceção de CV que possui profundidade de 85 m, os demais poços têm profundidade inferiores a 65 m.

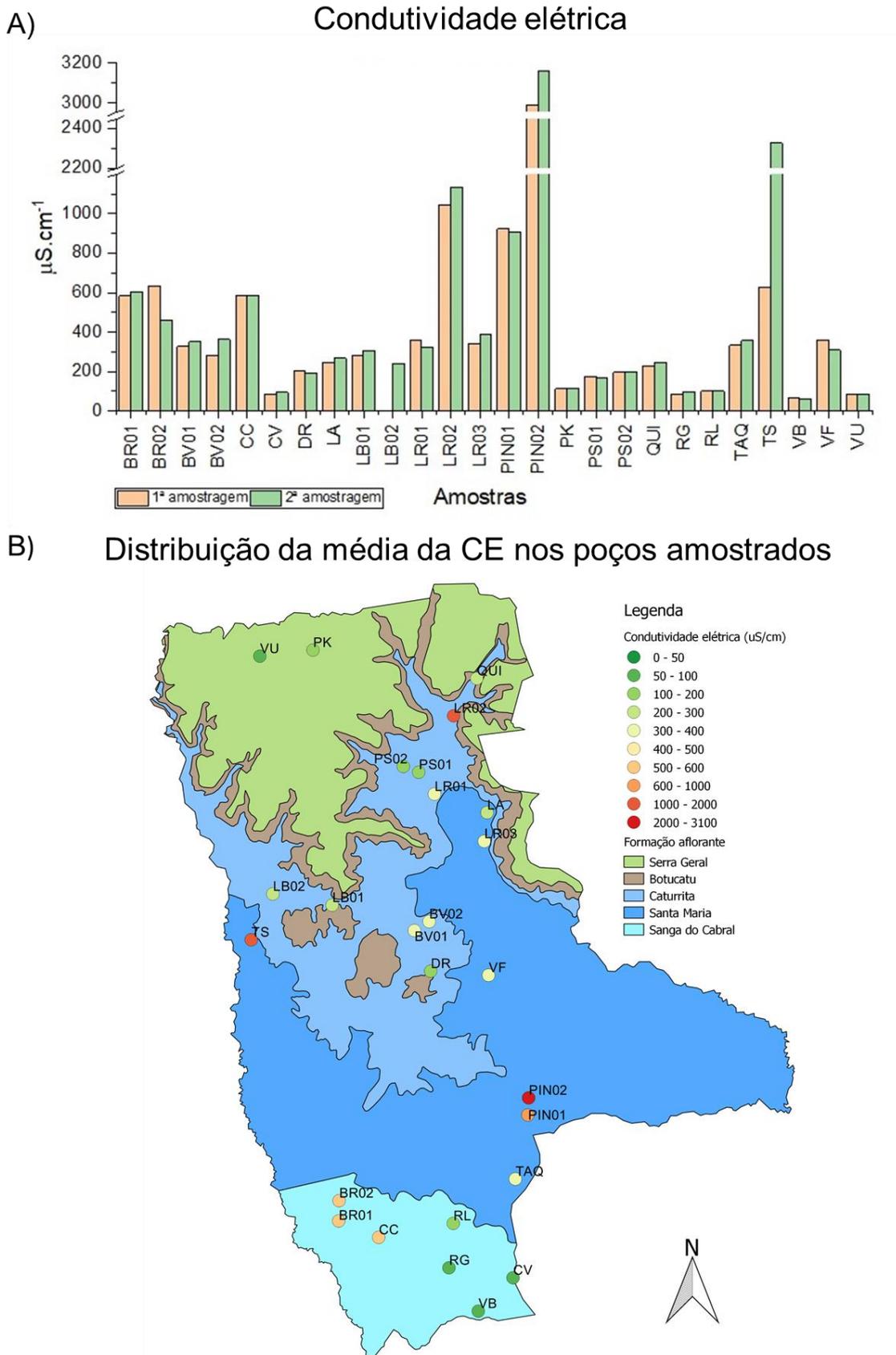
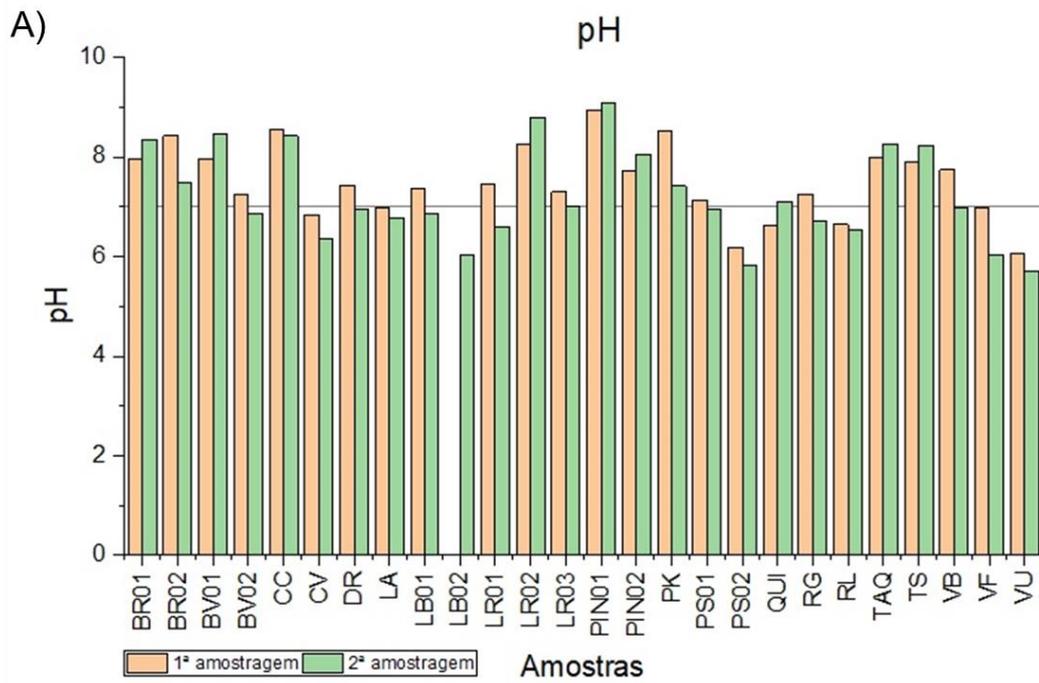


Figura 5.1. A) Gráfico com as medidas de condutividade elétrica. B) Distribuição espacial da média da condutividade elétrica no município

De forma geral, PIN 02 se destaca como ponto de maior condutividade, cerca de 3000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , entre as amostras analisadas em ambas as coletas. PIN01 e LR02 também apresentam condutividade elevada, em torno de 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , sendo que ambos tem profundidade próxima a 100 m. Uma tendência de aumento dessa condutividade pode ser observada quando comparados aos dados disponibilizados no SIAGAS para os dois poços, que indicam valores de condutividade em torno de 850  $\mu\text{S}/\text{cm}$  em medidas realizadas no ano de 2004. Uma possibilidade para esse fenômeno seria o acúmulo de espécies dissolvidas com o maior tempo de residência dessas águas no aquífero.

O pH é a medida da concentração hidrogeniônica da água (ou de uma solução), controlado pelos processos químicos entre os íons presentes, estando relacionado com os equilíbrios ácido-base, hidrólise, oxidação-redução, adsorção, e estado de saturação em relação a muitos minerais. A Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde, estabelece valores entre 6,0 a 9,5 para serem adequados ao consumo humano, sendo comum em águas subterrâneas valores de pH variarem entre 5,5 e 8,5 (Souza, 2013). De forma geral, os valores de pH encontrados nas amostras (Figura 5.2) variaram de ácido (5,7) a alcalino (9,1), com a maior parte próximo da neutralidade, sendo a média da primeira amostragem 7,5 e da segunda 7,2.

No mapa de distribuição espacial da média do pH das amostras analisadas (Figura 5.2), é possível relacionar pontos de pH mais elevado com os que apresentaram condutividade elevada (PIN 01, PIN 02, LR02 e TS). Apesar da proximidade entre os poços PK e VU, é possível observar grande diferença entre os valores médios de pH encontrados, 8,0 e 5,9, respectivamente, embora ambos apresentaram baixa CE. Uma explicação pode ser a diferença na profundidade dos poços, sendo PK em torno de 280 m e VU de 115 m, resultando em pontos diferentes de captação da água, mesmo que ambos se encontrem em região de basalto, entretanto, de acordo com dados da CPRM (2018) é possível que VU esteja na formação Serra Geral Fácies Gramado, formada por derrames de composição intermediária a ácida, enquanto PK, por ser mais profundo, estaria captando água na formação Serra Geral Fácies Caxias.



B) Distribuição da média do pH nos poços amostrados

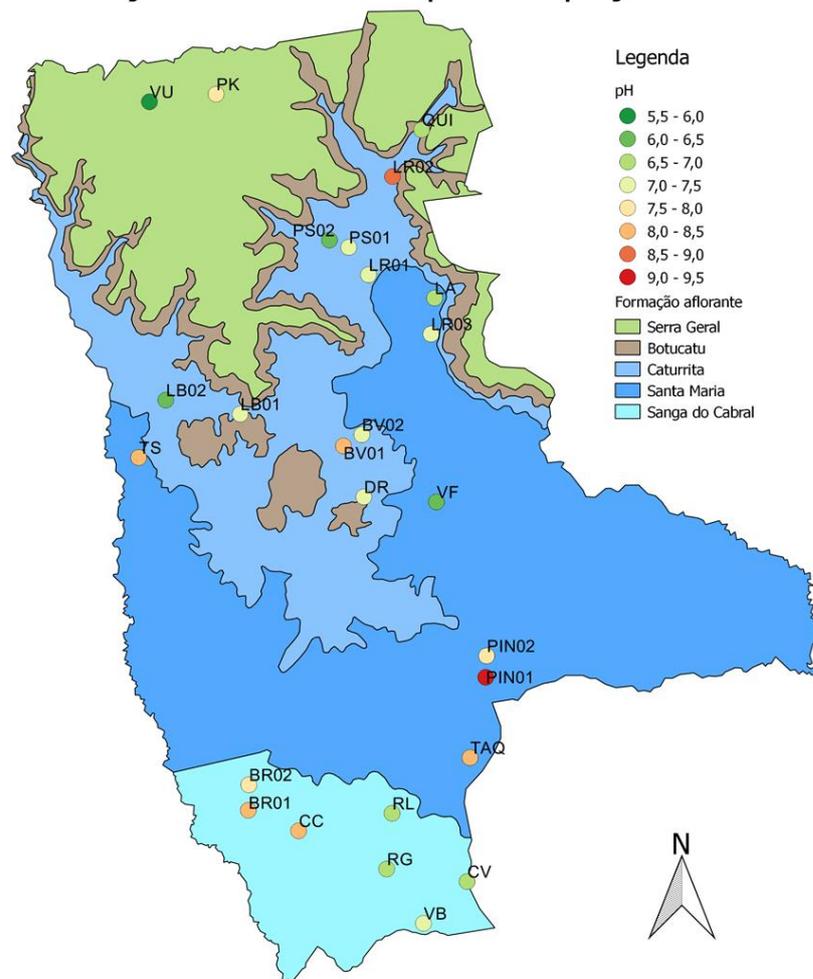


Figura 5.2. A) Gráfico das medidas de pH das duas coletas em Candelária. B) Distribuição espacial da média do pH das amostras coletadas.

As amostras localizadas na Formação Caturrita apresentam variação com relação as medidas de pH, variando entre 6,01 e 8,53, provavelmente devido a heterogeneidade associada a esta formação, como mencionado anteriormente. Com relação as amostras medidas localizadas na Formação Santa Maria, um primeiro grupo, composto pelos poços LA, VF e LR03 apresentaram valores de pH entre 6 e 7, característicos do membro Passo das Tropas 1, enquanto que no segundo grupo, composto por PIN01, PIN02, TAQ e TS, foram encontrados valores que variaram entre 8 e 9, que podem estar associadas a membro Passo das Tropas 2, onde existe uma tendência de valores mais elevados de pH, de acordo com Machado (2005). Com relação aos poços localizados na Formação Sanga do Cabral, novamente ocorre a divisão entre o grupo composto por BR01, BR02 e CC, que neste caso apresentam valores de pH aproximadamente 8, enquanto o grupo composto por CV, RG, RL e VB apresenta valores entre 6 e 7.

Os parâmetros temperatura, oxigênio dissolvido (OD), salinidade e sólidos totais dissolvidos (STD), cujos resultados encontram-se relacionados na Tabela 5.1. foram medidos apenas na segunda saída, devido à disponibilidade do equipamento.

Com relação à temperatura das amostras, houve uma variação entre 19,1 e 25,7°C entre as amostras coletadas diretamente do poço, enquanto nas amostras onde a coleta foi realizada em uma torneira próxima, a variação foi de 19 a 34,7°C. Em relação à qualidade das águas, a temperatura é importante por acelerar reações químicas e reduzir a solubilidade dos gases, bem como acentuar o sabor e o odor das águas naturais. A medição do oxigênio dissolvido (OD) em águas subterrâneas auxilia na compreensão do comportamento das espécies presentes e apresenta, geralmente, valores baixos, de zero a 5 mg/L em águas subterrâneas devido ao pouco contato com a atmosfera (Feitosa; Manoel Filho, 1997). Nas medidas realizadas nesse estudo, o OD variou entre 3,52 e 8,56 ppm, sendo acima de 4,0 em 25 das 26 amostras.

Tabela 5.1. Parâmetros físico-químicos medidos *in situ* na 2ª coleta em Candelária.

Amostra	Temperatura (°C)	OD (mg L <sup>-1</sup> )	Salinidade NaCl (g kg <sup>-1</sup> )	STD (ppm)
BR01	22,6	7,92	0,296	304,4
BR02	21,9	4,97	0,228	233,1

BV01	23,6	7,72	0,173	177,3
BV02	26,3	4,75	0,170	183,9
CC	22,2	7,03	0,288	296,3
CV	22,0	7,05	0,048	47,6
DR	19,8	5,89	0,096	98,37
LA	21,5	8,04	0,131	135,3
LB01	19,3	5,54	0,149	155,3
LB02	20,6	6,07	0,117	120,9
LR01	22,8	8,03	0,159	165
LR02	23,1	6,99	0,566	580,2
LR03	25,7	7,20	0,188	195,3
PIN01	21,8	8,01	0,457	458,2
PIN02	21,9	8,44	1,700	1601
PK	26,1	6,91	0,059	57,72
PS01	34,7	6,27	0,086	85,29
PS02	23,1	8,56	0,097	100,8
QUI	21,3	4,38	0,120	124,4
RG	21,9	7,73	0,049	48,0
RL	21,2	7,70	0,051	50,88
TAQ	21,6	7,13	0,176	181,2
TS	19,0	7,9	1225	1180
VB	20,9	8,41	0,034	31,56
VF	22,4	3,52	0,151	155,8
VU	20,3	6,16	0,043	41,95

De acordo com Machado (2005), o conteúdo de sais é um dos aspectos mais importantes a ser considerado em águas utilizadas para irrigação, podendo ser muito perigoso acima de 1 grama por litro. A salinidade limita a retirada de água pelas plantas devido à redução do potencial osmótico e, assim, do potencial total de água no solo e reduz a permeabilidade. Além disso, espécies como cloreto, sódio e boro, podem se tornar tóxicas às plantas ou causar desequilíbrios nutricionais em altas concentrações. Apresentaram valores elevados de salinidade as amostras LR02, PIN01, PIN02 e TS, acompanhando os valores elevados para essas mesmas amostras com relação a CE. Essas mesmas amostras apresentaram elevados valores de STD, sendo a análise posterior de cátions e ânions necessária para a determinação de qual é a espécie química responsável por essa característica.

### 5.1.1. Balanço iônico

Foram utilizados os dados da primeira coleta para a análise de balanço iônico em função da quantificação de carbonato e bicarbonato, que foi realizada apenas nesta amostragem. Das 25 amostras coletadas, 19 apresentaram diferença do balanço iônico inferior a 15%, 2 amostras entre 15 e 20% e 4 amostras com diferença acima de 20% (Figura 5.3). Deste último grupo, 2 amostras (LR02 e PIN02) apresentaram elevadas concentrações de sódio, contribuindo significativamente para o desequilíbrio iônico das águas. Outra causa pode ser a não inclusão das concentrações de fluoreto e fosfato no cálculo do balanço, tendo em vista que as amostras LR02 e PIN02 apresentaram valores elevados para estas espécies, como será discutido ao longo do texto.

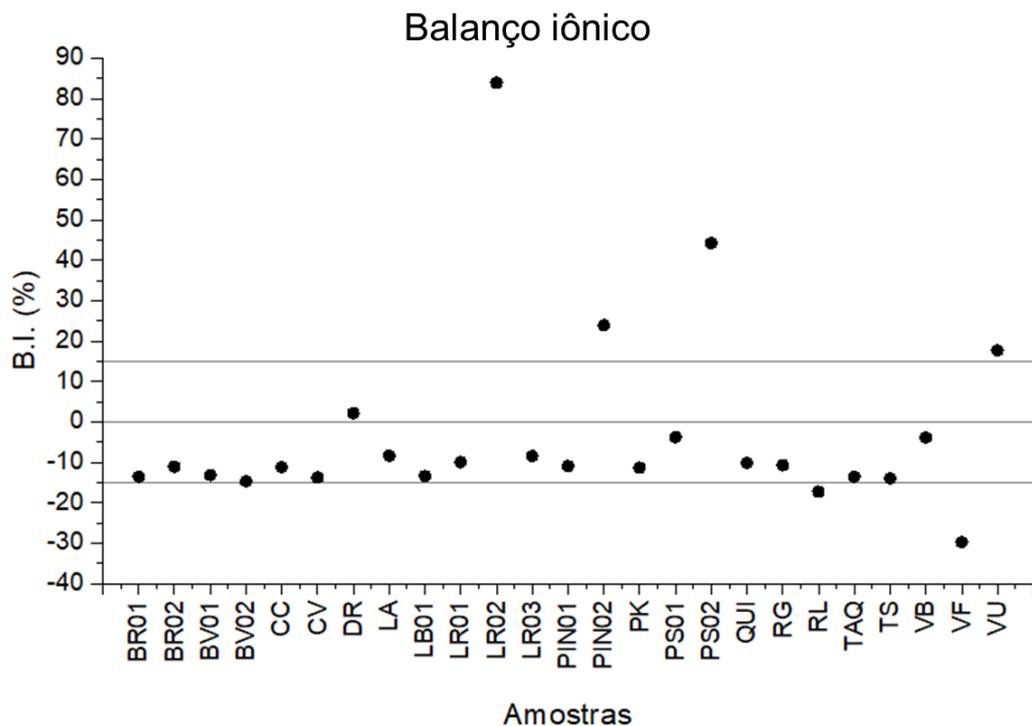


Figura 5.3. Gráfico do balanço iônico das amostras da 1ª amostragem.

Segundo Feitosa et al. (2008), numa situação ideal são aceitáveis resultados com DBI variando em até 10%, já que se pressupõe que a concentração de íons positivos deverá assemelhar-se à concentração dos íons negativos. Entretanto Gastmans e Chang (2005) consideram variações de até 60% aceitáveis para fins de classificação hidroquímica, quando se empregam diagramas de Piper e Stiff. Segundo

Deutsch (1997), dentre as possíveis razões que ocasionariam desequilíbrio na composição estão a presença de uma espécie dissolvida que tenha sido desconsiderada no cálculo do balanço iônico, erros laboratoriais, precipitação de um mineral no recipiente na amostra, além da demora na análise de alcalinidade.

### 5.1.2. Diagramas hidroquímicos

Os resultados das análises das amostras da segunda coleta relativos às quantidades de sódio, potássio, cálcio, magnésio, cloreto, fluoreto, sulfato, analisados por cromatografia iônica, e carbonato e bicarbonato determinados pela técnica titulométrica, foram armazenados em tabelas de Excel e posteriormente importados para o *software* RockWorks 17, com o objetivo de obter diagramas para a classificação das águas. Foram identificadas cinco classes nas amostras de águas subterrâneas coletadas na região de estudo de acordo com o diagrama de Piper (Figura 5.4), sendo o tipo predominante bicarbonatada sódica, seguido por bicarbonatada mista (cálcio-magnesianas). Outras três classes aparecem na análise, sendo cada uma em apenas uma localidade, sendo estas sódicas sulfatadas, sódica cloretada e sódica mista (sulfatada e cloretada).

Realizando a distribuição dos pontos amostrados identificados com as classes das amostras no mapa hidrogeológico da região (Figura 5.5), é possível correlacionar a presença das águas do tipo bicarbonatadas sódicas com poços localizados nas áreas de afloramento das Formações Sanga do Cabral e Santa Maria e parte da Formação Caturrita na parte livre do aquífero, e na Formação Serra Geral na parte confinada. Machado (2005) reporta a presença de águas desse tipo na região central do Estado em algumas regiões na Formação Santa Maria, nas Unidades Hydroestratigráficas Passo das Tropas 1 e 2. Embora o predomínio de águas bicarbonatadas cálcicas fosse o esperado, devido a região de estudo encontrar-se numa zona de recarga do aquífero, esse fenômeno já foi observado em estudos na região de Santa Maria, que apresenta um contexto geológico semelhante ao de Candelária. Uma diminuição na concentração de íons  $\text{Ca}^{2+}$  por intercâmbio com  $\text{Na}^+$ , devido a presença de sedimentos argilosos que permitem a dessorção de sódio e adsorção de cálcio, faz com que a água evolua de  $\text{Ca-HCO}_3$  para  $\text{Na-HCO}_3$ , com consequente aumento nas concentrações de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Piper Diagram

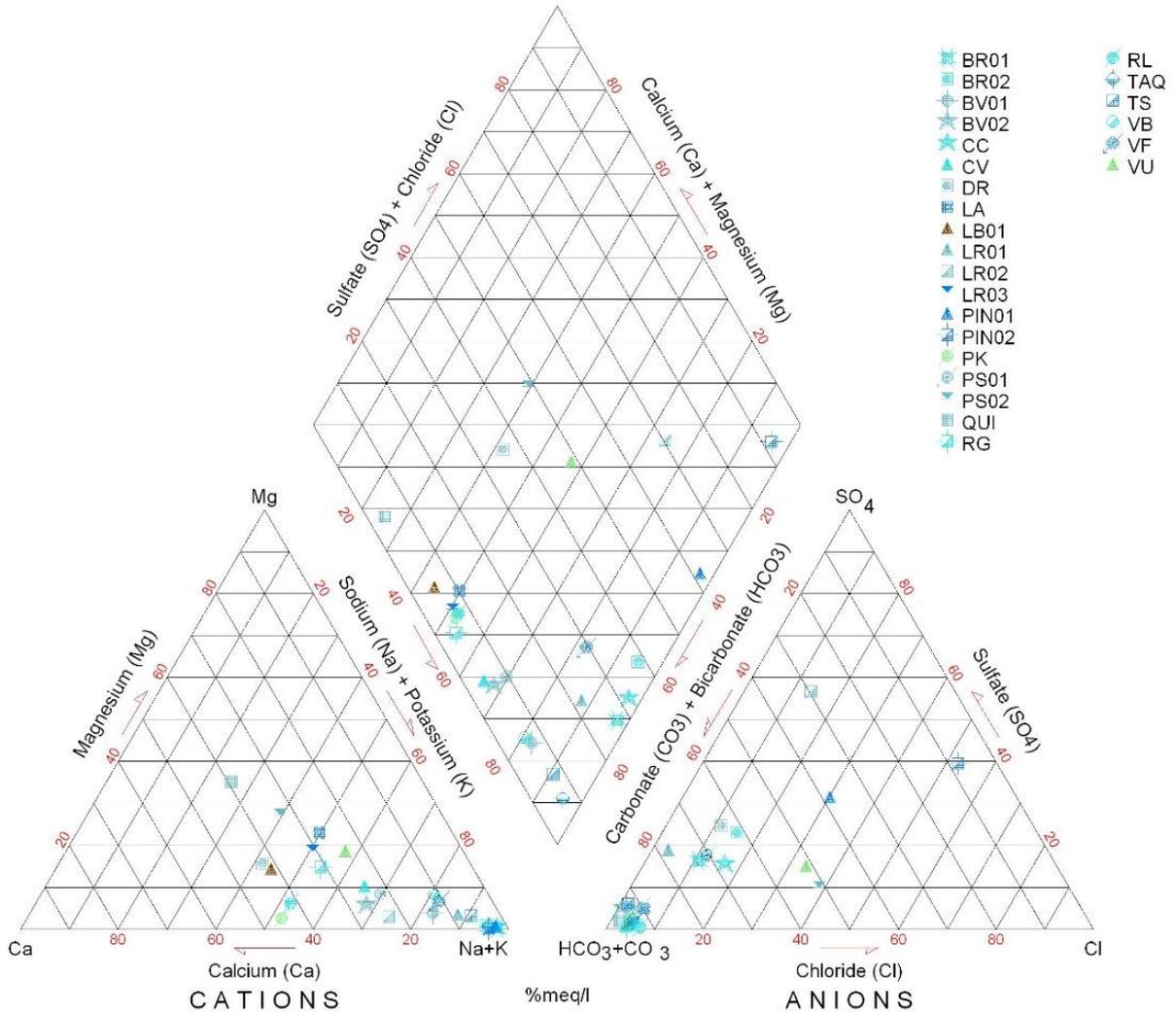


Figura 5.4. Diagrama de Piper com a representação dos tipos de água encontrados em Candelária.

Dentro da classe bicarbonatada sódica, ainda é possível fazer uma diferenciação entre os subgrupos B1 ( $Cl^- < SO_4^{2-}$ ) e B2 ( $Cl^- > SO_4^{2-}$ ) seguindo os critérios de classificação do PSAG/OEA (2009). As quatro amostras na região de afloramento da Formação Caturrita foram classificadas como B1. Das amostras localizadas na Formação Santa Maria, duas foram classificadas como B1 (TS e VF), sendo a amostra TS um poço profundo com mais de 100 m próximo ao limite entre as duas formações, e VF um poço cacimba de 13 m, onde o aumento nas concentrações dessas espécies pode estar relacionado a contaminação, devido a captação neste ponto ser realizada do aquífero livre. Outras duas foram classificadas como B2 (LR03 e TAQ), sendo a profundidade de LR03 desconhecida, e a profundidade de TAQ sendo 75 m. Entre as

amostras localizadas na região de afloramento da formação Sanga do Cabral, duas são classificadas como B1 (BR01 e BR02) estando localizadas a oeste, e as demais como B2 (CC, RL, RG, VB e CV), tendo em comum o fato de serem menos profundas do que as duas primeiras, além de estarem localizadas mais a leste na formação. Tendo em vista que as formações do SAG não contêm enxofre em sua composição, as concentrações de sulfato do Grupo B1 podem estar relacionadas a dois fatores. Um deles é a ocorrência de um fluxo ascendente ocasionando uma mistura de águas com as formações pré-SAG, onde há presença de minerais sulfatados, tais como gipso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e a jarosita ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) (Luiz & Silvério da Silva, 2017; Silvério da Silva et al 2014; Goffermann et al 2015). O outro seria devido a contaminações causadas por atividades antropogênicas, onde é necessária a avaliação das concentrações dessa espécie na região para verificar quais níveis dessa espécie seriam considerados anômalos.

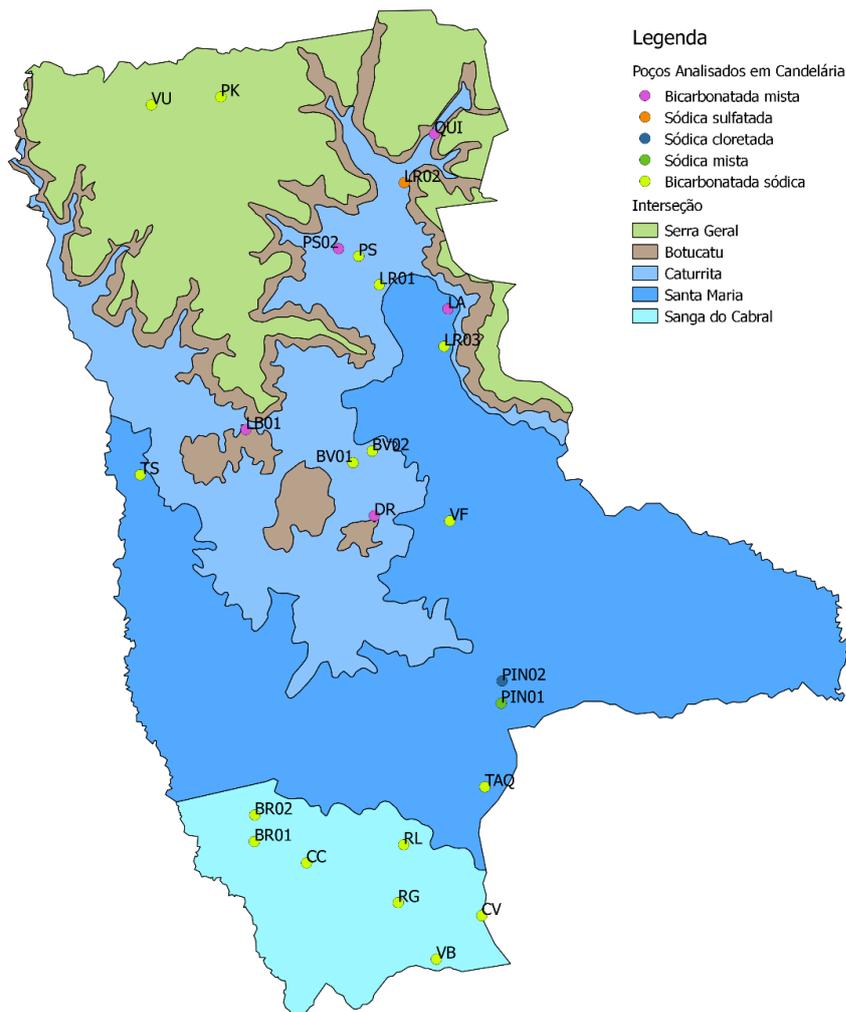


Figura 5.5. Distribuição dos pontos classificados no mapa hidrogeológico de Candelária.

As águas classificadas como bicarbonatadas mistas (calco-magnesianas) encontram-se em poços localizados na área de afloramento mais próximas à formação Botucatu. Todos os poços apresentam concentrações de  $\text{Na} > \text{Cl}$ , sendo classificados no subgrupo A1. Os valores de pH são bem próximos nos 4 poços profundos (LA, LB01, PS02 e QUI), com valor médio 6,6. O poço DR considerado cacimba, com profundidade estimada em 13 m, teve pH um pouco mais elevado pH 7,4). Mesmo assim os 5 poços encontram-se no mesmo grupo, classificando as águas como neutras. A condutividade média foi 245  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , um pouco acima do esperado, que seria abaixo de 150  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

A amostra LR02 é classificada como sódica sulfatada, a PIN01 como sódica mista e a PIN02 como sódica cloretada. Todas estas variações encontram-se classificadas como águas do Tipo C. O pH varia entre 7,7 e 8,9, mostrando uma tendência para a alcalinidade. LR02 e PIN01 são poços profundos com cerca de 100 m, e o acúmulo de espécies como sódio, cloreto e sulfato pode ser resultado de confinamento devido a existência de litologias pelíticas que impedem a circulação, criando um sistema confinante. Outra similaridade entre os dois poços são o nível estático em torno de 6 m e a vazão próxima a 3  $\text{m}^3/\text{h}$ . A profundidade do poço PIN02 é desconhecida, porém os teores de cloreto, sulfato e fosfato são muito mais elevados nas amostras coletas nesse ponto do que em PIN01, indicando que esta alteração se dá de forma mais acentuada neste local.

O Quadro 5.1 apresenta um resumo da classificação das águas com relação aos critérios utilizados na elaboração do Diagrama de Piper, dos subgrupos estabelecidos no PSAG/OEA, além da classificação de qualidade de água em relação aos padrões de potabilidade. Das 25 amostras, 22 foram classificadas de acordo com a quantidade de STD como águas doces. As demais amostras são consideradas águas de baixa qualidade, sendo classificadas como salobra (LR02 e PIN01) e salgada (PIN02). Têm elevada condutividade (923 a 2990  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) e altos teores de STD.

Quadro 5.1. Classificação das águas das amostras coletadas em Candelária.

<b>Amostra</b>	<b>Classe</b>	<b>Grupo</b>	<b>Subgrupo</b>	<b>Classificação</b>
BR01	Bicarbonatada Sódica	Tipo B	B1	Água doce
BR02	Bicarbonatada Sódica	Tipo B	B1	Água doce
BV01	Bicarbonatada Sódica	Tipo B	B1	Água doce
BV02	Bicarbonatada Sódica	Tipo B	B1	Água doce
CC	Bicarbonatada Sódica	Tipo B	B2	Água doce
CV	Bicarbonatada Sódica	Tipo B	B2	Água doce
DR	Bicarbonatada Mista	Tipo A	A1	Água doce
LA	Bicarbonatada Mista	Tipo A	A1	Água doce
LB01	Bicarbonatada Mista	Tipo A	A1	Água doce
LR01	Bicarbonatada Sódica	Tipo B	B1	Água doce
LR02	Sódica Sulfatada	Tipo C		Água salobra
LR03	Bicarbonatada Sódica	Tipo B	B2	Água doce
PIN01	Sódica Mista	Tipo C		Água salobra
PIN02	Sódica Cloretada	Tipo C		Água salgada
PK	Bicarbonatada Sódica	Tipo B	B2	Água doce
PS01	Bicarbonatada Sódica	Tipo B	B1	Água doce
PS02	Bicarbonatada Mista	Tipo A	A1	Água doce
QUI	Bicarbonatada Mista	Tipo A	A1	Água doce
RG	Bicarbonatada Sódica	Tipo B	B2	Água doce
RL	Bicarbonatada Sódica	Tipo B	B2	Água doce
TAQ	Bicarbonatada Sódica	Tipo B	B2	Água doce
TS	Bicarbonatada Sódica	Tipo B	B1	Água doce
VB	Bicarbonatada Sódica	Tipo B	B2	Água doce
VF	Bicarbonatada Sódica	Tipo B	B1	Água doce
VU	Bicarbonatada Sódica	Tipo B	B2	Água doce

A figura 5.6 apresenta o Diagrama de Stiff, que permite a identificação de tendências das amostras e o agrupamento conforme semelhanças e distinções. Há uma semelhança no padrão geométrico das amostras BV01, BR01, BR02, CC, LR01, TAQ, TS e VF, todas amostras classificadas como bicarbonatadas sódicas pelo Diagrama de Piper, sendo diferenciadas apenas pela concentração dos íons sódio, potássio, carbonato e bicarbonato.

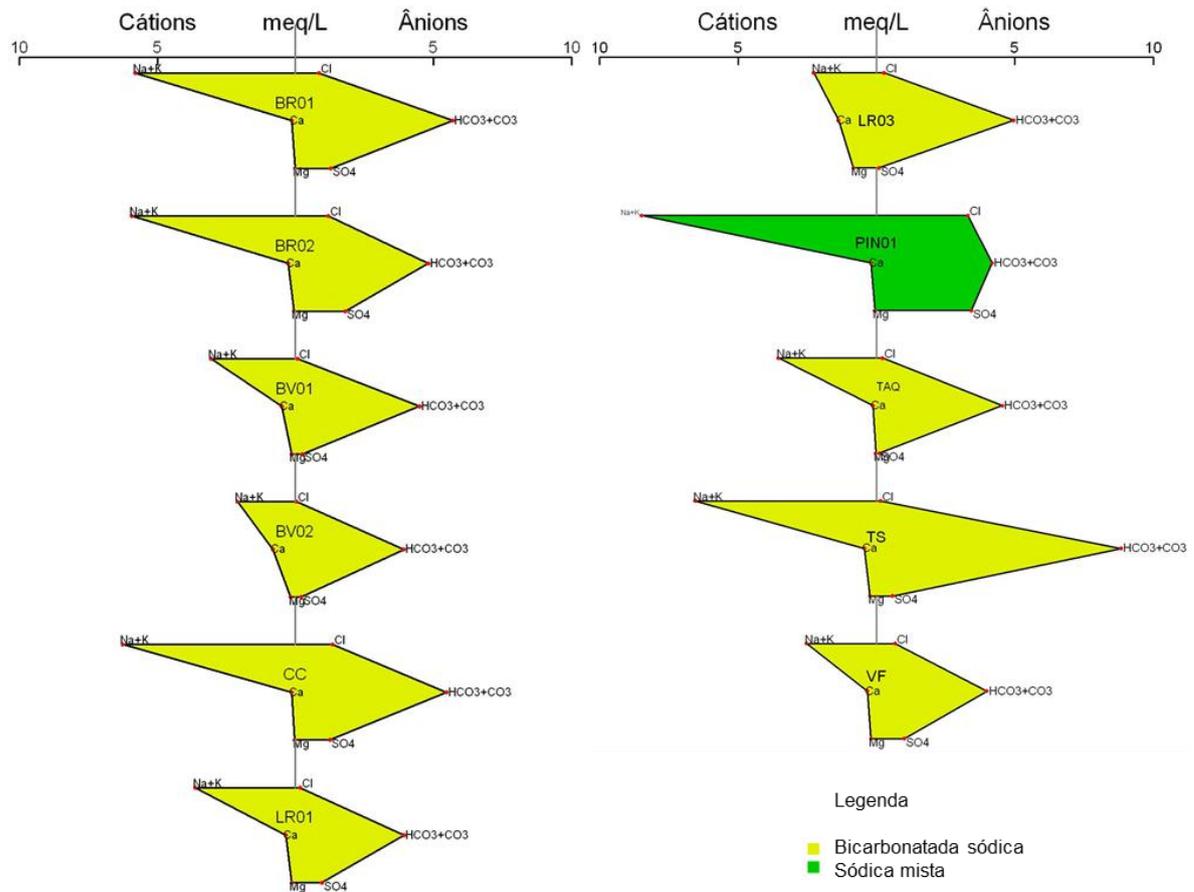


Figura 5.6. Diagramas de Stiff das amostras de água com maior tempo de residência subterrânea.

As amostras BV02 e LR03 tem uma pequena variação na geometria, apesar de também serem classificadas como bicarbonatadas sódicas, apresentando uma concentração mais significativa de cálcio, indicando que o processo de evolução de águas Ca-HCO<sub>3</sub> para Na-HCO<sub>3</sub> nesses locais não é tão intenso. A amostra PIN01 também apresenta elevada concentração de Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>, porém, difere das demais por apresentar uma maior concentração de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Cl<sup>-</sup> em relação às demais, sendo classificada como sódica mista.

Já o Diagrama de Stiff das amostras CV, DR, PK, PS01, PS02, RG, RL, VB e VU (Figura 5.7) apresentam características típicas de amostras de águas subterrâneas do aquífero livre, com baixas concentrações de íons presentes na amostra, indicando uma rápida circulação e baixo tempo de residência (Reginato et al., 2012). Novamente ocorre o predomínio das águas bicarbonatadas sódicas, sendo apenas as amostras DR e PS02 de outro tipo (bicarbonatada mista).

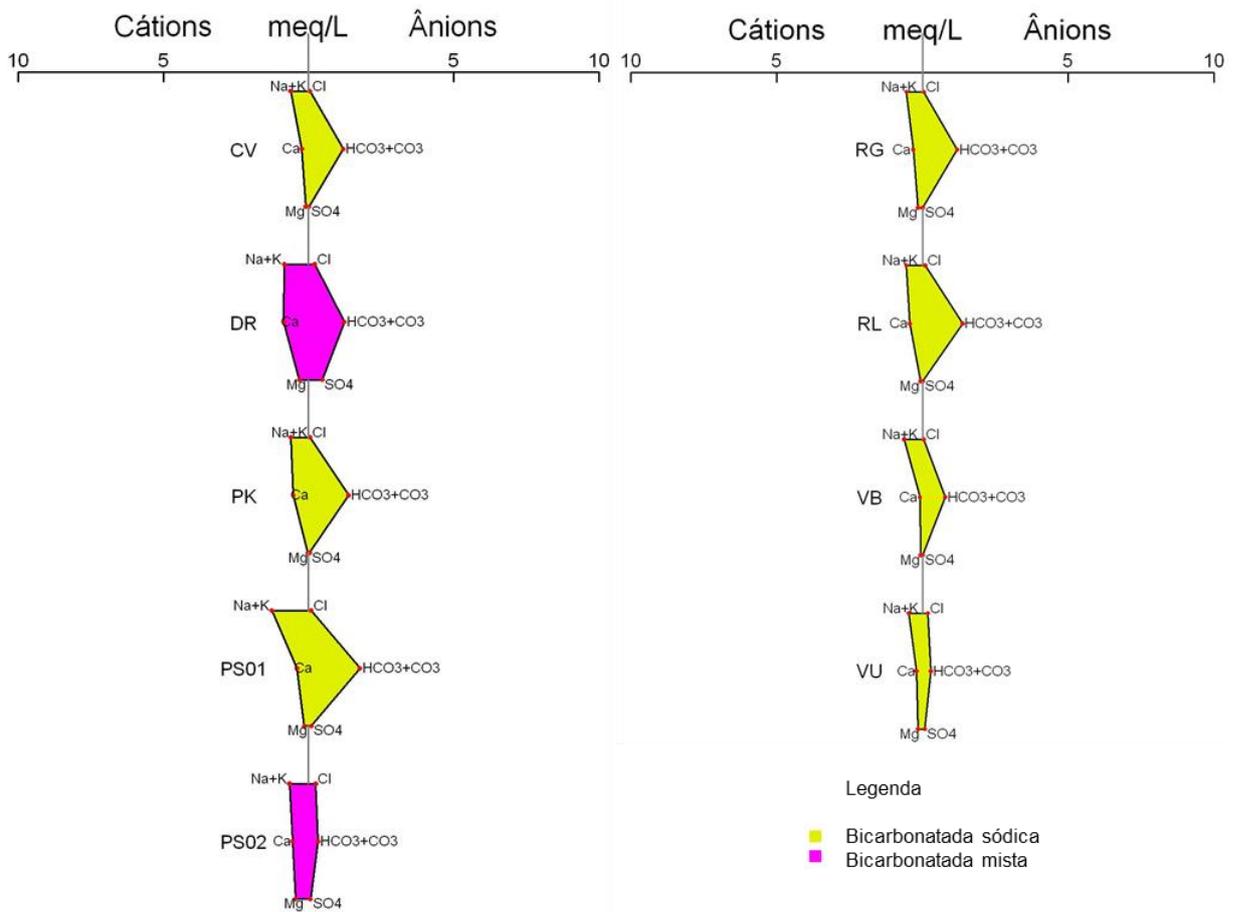


Figura 5.7. Diagramas de Stiff das amostras de água com baixo tempo de residência subterrânea.

Um penúltimo grupo de amostras formado pelo Diagrama de Stiff dos poços LB01, LA e QUI (Figura 5.8) mostra o perfil geométrico de amostras bicarbonatadas mistas com uma maior concentração de íons em água, principalmente carbonato e bicarbonato, quando comparadas aos diagramas das amostras DR e PS02 exibidas junto ao grupo anterior.

A Figura 5.9 apresenta os Diagramas de Stiff das amostras LR02 e PIN02. Ambas ultrapassaram os limites estabelecidos de concentração dos íons para efeito de comparação dos diagramas de Stiff, não sendo possível associar a sua geometria a um tipo específico de águas subterrâneas.

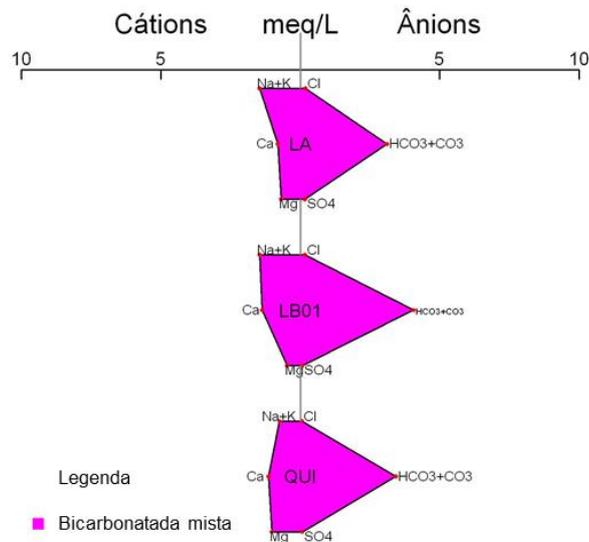


Figura 5.8. Diagramas de Stiff das amostras de água bicarbonatadas mistas com maior concentração de carbonato e bicarbonato.

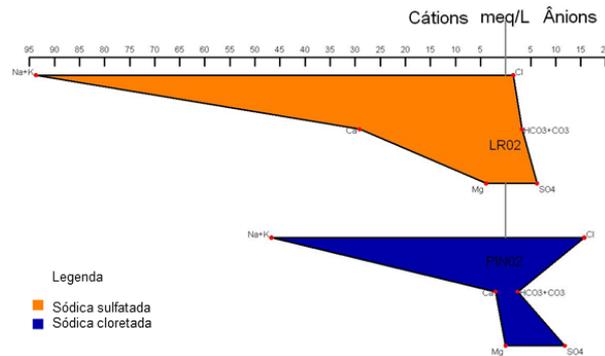


Figura 5.9. Diagramas de Stiff das amostras LR02 e PIN02.

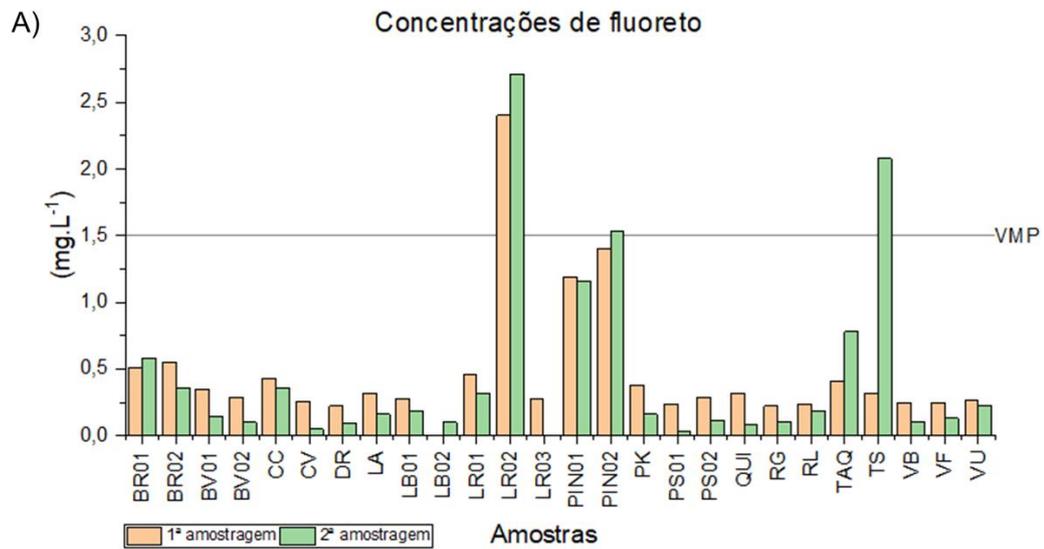
### 5.1.3. Análise de ânions e cátions

Com o propósito de caracterizar as águas subterrâneas da área rural do município de Candelária, foi realizado um trabalho de campo para quantificar a presença de ânions e cátions. Cabe salientar que a amostra LR03 tem resultados apenas da 1ª amostragem pois na segunda o material coletado foi perdido no transporte. Os valores medidos foram comparados com os limites estabelecidos pela Portaria de Consolidação N<sup>o</sup> 005/2017 e pela Resolução CONAMA 396/2008, quando aplicáveis. Além da verificação dos padrões de potabilidade buscou-se caracterizar as águas subterrâneas de acordo com a presença destes elementos, tendo em vista que, segundo Hiscock (2005), os íons dominantes compreendem normalmente mais de

90% dos sólidos dissolvidos nas águas subterrâneas, permitindo sua classificação hidroquímica de acordo com uma maior ou menor concentração dos mesmos, além de indicar a mistura de águas de diferentes aquíferos (Gastmans et al., 2005; Gomes, 2012).

Com relação às concentrações de fluoreto, a Figura 5.10 mostra os valores encontrados nas duas amostragens. As concentrações variaram entre 0,1 e 2,71 mg.L<sup>-1</sup>. Foram encontrados valores acima do máximo permitido para consumo humano (1,5 mg.L<sup>-1</sup>) para três amostras, sendo LR02 nas duas amostragens, PIN02 e TS acima na segunda amostragem (lembrando que a forma de coleta da amostra TS foi diferente na segunda coleta) e próximo ao VMP na primeira, no caso de PIN02 (1,4 mg.L<sup>-1</sup>). Destaca-se ainda a análise no poço PIN01, com valores acima de 1 mg.L<sup>-1</sup> em ambas amostragens. Na região de afloramento da Formação Sanga do Cabral observa-se novamente a ocorrência de dois padrões de concentração, sendo o primeiro formado pelo grupo das amostras BR01, BR02 e CC, cujas concentrações de fluoreto foram em torno de 0,5 mg.L<sup>-1</sup>, enquanto que no outro grupo, formado por CV, RG, RL e VB as concentrações foram mais baixas, em torno de 0,2 mg.L<sup>-1</sup>, sendo mais um indício de captação de diferentes unidades hidroestratigráficas nessas duas regiões.

Concentrações anômalas de fluoreto são um problema conhecido na região de recarga do Sistema Aquífero Guarani, sendo um inconveniente tanto para o abastecimento humano, com possibilidade de ocorrência de fluorose, quanto para irrigação e dessedentação animal, cujos limites são, respectivamente, 1 e 2 mg.L<sup>-1</sup> (Goffermann, 2013). A ocorrência de fluoreto está ligada tanto a causas antrópicas quanto naturais. São consideradas importantes fontes antrópicas pesticidas e fertilizantes fosfatados contendo flúor além de gases e partículas provenientes da fundição de indústrias de alumínio, químicas e cerâmicas, esta última existente na cidade mas não próxima aos poços com teor elevado. A principal fonte natural do fluoreto é atribuída ao mineral fluorita (Costa Santos, 2008). De acordo com Silvério da Silva et al (2014), 75% das ocorrências anômalas desse elemento se concentraram nos municípios de Santa Cruz do Sul, Venâncio Aires e Vera Cruz, todos nas proximidades de Candelária.



B) Distribuição da concentração média de fluoreto nos poços amostrados

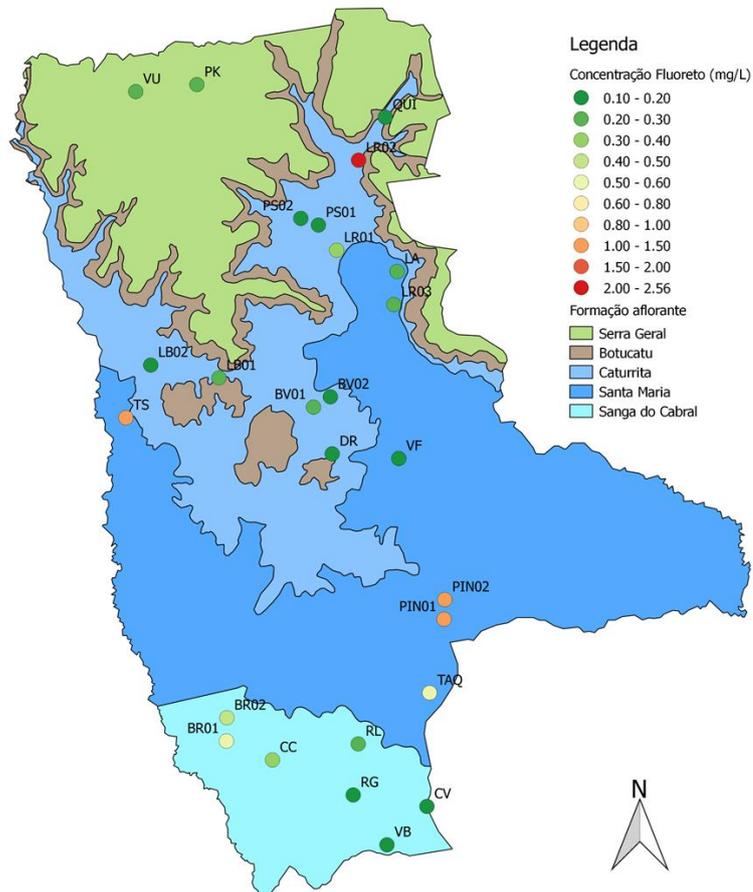


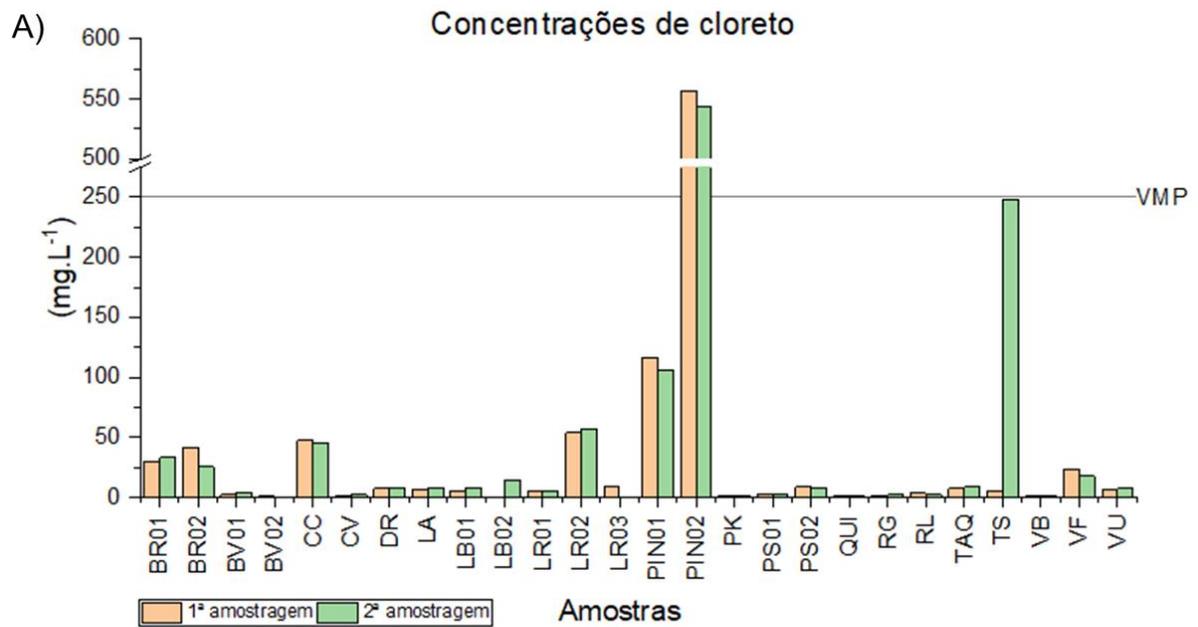
Figura 5.10. A) Concentrações de fluoreto nas amostras. B) Distribuição espacial da concentração média de fluoreto no mapa hidrogeológico do município de Candelária.

Machado (2005) reporta correlação entre concentrações de fluoreto acima de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  com a captação de água em sistemas confinantes existentes na Unidade Hidroestratigráfica Passo das Tropas 2. Como observado anteriormente, esses 3

pontos apresentaram teores elevados de STD, outro indício do fenômeno relatado pelo autor, que associa a captação de águas deste sistema com o aumento significativo de STD.

Para as concentrações de cloreto (Figura 5.11), apenas uma amostra (PIN02) apresentou valor acima do máximo permitido ( $250 \text{ mg.L}^{-1}$ ) nas duas coletas, com valores próximos de  $550 \text{ mg.L}^{-1}$ . A amostra TS apresentou valor próximo ao VMP na coleta realizada sem bombeamento do poço. PIN01 e LR02 apresentaram valores elevados quando em comparação com as demais amostras da região, mas ainda dentro dos padrões de qualidade. Entre os poços localizados na região de afloramento da Formação Sanga do Cabral foi possível diferenciar novamente os poços BR01, BR02 e CC, com concentrações entre 30 e  $46 \text{ mg.L}^{-1}$  em média, enquanto os demais poços não ultrapassaram  $3 \text{ mg.L}^{-1}$ . De forma geral, as águas analisadas no município apresentaram concentrações entre 0,62 e  $556,7 \text{ mg.L}^{-1}$ . O íon cloreto é um dos maiores responsáveis pela salinidade da água (Zoby, 2005), o qual está presente em todas as águas naturais. Seus sais, em geral, são muito solúveis e muito estáveis em solução e, por isso, dificilmente precipitam.

Para a espécie química sulfato, as concentrações se mantiveram abaixo do VMP,  $250 \text{ mg.L}^{-1}$  nas duas amostragens em 24 dos 27 poços analisados, como mostra a Figura 5.12. Novamente foram detectadas concentrações elevadas nos poços PIN02 nas duas amostragens e TS na segunda amostragem. O poço LR02, que havia apresentado concentrações elevadas de fluoreto também apresentou sulfato pouco acima do VMP, próximo de  $300 \text{ mg.L}^{-1}$ . A amostra PIN01 apresentou valores próximos do máximo permitido, chegando a  $241 \text{ mg.L}^{-1}$  na segunda amostragem. Na Formação Sanga do Cabral os poços BR01, BR02 e CC mantiveram a tendência de concentrações mais elevadas que os demais localizados nas proximidades. Vários estudos propõem duas hipóteses para a presença de sulfato em águas subterrâneas: origem geológica e origem antrópica, sendo constatado que uma pequena parte da concentração de sulfato nas águas subterrâneas é devida à origem geológica do intemperismo das rochas do aquífero por onde percolam. Porém, estudos mostram que a maioria das águas subterrâneas que apresentam elevadas concentrações de sulfatos estão relacionadas com processos de poluição antrópica, através de fertilizantes, dentre outras causas antrópicas (Vasconcelos e Oliveira, 2018).



B) Distribuição da concentração média de cloreto nos poços amostrados

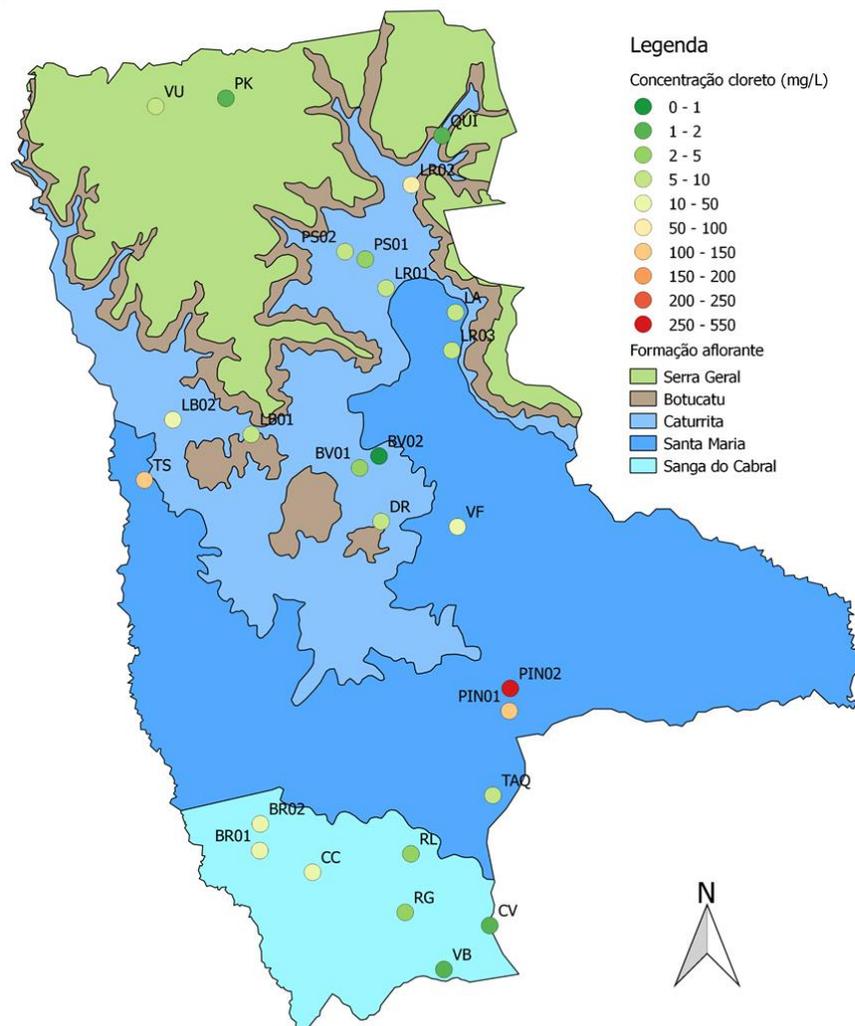
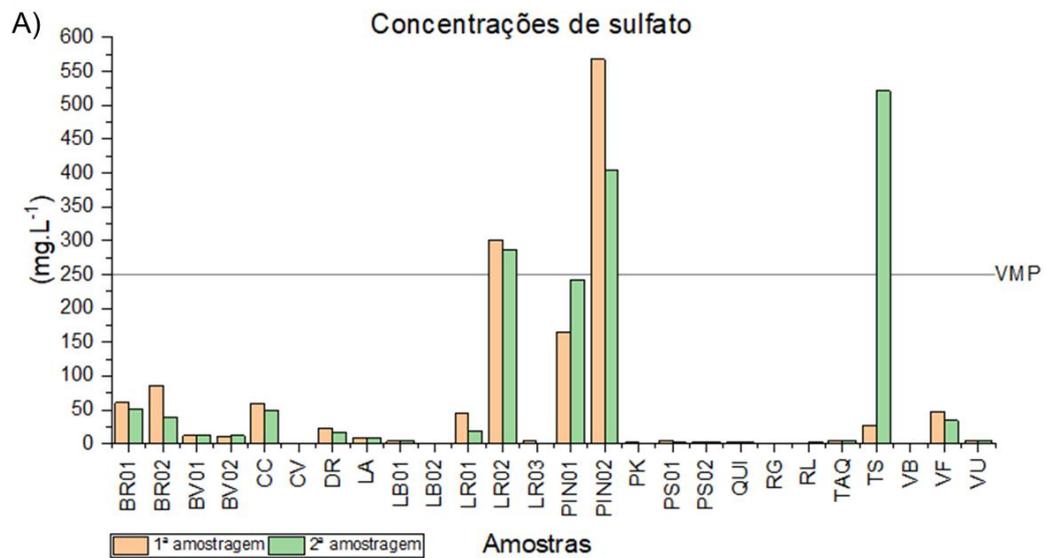


Figura 5.11. A) Concentrações de cloreto nas amostras. B) Distribuição espacial da concentração média de cloreto no mapa hidrogeológico do município de Candelária.



B) Distribuição da concentração média de sulfato nos poços amostrados

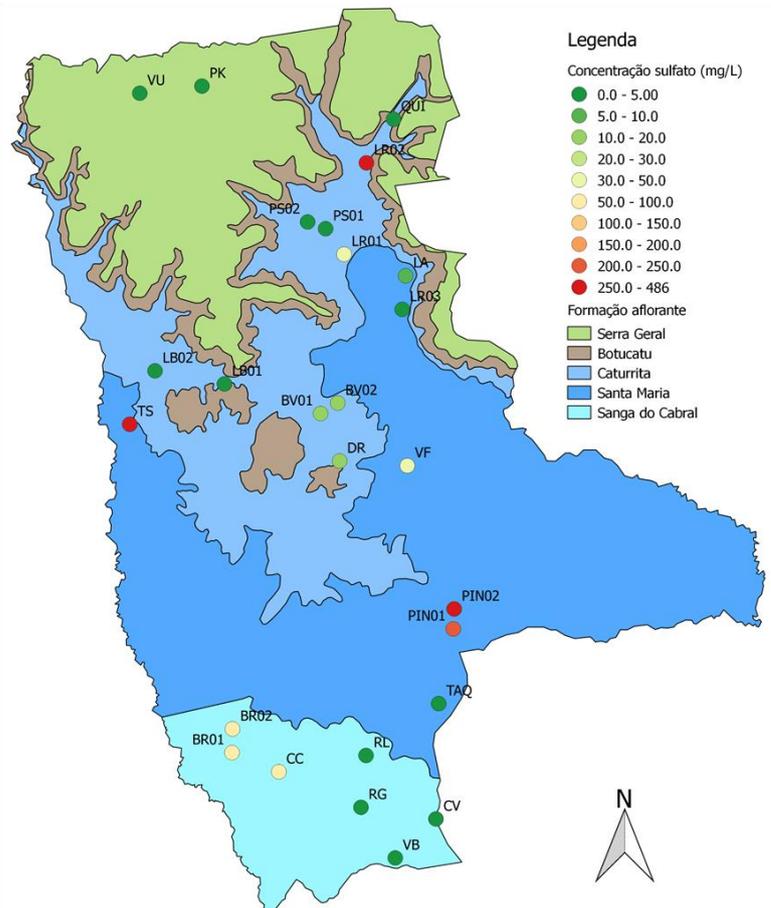


Figura 5.12. A) Concentrações de sulfato nas amostras. B) Distribuição espacial da concentração média de sulfato no mapa hidrogeológico do município de Candelária.

A ocorrência de fosfato nas águas subterrâneas deve-se, quando de fonte natural, principalmente a dissolução de minerais do solo, tais como a apatita. O fosfato

não apresenta problemas de ordem sanitária nas águas de abastecimento. Não há valor máximo permitido estipulado para esse parâmetro, entretanto sua presença em águas naturais são consideradas normais com valores na faixa entre 0,01 e 1,0 mg.L<sup>-1</sup>. De acordo com Mirlean e Osinaldi (2004), águas ricas em fosfatos são aquelas onde o sulfato é o ânion predominante. A única amostra que apresentou valor significativamente elevado para este parâmetro foi a PIN02 na primeira amostragem. A análise foi realizada novamente, com amostra diluída, devido a elevada concentração de íons, sendo o resultado encontrado demonstrado na Figura 5.13, aproximadamente 425 mg.L<sup>-1</sup>.

A determinação do nitrato (expresso como -N) indicou a presença de contaminações em alguns locais na região, com concentrações acima do valor máximo permitido pela Portaria de Consolidação Nº 005/2017 e Resolução 396/2008, determinado em 10 mg.L<sup>-1</sup> (Figura 5.14). Uma preocupação recente trata do aumento dos níveis de íon nitrato na água potável, particularmente em água de poços em localidades rurais, sendo a principal fonte deste nitrato a lixiviação de terras cultivadas para os rios e fluxos de água. Além do uso de fertilizantes agrícolas e criação de animais, os sistemas de saneamento *in situ*, quer por tanques sépticos ou fossas rudimentares, constituem outra importante fonte de nitrato nas águas subterrâneas (Varnier e Hirata, 2002). O poço PS02 apresentou valores acima do VMP nas duas amostragens. Apesar de não ser informada a profundidade deste poço, ele localiza-se a cerca de 1 km do PS01, que mede cerca de 113 m de profundidade e não apresentou valores acima do VMP para este parâmetro, sendo que ambos estão na área de afloramento da Formação Caturrita. Logo, é possível que a fonte para esta contaminação seja local, pois foi informado pela proprietária a existência de um estábulo sem cobertura no chão. No caso do poço TS, novamente a 2ª amostragem revelou parâmetro acima do VMP, provavelmente devido ao acúmulo de materiais ocasionado pelo não bombeamento do poço antes da coleta. O poço VF, do tipo cacimba, com apenas 13 m de profundidade inspira cuidados devido à proximidade dos valores encontrados em relação ao VMP. Entretanto, por se tratar de um poço raso numa área próxima aos cultivos de arroz, fumo, milho, soja e produção leiteira, substâncias aplicadas no local devem ser as responsáveis pelo acúmulo de nitrato nas águas. Outro poço que inspira cuidados é o LB02, onde foi realizada coleta apenas na segunda amostragem, sendo a concentração de nitrato nessa coleta 8,9

mg.L<sup>-1</sup>. O poço tem 99 m de profundidade (SIAGAS), entretanto como essa espécie possui alta mobilidade, torna-se possível a contaminação em áreas extensas.

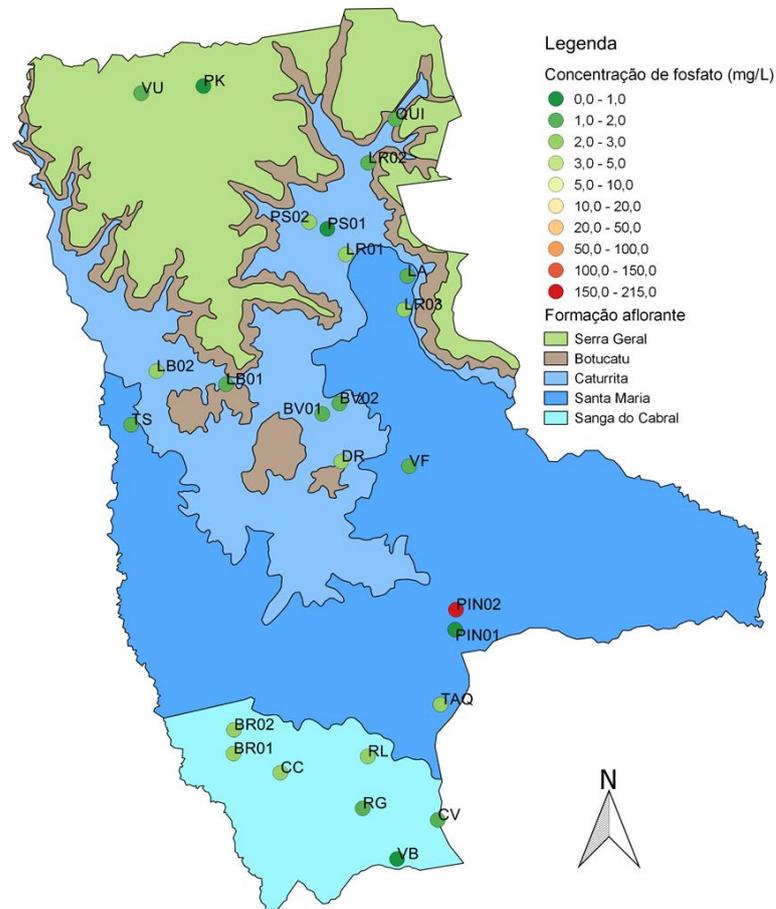
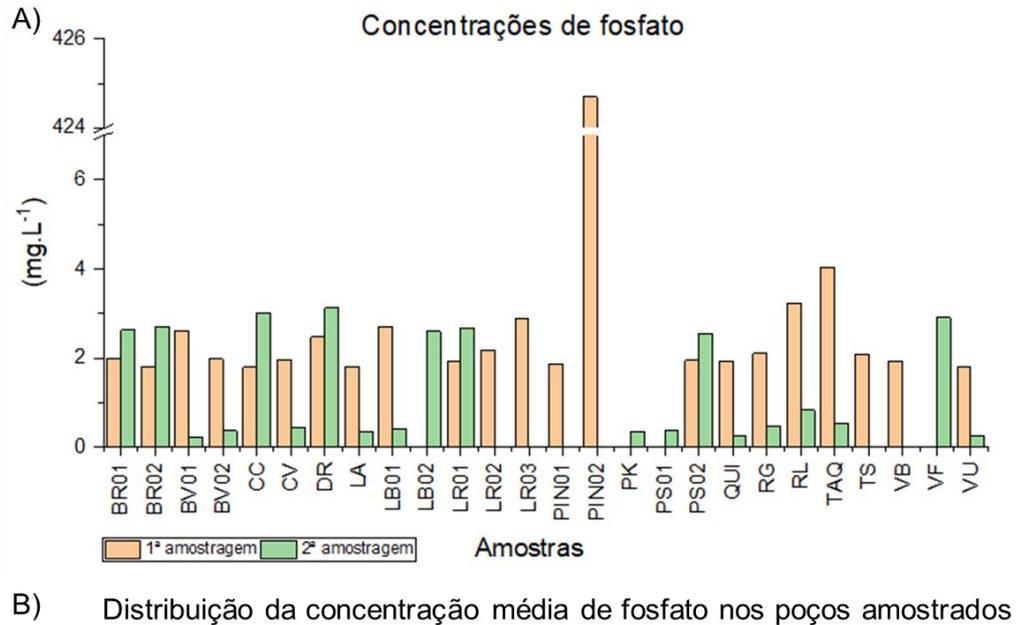
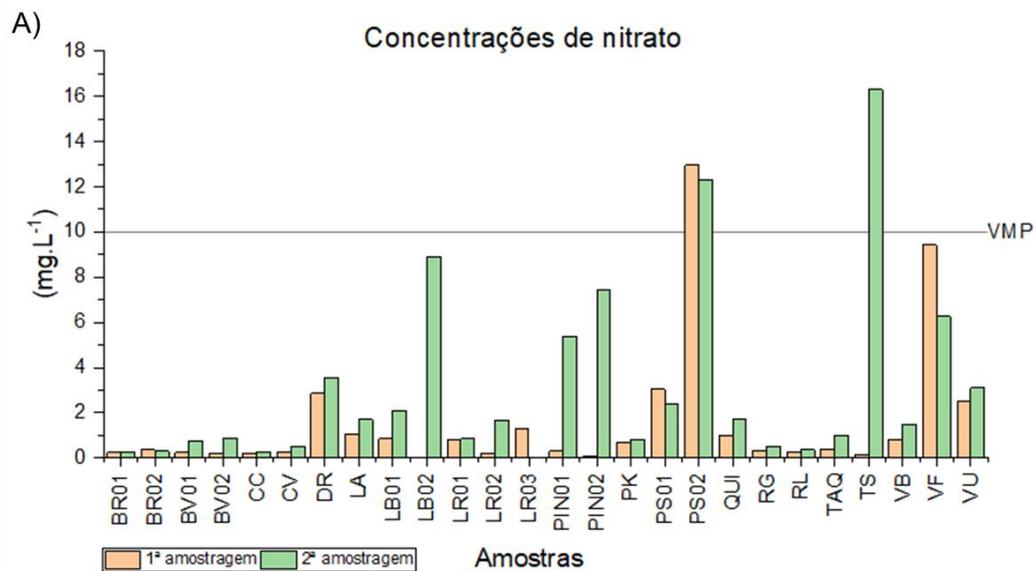


Figura 5.13. A) Concentrações de fosfato nas amostras. B) Distribuição espacial da concentração média de fosfato no mapa hidrogeológico do município de Candelária



B) Distribuição da concentração média de nitrato nos poços amostrados

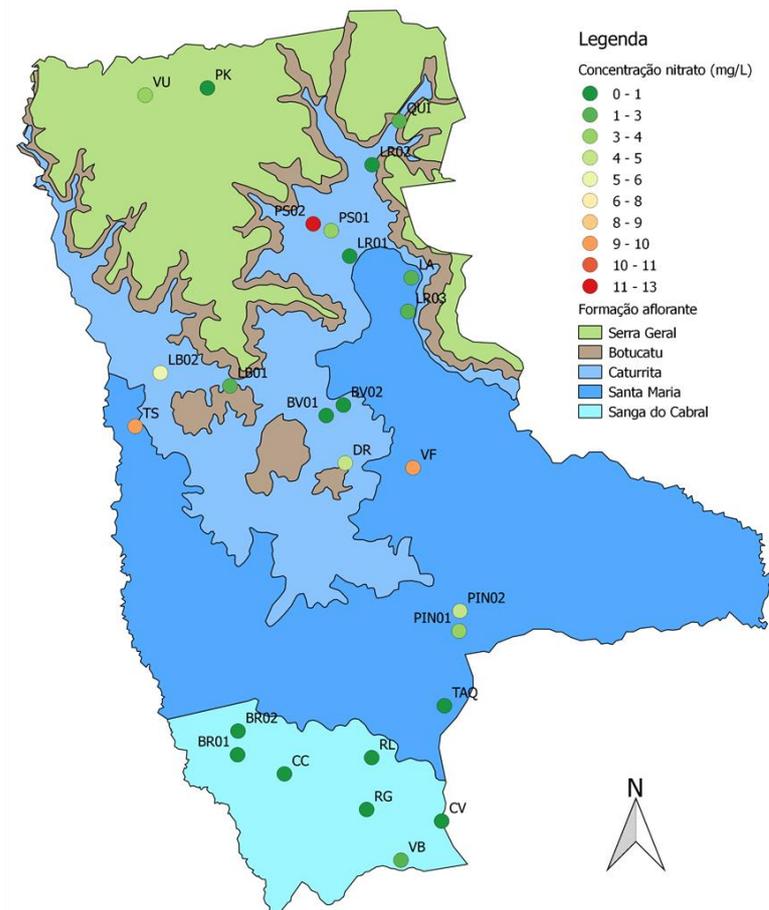


Figura 5.14. A) Concentrações de nitrato nas amostras. B) Distribuição espacial da concentração média de nitrato no mapa hidrogeológico do município de Candelária.

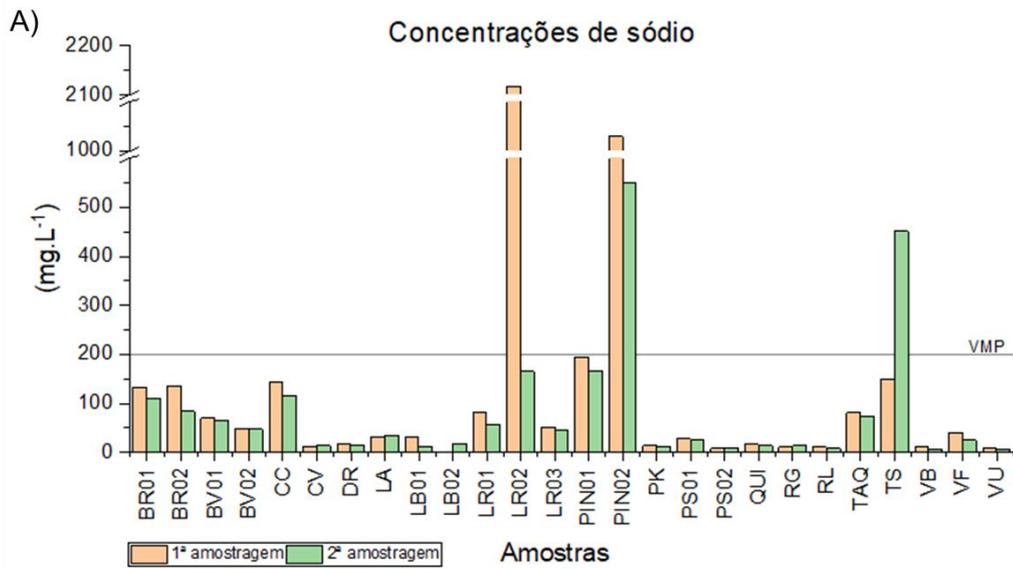
Considerado um dos metais alcalinos mais importantes e abundantes nas águas subterrâneas, a ocorrência de sódio está associada a propriedades, tais como,

solubilidade elevada, difícil precipitação e ampla distribuição em minerais fonte, por exemplo. Tendo como principal fonte mineral os feldspatos, sua concentração varia em águas subterrâneas entre 1 e 150 mg.L<sup>-1</sup>, sendo observado um gradativo aumento nas suas concentrações em áreas confinadas quando comparadas as áreas de recarga (Chrispim, 2016).

A Figura 5.15 ilustra as concentrações de sódio encontradas nas análises das duas saídas de campo. Três amostras apresentaram valores acima do máximo permitido para este parâmetro (200 mg.L<sup>-1</sup>), sendo que apenas na amostra PIN02 o valor foi excedido para as duas amostragens. LR02 teve resultado muito acima do VMP na primeira amostragem (1030 mg.L<sup>-1</sup>) e TS na segunda (450 mg.L<sup>-1</sup>). PIN01 quase atinge o VMP em ambas coletas. Tendo em vista que os valores da razão Na/Cl se mantiveram, em sua grande maioria, distantes de 1,0, há indícios de que os valores elevados desse elemento sejam de origem natural, associados à dissolução de feldspatos e/ou processos de troca iônica com cálcio, pois era esperado que nessa região, por se tratar de uma zona de recarga, as concentrações de cálcio fossem maiores que as de sódio (Gastmans et al., 2017).

Duas regiões se destacam no mapa de distribuição da média das concentrações de sódio (Figura 5.15), sendo uma delas formada pelos poços BV01, BV02, LA, LR01, LR03 e VF, localizados entre as regiões de afloramento das Formações Caturrita e Santa Maria, apresentam concentrações de sódio variando entre 33 e 70 mg.L<sup>-1</sup>, ligeiramente superiores aos demais poços localizados na região de afloramento da Formação Caturrita (excluindo aqueles acima do VMP comentados anteriormente). A segunda região é composta pelos poços BR01, BR02 e CC onde foram detectadas concentrações da ordem de 130 mg.L<sup>-1</sup> em média, enquanto que a concentração dos mais poços variou entre 9 e 13 mg.L<sup>-1</sup>.

O potássio (Figura 5.16) difere do sódio em relação a processos de solubilização devido a sua intensa atuação em processos de troca iônica e facilidade de adsorção por argilominerais. Suas principais fontes são os fertilizantes usados na agricultura e os feldspatos potássicos, micas e leucitas, em rochas ígneas e metamórficas. Nas águas subterrâneas, os teores de potássio são inferiores a 10 mg.L<sup>-1</sup>, sendo mais frequentes valores entre 1 e 5 mg.L<sup>-1</sup>.



B) Distribuição da concentração média de sódio nos poços amostrados

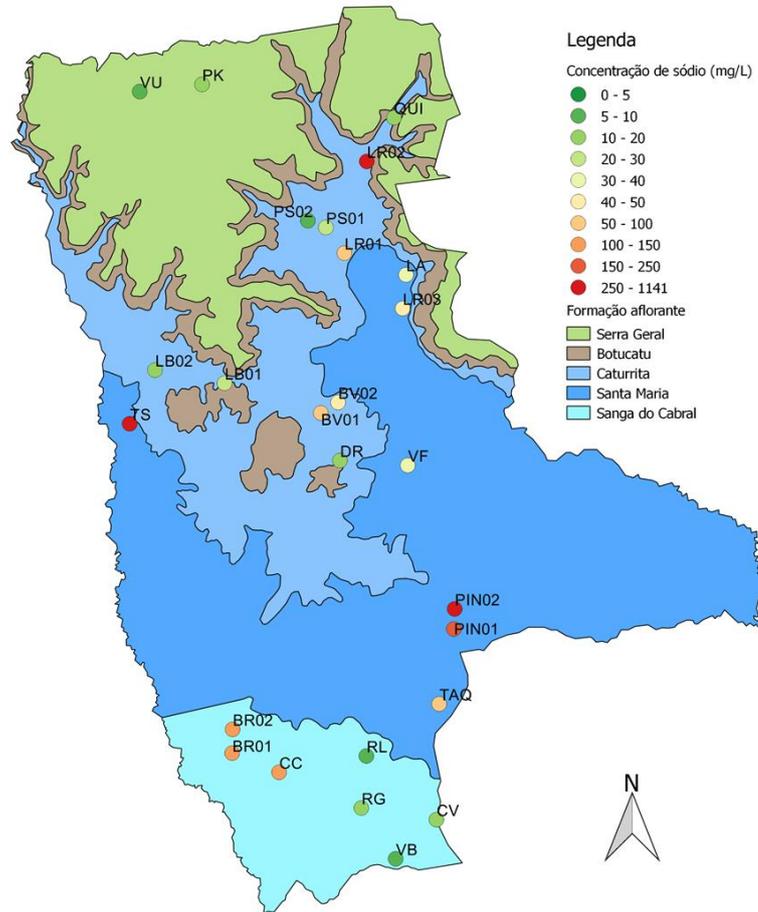
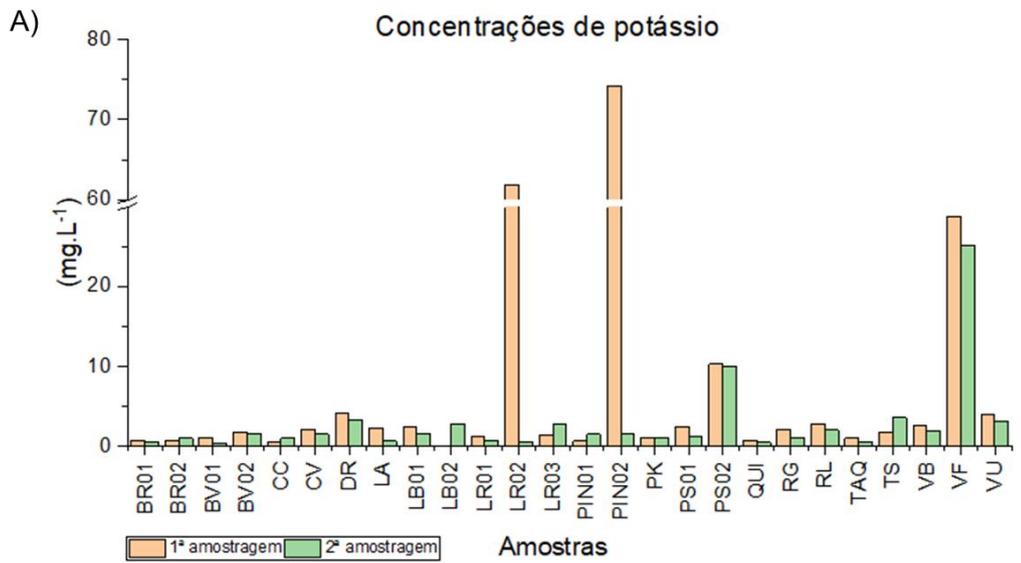


Figura 5.15. A) Concentrações de sódio nas amostras. B) Distribuição espacial da concentração média de sódio no mapa hidrogeológico do município de Candelária.



B) Distribuição da concentração média de potássio nos poços amostrados

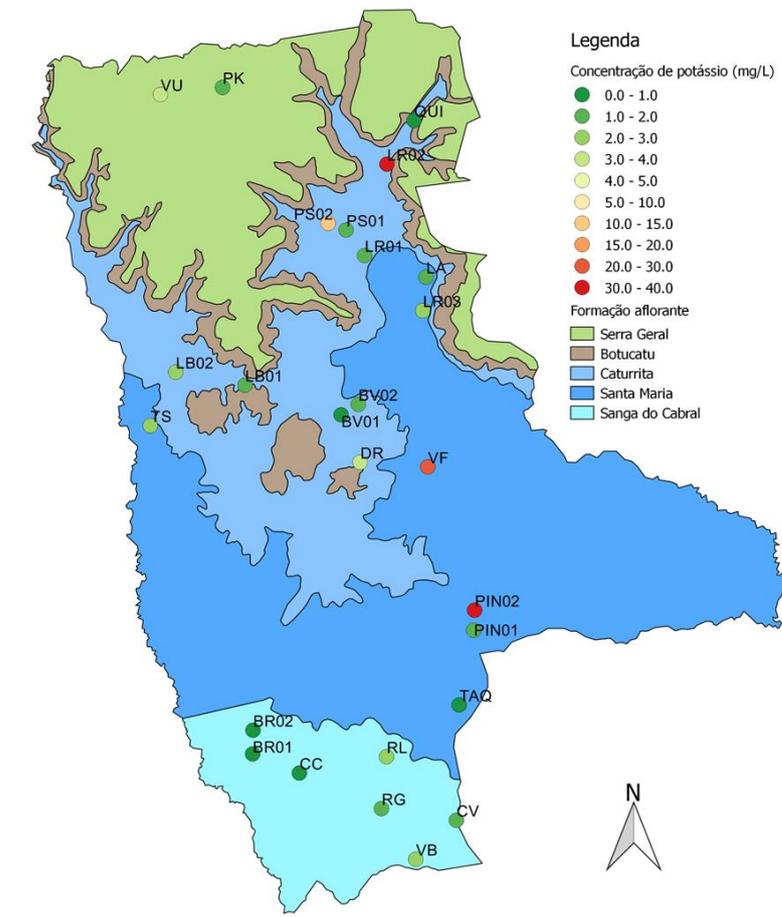


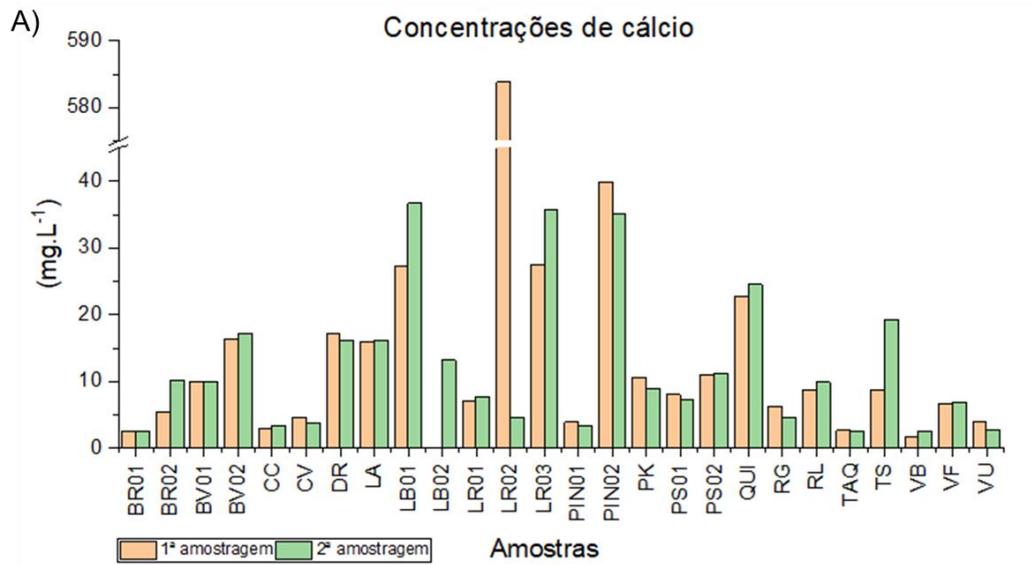
Figura 5.16. A) Concentrações de potássio nas amostras. B) Distribuição espacial da concentração média de potássio no mapa hidrogeológico do município de Candelária.

Tendo em vista que não são estipulados valores máximos permitidos para o potássio, destacam-se as concentrações encontradas na primeira amostragem nos

poços LR02 e PIN02, que apresentaram altos teores desse elemento, acima dos frequentemente observados em águas subterrâneas, como é possível observar na Figura 5.15. VF e PS02 apresentaram valores elevados em ambas coletas, sendo o último ainda dentro dos valores considerados normais. Não foi observada diferença significativa entre os valores dos poços localizados na região mais ao sul do município para esta espécie química avaliada. Elevadas concentrações desse parâmetro podem estar relacionadas ao uso de fertilizantes e pesticidas derivados de compostos de potássio e fosfato, pois estes apresentam tendência de acúmulo no solo e na zona não saturada, apresentando ameaça devido a sua baixa solubilidade e mobilidade (Kovalevsky et al., 2004). Lembrando que amostra recolhida do poço PIN02 também apresentou elevado valor de concentração para o fosfato na primeira amostragem.

Também considerado um dos elementos mais abundantes ocorrendo em águas subterrâneas em forma de bicarbonato, o cálcio é o grande responsável pelo aumento da dureza e seu teor varia de 10 a 100 mg.L<sup>-1</sup>. Ocorre principalmente nos minerais de calcita, aragonita e dolomita, em rochas calcárias, sendo o plagioclásio e a apatita as maiores fontes de cálcio nas rochas ígneas. Apresentou valores elevados (acima de 40 mg.L<sup>-1</sup>) apenas na primeira amostragem no poço LR02, sendo este aproximadamente 584 mg.L<sup>-1</sup> (Figura 5.17). As maiores concentrações para as amostras de águas coletas em Candelária encontram-se na faixa central do município, distribuídas entre as regiões de afloramento das Formações Caturrita e Santa Maria. Nesta zona, 11 poços tem concentrações variando entre 10 e 37 mg.L<sup>-1</sup>, enquanto que os demais poços tem concentrações muitas vezes inferiores a 5 mg.L<sup>-1</sup>, predominantemente ao sul do município.

Outro responsável pela dureza das águas, o magnésio, apresenta propriedades similares, entretanto tem maior solubilidade, sendo mais difícil a sua precipitação, ocorrendo em geral sob a forma de bicarbonato. Apresenta teores em águas subterrâneas que variam entre 1 e 40 mg.L<sup>-1</sup>. Tem como minerais fonte a magnesita, a biotita, a hornblenda, a clorita, a granada, a alanita e a olivina. Novamente, a primeira amostragem no poço LR02 foi a única com concentração acima dos valores normais para este parâmetro em águas subterrâneas (Figura 5.18). Outras amostras que apresentaram valores acima da maioria das amostras foram os poços LA, LB01, LR03, PS02 e QUI, onde as concentrações variaram entre 4,6 e 10 mg.L<sup>-1</sup>.



B) Distribuição da concentração média de cálcio nos poços amostrados

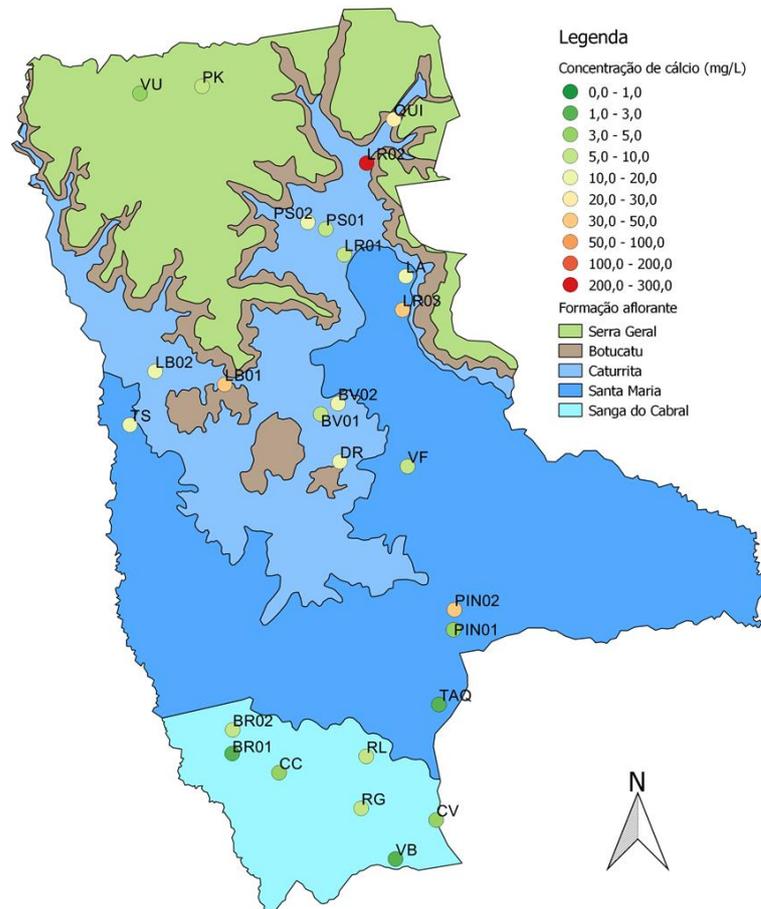
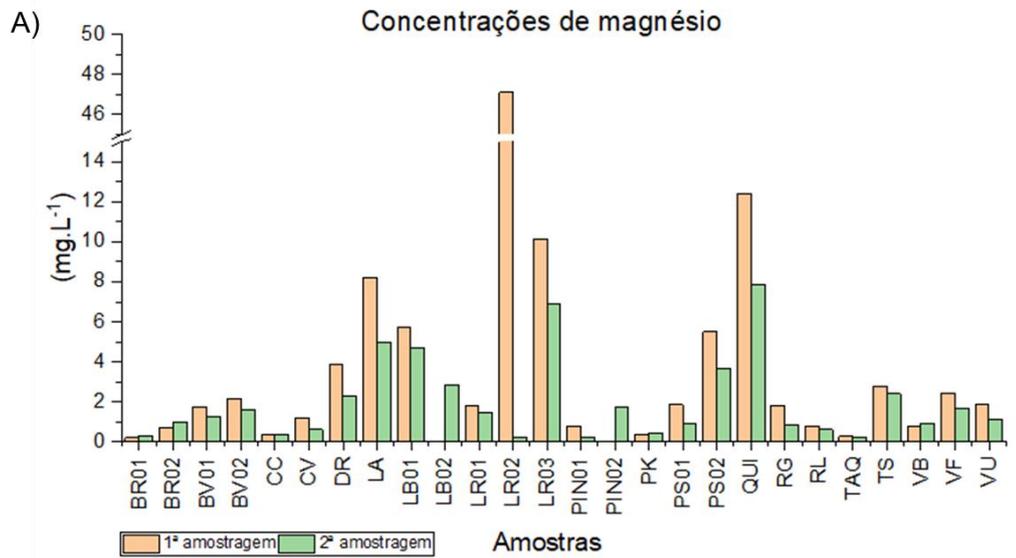


Figura 5.17. A) Concentrações de cálcio nas amostras. B) Distribuição espacial da concentração média de cálcio no mapa hidrogeológico do município de Candelária.

As concentrações do íon amônio foram avaliadas para os poços coletados nas duas amostragens. O valor máximo permitido determinado pela legislação vigente

para amônio é de 1,5 mg L<sup>-1</sup>. Não foram detectados valores para este parâmetro em todos os poços das duas coletas.



B) Distribuição da concentração média de magnésio nos poços amostrados

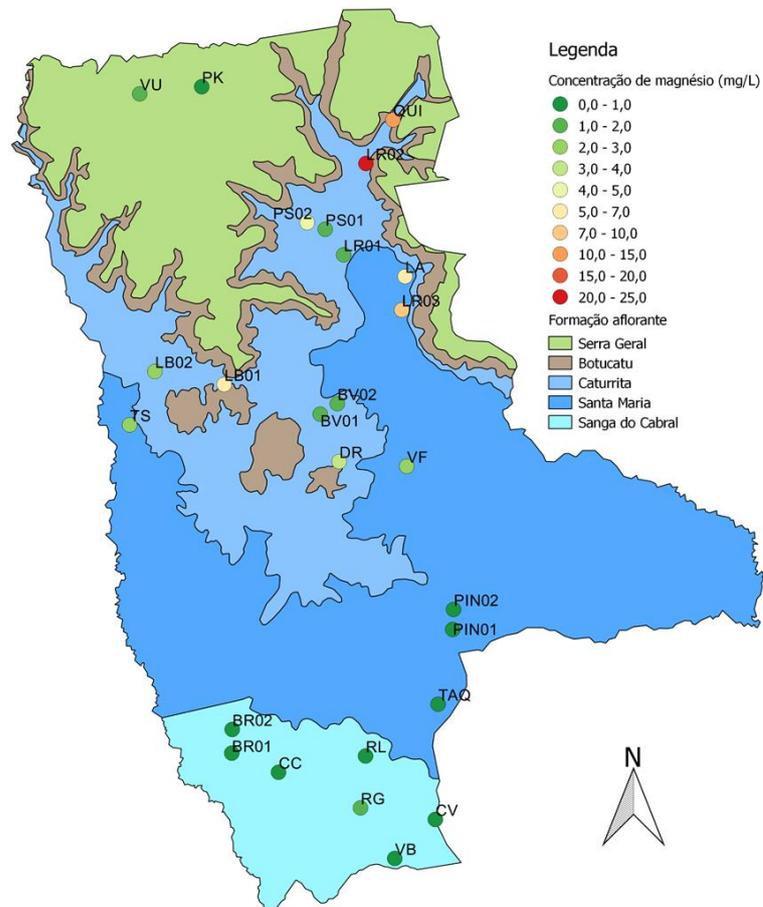


Figura 5.18. A) Concentrações de magnésio nas amostras. B) Distribuição espacial da concentração média de magnésio no mapa hidrogeológico do município de Candelária.

Com relação às discrepâncias entre os valores encontrados para o poço LR02 nas duas coletas, cabe salientar que por modificações realizadas pela Prefeitura Municipal não foi possível realizar a coleta de água diretamente do poço na segunda amostragem, tornando a comparação entre os dois dados não efetiva. Tendo sido realizada a coleta em uma torneira próxima na mesma propriedade o máximo que pode-se afirmar é que o fator que elevou alguns parâmetros na primeira coleta não causa efeito na origem deste segundo ponto de coleta. Outra observação é a grande quantidade de embalagens de produtos químicos encontrados no terreno da propriedade, bem como a proximidade do poço a uma plantação de fumo, sendo possíveis explicações para as alterações encontradas.

#### 5.1.4. Dureza e alcalinidade das amostras

A dureza das amostras coletadas em Candelária foi calculada através da metodologia apresentada no Capítulo 4. A Figura 5.19 apresenta a classificação das águas subterrâneas coletadas, sendo que 22 das 26 amostras foram classificadas como branda ou mole (até 75 mg.L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub>).

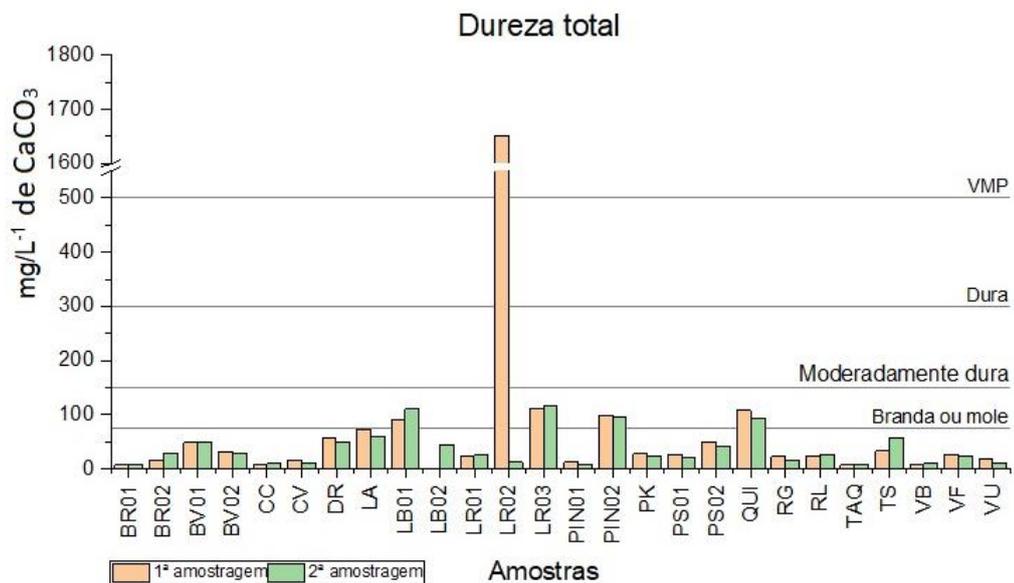


Figura 5.19. Dureza total das amostras coletadas em Candelária.

As amostras LB01, LR03, PIN02 e QUI foram classificadas como moderadamente duras, com intervalo de concentração de CaCO<sub>3</sub> de 75 a 150 mg.L<sup>-1</sup>.

Apenas a amostra LR02 coletada na 1ª amostragem foi considerada fora dos parâmetros, com concentração acima do valor máximo permitido ( $500 \text{ mg.L}^{-1}$ ). A dureza presente nas águas está associada aos sais de cálcio e magnésio que sofrem lixiviação pela água através do solo. Apesar de não causarem danos à saúde e serem próprios da água, a presença destes sais em excesso pode causar problemas no abastecimento no caso de águas duras ( $\text{CaCO}_3$  acima de  $300 \text{ mg.L}^{-1}$ ), tais como corrosão, formação de incrustações, além de problemas na indústria como a perda da eficiência na transmissão de calor em caldeiras, entre outros. A dureza da água pode ser obtida pela soma das durezas de carbonatos (dureza temporária) e de não-carbonatos (dureza permanente).

A alcalinidade (Figura 5.20) é definida como a capacidade de uma água neutralizar ácidos, sendo uma consequência direta da presença e/ou ausência de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos, cuja soma das concentrações é responsável pela alcalinidade total. Uma água que possui alta alcalinidade apresenta valores acima de  $2000 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ . Uma água que possui baixa alcalinidade apresenta valores abaixo de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$  (Colombo, 2013). Não há especificações na legislação brasileira estabelecendo os limites de alcalinidade em água (BRASIL, 2013).

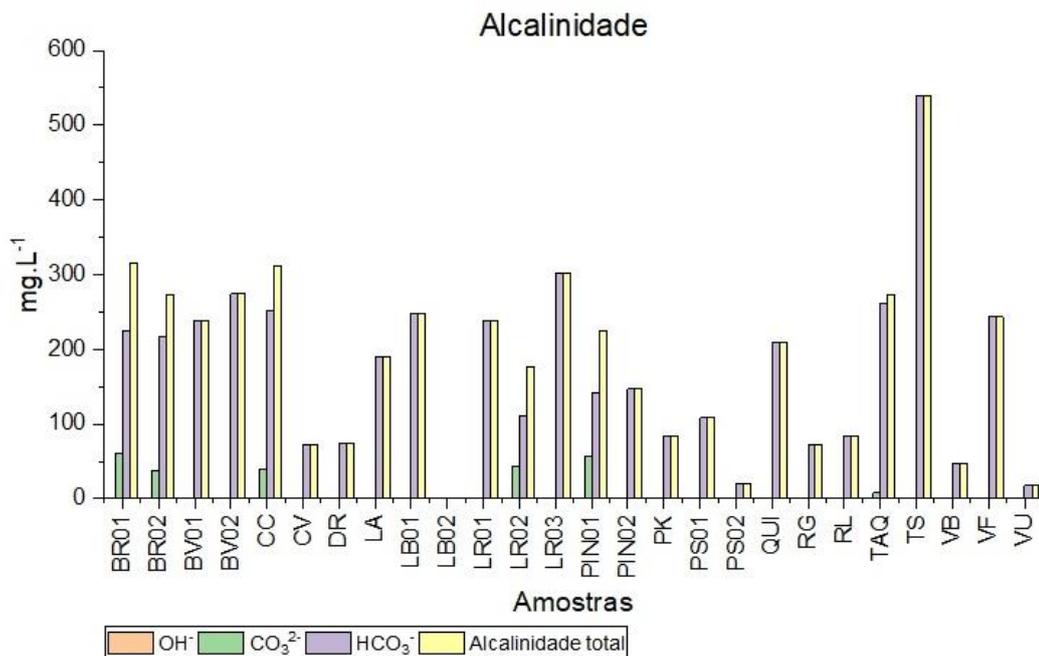


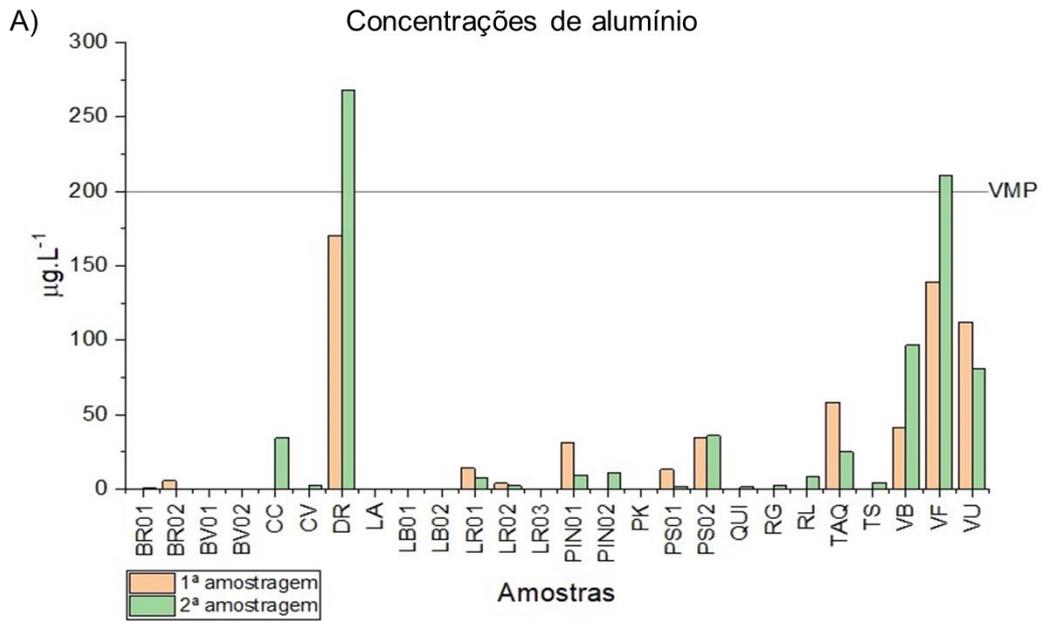
Figura 5.20. Alcalinidade das amostras coletadas em Candelária.

A maioria das águas naturais apresenta valores de alcalinidade na faixa de 30 a 500 mg.L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub>, sendo essa expressa em miligramas de CaCO<sub>3</sub> por litro de água (Reis, 2011). A alcalinidade foi determinada para as amostras coletadas apenas na 1ª amostragem, variando entre 18 a 539 mg de CaCO<sub>3</sub> por litro.

#### 5.1.5. Análise de metais

Metais e semi-metais são importantes parâmetros na avaliação da qualidade de águas subterrâneas. Diversos problemas de saúde podem resultar de certos componentes presentes nas águas, por isso há uma grande necessidade de verificar-se sua qualidade, localização e exposição. Dentre os constituintes iônicos considerados como tóxicos e carcinógenos podem-se destacar, por exemplo, alumínio, arsênio, bário, cádmio, chumbo, cobre e selênio.

O alumínio é o elemento metálico mais abundante na crosta terrestre, ocorrendo no ambiente em silicatos, óxidos e hidróxidos. Sua concentração depende de características físicas, químicas e geológicas, com tendência de aumento da sua concentração em pH ácido. Em águas com pH próximo da neutralidade, como nas analisadas neste estudo, suas concentrações variam normalmente de 1 a 50 µg.L<sup>-1</sup> (Chrispim, 2016). O excesso desse metal pode provocar danos neurológicos no organismo. Entre as amostras analisadas (Figura 5.21), DR e VF, ambos poços rasos com 13 m de profundidade, apresentaram concentrações acima do VMP (200 µg.L<sup>-1</sup>) apenas na segunda coleta, e valores abaixo do VMP mas ainda considerados elevados na primeira, 170 e 139 µg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. As concentrações de VU em ambas coletas e VB na segunda amostragem, também chamam atenção, com valores próximos de 100 µg.L<sup>-1</sup>. O poço VU localiza-se na região da Formação Serra Geral, e a ocorrência de alumínio pode ser explicada devido à presença de óxidos como minerais acessórios do basalto (Bittencourt et al., 2003).



B) Distribuição da concentração média de alumínio nos poços amostrados

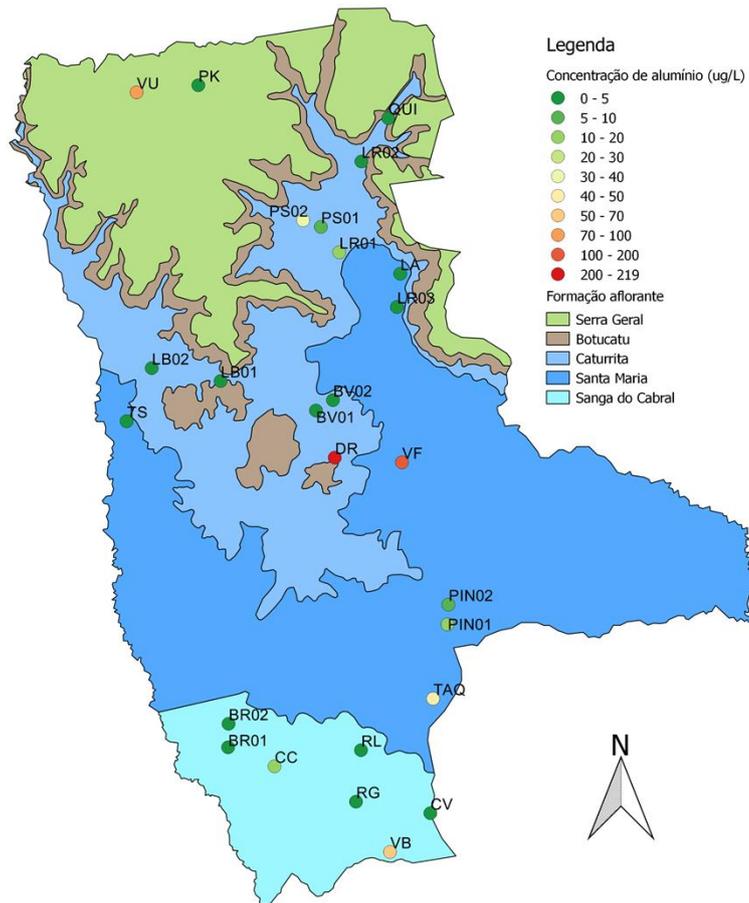
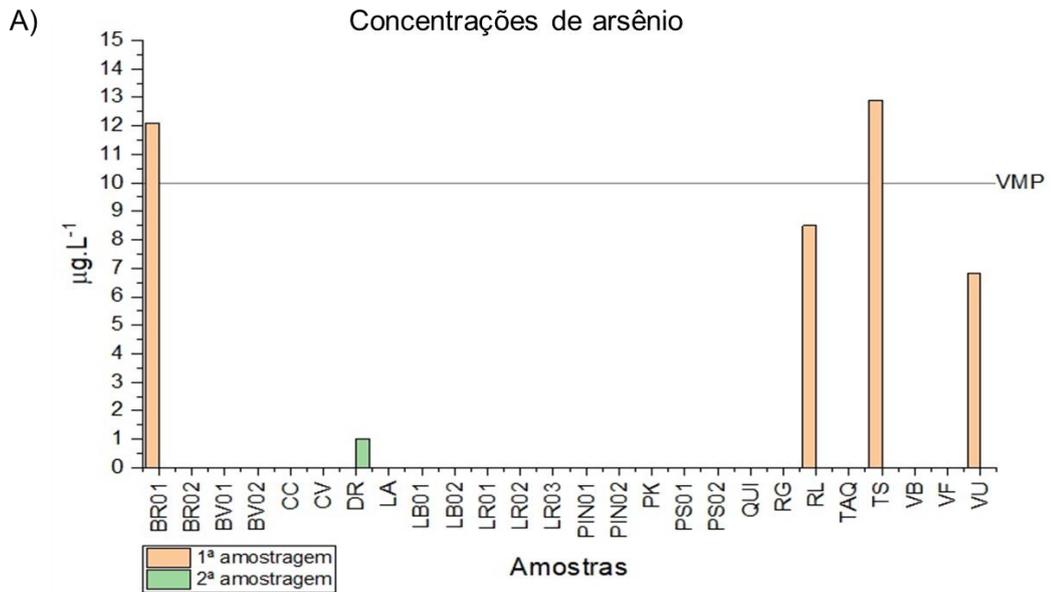


Figura 5.21. A) Concentrações de alumínio das amostras coletadas em Candelária. B) Distribuição espacial da concentração média de alumínio no mapa hidrogeológico do município de Candelária.

Duas amostras de águas subterrâneas apresentaram concentrações acima do valor máximo permitido para concentrações de arsênio (Figura 5.22). Os dois valores foram obtidos na 1ª amostragem, nos poços BR01 e TS, com concentrações de 12,1 e 12,9  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente. Outras duas amostras, RL e VU, apresentaram valores elevados de concentração desse elemento, porém abaixo do VMP estipulado (10  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ), ambas na 1ª amostragem, onde não foram detectadas concentrações para os demais poços. Na 2ª amostragem apenas o poço DR apresentou concentrações de arsênio, com valor de 1,01  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , abaixo do VMP. Wang et al. (2009) dizem que a maioria das águas subterrâneas com concentrações elevadas de Arsênio (As) e  $\text{F}^-$  são águas sódicas, como no caso das quatro amostras destacadas. O pH próximo a 8,0 no caso das amostras BR01 e TS facilitaria a dessorção a partir do arsênio adsorvido em óxidos e hidróxidos de ferro, sendo possível correlacionar sua origem nos arenitos das unidades subjacentes ao SAG (Gastmans et al., 2010). Segundo a Organização Mundial da Saúde (2016) o arsênio ingerido através de água contaminada, na preparação de alimentos e na irrigação de culturas alimentares, representa a maior ameaça para a saúde pública. Ele pode causar lesões cancerígenas e de pele, como também, pode estar associado às doenças cardiovasculares, diabetes e neurotoxicidade.

Com relação ao bário, todos os poços analisados nas duas amostragens apresentaram valores inferiores ao VMP determinado pela legislação, que é de 700  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (Figura 5.23). Destaca-se a concentração no poço PS02, bem mais elevada que nos demais poços amostrados, com valores acima de 500  $\mu\text{g.L}^{-1}$  nas duas amostragens. Os principais minerais de bário são a barita ( $\text{BaSO}_4$  – sulfato de bário) e a witherita ( $\text{BaCO}_3$  – carbonato de bário). A barita ocorre normalmente na forma de veios e cavidades, em lentes e concreções. O bário também ocorre usualmente como elemento traço em minerais silicáticos, como feldspatos (potássico e plagioclásio), micas, piroxênios (augita) e hornblenda, bem como em minerais não silicatados como calcita, apatita e baritocalcita (Crespi, 2013).



B) Distribuição da concentração média de arsênio nos poços amostrados

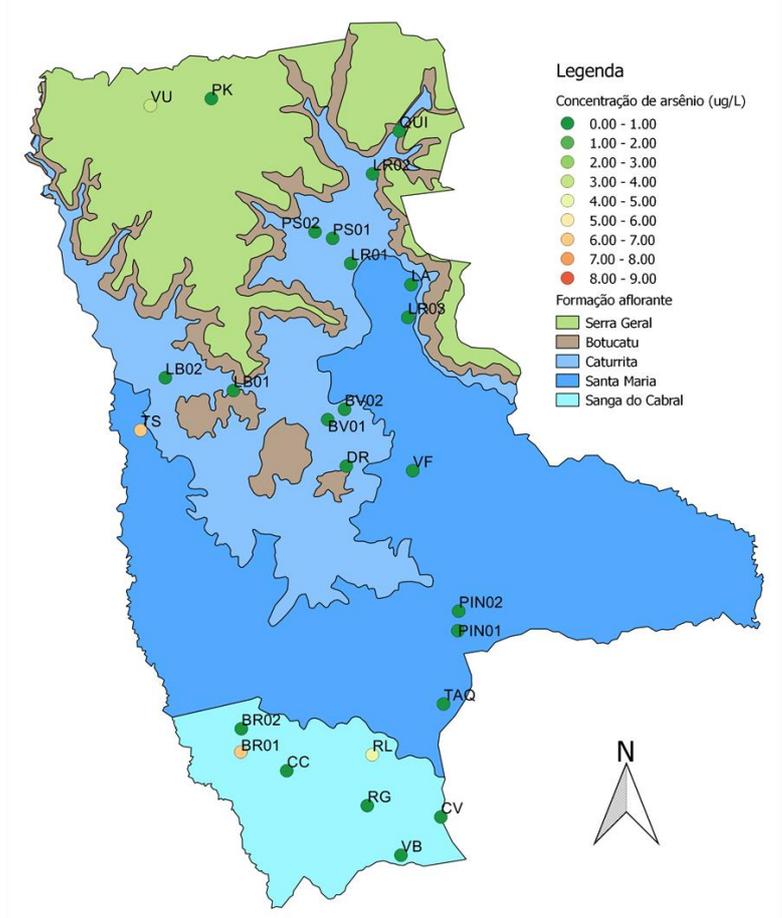
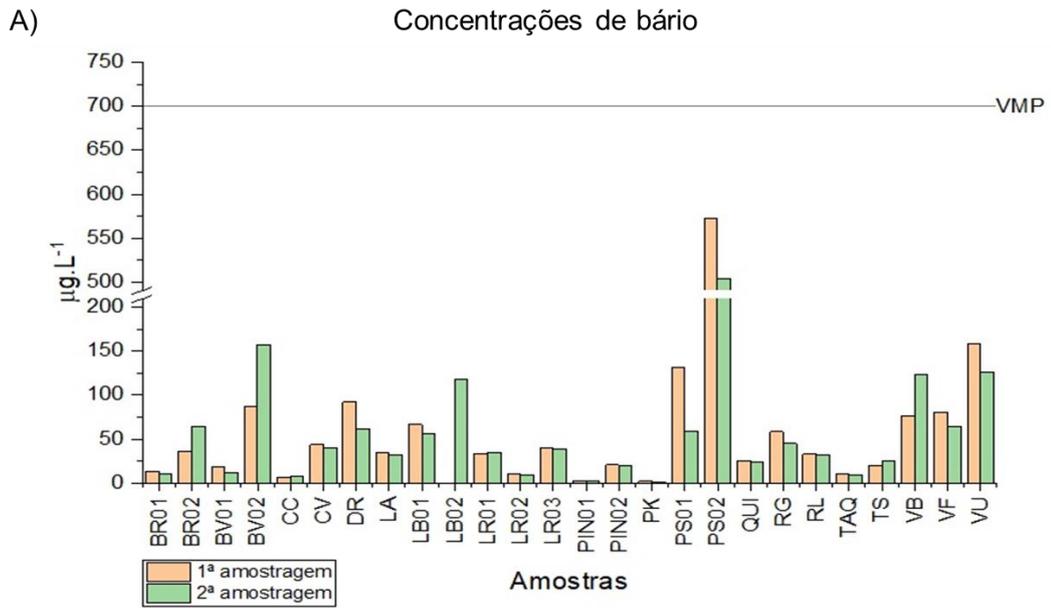


Figura 5.22. Concentrações de arsênio das amostras coletadas em Candelária. B) Distribuição espacial da concentração média de arsênio no mapa hidrogeológico do município de Candelária.



B) Distribuição da concentração média de bário nos poços amostrados

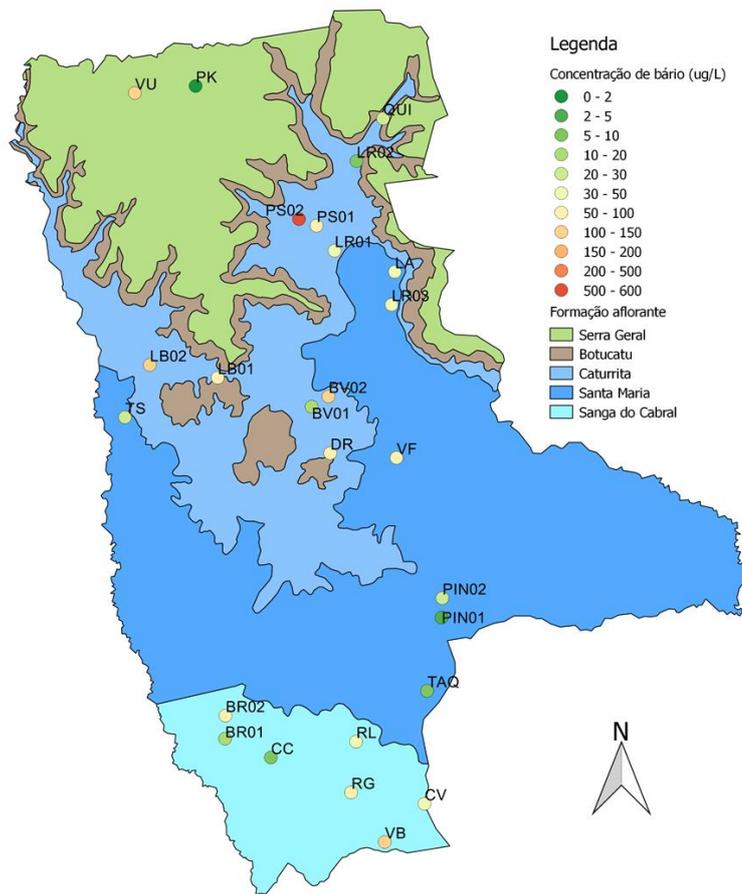


Figura 5.23. A) Concentrações de bário das amostras coletadas em Candelária. B) Distribuição espacial da concentração média de bário no mapa hidrogeológico do município de Candelária.

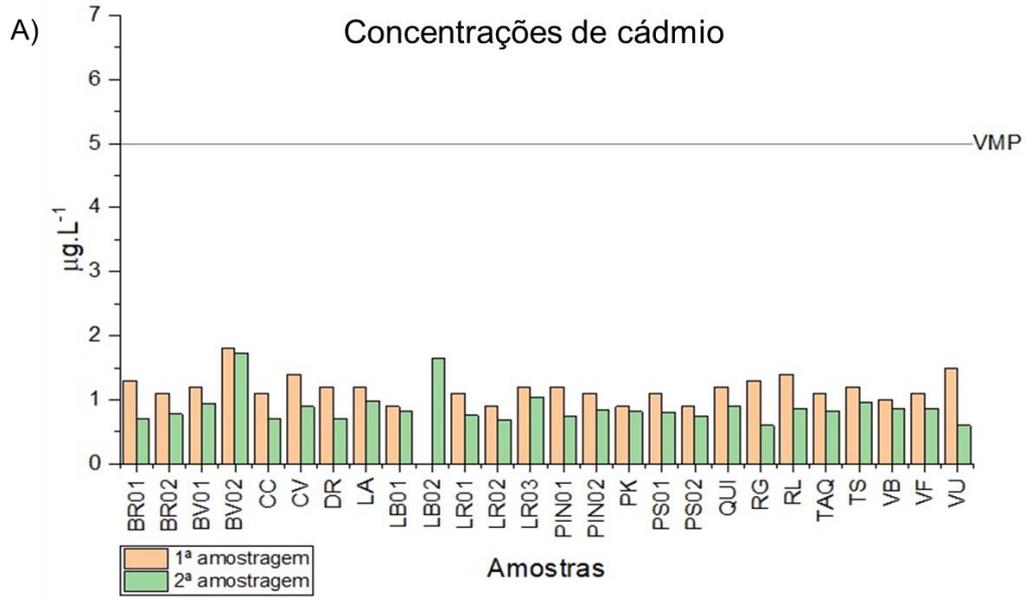
Os valores das concentrações de cádmio mantiveram-se dentro do máximo permitido pela legislação, que é de 5 µg.L<sup>-1</sup>, nas duas amostragens, sendo os valores

detectados em todos os pontos abaixo de  $2 \mu\text{g.L}^{-1}$  (Figura 5.24), sem a existência de regiões com maior concentração deste elemento. Na natureza, o cádmio é um metal relativamente raro, existente principalmente nos minerais de zinco (blenda, calamina, smithsonita e hidrozincita), em porcentagem que variam de 0,1 a 0,3% (Chrispim, 2016). Apresenta-se É comprovadamente tóxico, atuando sobre os rins e fígado, produzindo náuseas e vômitos. Produz hipertensão arterial e é comprovadamente carcinogênico (Lafuente, 1981)

Não foram detectadas concentrações de chumbo nos poços amostrados nas duas coletas realizadas em Candelária. O valor máximo permitido para este parâmetro é de  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Segundo Hem (1985) este metal apresenta com concentrações médias de  $16 \text{mg.L}^{-1}$  em rochas ígneas,  $14 \text{mg.L}^{-1}$  em arenitos e  $80 \text{mg.L}^{-1}$  em folhelhos. Altos teores deste metal podem provocar uma intoxicação variável, em função da quantidade acumulada no organismo e podem ocasionar danos cerebrais ou levar à morte em casos extremos (Santos, 2008).

O cobre apresentou todas amostras coletadas nas duas coletas (Figura 5.25) com concentrações abaixo do VMP ( $2000 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). Na maior parte dos pontos amostrados as concentrações médias foram inferiores a  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Os pontos com concentrações acima desse valor não se encontram acumulados numa mesma região, sendo o maior valor encontrado quando considerada a média entre as duas coletas no poço DR. Nas águas subterrâneas, o cobre, ocorre em teores inferiores a  $1 \text{mg/L}$ . Maiores concentrações ocorrem em águas que percolam jazidas de cobre. O cobre é considerado um elemento essencial para plantas e animais. No homem quase todo o cobre é eliminado, porém, altos teores desse elemento podem provocar hemocromatose (Santos, 2008).

O cromo não existe livre na natureza, sendo seu principal mineral a cromita  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ . Encontra-se em vários estados de oxidação, entretanto, no sistema aquoso, só ocorre como trivalente ou hexavalente. Não existe, normalmente, nas águas naturais, sendo sua presença devida à poluição de origem industrial (Lafuente, 1981). Nas amostras analisadas, todas as amostras apresentaram concentrações abaixo  $6 \mu\text{g.L}^{-1}$ , de muito inferiores ao VMP de  $50 \mu\text{g.L}^{-1}$  (Figura 5.26).



B) **Distribuição da concentração média de cádmio nos poços amostrados**

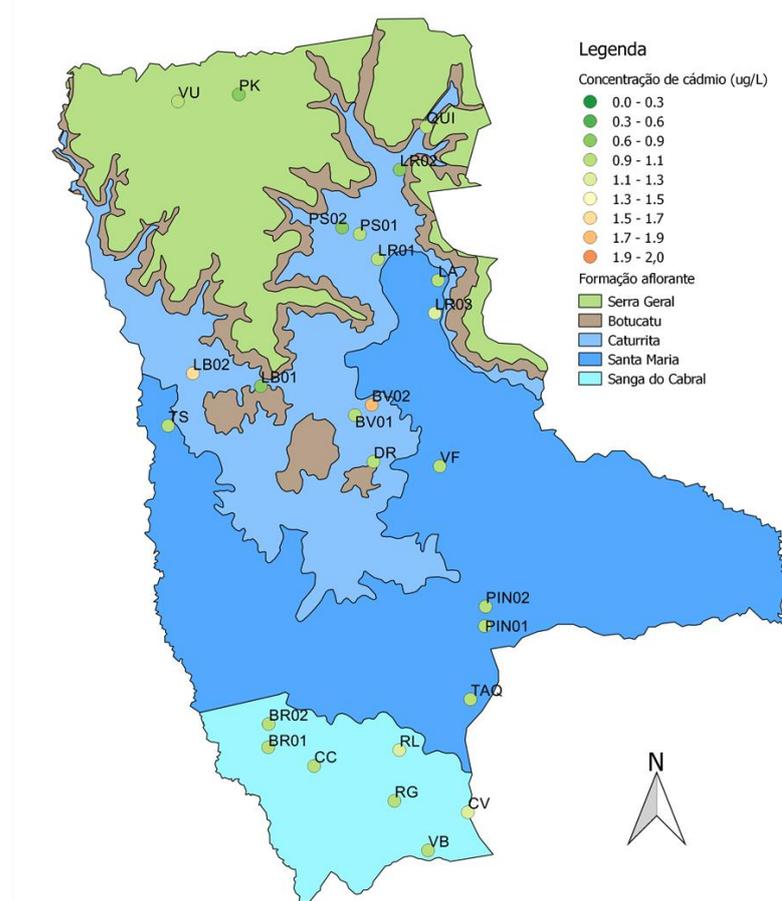
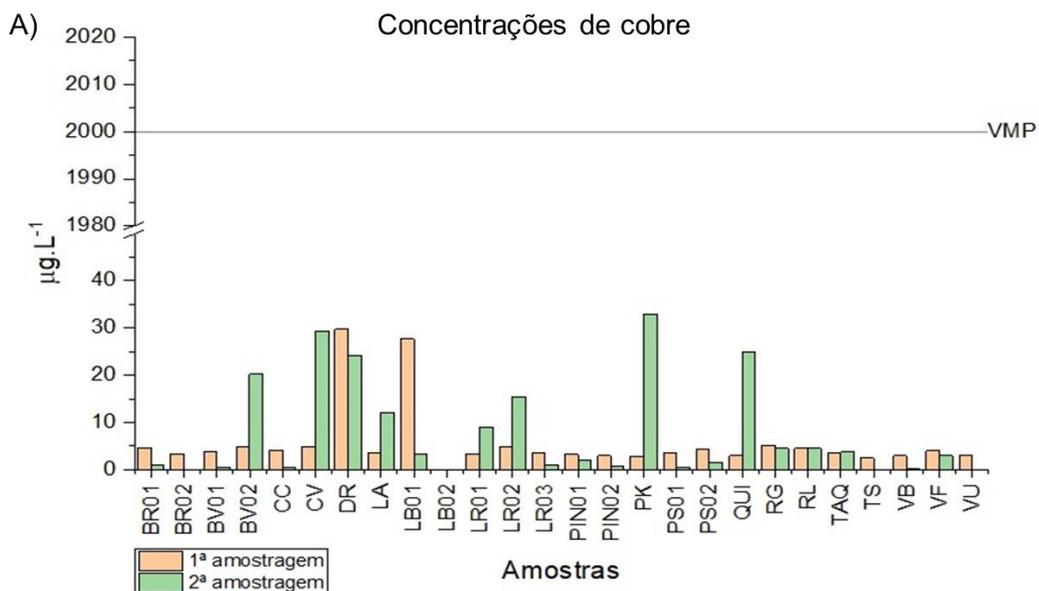


Figura 5.24. A) Concentrações de cádmio das amostras coletadas em Candelária. B) Distribuição espacial da concentração média de cádmio no mapa hidrogeológico do município de Candelária.



B) Distribuição da concentração média de cobre nos poços amostrados

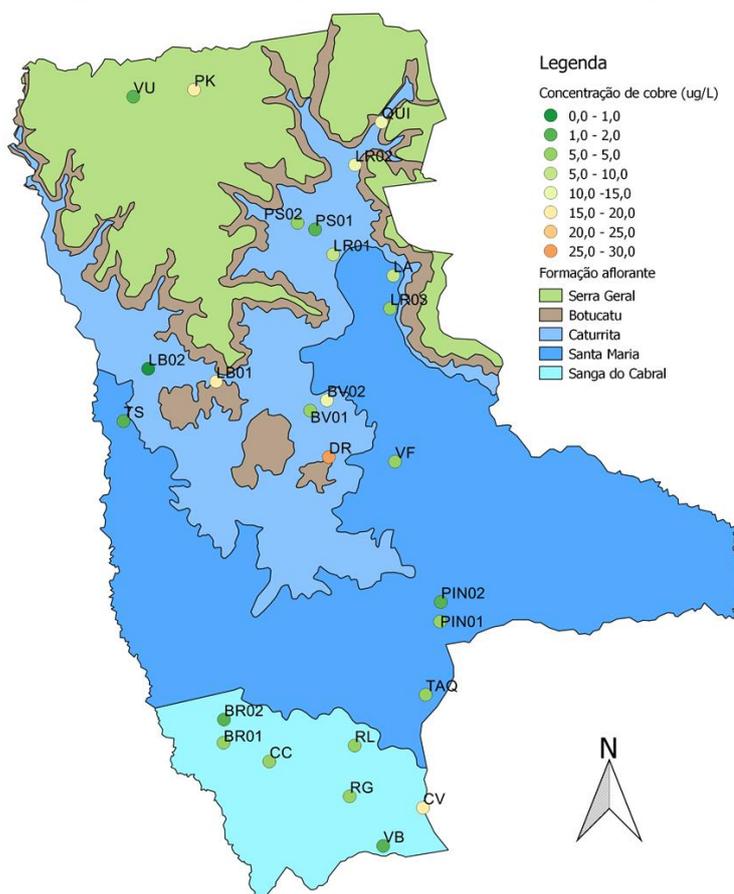
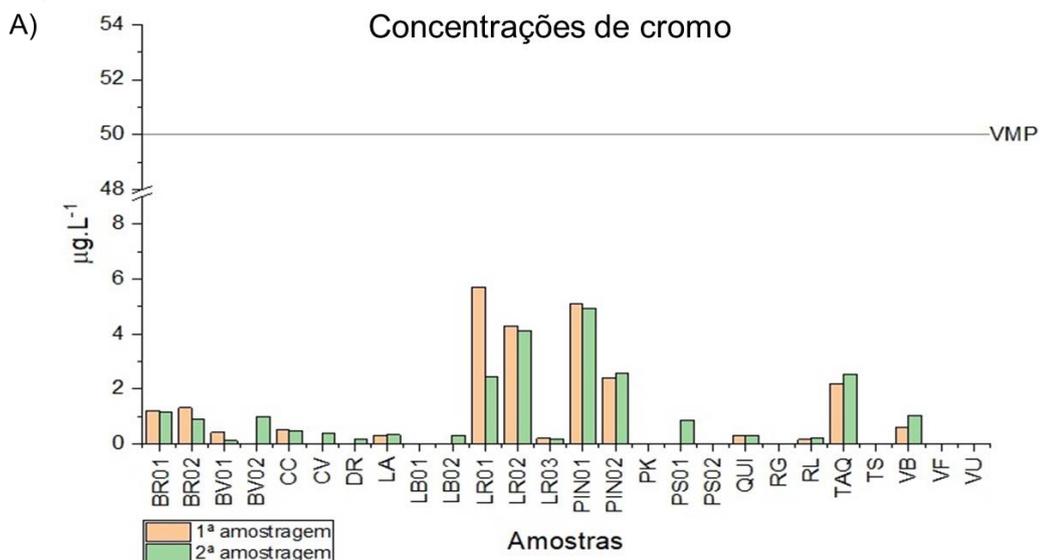


Figura 5.25. A) Concentrações de cobre das amostras coletadas em Candelária. B) Distribuição espacial da concentração média de cobre no mapa hidrogeológico do município de Candelária.



B) Distribuição da concentração média de cromo nos poços amostrados

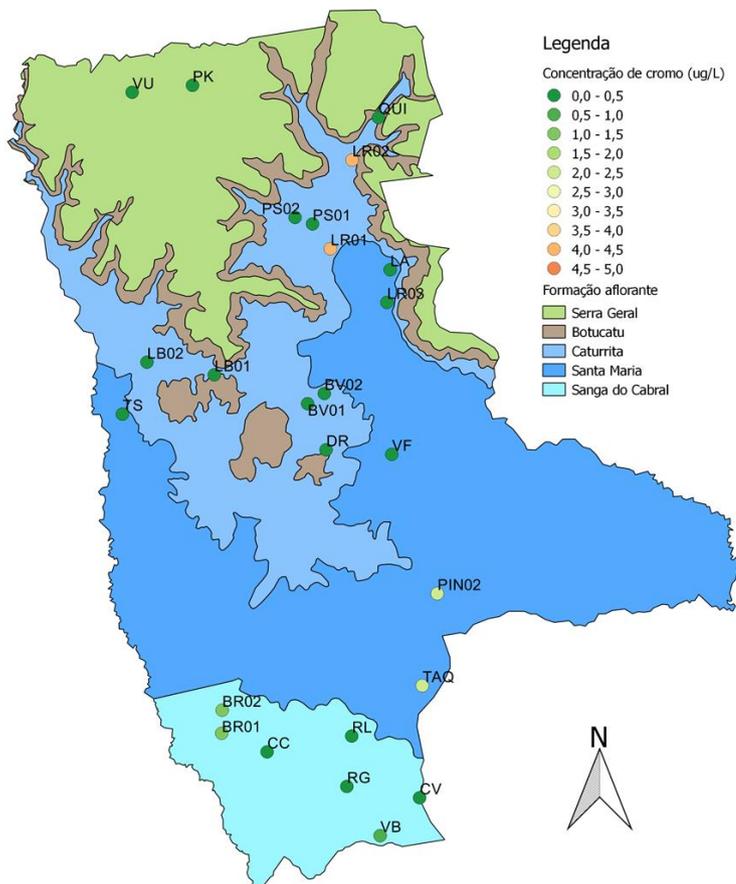
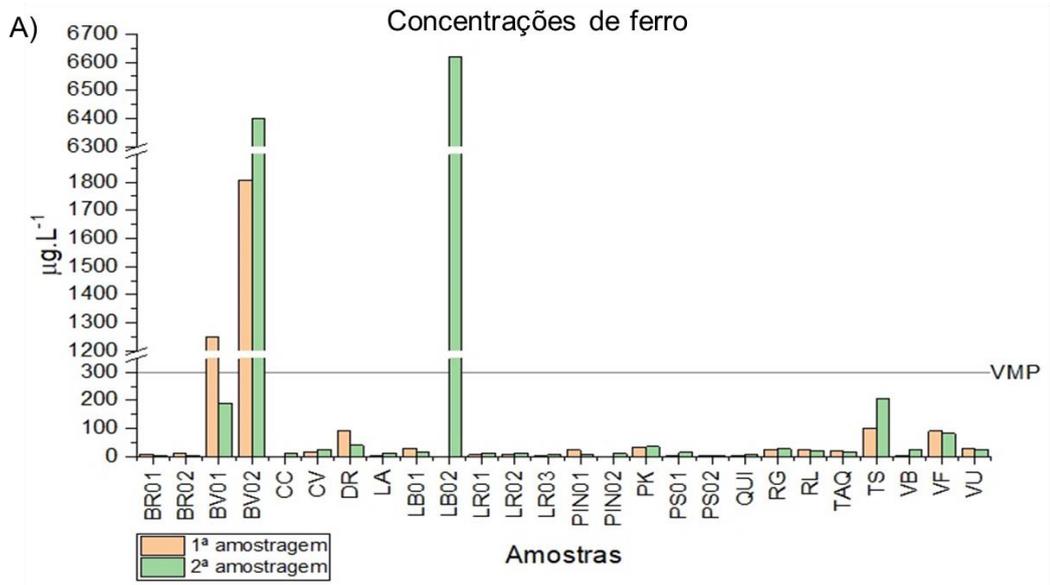


Figura 5.26. A) Concentrações de cromo das amostras coletadas em Candelária. B) Distribuição espacial da concentração média de cromo no mapa hidrogeológico do município de Candelária.

Foi investigada a presença de concentrações de ferro nas amostras coletadas (Figura 5.27), sendo encontrados valores muito acima do máximo permitido (300 µg.L<sup>-1</sup>

1) para o poço BV02 (1808 e 6401  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e LB02, sendo que neste último foi realizada coleta apenas na 2ª amostragem. O poço BV02 está localizado dentro do terreno de uma indústria metalúrgica, já o poço LB02 fica próximo à uma cerâmica. O poço BV01 apresentou concentração acima do VMP apenas na primeira coleta, 1250  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . O ferro, em geral, ocorre associado ao manganês. Ele confere à água, aparecimento de gosto e odor, como também, causa coloração amarelada e turva, decorrente de sua precipitação quando oxidado (Santos, 2008) indústrias metalúrgicas desenvolvem atividades de remoção da camada oxidada (ferrugem) das peças antes de seu uso, processo conhecido por decapagem, que normalmente é procedida através da passagem da peça em banho ácido. Altos teores de ferro nas águas subterrâneas podem estar ligados à ocorrência de ferrobactérias ou mesmo na corrosão do revestimento ou do filtro do poço (Santos, 1997). Luiz e Silvério da Silva (2017) reportam que o ferro precipita facilmente como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , assim como os óxidos e hidróxidos de alumínio, podendo provocar processos de cimentação em arenitos, siltitos e lamitos da formação Santa Maria onde o ferro pode trocar de nóx e, portanto, ser liberado do meio para a água subterrânea. No caso da diferença observada entre as concentrações dos poços localizados na Formação Serra Geral, a maior concentração no poço PK pode estar associada a presença de litologias básicas, tendo em vista a diferença de pH encontrada para os mesmos. Com relação aos poços localizados na Formação Caturrita, o grupo formado por CV, RG, RL e VB apresentou concentrações mais elevadas que os demais. Gastmans (2010) menciona a presença de óxidos/hidróxidos de ferro como *coatings* envolvendo os grãos de arenito do arcabouço na Formação Sanga do Cabral.

O manganês foi analisado nas duas amostragens realizadas na região. Sua ocorrência está associada ao ferro, porém em menor quantidade por ser menos abundante em rochas. Verificou-se presença acima do VMP de 100  $\mu\text{g.L}^{-1}$  na amostra coletada na 2ª amostragem no poço BV02, onde também foi verificado alto teor de ferro (Figura 5.28). Destaca-se ainda a presença elevada, porém abaixo do VMP nas duas amostragens no poço PS02, onde não foi observado alto teor de ferro. O manganês não se encontra livre na natureza. Forma os minerais como a pirolusita ( $\text{MnO}_2$ ), a blenda de manganês ( $\text{MnS}$ ), a braunita ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), etc. Normalmente esse elemento encontra-se no organismo, sendo um ativador de certas enzimas. Ingerido em grandes quantidades afeta o sistema nervoso central (Lafuente, 1981).



B) Distribuição da concentração média de ferro nos poços amostrados

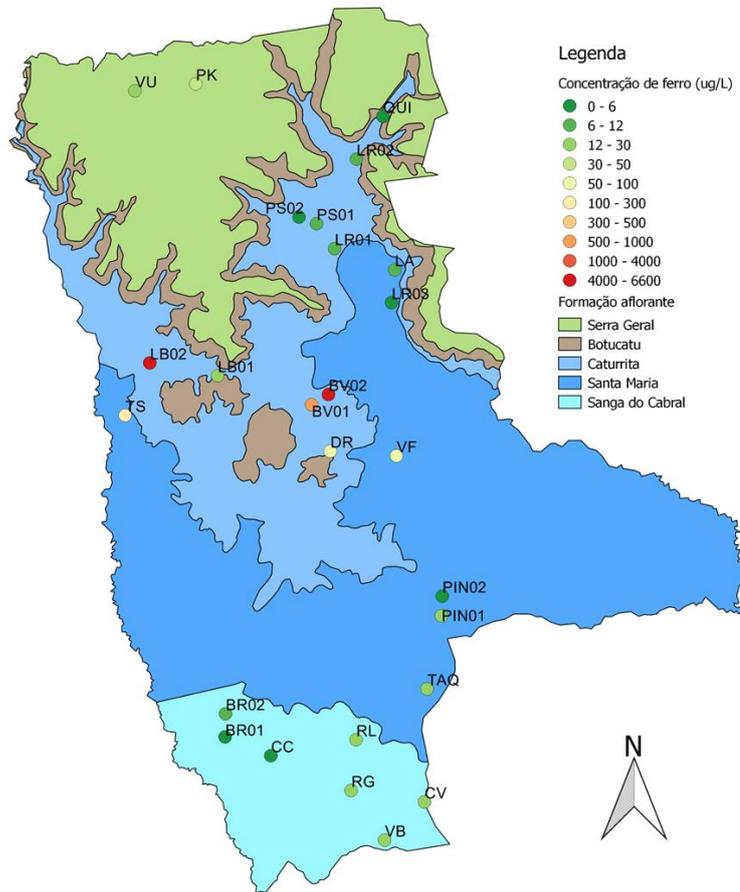
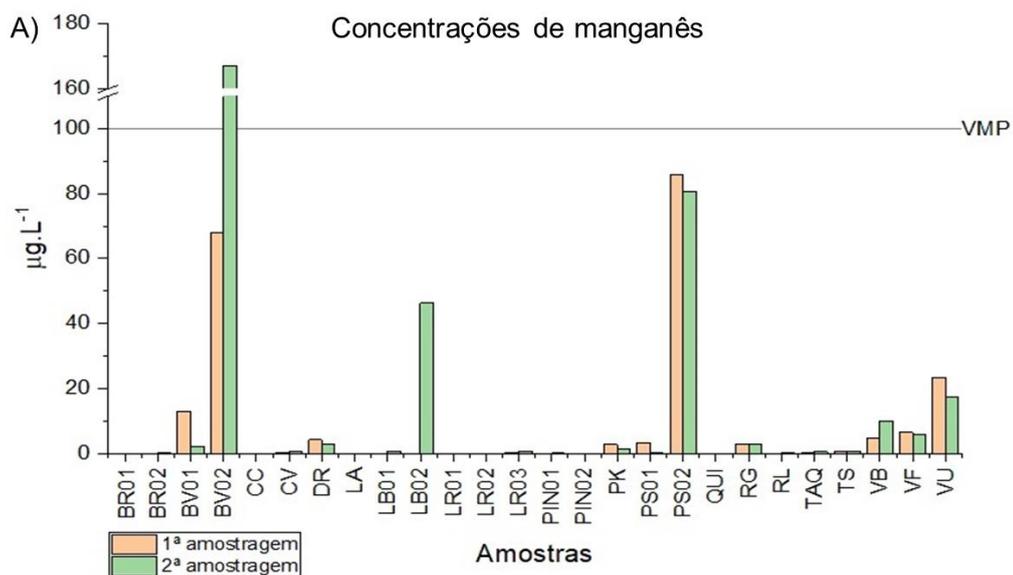


Figura 5.27. A) Concentrações de ferro das amostras coletadas em Candelária. B) Distribuição espacial da concentração média de ferro no mapa hidrogeológico do município de Candelária.



B) Distribuição da concentração média de manganês nos poços amostrados

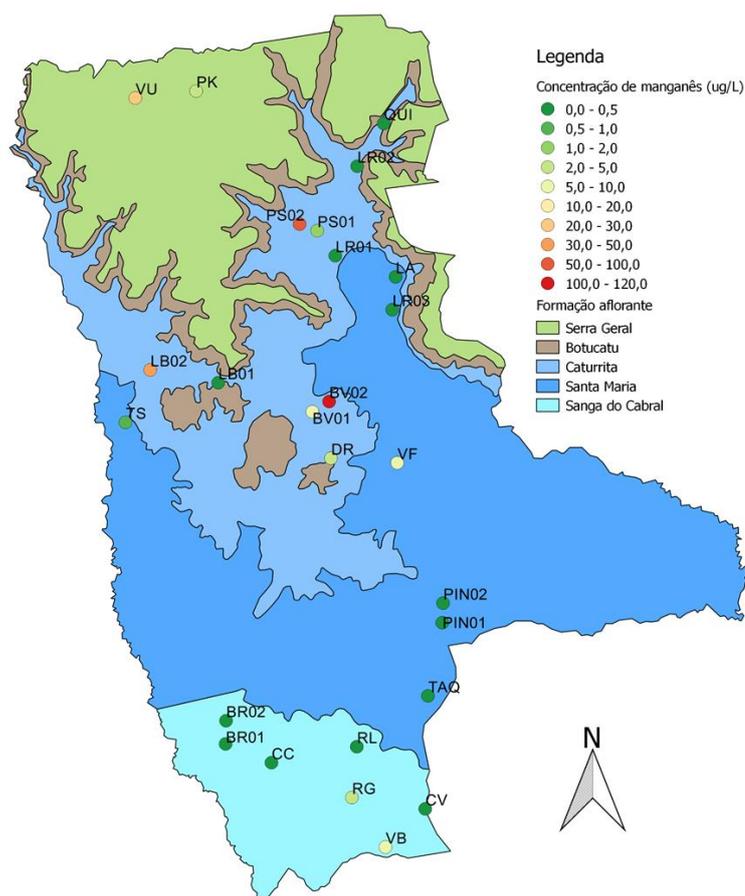


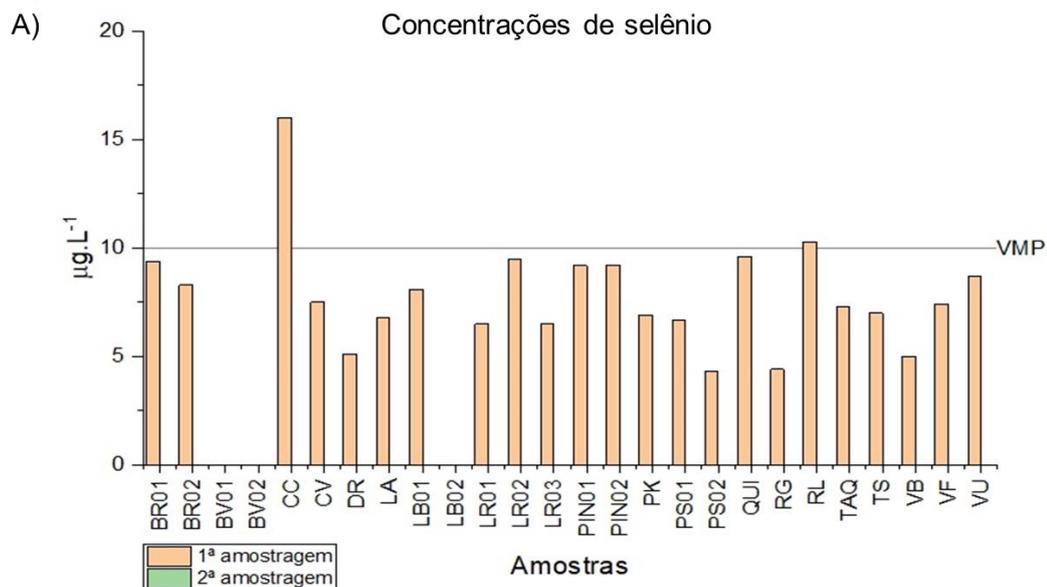
Figura 5.28. A) Concentrações de manganês das amostras coletadas em Candelária. B) Distribuição espacial da concentração média de manganês no mapa hidrogeológico do município de Candelária.

Não foi detectada a presença de níquel nas amostras analisadas nas duas saídas de campo para Candelária. Os valores máximos permitidos para este elemento

variam conforme a norma, sendo  $70 \mu\text{g.L}^{-1}$  pela Portaria de Consolidação Nº 005/2017 e  $20 \mu\text{g.L}^{-1}$  pela Resolução CONAMA 396/2008. Encontra-se normalmente associado aos sulfetos de ferro e cobre, depósitos aluviais de silicatos e óxidos/hidróxidos (Fortunato, 2009).

Dentre os elementos essenciais, o selênio é considerado o mais tóxico, uma vez que a diferença entre a dose essencial e a tóxica é muito pequena. A mobilidade e a toxicidade dos compostos de selênio estão associadas com as mudanças nos estados de oxidação, resultando em diferenças nas propriedades de suas várias espécies químicas (Schroeder, 2018). A avaliação das concentrações de selênio será realizada levando em consideração apenas os resultados da 1ª amostragem devido à um problema na linearidade do equipamento, pois a maioria das amostras apresentou concentrações de selênio acima do permitido na 2ª amostragem (Figura 5.29). Duas amostras excederam o VMP ( $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) para o selênio na 1ª amostragem, sendo elas CC e RL. BR01, LR02, PIN01, PIN02 e QUI apresentaram concentrações próximas ao VMP, acima de  $9,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

O zinco é um elemento essencial para o crescimento, porém, em concentrações acima de  $5,0 \text{mg.L}^{-1}$ , confere sabor à água e uma certa opalescência à águas alcalinas. Dentre os metais pesados, o zinco é o mais solúvel. Com relação as amostras analisadas (Figura 5.30), foram encontradas concentrações abaixo do VMP ( $5000 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) em todas as analisadas. Os maiores valores foram encontrados no poço RG, na 1ª e 2ª amostragem,  $395$  e  $248,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente.



B) Distribuição da concentração de selênio nos poços amostrados

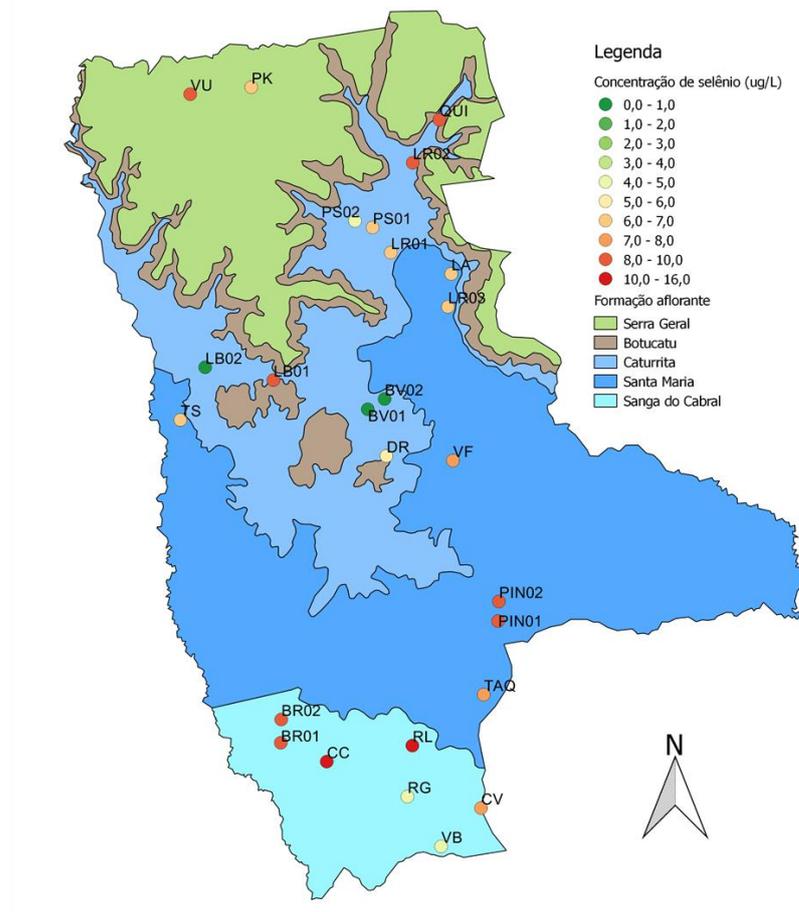
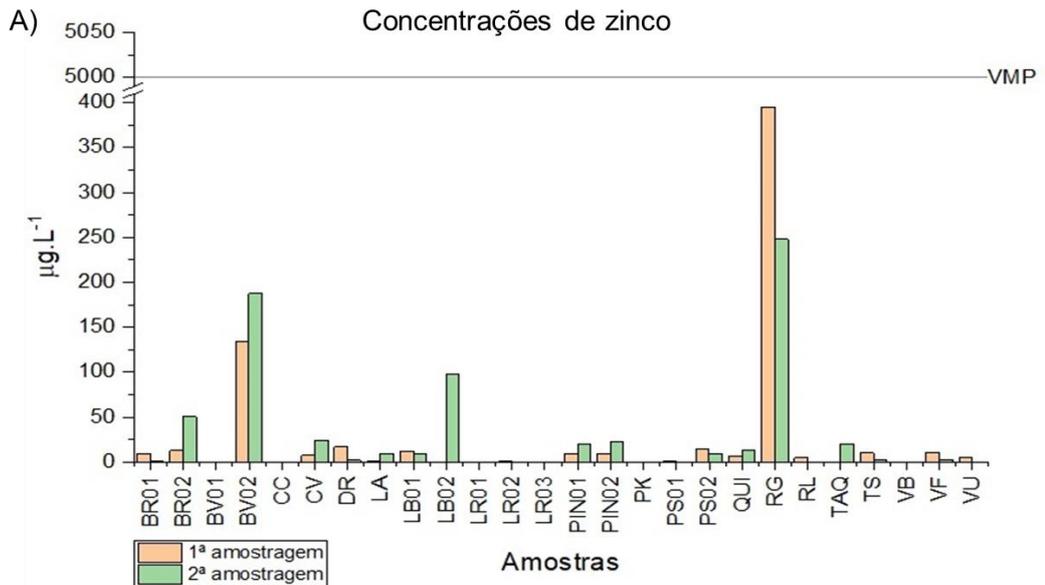


Figura 5.29. A) Concentrações de selênio das amostras coletadas em Candelária. B) Distribuição espacial da concentração de selênio no mapa hidrogeológico do município de Candelária.



B) Distribuição da concentração de zinco nos poços amostrados

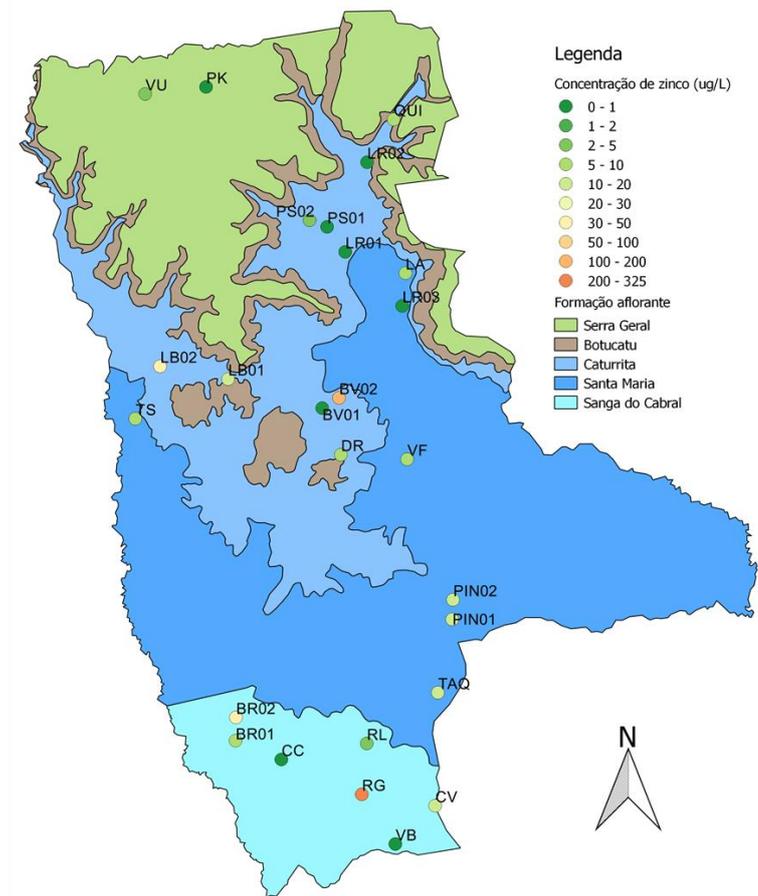


Figura 5.30. A) Concentrações de zinco das amostras coletadas em Candelária. B) Distribuição espacial da concentração de zinco no mapa hidrogeológico do município de Candelária.

De forma geral, com relação a análise de cátions, ânions e metais, dos 26 poços analisados, 11 apresentaram concentrações acima do VMP ou muito elevadas, no

caso daquelas onde este não está estipulado, em pelo menos uma das duas amostragens realizadas. Destes pontos 9 encontram-se na região central do município, nas regiões de afloramento das Formações Caturrita e Santa Maria. Os pontos mais preocupantes são LR02, PIN02 e TS, que apresentaram concentrações elevadas para diversas espécies químicas, muito acima das concentrações encontradas nas demais localidades, o que pode indicar interferência antropogênica nesses pontos. No caso de BV02 e VF, dois parâmetros estavam com concentrações elevadas. BV01, DR, LB02 e PS02 apenas um parâmetro apresentou concentrações anômalas, quando comparado aos demais, indicando a necessidade de monitoramento nesses pontos para verificar se estes valores permanecem constantes. CC e RL foram os únicos pontos fora da região citada com valores acima do VMP para o selênio, entretanto, como foi considerada a análise de apenas uma coleta deste espécie, novas análises seria necessárias para determinar a ocorrência desse elemento na região.

## **5.2. Análise de risco de contaminação**

Pesticidas de diversos tipos, como inseticidas, herbicidas e fungicidas, são aplicados na região da Bacia de Rio Pardo, que inclui o Município de Candelária, com o glifosato sendo o mais utilizado entre os herbicidas, cerca de 342 mil litros apenas nesta Bacia (CEVS/SES-RS, 2010; ANVISA, 2016). A presença de pesticidas classificados como substâncias de alto risco enfatiza a necessidade de avaliar o potencial de contaminação e uso dessas substâncias em atividades agrícolas na região, já que, por exemplo, o glifosato é classificado como “provavelmente carcinogênico em humanos” pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer, que pertence a Organização Mundial da Saúde (ANVISA, 2016; Connolly et al., 2018).

Compostos com maior solubilidade em água e meia-vida, baixo  $K_{oc}$  e  $K_H$  são mais facilmente transportados no ambiente, e conseqüentemente, podem contaminar a superfície e a água subterrânea. Assim, os parâmetros apresentados no Quadro 5.2 indicam que 2,4-D, acefato, clomazone, glifosato e metamidofós, exibem características que facilitam transporte, enquanto atrazina, endosulfan, mancozeb, trifloxistrobina e triflumuron apresentam propriedades desfavoráveis ao transporte.

Quadro 5.2. Propriedades físico-químicas dos dez agrotóxicos mais utilizados em Candelária.

Princípio ativo	Solubilidade em água (mg L <sup>-1</sup> )	K <sub>ocb</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	DT <sub>50C</sub> no solo (dias)	K <sub>hd</sub> (Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
2,4-D (h)	23180	56	10	1,30 x 10 <sup>-5</sup>
Acefato (i)	790000	2	3	5,15 x 10 <sup>-8</sup>
Atrazina (h)	35	100	75	1,50 x 10 <sup>-4</sup>
Clomazone (h)	1102	300	83	4,20 x 10 <sup>-3</sup>
Endossulfam (i)	0,32	11500	50	1,48
Glifosato (h)	10500	216990	12	2,10 x 10 <sup>-7</sup>
Mancozebe (f)	6,2	998	0,1	5,90 x 10 <sup>-4</sup>
Metamidofós (i)	200000	1	3,5	1,60 x 10 <sup>-6</sup>
Trifloxistrobina (f)	0,61	2377	7	2,30 x 10 <sup>-3</sup>
Triflumurom (i)	0,04	11981	22	1,79 x 10 <sup>-3</sup>

Legenda: h = herbicidas, i = inseticida, f = fungicida.

Baseado nos métodos apresentados no Capítulo 3, foram calculados os potenciais de risco de contaminação dos dez agrotóxicos mais utilizados na região de Candelária. Os resultados são apresentados no Quadro 5.3. Aplicando os critérios da EPA, 2,4-D, acefato, atrazina, clomazone, glifosato e metamidofós são classificadas como potenciais contaminantes (PC), bem como endossulfan, mancozeb, trifloxistrobina e triflumurom são classificadas como não contaminantes (NC). Além disso, essa metodologia leva em consideração as condições de campo, como precipitação anual, que de acordo com Marcuzzo (2017) é muito acima de 250 mm (em torno de 1500 mm/ano), facilitando o escoamento superficial dos princípios ativos e aumentando a taxa de lixiviação, contribuindo para o aumento do potencial de contaminação.

Pela determinação do índice de GUS, apenas clomazone foi classificado como potencial contaminante. 2,4-D e metamidofós foram classificados numa categoria de transição (T) e as outras substâncias como não contaminantes. Discrepâncias na classificação podem ser justificadas pela diferença no número de critérios adotados por cada método. Portanto, é possível concluir que substâncias classificadas como potenciais contaminantes ou em transição por ambos modelos (2,4-D, clomazone, metamidofós) devem ser investigadas com mais atenção utilizando mais critérios. Entretanto, pesticidas classificados como não contaminantes por ambos modelos

podem ser desconsiderados como potenciais contaminantes de águas subterrâneas (Cohen et al., 1995).

Utilizando o método GOSS, que analisa o risco de contaminação em relação à água superficial, foi possível classificar atrazina como o único composto com alto potencial de transporte superficial dissolvido em água. 2,4-D, acefato, clomazone, endossulfam, glifosato, mancozeb, metamidofos e trifloxistrobina apresentam médio potencial e endossulfam exibe baixo potencial. Com relação ao transporte associado ao sedimento, endossulfam é o único composto classificado com alto risco de potencial de transporte associado ao sedimento, enquanto atrazina, glifosato, trifloxistrobina e triflumuron estão categorizados com potencial médio e os demais como baixo. Comparando as substâncias com relação às duas formas de contaminação avaliadas pelo método, clomazone, endossulfam, glifosato e triflumuron são os mais prováveis de contaminar águas superficiais.

Quadro 5.3. Risco de contaminação de águas subterrâneas por diferentes métodos.

Princípio ativo	EPA	GUS	GOSS Sed.	GOSS Sup.
2,4-D	PC	T	Baixo	Médio
Acefato	PC	NC	Baixo	Médio
Atrazina	PC	PC	Médio	Alto
Clomazone	PC	PC	Médio	Médio
Endossulfam	NC	NC	Alto	Médio
Glifosato	PC	NC	Médio	Médio
Mancozebe	NC	NC	Baixo	Médio
Metamidofós	PC	T	Baixo	Médio
Trifloxistrobina	NC	NC	Médio	Médio
Triflumuron	NC	NC	Médio	Baixo

Legenda: NC = não contaminante; T = transição; PC = potencial contaminante.

### 5.3. Determinação da vulnerabilidade

A vulnerabilidade local foi determinada nos quatro pontos nos quais estavam disponíveis todas as informações necessárias para a estimativa da mesma através da aplicação do sistema GOD. A Tabela 5.2 apresenta os resultados encontrados e os critérios utilizados para a determinação do peso de cada parâmetro.

Tabela 5.2. Resultados da aplicação do método GOD em Candelária.

Código	Poço	G	Grau confinamento	O	Estratos de cobertura	D	Nível freático	IV	Grau
4300025037		0,6	Livre coberto	0,5	Argilito	0,9	0	0,27	Baixa
4300006306		0,6	Livre coberto	0,5	Argilito	0,8	6,0	0,24	Baixa
4300006327		0,6	Livre coberto	0,6	Siltito	0,8	5,5	0,29	Baixa
4300006310		1,0	Livre	0,8	Arenito	0,7	32	0,56	Alta

A localização dos pontos onde a vulnerabilidade foi estimada pode ser observada na Figura 5.31. Os dados não foram interpolados por serem insuficientes para a estimativa por esse método.

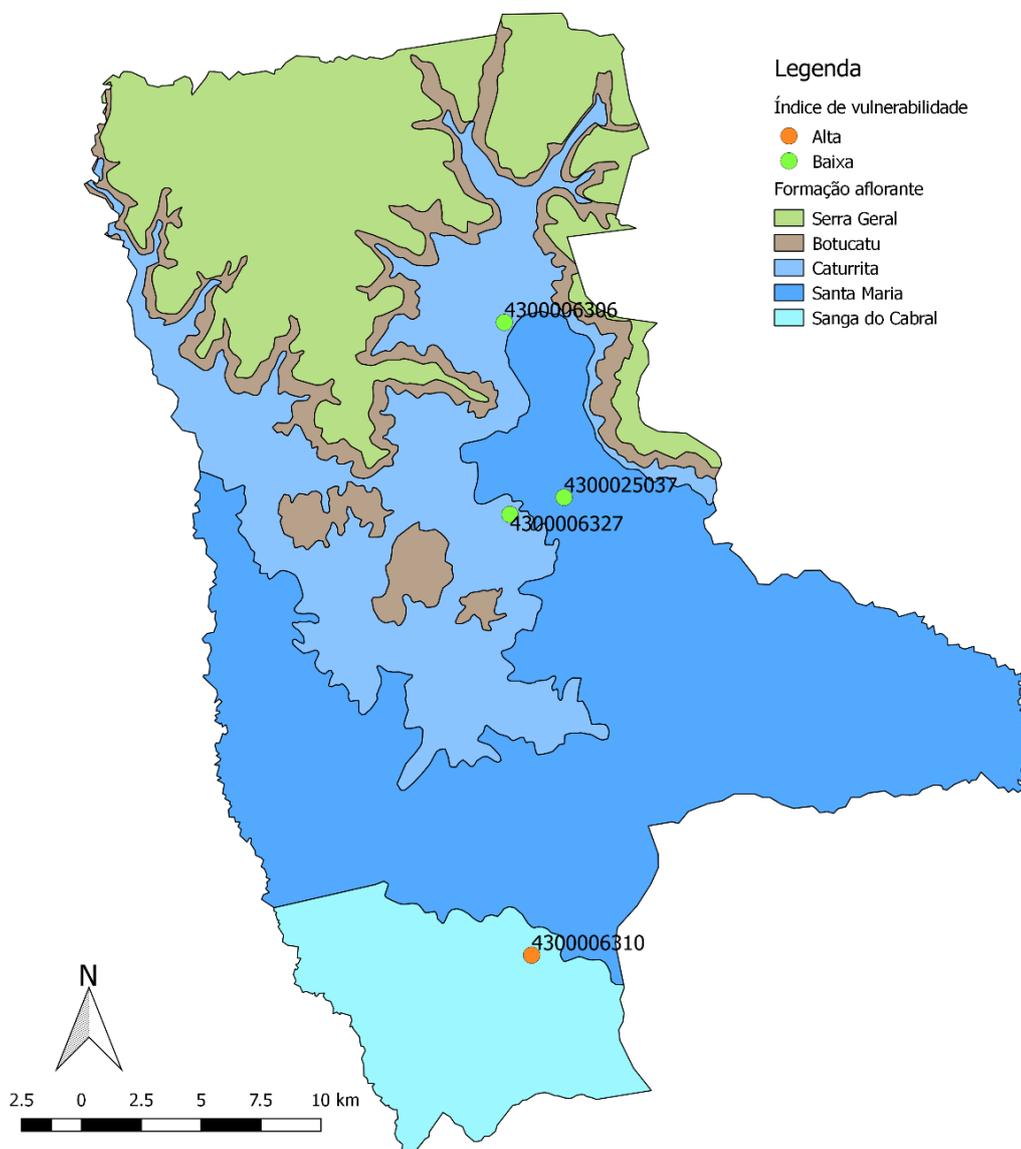


Figura 5.31. Localização dos pontos onde a vulnerabilidade foi determinada pelo método GOD.

Os 3 poços classificados com grau de vulnerabilidade baixo pelo método GOD encontram-se localizados nas Formações Caturrita e Santa Maria. A presença de camadas silto-argilosas nessas localidades confere certo grau de proteção, pois atenuam a capacidade de infiltração da água e de eventuais contaminantes nesses locais, protegendo-os. No caso do poço localizado na Formação Sanga do Cabral, a não existência dessas camadas, além da predominância de arenitos nesse ponto contribui como fator principal para o índice de vulnerabilidade alto, pois terrenos de composição arenosa apresentam uma maior relação entre porosidade e permeabilidade, o que resulta em uma maior facilidade de fluxo de contaminantes, caso existam na região, conferindo uma maior vulnerabilidade nesse ponto.

Um mapa analisando apenas o parâmetro D foi confeccionado (Figura 5.32), tendo em vista que este parâmetro pode ser atribuído em 20 localidades, pois nestes pontos era informado o nível estático no arquivo dos perfis dos poços. É possível observar que em 75% dos pontos foi atribuído peso 0,8 parâmetro, indicando que a profundidade variou de 5 à 20 m. Tendo em vista a pouca profundidade do nível freático em boa parte do território, a existência de camadas silto-argilosas será determinante para atenuar eventuais contaminantes nesses locais, porém a análise detalhada fica comprometida devido à falta de informações dos perfis litológicos nesses pontos.

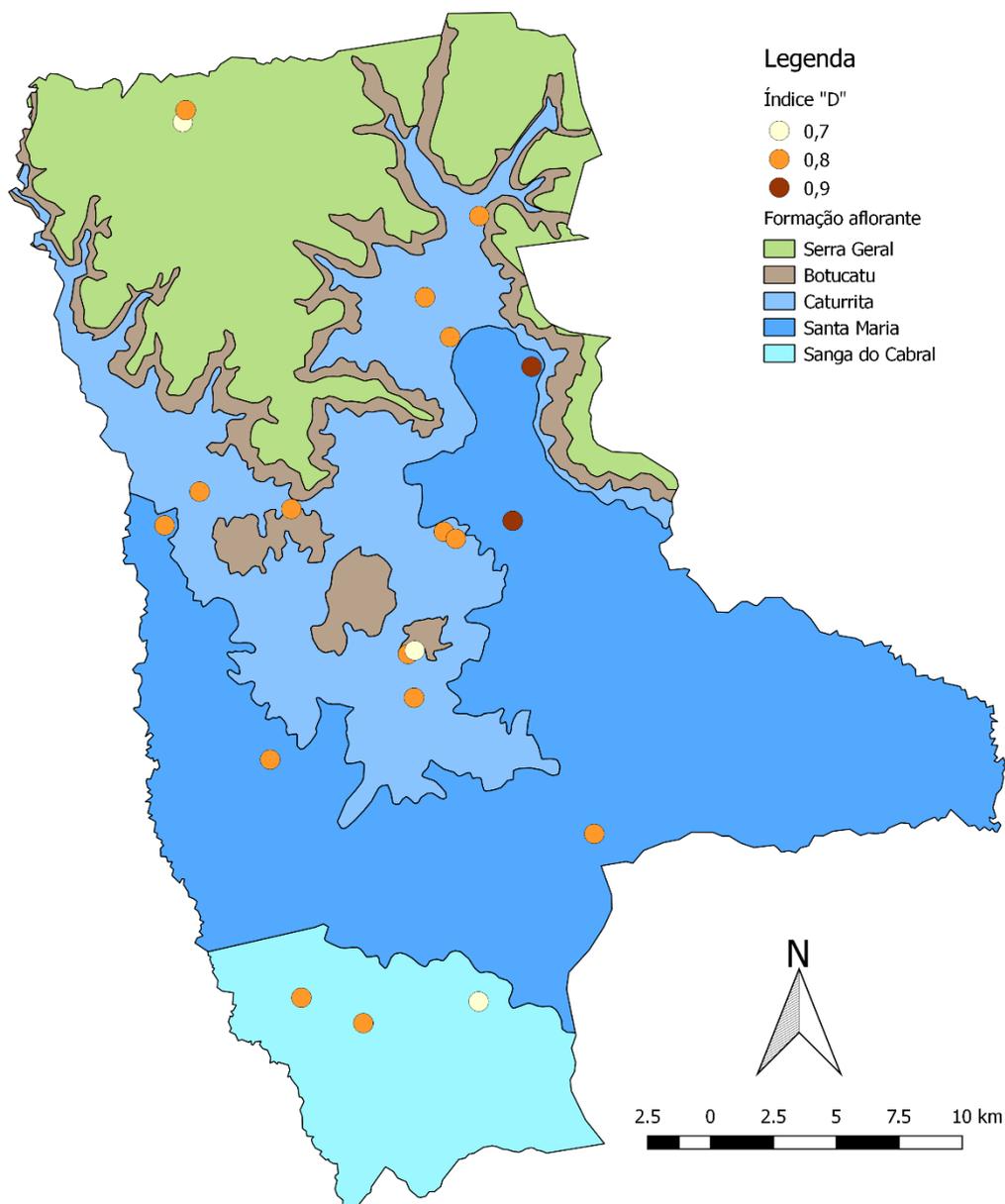


Figura 5.32. Distribuição do parâmetro D relacionado a profundidade do nível freático no índice GOD no município de Candelária.

#### 5.4. Análise de herbicidas

Não foram detectadas concentrações dos três herbicidas analisados, 2,4-D, glifosato e imazetapir, nas duas amostragens realizadas nos poços localizados no município de Candelária.

O 2,4-D pertence à classe dos herbicidas fenólicos. Compostos dessa classe apresentam como característica facilidade de degradação em água, por ação da luz solar e microrganismos. Sua adsorção no solo é baixa, resultando numa alta tendência de lixiviação (Brito, et al., 2001). Em águas ambientais, a meia-vida deste composto é de duas a quatro semanas, embora em áreas alagadas para plantio de arroz o tempo de meia-vida seja em torno de um dia (Amarante Jr., et al., 2002). Essas características contribuem para dificuldades de detecção do composto nas amostras coletadas, sendo necessária a utilização de outros métodos e estratégias para a sua melhor investigação, como análises do solo, monitoramento constante e busca por produtos da sua degradação.

No caso do glifosato, quando este composto não atinge o seu alvo, uma série de processos podem ser desencadeados, incluindo a formação de complexos com íons metálicos de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , sorção com sedimentos ou partículas suspensas em água e solo, além da biodegradação por microrganismos (Prata, 2002). Para o glifosato as principais vias de dissipação na água são por degradação microbiológica e a união com sedimentos. O glifosato não se degrada rapidamente na água, mas em presença da microflora da água o glifosato se decompõe em AMPA. Glifosato e AMPA foram encontrados com maior frequência em águas de superfície do que em águas subterrâneas (Scribner et al., 2010).

De acordo com Santos et al. (2008), a meia-vida do imazetapir na água variou conforme a dosagem aplicada, com valores entre 1,6 e 6,2 dias. Este herbicida, amplamente utilizado nas culturas de arroz, feijão e soja, aplicado na pré-semeadura. A ligação desse herbicida ao solo é fraca e a adsorção aumenta com a diminuição do pH. Sua dissipação é altamente influenciada pela matéria orgânica, acidez do solo, temperatura e umidade, tendo como principal fonte de degradação os microrganismos, sob condições aeróbicas (Mangels, 1991; Ahrens, 1994).

## 6. CONCLUSÕES

Durante o trabalho foram realizadas duas amostragens, sendo a primeira em julho de 2018, onde foram coletadas 25 amostras, e a segunda em dezembro de 2018, na qual foram coletadas 26 amostras.

Com relação a caracterização das águas para fins de abastecimento, tendo em vista que os poços em sua maioria eram destinados para esse fim e encontram-se localizados em região sem abastecimento por outro meio, a maioria dos poços apresentou concentrações dos parâmetros analisados de acordo com a legislação vigente utilizada para comparação (Portaria de Nº 005/2017 e pela Resolução CONAMA 396/2008).

Os poços LR02, PIN02 e TS foram os que apresentaram a maior quantidade de parâmetros avaliados acima do VMP para pelo menos uma das coletas, além de teores acima do normal para algumas espécies sem valor máximo permitido determinado. A utilização da água captada nesses três pontos deve ser reavaliada pelos gestores responsáveis, tendo em vista o risco à saúde do acúmulo que algumas dessas espécies podem causar em seres humanos. BV02 e VF apresentaram concentração acima do VMP em relação a dois parâmetros e BV01, CC, DR, LB02, PS02 e RL apresentaram não conformidades com apenas um parâmetro em pelo menos uma das coletas.

A classe predominante de águas determinada a partir da distribuição das concentrações das amostras analisadas na primeira amostragem no Diagrama de Piper indicou a predominância de águas do tipo bicarbonatada sódica, encontrada em 17 localidades distribuídas nas regiões de afloramento das Formações Serra Geral, Caturrita, Santa Maria e Sanga do Cabral. Em menor quantidade foram encontradas águas bicarbonatadas mistas (calco-magnesianas) em 5 pontos localizados nas

regiões de afloramento das Formações Botucatu, Caturrita e Santa Maria. Os tipos sulfatada sódica, cloretada sódica e sódica mista (sulfatada-cloretada) apresentaram apenas uma ocorrência cada.

Através do agrupamento realizado através da análise dos gráficos gerados pelos diagramas de Stiff foi possível identificar quatro grupos de amostras. O primeiro grupo, formado por BV01, BR01, BR02, CC, LR01, TAQ, TS e VF, formado por águas classificadas com bicarbonatadas sódicas, com maior tempo de residência, indicado pelas concentrações de sódio e potássio mais elevadas. O segundo grupo, composto por CV, DR, PK, PS01, PS02, RG, RL, VB e VU, exibe geometrias relacionadas ao baixo tempo de residência e baixa circulação. O terceiro grupo, constituído por LA, LB01 e QUI, formado por águas bicarbonatadas cálcio-magnesianas, apresenta concentrações equivalentes de sódio e cálcio, porém concentrações mais elevadas de carbonato e bicarbonato. O último grupo foi formado pelas amostras LR02 e PIN02 ultrapassaram os limites estabelecidos para comparação com as demais.

O risco potencial de contaminação de pesticidas foi avaliado através da utilização dos métodos índice de GUS, critérios da EPA e método de Goss. Embora aspectos climáticos e características do solo não sejam consideradas de forma detalhada, a análise do potencial de lixiviação se mostrou uma ferramenta útil na avaliação do potencial de contaminação de substâncias amplamente utilizadas na região da Bacia do Rio Pardo, que compreende em sua extensão o município de Candelária. Os pesticidas a base dos princípios ativos 2,4-D, clomazone e metamidofós apresentam potencial de contaminação segunda a avaliação de pelo menos dois métodos para águas subterrâneas. Com relação a análise aplicando o método de Goss, comparando as substâncias com relação às duas formas de contaminação avaliadas pelo método, clomazone, endosulfan, glifosato e triflumuron são os mais prováveis de contaminar águas superficiais.

A avaliação da vulnerabilidade aplicada pelo método GOD mostrou-se prejudicada devido a pequena quantidade de informações para o cálculo dos parâmetros dependentes da litologia e grau de confinamento. Para os 4 pontos avaliados foi verificada variação do índice de baixo a alto, sendo a existência de

camadas silto-argilosas comuns na região um dos fatores predominantes para atenuar a infiltração de possíveis contaminantes nestes locais.

## 7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Como propostas para projetos que visam a complementação e aprofundamento dos resultados encontrados neste estudo, os seguintes temas são sugeridos:

- Avaliação de locais para construção de novos poços para abastecimento nas comunidades atualmente abastecidas pelos poços que apresentaram diversos parâmetros acima do VMP;
- Monitoramento com análises periódicas nos poços que apresentaram poucos parâmetros acima do VMP;
- Caracterização biológica das amostras coletadas no município;
- Estudo de princípios ativos com menor potencial de risco de contaminação em substituição aos utilizados atualmente na região;
- Realização de levantamentos com métodos geofísicos para aquisição das informações complementares necessárias para o levantamento da vulnerabilidade nos demais poços registrados no município.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHRENS, W. H. Herbicide handbook. 7.ed. Champaign: WSSA, p. 352, 1994.

AKBAR, T. A. ; Lin, H. ; DeGroot, J. Development and evaluation of GIS-based ArcPRZM-3 system for spatial modeling of groundwater vulnerability to pesticide contamination. *Journal Computers & Geosciences archive*, v. 37 Issue 7, p. 822-830, 2011.

ALBINET, M. E J. ; Margat. Cartographie de la vulnerabilite a la pollution des nappes d'eau souterraine. *Bulletin BRGM 2ndseries* 3(4): p. 13–22. Orleans, França, 1970.

ALLER, L.; BENNETT, T.; LEHR, J. H.; PETTY, R.J.; HACKETT G. DRASTIC: A standardized system for evaluating ground water pollution potential using hydrogeologic settings. Chicago: Environmental Protection Agency, 1987. 58p.

ALMASRI, M. N. (2008). Assessment of intrinsic vulnerability to contamination for Gaza coastal aquifer, **Palestine Journal of Environmental Management**, v. 88, p. 577-593, 2008.

AMARANTE JUNIOR, O.P.; Santos, T.C.R.; Nunes, G.S. (2003-b). Concise revision of methods for determination of the herbicide dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). *Quím. Nova*, 26, 223-229.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Consulta pública nº 175, de 25 de maio de 2016. Disponível em <portal.anvisa.gov.br>. Acesso em julho de 2018.

APPELO, C. A. J.; Postma, D. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Second Edition. A. A. Balkema Publishers, Leiden, The Netherlands a member of Taylor & Francis Group plc. Amsterdam, 2005, 634p.

AZEVEDO, A. A.; Albuquerque Filho, J. L. Águas subterrâneas. In: OLIVEIRA, A. M. dos S; BRITO, S. N. A de. *Geologia de Engenharia*. São Paulo: ABGE, 1998. 587p. cap. 8.

BACHMAT, Y.; COLLINS, M. Mapping to assess groundwater vulnerability to pollution. In: VAN DUIJVENBOODEN, W. Van; WAEGENINGH, H. G. Van. (Eds.). *Vulnerability of soil and groundwater to pollutants: proceedings and information n° 38 of the International Conference held in the Netherlands*. Amsterdam: TNO Committee on Hydrological Research, 1987. 1143 p. 297-307.

BERKOWITZ, B.; Dror, I.; Yaron, B. *Contaminant Geochemistry: Interactions and transport in the subsurface environment*. Springer. 2000. 412 p.

BIRKINSHAW, S.J.; Ewen, J. Modelling nitrate transport in the Slapton Wood catchment using SHETRAN. **Journal of Hydrology**, v.230, I 1–2, p. 18-33, 2000.

BONTON, A.; Rouleau, A.; Bouchard, C.; Rodriguez, M. J. Nitrate transport modeling to evaluate source water protection scenarios for a municipal well in an agricultural area. **Agricultural Systems**, v. 104, Issue 5, p. 429-439, 2011.

BRASIL. Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/l7802.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l7802.htm)> Acesso em: 10 de março de 2019.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 396, de 3 de abril de 2008. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF. 7 abr. 2008. Seção 1, p. 64-68.

BRASIL. Portaria de Consolidação nº 005 / Ministério da Saúde. 03/10/2017. ANEXO XX. Do controle e da vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (Origem: PRT MS/GM 2914/2011).

BRITO, N. M.; AMARANTE Jr., O. P. de; ABAKERLI, R.; SANTOS, T. C. R. dos; RIBEIRO, M. L. Risco de contaminação de águas por pesticidas aplicados em plantações de eucaliptos e coqueiros: análise preliminar. Pesticidas: R. Ecotoxicol. Meio Ambiente, Curitiba, v.II, jan./dez., p.93-104. 2001.

CARDOSO, Leila V. R. Q. **Estudo comparativo dos métodos Drastic e GOD na avaliação da vulnerabilidade das águas subterrâneas à poluição da bacia hidrográfica do Rio Cabril - Vila Real.** Dissertação de Mestrado. 2010. 111p. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Portugal.

CARNEIRO, F.F et al. Segurança alimentar e nutricional e saúde. In CARNEIRO, Fernando Ferreira et al (org). Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde, Rio de Janeiro/ São Paulo, 2015.p.49-190.

CARSEL, R. F.; SMITH, C. N.; MULKEY, L. A.; DEAN, J. D.; JOWISE, P. User's manual for the pesticide root zone model (PRZM): Release 1. Athens, GA.: USEPA, 1984. (EPA-600/3-84-109).

CARTER A. How pesticides get into water — and proposed reduction measures. **Pesticide Outlook**, v. 11, p. 149–56, 2000.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Relatório de Qualidade de Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo: Período 2013 – 2015. São Paulo: Cetesb, 2016. 308 p.

CHRISPIM, Zélia Maria Peixoto. **Análise da Vulnerabilidade e Caracterização Hidrogeoquímica dos Aquíferos Livres Rasos da Parte Emersa da Bacia**

**Sedimentar de Campos.** Campos dos Goytacazes. 2016. 350p. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Brasil.

COHEN, S.Z.; WAUCHOPE, R.D.; KLEIN, A.W.; EADSFORTH, C.V.; GRANEY, R.L. Offsite transport of pesticides in water: mathematical models of pesticide leaching and runoff. **Pure & Applied Chemistry**, v. 67, n. 12, p. 2109-2148, 1995.

COLOMBO, P. Determinação de alcalinidade em águas. 2013. Disponível em: <<http://pessoal.utfpr.edu.br/marcusliz/arquivos/Alcalinidade.pdf>>. Acesso em: 02 set 2013.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS- CPRM. Aquíferos. Disponível em: < <http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Canal-Escola/Aquiferos-1377.html>>. Acesso em 16 de janeiro de 2019.

CONNOLLY A.; Leahy M.; Jones K.; Kenny L.; Coggins M.A.. Glyphosate in Irish adults - A pilot study in 2017. **Environmental Research**. 165 235–236. 2018.

COSTA SANTOS, A. Noções de Hidroquímica. Hidrogeologia, Conceitos e Aplicações. Organização e Coordenação Científica Fernando A.C. Feitosa, João Manoel Filho, Edilton Carneiro Feitosa, J. Geilson A. Demétrio 3ª. Edição- Revisada e Ampliada, CPRM Serviço Geológico do Brasil/ LABHID (2008). Capítulo 5.1 Noções de Hidroquímica. p. 325-357.

CUSTÓDIO, E.; Llamas, M. R. Hidrologia subterrânea. 2ª Edición. Barcelona; Ediciones Omega, 1983.

DALY, D.; WARREN, W. P. Mapping groundwater vulnerability: the Irish perspective. In: ROBINS, N. S. (ed.) Groundwater pollution: aquifer recharge and vulnerability. London: **Geological Society**, 1998. p. 179-190.

DAVIES, John-Mark; Mazunder, Asit. Health and environmental policy issues in Canada: the role of watershed management in sustaining clean drinking water quality

at surface sources. **Journal of Environmental Management**, v. 68, p. 273–286, 2003.

DEMOLINER, Adriana. **Otimização e Validação de Metodologia Analítica Empregando SPE e LC-ESI-MS/MS para Determinação de Multiclasses de Agrotóxicos e Metabólitos em Água de Superfície e de Abastecimento Público**. Rio Grande. 2008. 130 f. Dissertação de Mestrado. Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal de Rio Grande, Brasil.

DIXON, B. Groundwater vulnerability mapping: A GIS and fuzzy rule based integrated tool. **Applied Geography**, Kent, v. 25, p. 327-347, 2005.

EMBRAPA <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/30972114/nasa-confirma-dados-da-embrapa-sobre-area-plantada-no-brasil>

FEITOSA, F. et al. Hidrogeologia: Conceitos e aplicações. CPRM, LABHID, 2008.

FEITOSA, A. C. F.; MANOEL FILHO, J. Hidrogeologia - conceitos e aplicações. CPRM - Serviço Geológico do Brasil, Editora Gráfica LCR:Fortaleza, 1997. 389p

FILIZOLA, H. F. et al. Monitoramento de agrotóxicos e qualidade das águas em área de agricultura irrigada. **Revista Brasileira de Agrociências**, v. 11, n. 2, p. 245-250, 2005.

FREITAS, Marcos Alexandre de; Roisenberg, Ari; Andriotti, José Leonardo Silva. (2016). Análise Exploratória de Dados da Condutividade Elétrica nas Águas Do Sistema Aquífero Serra Geral no Rio Grande do Sul e Santa Catarina. **Revista Águas Subterrâneas**, n. 30(1), p. 1–17, 2016.

FOSTER, S. Fundamental concepts in aquifer vulnerability, pollution risk and protection strategy. In: DUIJVENBOODEN, W.; WAEGENINGH, H. G. (Eds.). Vulnerability of soil and groundwater to pollutants: proceedings and information nº 38 of the International Conference held in the Netherlands. Amsterdam: TNO Committee on Hydrological Research, 1987. p. 69-86.

FOSTER, S.; Hirata, R.; Gomes, D.; D'elia, M. & Paris, M. Groundwater quality protection: a guide for water utilities, municipal authorities, and environment agencies. 1. ed. [s.l.] Washington, DC, World Bank. 114p, 2002.

FOSTER, S.; Hirata, R.; Andreo, B. The aquifer pollution vulnerability concept: aid or impediment in promoting groundwater protection? **Hydrogeology Journal**, v. 21, p. 1389–1392, 2013.

GASTMANS, Didier; et al. Implicações hidroquímicas da interação rocha-água: interpretações através da representação gráfica de análises químicas de águas subterrâneas. XIV Encontro Nacional de Perfuradores de Poços. II Simpósio de Hidrogeologia do Sudeste. 2005.

GASTMANS, Didier; Chang, Hung Kiang; Hutcheon, Ian. Stable isotopes ( $^2\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}$  and  $^{13}\text{C}$ ) in groundwaters from the northwestern portion of the Guarani Aquifer System (Brazil). **Hydrogeology Journal** v.18, p.1497–1513, 2010.

GASTMANS, Didier; et al. Geochemical evolution of groundwater in a basaltic aquifer based on chemical and stable isotopic data: Case study from the Northeastern portion of Serra Geral Aquifer, São Paulo state (Brazil). **Journal of Hydrology**, n. 535, p. 598–611, 2016.

GHIMERE, Narishwar; Woodward, Richard T. Under- and over-use of pesticides: An international analysis. **Ecological Economics**, 89 p. 73–81, 2013.

GOFFERMANN, Marcelo; VIERO, Antonio P.; SILVA, Eliane Born da. Caracterização hidrogeológica e hidroquímica das águas subterrâneas da região de São Gabriel, RS. **Pesquisas em Geociências**, n. 42 (3): p. 239-261, set./dez. 2015.

GOGU R.C., Dassargues A. 2000, Current trends and future challenges in groundwater vulnerability assessment using overlay and index methods. *Environ. Geol.*, 39, 549-559

GOLDEN SOFTWARE: Disponível em < [https://support.goldensoftware.com/hc/en-us/articles/115003101648-What-is-a-piper-plot-trilinear-diagram-?mobile\\_site=true](https://support.goldensoftware.com/hc/en-us/articles/115003101648-What-is-a-piper-plot-trilinear-diagram-?mobile_site=true)>

Acesso em 1 de julho de 2019.

GOMES, Marco Antônio Ferreira; Barizon, Robson Rolland Monticelli. Panorama da Contaminação Ambiental por Agrotóxicos e Nitrato de origem Agrícola no Brasil: cenário 1992/2011.

GOMES, O. V.O. (2012). Hidrogeoquímica dos Aquíferos da Bacia Sedimentar do Macacu – Itaboraí. Tese (Doutorado em Geociências - Geoquímica Ambiental). Universidade Federal Fluminense, Niterói /RJ. 244 p. 2012.

GÜLLER, C.; Thyne, G.D.; McCray, J.E.; Turner, A.K. Evaluation of Graphical and Multivariate Statistical Methods for Classification of Water Chemistry Data. **Hydrogeology Journal**, v.10, p.455-474, 2002.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 8, p. 339–357, 1989.

HEALY, R. W.; Scanlon, B. (2010). Estimating Groundwater Recharge. Cambridge: Cambridge University Press. doi:10.1017/CBO9780511780745

HIRATA, R.; Fernandes, A. J. Vulnerabilidade à contaminação de aquíferos. In: FEITOSA, F. A. C.; MANOEL FILHO, J.; FEITOSA, E. C. DEMETRIO, J. G. A. Hidrogeologia: conceitos e aplicações. 3 ed. Rio de Janeiro: CPRM/LABHIDRO, 2008. 812p. cap.5.4.

HISCOCK, K. M. (2005). Hydrogeology: principles and practice. Blackwell Publishing. 405p. 2005. ISBN 0-632-05763-7.

IBAMA. Ministério do meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Relatório de comercialização de agrotóxicos. 2017. Disponível em: <<https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#>> acesso em setembro de 2018.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Mapas. Bases e Referências.

Disponível em <<https://mapas.ibge.gov.br/bases-e-referenciais/bases-cartograficas/malhas-digitais.html>> Acesso em janeiro de 2019.

JOHNSON, T. D.; Belitz, K. Assigning land use to supply wells for the statistical characterization of regional groundwater quality: Correlating urban land use and VOC occurrence. **Journal of Hydrology**, v. 370, p. 100–108, 2009.

IGM. INSTITUTO GEOLÓGICO e MINEIRO. Água subterrânea: conhecer para preservar o futuro. Lisboa: IGM, 2001. Disponível em: <[http://www.lneg.pt/CienciaParaTodos/edicoes\\_online/diversos/agua\\_subterranea](http://www.lneg.pt/CienciaParaTodos/edicoes_online/diversos/agua_subterranea)> Acesso em: 10 jun. 2019.

KOVALEVSKY, V.S.; KRUSEMAN, G.P., RUSHTON, K.R.(2004). Groundwater Studies: An international guide for Hydrogeological investigations. IHP-VI, Series on Groundwater, nº 3. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization 7, Place de Fontenoy, 75352 Paris, 430p. 2004.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A.; ZECH, W. Fate of pesticides in tropical soils of Brazil under field conditions. **Journal of Environmental Quality**, v. 31, p. 256-268, 2002.

LAFUENTE, J. C. Química dei agua - Talleres Gráficos Alonso, 2o ed. 447 p., 1981.

LEONE, A., Ripa, M.N., Uricchio, V., Deák, I., Vargay, Z. Vulnerability and risk evaluation of agricultural nitrogen pollution for Hungary's main aquifer using DRASTIC and GLEAMS models. **J. Environ. Management**, v. 90 (10), p. 2969–2978, 2009.

LÖBLER, Carlos Alberto; Borba, William Fernando de; Silvério da Silva, José Luiz. Relação entre a pluviometria e condutividade elétrica em Zona de Afloramento do Sistema Aquífero Guarani. **Ciência e Natura**, Santa Maria, v. 37 n. 4 set-dez., p. 115–121, 2015.

LOURENCETTI, Carolina; Ribeiro, Maria Lucia; Santiago-Silva, Mary. Avaliação do risco de contaminação de água subterrânea por pesticidas: comparação entre modelos. XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. 2010.

LOURENCETTI, Carolina; Ribeiro, Maria Lúcia; Pereira, S. Y.; de Marchi, M. R. R. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 3, 688-694, 2007.

MACHADO, José Luís Flores. **Compartimentação Espacial e Arcabouço Hidroestratigráfico do Sistema Aquífero Guarani no Rio Grande do Sul**. São Leopoldo. 2005. 237 f. Tese de Doutorado (Geologia Sedimentar). Programa de Pós-Graduação em Geologia, UNISINOS, Brasil.

MANGELS, G. Behavior of the imidazolinones herbicides in the aquatic environment. In: SHANER, D. L.; CONNOR, S. L. (Eds.) *The imidazolinone herbicides*. Boca Raton: CRC Press, p. 183-190, 1991.

MANZATTO, Celso Vainer. *Uso agrícola dos solos brasileiros / Celso Vainer Manzatto; Elias de Freitas Junior; José Roberto Rodrigues Peres (ed.)*. – Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2002. 174 p.

MARCUZZO, F. F. N. Espacialização mensal e anual da chuva nos municípios de Santa Cruz do Sul, Venâncio Aires, Vera Cruz e Passo do Sobrado no Rio Grande do Sul. XXII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. 2018. Ministério da Agricultura, pecuária e abastecimento. 2018. Valor Bruto da Produção. Disponível em <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em setembro de 2018.

MATTOS, Maria Laura Turino, et al. Monitoramento de agrotóxicos em áreas piloto da produção integrada de arroz irrigado na planície costeira externa e fronteira oeste do Rio Grande do Sul. Pelotas: EMBRAPA, 2008. 4p.

MCLAY C, Dragten R, Sparling G, Selvarajah N. Predicting groundwater nitrate concentrations in a region of mixed agricultural land use: a comparison of three approaches. **Environmental Pollution**, v.115, p. 191-204, 2001.

MELO, Danilo H. C. T. B. Mapeamento da vulnerabilidade de aquíferos cársticos: exemplos das bacias hidrográficas dos rios verde, jacaré e salitre, Bahia, Brasil. Salvador. 2017. 83 p. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade

Federal da Bahia, Brasil.

MESTRINHO, S. S. P. Qualidade das águas. In: GONÇALVES, V. G.; GIAMPÁ, C. E. Q. (Org.s). **Águas Subterrâneas e Poços Tubulares Profundos**. São Paulo: Signus, p. 101-136, 2006.

MIRLEAN, N.; OSINALDI, G. M. Impacto da Indústria de Fertilizantes sobre a Qualidade da Água Subterrânea, 2004. XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 19 a 22 de outubro, Cuiabá, MT.

NANNI, A. S.; FREITAS, M. A.; TEDESCO, M. A.; BINOTTO, R. B. Vulnerabilidade natural e risco de contaminação do aquífero Serra Geral pela suinocultura na região das missões - RS. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 16., 2005, João Pessoa. Anais... [S.l.: s.n.], 2005. Disponível em: <[www.dpi.inpe.br/spring/portugues/arquivos\\_publicacoes/xvi\\_sbrh.pdf](http://www.dpi.inpe.br/spring/portugues/arquivos_publicacoes/xvi_sbrh.pdf)>. Acesso em: 12 maio 2012.

National Research Council (1993) Groundwater vulnerability assessment, contaminant potential under conditions of uncertainty. National Academy Press, Washington, DC.

OLIVEIRA, Luiz Antônio de. **O Sistema Aquífero Guarani no Estado de Goiás: Distribuição, Caracterização Hidrodinâmica, Hidroquímica, Composição Isotópica e Cfs**. Brasília. 2009. 209p. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasil.

OMS – Organização Mundial da Saúde (2016) – Guidelines for Drinking – water Quality – vol. 1 3<sup>a</sup> ed. Disponível em: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/en/>. Acessado em: 18/09/2015.

PINTO, N. L. S.; Hidrologia Básica, Ed. Blucher: São Paulo, 1980.

PRATA, F. Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina. Tese de doutorado. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de

São Paulo, Piracicaba, 2002. 149 p.

PRIMEL, Edinei Gilberto, et al. Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento. **Química Nova**, Vol. 28, No. 4, 605-609, 2005.

PSAG – Aquífero Guaraní: Programa Estratégico de acción Aquífero Guaraní: Programa Estratégico de Acción. Ed. bilíngue. Brasil; Argentina; Paraguai; Uruguai: (OEA), janeiro 2009b. 424 p. ISBN: 978-85- 98276-07-6.

REBELO, Rafaela Maciel; Caldas, Eloísa Dutra. Avaliação de risco ambiental de ambientes aquáticos afetados pelo uso de agrotóxicos. **Química Nova**, Vol. 37, No. 7, 1199-1208, 2014.

REBOUÇAS, Aldo da Cunha; AMORE, Luiz. O Sistema Aquífero Guaraní - SAG. **Revista Águas Subterrâneas**, n. 16, p. 135–143, 2002.

REGINATO, Pedro Antônio Roeche; Ahlert, Siclério; Schneider, Vania Elisabete. Caracterização hidroquímica do sistema aquífero serra geral na região nordeste do Rio Grande do Sul. **Águas Subterrâneas**, n. 27(1), p. 65–78, 2013.

REGINATO, Pedro A. R.; Ahlert, S.; Gilioli, K. C.; Cemin, G. Caracterização hidrogeológica e hidroquímica do aquífero livre localizado no manto de alteração da Formação Serra Geral, na bacia hidrográfica Taquari-Antas, região nordeste do estado do Rio Grande do Sul. *Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*: v. 7, n.2, 2012

REIS, D. Relatório de alcalinidade e dureza. 2011. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAff18AJ/relatorio-alcalinidade-dureza>>. Acesso em: 02 set 2013.

SANTOS, A. C. (2008). Noções de Hidroquímica. In FEITOSA, F.A.C.; MANOEL FILHO, J.; FEITOSA, E. C.; DEMETRIO, J. G. A. Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações. Fortaleza: CPRM, p. 81-102, 2008.

Santos FM, Marchesan E, Machado SLO, Avila LA, Zanella R, Gonçalves FF. Persistência dos herbicidas imazethapyr e clomazone em lâmina de água do arroz irrigado. *Planta Daninha*. 2008

SCHROEDER, Joseane Kolzer. Avaliação da qualidade das águas e sedimentos oriundos da mineração de calcário. Dissertação(Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa, Mestrado em Tecnologia Mineral, 2018.

SCRIBNER, E. A.; BATTAGLIN, W. A.; GILLIOM, R. J.; MEYER, M. T. 2007. Concentration of glyphosate, its degradation product, aminomethylphosphonic acid and glufosinat in ground and surface water, rainfall, and soil samples collected in the United States, 2001-2006. Disponível em: [www.usgs.gov](http://www.usgs.gov). Acesso em 14 jan. 2010.

SILVA, Diecson Ruy Orsolin da; Avila, Luis Antônio de; Agostinetto, Dirceu; Bundt, Angela Da Cas. Ocorrência de agrotóxicos em águas subterrâneas de áreas adjacentes a lavouras de arroz irrigado. **Química Nova**, Vol. 34, No. 5, p. 748-752, 2011.

SILVA, Raquel de Oliveira; Cardoso, Claudia Andrea Lima; Scorza Júnior, Rômulo Penna. Desenvolvimento e validação de um método analítico para quantificação de atrazina do fipronil e seus produtos de degradação em amostras de solo por cromatografia líquida de alta eficiência. **Ciência e Natura**, Santa Maria, v. 37 n., p.693-702, 2015.

SILVÉRIO da SILVA, José Luis; Luiz, Thiago Boeno Patricio. Caracterização de processos hidrogeoquímicos em águas subterrâneas do Sistema Aquífero Santa Maria, na região central do Rio Grande do Sul. **Ciência e Natura**, Santa Maria v.39 n.2, 2017, Mai - Ago, p. 308 – 319.

SILVÉRIO da SILVA, José Luis; et al. Concentrações Anômalas De Flúor Em Águas Subterrâneas. **Ciência e Natura**, n. 36(2), p. 745–768, 2014.

SOARES, D. F.; Faria, A. M.; Rosa, A. H. Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas por resíduos de agrotóxicos no município de Campo Novo do Parecis

(MT), Brasil. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.22 n.2, p. 277-284, 2017.

SOTORNIKOVA, R; VRBA, J. Some remarks on the concept of vulnerability maps. In: DUIJVENBOODEN, W.; WAEGENINGH, H. G. (Eds.). Vulnerability of soil and groundwater to pollutants: proceedings and information nº 38 of the International Conference held in the Netherlands. Amsterdam: TNO Committee on Hydrological Research, 1987. p. 471-475.

SOUZA, M. do C. F. B. (2013) **Aspectos hidrodinâmicos e qualidade das águas subterrâneas nas sub-bacias do Rio Verde Grande, Jequitaiá e Pacuí – MG**. Dissertação de mestrado. 179 p. Programa de pós-graduação em saneamento, meio ambiente e recursos hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais - Belo Horizonte.

SPADOTTO, CLAUDIO APARECIDO. Fundamentos e aplicações da modelagem ambiental de agrotóxicos / Claudio Aparecido Spadotto, Rômulo Penna Scorza Junior, Eliana Freire Gaspar de Carvalho Dores, Luciano Gebler, Diego Augusto de Campos Moraes. – Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2010.

STIFF, H.A. The interpretation of chemical water analysis by means of patterns. **Journal of Petroleum Technology**, n. 3(10), p. 15-17, 1951.

TEIXEIRA, Wilson. et al. Decifrando a Terra, São Paulo. SP, 2000. 549 p.

TWARAKAVI, N. K. C.; Kaluarachchi, J.J. Sustainability of ground water quality considering land use changes and public health risks. **Journal of environmental management**, v. 81, Issue 4, p. 405-419, 2006.

TWARAKAVI, N. K. C.; Misra, D.; Bandopadhyay, S. Prediction of Arsenic in Bedrock Derived Stream Sediments at a Gold Mine Site Under Conditions of Sparse Data. **Natural Resources Research**, v. 15, Issue 1, p. 15–26, 2006.

VALLE JÚNIOR, R. F., et al. Multi Criteria Analysis for the monitoring of aquifer vulnerability: A scientific tool in environmental policy. **Environmental Science & Policy**, v. 48, p. 250 – 264, 2015.

VARNIER, C.; HIRATA, R. (2002). Contaminação da água subterrânea por nitrato no parque ecológico do Tietê - São Paulo, Brasil. *Rev. Águas Subterrâneas* n. 16. p.97 – 104.

VASCONCELOS, M. A.; OLIVEIRA, I B. Especificação Química do Sulfato em Águas Subterrâneas do Domínio Hidrogeológico Sedimentar do Estado da Bahia - Brasil, Utilizando o Método Tableau. **Águas Subterrâneas**, v. 32, n. 2, p. 256-266, 2018.

VERÍSSIMO, Gesiele; Moreira, Josino Costa; Meyer, Armando. Paraquat Contamination in Surface Waters of a Rural Stream in the Mountain Region in the State of Rio De Janeiro Southeastern Brazil. **Journal of Environmental and Toxicological Studies**. V. 2, p 1-6, 2018.

VRBA, J. e A. Zaporozec. 1994. "Guidebook on mapping groundwater vulnerability." International Association of Hydrogeologists–International Contributions to Hydrogeology 16.

YADAV, Ishwar Chandra et al. Current status of persistent organic pesticides residues in air, water, and soil, and their possible effect on neighboring countries: A comprehensive review of India. **Science of the Total Environment**, v. 511, p. 123–137, 2015.

ZINI, Luciano Barros. **Contaminação de agrotóxicos na água para consumo humano no RS: avaliação de riscos, desenvolvimento e validação de método empregando SPE e LC-MS/MS**. Porto Alegre. 2016. 133 p. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

ZAPOROZEC, A. A. Hydrogeologic mapping for groundwater protection. In: Moore, J. E. et al. (Eds.). *Recent advances in groundwater hydrology*. Illinois: AIH, 1989. p. 588-597.

ZOBY, J. L. G. e OLIVEIRA, F. R. Panorama da qualidade das águas subterrâneas no

Brasil. Brasília: Agência Nacional de Águas (ANA), 2005. 74 p.

## ANEXOS

Anexo I – Concentrações dos ânions obtidas em mg.L<sup>-1</sup> para 1ª amostragem.

Amostra	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	*NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	*NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	Glifosato
BR01	0,51	30,1	0,27	ND	0,25	61,1	2	ND
BR02	0,55	42,2	0,24	0,06	0,37	86,5	1,8	ND
BV01	0,35	2,7	ND	ND	0,24	12,1	2,62	ND
BV02	0,29	1,15	ND	ND	0,19	10,2	1,98	ND
CC	0,43	47,5	0,3	ND	0,22	59,7	1,79	ND
CV	0,26	1,54	ND	ND	0,28	0,59	1,97	ND
DR	0,22	7,66	ND	0,07	2,86	22,8	2,48	ND
LA	0,32	6,64	0,21	ND	1,04	8	1,8	ND
LB01	0,28	5,9	0,18	ND	0,84	3,5	2,7	ND
LB02	-	-	-	-	-	-	-	-
LR01	0,46	5,9	0,23	0,06	0,8	45,8	1,93	ND
LR02	2,4	54	0,29	ND	0,19	301,2	2,17	ND
LR03	0,28	9,5	0,21	ND	1,28	4,1	2,9	ND
PIN01	1,19	116,8	0,4	ND	0,3	164,7	1,88	ND
PIN02	1,4	556,7	1,59	ND	0,09	567,4	424,7	ND
PK	0,38	1,94	0,17	ND	0,7	1,85	ND	ND
PS01	0,24	3,18	0,2	0,06	3,04	4,74	ND	ND
PS02	0,29	8,8	0,24	0,06	12,96	3,07	1,95	ND
QUI	0,32	2,03	0,18	ND	0,99	3,42	1,94	ND
RG	0,22	1,74	0,18	ND	0,34	0,35	2,1	ND
RL	0,24	3,6	0,6	0,07	0,24	0,33	3,24	ND
TAQ	0,41	7,6	0,17	ND	0,41	5,23	4,04	ND
TS	0,32	5,25	ND	ND	0,11	27,7	2,09	ND
VB	0,25	1,44	0,18	ND	0,81	0,5	1,94	ND
VF	0,25	23,8	0,25	ND	9,42	48	ND	ND
VU	0,27	6,81	0,23	ND	2,51	4,15	1,79	ND
Limites legislação (VMP)	1,5	250	NA	1,0	10	250	NA	0,5

\* Nitrato como N

VMP: valor máximo permitido

ND: não detectado

NA: não aplicável

Amostra	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	*NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	*NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	Glifosato
BR01	0,58	33,4	ND	ND	0,25	50,6	2,63	ND
BR02	0,36	25,6	0,29	ND	0,31	39	2,7	ND
BV01	0,14	4,04	ND	ND	0,75	13,6	0,23	ND
BV02	0,1	0,62	ND	ND	0,87	12,3	0,37	ND
CC	0,36	45,2	0,29	0,19	0,25	49,5	3,01	ND
CV	0,05	2,3	ND	ND	0,52	0,32	0,45	ND
DR	0,09	8,08	0,19	ND	3,54	15,7	3,13	ND
LA	0,16	8,35	ND	ND	1,71	8,58	0,35	ND
LB01	0,19	8,62	ND	ND	2,11	3,8	0,41	ND
LB02	0,1	14,7	0,32	ND	8,89	0,24	2,6	ND
LR01	0,32	5,96	0,36	0,1	0,84	19	2,68	ND
LR02	2,71	57	0,31	ND	1,66	286,3	ND	ND
LR03	**	**	**	**	**	**	**	**
PIN01	1,16	106	ND	ND	5,36	241,5	ND	ND
PIN02	1,53	544	1,49	ND	7,41	405	ND	ND
PK	0,16	1,8	ND	ND	0,8	1,33	0,35	ND
PS01	0,03	2,9	ND	ND	2,4	3,21	0,38	ND
PS02	0,11	8,61	0,25	0,06	12,33	2,89	2,56	ND
QUI	0,08	1,67	ND	ND	1,74	2,47	0,27	ND
RG	0,1	2,42	ND	ND	0,51	0,95	0,46	ND
RL	0,19	2,82	ND	ND	0,37	3,06	0,84	ND
TAQ	0,78	9,17	ND	ND	1	4,54	0,53	ND
TS	2,08	248,4	0,54	ND	16,3	521,5	ND	ND
VB	0,1	1,78	ND	ND	1,5	1,11	ND	ND
VF	0,13	18,23	0,21	0,09	6,27	34,8	2,91	ND
VU	0,23	7,53	ND	ND	3,1	3,72	0,26	ND
Limites legislação (VMP)	1,5	250	NA	1,0	10	250	NA	0,5

Anexo II – Concentrações dos ânions obtidas em mg.L<sup>-1</sup> para 2ª amostragem.

\* Nitrato como N

VMP: valor máximo permitido

ND: não detectado

NA: não aplicável

Anexo III – Concentrações dos cátions obtidas em mg.L<sup>-1</sup> para 1ª amostragem.

<b>Amostra</b>	<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>NH<sub>3</sub><sup>+</sup></b>	<b>K<sup>+</sup></b>	<b>Mg<sup>+2</sup></b>	<b>Ca<sup>+2</sup></b>
BR01	132,7	ND	0,81	0,2	2,61
BR02	135,6	ND	0,76	0,68	5,32
BV01	69,6	ND	1,11	1,75	10
BV02	47,34	ND	1,78	2,14	16,3
CC	143,5	ND	0,5	0,36	2,83
CV	13	ND	2,17	1,18	4,63
DR	16,8	ND	4,13	3,84	17,1
LA	32,2	ND	2,32	8,2	16
LB01	32	ND	2,37	5,74	27,3
LB02	-	-	-	-	-
LR01	82,6	ND	1,29	1,78	7,08
LR02	2117	ND	61,9	47,11	583,8
LR03	51,3	ND	1,33	10,14	27,6
PIN01	194,7	ND	0,7	0,79	3,91
PIN02	1030	ND	74,3	ND	39,9
PK	13,4	ND	1,1	0,37	10,6
PS01	27,6	ND	2,51	1,86	8
PS02	9	ND	10,3	5,49	11
QUI	16,6	ND	0,71	12,4	22,8
RG	11,3	ND	2,15	1,82	6,3
RL	10,9	ND	2,83	0,78	8,74
TAQ	80,9	ND	1,06	0,29	2,7
TS	149,5	ND	1,78	2,8	8,7
VB	12,8	ND	2,66	0,78	1,72
VF	41,2	ND	28,7	2,44	6,7
VU	8,44	ND	3,99	1,86	3,96
Limites legislação (VMP)	200	1,5	NA	NA	NA

VMP: valor máximo permitido

ND: não detectado

NA: não aplicável

<b>Amostra</b>	<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>NH<sub>3</sub><sup>+</sup></b>	<b>K<sup>+</sup></b>	<b>Mg<sup>+2</sup></b>	<b>Ca<sup>+2</sup></b>
BR01	110	ND	0,55	0,28	2,44
BR02	84,3	ND	1,05	1	10,2
BV01	65,3	ND	0,45	1,25	9,89
BV02	47,1	ND	1,63	1,6	17,2
CC	115,3	ND	1,05	0,36	3,35
CV	13,6	ND	1,53	0,61	3,85
DR	14	ND	3,32	2,28	16,07
LA	33,5	ND	0,67	4,98	16,11
LB01	13,1	ND	1,63	4,67	36,7
LB02	18,6	ND	2,8	2,85	13,2
LR01	57,4	ND	0,79	1,44	7,73
LR02	165	ND	0,57	0,23	4,67
LR03	44,71	ND	2,74	6,87	35,7
PIN01	167	ND	1,52	0,24	3,43
PIN02	550	ND	1,51	1,76	35,1
PK	12,5	ND	1,05	0,42	8,94
PS01	25,7	ND	1,2	0,89	7,35
PS02	9,35	ND	9,95	3,65	11,19
QUI	13,5	ND	0,52	7,88	24,5
RG	13,7	ND	1,15	0,84	4,51
RL	8,4	ND	2,02	0,61	9,89
TAQ	73,4	ND	0,57	0,24	2,62
TS	450,5	ND	3,61	2,41	19,3
VB	7,08	ND	1,97	0,93	2,63
VF	25,5	ND	25,2	1,7	6,87
VU	7,17	ND	3,11	1,12	2,7
Limites legislação (VMP)	200	1,5	NA	NA	NA

Anexo IV – Concentrações dos cátions obtidas em mg.L<sup>-1</sup> para 2<sup>a</sup> amostragem

VMP: valor máximo permitido

ND: não detectado

NA: não aplicável

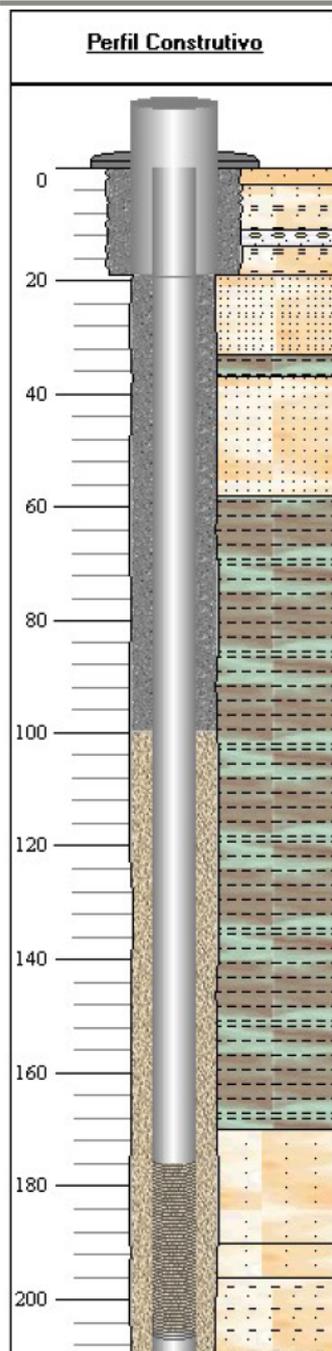
## Perfil poço 4300025037

Poço: 4300025037 UF: RS

Município:  
Candelaria

Localidade:  
PROXIMO A BR287  
RINCAO COMPRIDO

Versão para Impressão



### Dados Gerais:

Nome: 1275HIDROGEO  
 Data da Instalação:  
 Proprietário: INJECT-IND. DE INJETADOS LTDA  
 Natureza do Ponto: Poço tubular  
 Uso da Água:  
 Cota do Terreno (m):  
**Localização:**  
 Localidade: PROXIMO A BR287 RINCAO COMPRIDO  
 UTM (Norte/Sul): 6715449  
 UTM (Leste/Oeste): 328230  
 Latitude (GGMSS): 294044  
 Longitude (GGMSS): 524630  
 Bacia Hidrográfica: Atlantico Sul-Sudeste  
 Subbacia Hidrográfica: Rio Jacui  
**Situação:**  
 Data:  
 Situação:

### Perfuração:

Data:	Profundidade Inicial (m):	Profundidade Final (m):	Perfurador:	Método:
24/10/2000	0.00	210.00	HIDROGEO	Rotopneumatico

De (m):	Até (m):	Polegadas:	Milímetros:
0.00	19.00	12	304.8000
19.00	210.00	8	203.2000

### Revestimento:

De (m):	Até (m):	Material:	Diâmetro (pol):	Diâmetro (mm):
0.00	19.00	Aço com costura	8	203.2000
0.00	176.00	Plastico geomecanico	4	101.6000
206.00	210.00	Plastico geomecanico	4	101.6000

### Filtro:

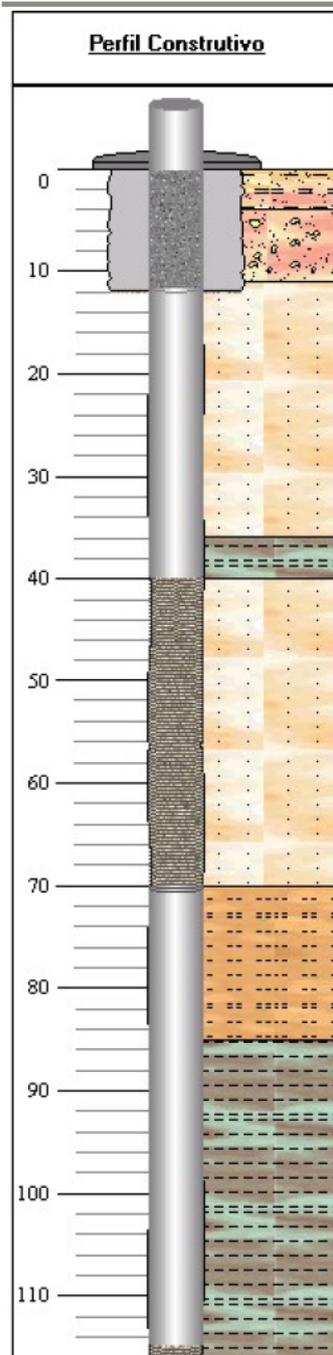
De (m):	Até (m):	Material:	Diâmetro (pol):	Diâmetro (mm):	Ranhura
176.00	206.00	Plastico p.v.c.	4	101.6000	0.75

### Espaço Anular:

De (m):	Até (m):	Material:
0.00	19.00	Cimentação
0.00	100.00	Cimentação
100.00	210.00	Pre-filtro

## Perfil poço 430006306

Poço: 430006306 UF: RS

Município:  
CandelariaLocalidade: LINHA  
DO RIO, RS-808, KM 89  
Versão para Impressão  
89**Dados Gerais:**

Nome: IJ526  
 Data da Instalação: 02/07/1998  
 Proprietário: PREFEITURA MUNICIPAL DE CANDELARIA  
 Natureza do Ponto: Poço tubular  
 Uso da Água: Abastecimento doméstico  
 Cota do Terreno (m): 73.00  
**Localização:**  
 Localidade: LINHA DO RIO, RS-808, KM 89  
 UTM (Norte/Sul): 6722806  
 UTM (Leste/Oeste): 325741  
 Latitude (GMMSS): 293644  
 Longitude (GMMSS): 524759  
 Bacia Hidrográfica: Atlantico Sul-Sudeste  
 Subbacia Hidrográfica: Rio Jacui  
**Situação:**  
 Data: 22/04/2004  
 Situação: Bombeando

**Perfuração:**

Data:	Profundidade Inicial (m):	Profundidade Final (m):	Perfurador:	Método:
02/07/1998	0.00	116.00	MAPA PERFURACOES	Perçussao

**Diâmetro:**

De (m):	Até (m):	Polegadas:	Milímetros:
0.00	12.00	10	254.0000
12.00	116.00	8	101.6000

**Revestimento:**

De (m):	Até (m):	Material:	Diâmetro (pol):	Diâmetro (mm):
0.00	40.00	Plastico geomecanico	4	101.6000
0.00	12.00	Plastico geomecanico	8	101.6000
70.00	115.00	Plastico geomecanico	4	101.6000

**Filtro:**

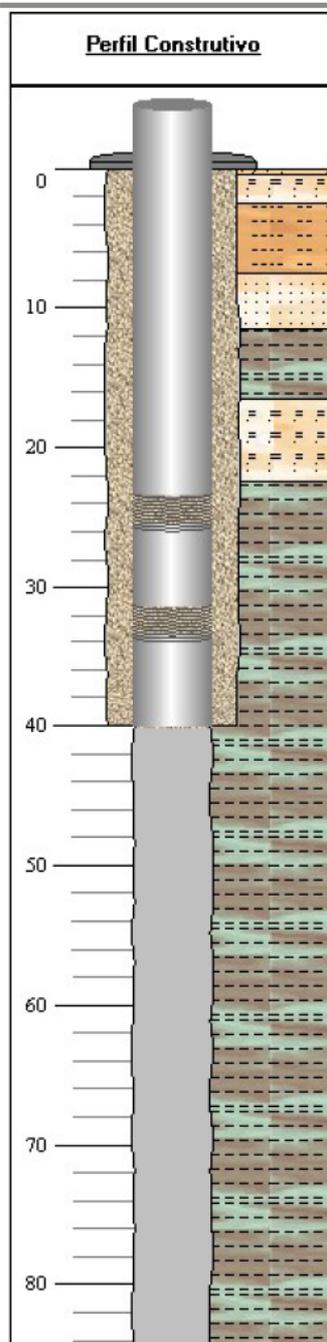
De (m):	Até (m):	Material:	Diâmetro (pol):	Diâmetro (mm):	Ranhura
40.00	70.00	Plastico geomecanico	4	101.6000	
115.00	116.00	Plastico geomecanico	4	101.6000	
115.00	116.00	Plastico geomecanico	4	101.6000	

## Perfil poço 4300006327

Poço: 4300006327 UF: RS

Município:  
CandelariaLocalidade: VILA  
MARILENE

Versão para Impressão

**Dados Gerais:**

Nome: IJ547  
 Data da Instalação:  
 Proprietário: CORSAN - COMPANHIA RIOGRANDENSE DE SANEAMENTO  
 Natureza do Ponto: Poço tubular  
 Uso da Água:  
 Cota do Terreno (m): 60.00  
**Localização:**  
 Localidade: VILA MARILENE  
 UTM (Norte/Sul): 6714727  
 UTM (Leste/Oeste): 325971  
 Latitude (GMMSS): 294107  
 Longitude (GMMSS): 524755  
 Bacia Hidrográfica: Atlantico Sul-Sudeste  
 Subbacia Hidrográfica: Rio Jacui  
**Situação:**  
 Data: 26/04/2004  
 Situação: Abandonado

**Perfuração:**

Data:	Profundidade Inicial (m):	Profundidade Final (m):	Perfurador:	Método:
26/12/1985	0.00	84.50	CORSAN	

**Diâmetro:**

De (m):	Até (m):	Polegadas:	Milímetros:
0.00	40.00	10	254.0000
40.00	84.50	6	152.4000

**Revestimento:**

De (m):	Até (m):	Material:	Diâmetro (pol):	Diâmetro (mm):
0.00	23.50	Aço galvanizado com rosca e luva	6	152.4000
23.50	31.50	Aço galvanizado com rosca e luva	6	152.4000
31.50	40.00	Aço galvanizado com rosca e luva	6	152.4000

**Filtro:**

De (m):	Até (m):	Material:	Diâmetro (pol):	Diâmetro (mm):	Ranhura
23.50	25.50	Nold galvanizado	6	152.4000	
31.50	33.50	Nold galvanizado	6	152.4000	

**Espaço Anular:**

De (m):	Até (m):	Material:
0.00	2.00	Cimentação

## Perfil poço 430006310

Poço: 430006310 UF: RS

Município:  
CandelariaLocalidade:  
RINCAO DA LAGOA

Versão para a Impressão

