

ASPECTOS HIDROGEOLÓGICOS DA BACIA SEDIMENTAR DE
CAMPOS

LYNDEMBERG CAMPELO CORREIA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
DEZEMBRO - 2020

ASPECTOS HIDROGEOLÓGICOS DA BACIA SEDIMENTAR DE CAMPOS

LYNDEMBERG CAMPELO CORREIA

“Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.”

Orientadora: Prof^a. Maria da Glória Alves

Co-orientador: Prof^o. Gerson Cardoso da Silva Jr./UFRJ

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

DEZEMBRO – 2020

FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pelo autor.

C824 Correia, Lyndemberg Campelo.

Aspectos Hidrogeológicos da Bacia Sedimentar de Campos / Lyndemberg Campelo
Correia. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2020.

181 f. : il.
Inclui bibliografia.

Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy
Ribeiro, Centro de Ciência e Tecnologia, 2020.
Orientadora: Maria da Gloria Alves.

1. Recarga de aquíferos . 2. Hidroquímica. 3. NBL. 4. Bacia de Campos. 5. Rio de Janeiro. I.
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 624

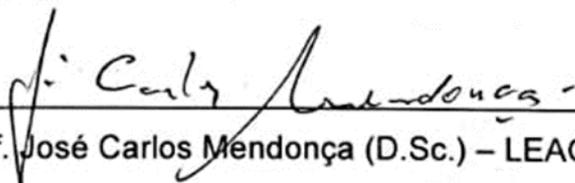
ASPECTOS HIDROGEOLÓGICOS DA BACIA SEDIMENTAR DE CAMPOS

LYNDEMBERG CAMPELO CORREIA

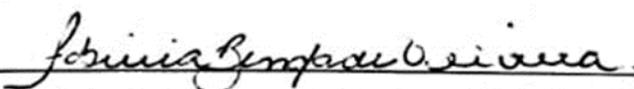
"Tese apresentado ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil."

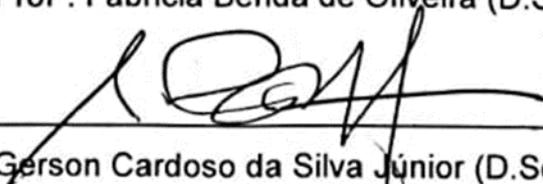
Aprovada em 10 de dezembro de 2020.

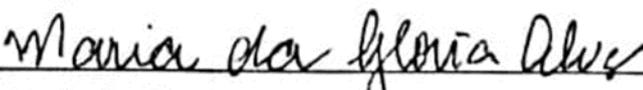
Comissão Examinadora:


Prof. José Carlos Mendonça (D.Sc.) – LEAG/UENF


Prof.^a. Maria Teresa Condesso de Melo (D.Sc.) – IST/ULISBOA


Prof.^a. Fabricia Benda de Oliveira (D.Sc.) – UFES


Prof. Gerson Cardoso da Silva Júnior (D.Sc.) – IGEO/UFRJ
Co-orientador


Prof.^a. Maria da Glória Alves (D.Sc.) – LECIV/UENF
Orientadora

Esta tese é dedicada à minha esposa,
Elizabeth e as minhas filhas Eliza e Liz.

AGRADECIMENTOS

Ao Nosso Deus pela oportunidade de existir e estudar os seus feitos.

Aos meus pais que me trouxeram ao mundo e me ensinaram a ciência do bom viver.

A minha esposa Elizabeth, pelo apoio em todos os momentos e pela compreensão e tolerância diante de todas as minhas “ausências”.

Aos meus familiares pelo apoio, incentivos e suporte emocional.

A minha orientadora Prof^a. Maria da Glória Alves, pela tão generosa orientação, sugestões, contribuições, discussões, esclarecimentos e apoio durante o desenvolvimento desse trabalho.

Ao professor Gerson Cardoso da Silva Júnior pelo conhecimento e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

A profa. Maria Teresa Condesso de Melo e ao prof. Filipe Ribeiro (*In memoria*) do IST-Lisboa pelas sugestões e contribuições dadas.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UENF ao seu corpo docente, secretários e técnicos de laboratórios.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsas e recursos para a pesquisa na região.

Ao Instituto Federal do Espírito Santo (IFES) - *Campus* Cahoeiro de Itapemirim, pela concessão de afastamentos que possibilitaram a dedicação integral a esse trabalho e também pela disponibilização de equipamentos e acesso ao laboratório de hidrogeologia.

À Associação Pró-gestão das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul (AGEVAP) pelo financiamento concedido, que viabilizou a realização das campanhas de campo e das análises laboratoriais.

A empresa Águas do Paraíba pelo fornecimento de dados e acesso a novos poços perfurados na área de estudo.

Aos colegas Zélia, Mirian, Izabel, Laura, Diogo, Liane e outros do Laboratório de Geologia do LECIV/UENF pelo convívio saudável, colaboração, incentivos e parceria nos trabalhos e campo.

Ao Fernando, Maria Ferreira, prof. Jonas, Zé do Picolé, Eliane Quitetes, Fabiana, Dauva, Welington, Mirian e Marcelo por terem disponibilizado o acesso a poços em que foram realizadas coletas de dados mensais durante o período de 2 anos de monitoramento. Muito obrigado pela parceria e amizade de todos vocês.

A todos os meus amigos, pelo incentivo e apoio.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Considerações Gerais	1
1.2	Objetivos	2
1.3	Justificativa.....	3
1.4	Estruturação da tese	3
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	4
2.1	Pesquisa bibliográfica	4
2.2	Levantamento de dados básicos.....	4
2.2.1	Inventário de pontos de água subterrânea	4
2.2.2	Trabalhos de campo	5
2.2.3	Análises físico-químicas	10
2.3	Estimativa da recarga natural dos aquíferos	11
2.4	Caracterização hidroquímica e isotópica.....	11
2.5	<i>Background</i> hidroquímico.....	12
3	CARACTERÍSTICAS GERAIS DA ÁREA.....	13
3.1	Localização e acessos	13
3.2	Aspectos do meio físico	14
3.2.1	Geomorfologia	14
3.2.2	Solos.....	16
3.2.3	Vegetação	20
3.3	Aspectos hidroclimatológicos	22
3.4	Geologia.....	24
3.5	Recursos hídricos.....	27
3.5.1	Águas superficiais.....	27
3.5.2	Águas subterrâneas.....	32
4	ESTIMATIVA DA RECARGA NATURAL DOS AQUÍFEROS.....	35
4.1	Introdução	35
4.2	Materiais e métodos.....	37
4.2.1	O método WTF (Water Table Fluctuation).....	37
4.2.2	Monitoramento dos níveis d'água e dados de precipitação	39
4.3	Resultados e discussão	41

4.3.1	Análise da precipitação.....	41
4.3.2	Rendimento específico	43
4.3.3	Flutuação do nível d'água.....	44
4.3.4	Estimativa da recarga	49
5	CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA E ISOTÓPICA	53
5.1	Introdução	53
5.2	Materiais e métodos	53
5.3	Resultados e discussões.....	57
5.3.1	Classificação dos poços por aquíferos	57
5.3.2	Estatística básica.....	58
5.3.3	Diagramas hidrogeoquímicos	60
5.3.4	Razões iônicas	63
5.3.5	Índice de Saturação.....	68
5.3.6	Isótopos Ambientais	72
5.3.7	Classificação para irrigação.....	79
6	BACKGROUND HIDROQUÍMICO	82
6.1	Introdução	82
6.2	Materiais e métodos	84
6.2.1	Amostras	84
6.2.2	Parâmetros analisados	85
6.2.3	Organização do conjunto de dados	85
6.2.4	Aplicação do critério de pré-seleção.....	86
6.2.5	Definição da distribuição e construção do gráfico de probabilidade	87
6.2.6	Determinação do NBL	88
6.2.7	Determinação do TV (<i>threshold values</i>)	89
6.3	Resultados e discussões.....	90
6.3.1	Análises estatísticas	92
6.3.2	NBL e TV calculados	102
7	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	108
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Reconhecimento e avaliação de poços tubulares na área de estudo.	6
Figura 2.2. Alguns dos 10 poços rasos monitorados para a estimativa da recarga dos aquíferos rasos.....	7
Figura 2.3. Coleta de amostras para análises físico-químicas em poços tubulares profundos disponibilizados pela empresa Águas do Paraíba.	8
Figura 2.4. Coleta de amostras para análises isotópicas de carbono-13, carbono-14, deutério e oxigênio-18.....	9
Figura 3.1. Mapa de localização da área de estudo com localização dos poços inventariados.....	13
Figura 3.2. Mapa Geomorfológico da área de estudo.	15
Figura 3.3. Mapa de solos da Área de Estudo.	18
Figura 3.4. Mapa de uso e ocupação do solo segundo Chrispim (2016).	21
Figura 3.5. Dados médios mensais de temperatura e totais mensais de precipitação pluviométrica entre os anos de 1981 e 2010, oriundos das Normais Climatológicas da Estação de Campos.....	22
Figura 3.6. Classificação climática do Estado do Rio de Janeiro. O retângulo em vermelho representa a área de estudo.....	23
Figura 3.7. Distribuição de chuvas anuais no Estado do Rio de Janeiro. O retângulo em vermelho representa a área de estudo.....	23
Figura 3.8. Coluna estratigráfica da Bacia de Campos.	26
Figura 3.9. Mapa geológico simplificado da área de estudo.....	27
Figura 3.10. Regiões hidrográficas do Estado do Rio de Janeiro com delimitação da área de estudo.....	28
Figura 3.11. Foz do rio Paraíba do Sul em São João da Barra/ RJ.....	28
Figura 3.12. Mapa da Região Hidrográfica – IX com hidrografia da área de estudo.....	29
Figura 3.13. Mapa de delimitação dos aquíferos profundos da bacia de Campos segundo Silva Jr. et al. (2014).....	34
Figura 4.1. Representação da determinação de Δh	38
Figura 4.2. Distribuição espacial das estações pluviométricas com suas respectivas áreas de influência e localização de poços de monitoramento.	42
Figura 4.3. Flutuação do nível d'água juntamente com o registro da precipitação ao longo do período de outubro/2015 a setembro/2016, para os poços (a) P1 sob	

influência da estação pluviométrica EP1; (b) P2 sob influência da EP1; P3 sob influência da EP1; P4 sob influência da EP1; P5 sob influência da EP2; P6 sob influência da EP1; P7 sob influência da EP3; P8 sob influência da EP1; P9 sob influência da EP3 e P10 sob influência da EP3. E, ainda, extrapolação da curva de recessão e determinação do Δh em cada um dos 10 poços monitorados.	46
Figura 4.4. Flutuação do nível d'água juntamente com o registro da precipitação ao longo do período de setembro/2018 a agosto/2019, para os poços (a) P1 sob influência da estação pluviométrica EP1; (b) P2 sob influência da EP1; P3 sob influência da EP1; P4 sob influência da EP1; P5 sob influência da EP2; P6 sob influência da EP1 e P7 sob influência da EP3. E, ainda, extrapolação da curva de recessão e determinação do Δh em cada um dos 07 poços monitorados.	47
Figura 4.5. Comparação entre os valores da taxa de recarga estimados a partir dos métodos TMHB, CMB e WTF por Chrispim (2016), Lapasta (2018) e pelo presente trabalho (WTF, apenas).	52
Figura 5.1. Distribuição espacial dos poços rasos (a) e profundos (b) com análises físico-químicas balanceadas na área de estudo.	57
Figura 5.2. Diagramas de Piper (a e c) e Schoeller (b e d), respectivamente para as águas subterrâneas dos aquíferos rasos (a e b) e aquíferos profundos (c e d).	62
Figura 5.3. Gráficos das razões iônicas (em meq/L): a) rNa^+/rCl^- , em que a linha cinza representa a razão 1:1; b) $rCl^-/rHCO_3^-$, em que as linhas cinzas representam os limites da faixa de ocorrência das águas continentais; c) rMg^{2+}/rCa^{2+} , em que as linhas cheias representam os limites da faixa de ocorrência das águas continentais e a linha tracejada representa a faixa de águas com fraca mistura com águas marinhas.	65
Figura 5.4. Razão rCl^-/rBr^- (em meq/L) pela concentração de Cl^- (em mg/L) para as amostras de águas subterrâneas coletadas nos aquíferos estudados.	67
Figura 5.5. Índice de saturação da halita versus TSD. Cor azul ciano – Areias Marinhas Litorâneas; cor verde – Sedimentos Continentais Indiferenciados; cor preta – Formação Barreiras; cor vermelha – Aquífero Emborê - fácies Emborê; cor amarela – Aquífero Emborê - fácies São Tomé; cor azul – Aquífero Fluviodeltaico; cor cinza – Zona de Transição entre aquífero Emborê e Aquífero Fluviodeltaico.	69
Figura 5.6. Gráficos comparativos entre os índices de saturação do quartzo, k-feldspato e muscovita e os pontos de amostragem.	70
Figura 5.7. Gráficos comparativos entre os índices de saturação de caulinita e illita e os pontos de amostragem.	71

Figura 5.8. Gráfico da distribuição de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ das amostras de água subterrânea, juntamente com as retas meteóricas global e local.	74
Figura 5.9. Relação entre $\delta^{18}\text{O}$ e totais de sólidos dissolvidos (STD).	76
Figura 5.10. Porcentagem de carbono moderno versus condutividade elétrica.	79
Figura 5.11. Diagrama de classificação para irrigação, segundo o <i>United States Salinity Laboratory</i> (USSL) para as amostras dos aquíferos rasos e profundos.	80
Figura 6.1. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes ao parâmetro pH, para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Condutividade hidráulica (K) e rendimento específico (S_y) estimados para este estudo.....	43
Tabela 4.2. Estimativa da recarga pelo método WTF.	50
Tabela 4.3. Estimativas de recarga calculadas por Chrispim (2016) e Lapasta (2018).	51
Tabela 5.1. Valores médios, máximos e mínimos dos principais parâmetros físico-químicos para os aquíferos rasos analisados.	59
Tabela 5.2. Valores médios, máximos e mínimos dos principais parâmetros físico-químicos para os aquíferos profundos.	60
Tabela 5.3. Matriz de correlação dos índices de saturação calculados e o STD.	69
Tabela 5.4. Resultados das análises isotópicas disponíveis para a presente pesquisa.	73
Tabela 6.1. Limites de detecção (LD) e proporção das amostras abaixo do LD.	91
Tabela 6.2. Estatística descritiva para as amostras das areias marinhas litorâneas.	93
Tabela 6.3. Estatística descritiva para as amostras dos sedimentos continentais indiferenciados.	94
Tabela 6.4. Estatística descritiva para as amostras do Aquífero Barreiras.	95
Tabela 6.5. Estatística descritiva para as amostras do aquífero Emborê - Emborê.	96
Tabela 6.6. Estatística descritiva para as amostras do aquífero Emborê – São Tomé.	97
Tabela 6.7. Estatística descritiva para as amostras do aquífero Fluviodeltáico.	98
Tabela 6.8. NBL (<i>natural background level</i>) e TV (<i>threshold values</i>) dos parâmetros considerados para os aquíferos rasos.	103
Tabela 6.9. NBL (<i>natural background level</i>) e TV (<i>threshold values</i>) dos parâmetros considerados para os aquíferos profundos.	104

LISTA DE SIGLAS

AGEVAP – Agência da Bacia do Rio Paraíba do Sul

ANA – Agência Nacional de Águas

APAT-ISS – *Agenzia per la Protezione dell’Ambiente e per i Servizi Tecnici, Istituto Superiore di Sanità*

ARPAT – *Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana*

ASTM – *Standard Test Method*

BRIDGE – *Background cRiteria for the IDentification of Groundwater thrEshold*

CBH BPSI – Comitê Bacia Hidrográfica do Baixo Paraíba do Sul e Itabapoana

CE – Condutividade elétrica

CEDAE – Companhia Estadual de Águas e Esgotos do Rio de Janeiro

CEIVAP – Comitê de Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul

CERHI – Conselho Estadual de Recursos Hídricos

CIDE – Centro de Informações e Dados do Estado

CMB - *Chloride Mass Balance*

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EUA – Estados Unidos da América

HidroWeb – Sistema Nacional de Informações sobre Recursos Hídricos

IAEA – Agência Internacional de Energia Atômica

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IEF – Instituto Estadual de Florestas

INEA – Instituto Estadual do Ambiente

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia

IS – Índices de Saturação

ISPRA – *Italian Institute for Environmental Protection and Research*

IST – Instituto Superior Técnico (LISBOA)

LABÁGUAS/PUC-RJ – Laboratório de Caracterização de Águas da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

LD – Limite de detecção

LEAG – Laboratório de Engenharia Agrícola / UENF

LECIV – Laboratório de Engenharia Civil / UENF

MPP – Média ponderada da precipitação

NBL – *Natural background level*

OFIGEO – Oficina de Geologia /UENF

PERHI-RJ – Plano Estadual de Recursos Hídricos Estado do Rio de Janeiro

pH – Potencial hidrogeniônico

PMC – Porcentagem de carbono moderno

PS – Pré-seleção

REF – Referência

RHs – Regiões hidrográficas

RML – Reta meteórica local

RMM – Reta meteórica mundial

SAR – *Sodium adsorption ratio*

SIAGAS – Sistema de Informação de Águas Subterrâneas

STD – Sólidos totais dissolvidos

TMHB – *Balanço Hidrometeorológico de Thornthwaite-Mather*

TV – *Threshold values*

UENF – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

UFES – Universidade do Espírito Santo

UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

USSL – *United States Salinity Laboratory*

UT – Unidades de Trítio

VMP – valores máximos permitidos

WHO – *World Health Organisation*

WTF – *Water Table Fluctuation*

RESUMO

O presente trabalho de pesquisa teve como objetivo ampliar o conhecimento sobre as águas subterrâneas da Bacia Sedimentar de Campos, a partir da avaliação de alguns aspectos hidrogeológicos, tais como: a estimativa da recarga natural dos aquíferos, a caracterização hidroquímica e isotópica e a definição de valores naturais (*natural background level* - NBL) e valores limites (*Threshold values* - TV). A estimativa da recarga foi realizada a partir do método WTF (*Water Table Fluctuation*). Para tal, foi realizado o monitoramento do nível d'água em poços rasos espacialmente distribuídos em toda a área de estudo durante 2 anos. O primeiro ano de monitoramento compreendeu o período de outubro/2015 a setembro/2016 em que foram monitorados 10 poços e, o outro ano compreendeu o período de setembro/2018 a agosto/2019, em que foram monitorados 07 poços. Para a caracterização hidroquímica, foram analisados os íons maiores (cloreto, bicarbonato, sulfato, cálcio, magnésio, sódio, potássio), nitrato e brometo, além de pH e condutividade elétrica (CE), em que os resultados das análises físico-químicas disponíveis foram tratados por meio de procedimentos estatísticos, da aplicação de diagramas hidroquímicos (Piper e Schoeller), do estudo das razões iônicas e diagramas binários, do cálculo do índice de saturação, da aplicação de métodos isotópicos (oxigênio-18, deutério, trítio, carbono-13 e carbono-14) e por diagramas de classificação das águas para utilização na irrigação. Para o estudo do *background* hidroquímico foi aplicada a metodologia de pré-seleção (PS), proposta pelo projeto BRIDGE e protocolo ISPRA, em 85 amostras de águas subterrâneas. Como resultados, o estudo da recarga natural dos aquíferos livres e rasos mostrou uma recarga média de 106,1 mm, o que representa 16,5% da precipitação para a área de estudo, durante o período de outubro/2015 a setembro/2016 e, uma recarga média de 129,1 mm, com taxa de recarga da ordem de 16,9% para o período de setembro/2018 a agosto/2019. A caracterização hidroquímica e isotópica mostrou que as amostras das Areias Marinhas Litorâneas e dos Sedimentos Continentais Indiferenciados apresentaram uma classificação heterogênea, segundo o diagrama de Piper, contudo, pôde-se observar a predominância por águas do tipo bicarbonatadas sódicas, mistas e cálcicas e cloretadas sódicas, mistas e cálcicas. As águas da Formação Barreiras se mostraram claramente classificadas como do tipo cloretadas sódicas, assim como os aquíferos Fluviodeltaico e o Emborê - fácies São Tomé. Já o Aquífero Emborê - fácies Emborê se mostrou claramente classificado como bicarbonatadas sódicas a bicarbonatadas

cálcicas. As razões iônicas empregadas neste trabalho mostraram que, tanto os aquíferos rasos quanto os profundos, apresentam valores médios típicos de águas doces continentais e costeiras. Valores de índices de Saturação (IS) positivos foram encontrados para a muscovita, caulinita e illita na maioria das amostras dos aquíferos rasos e profundos analisados, indicando condições de supersaturação, com tendência de precipitação desses minerais. Os dados isotópicos de ^{14}C mostraram a existência de paleoáguas no Aquífero Emborê – fácies Emborê, com idade em torno de 20.000 anos AP (antes do presente). A análise quanto a adequação das águas para uso na irrigação segundo a classificação de SAR (*Sodium adsorption ratio*), mostrou que tanto os aquíferos rasos quanto os aquíferos profundos, em geral, são adequados para esse fim. O estudo do *background* hidroquímico permitiu definir valores de NBL e TV para 41 parâmetros contidos nos aquíferos rasos e profundos. Quanto aos resultados desse estudo, destacam-se os valores de NBL e TV obtidos para o ferro e manganês que, ao ser utilizado o percentil 90 como NBL, os valores de TV para esses parâmetros foram superiores ao padrão de potabilidade em todas as unidades aquíferas estudadas, com exceção do aquífero Barreiras e dos Sedimentos Continentais Indiferenciados. Essa abordagem inédita para a região, pôde evidenciar ainda, a clara distinção hidroquímica peculiar a cada aquífero analisado.

Palavras-chave: Recarga de aquíferos, Hidroquímica, NBL, Bacia de Campos; Rio de Janeiro

ABSTRACT

The present research work aims to expand the knowledge of the hydrogeology of the Campos Sedimentary Basin, based on the evaluation of some hydrogeological aspects, such as: the estimation of the natural recharge of aquifers, the hydrochemical and isotopic characterization in which, above all, to identify the differentiation, origin, evolution and definition of natural background level (NBL) and threshold values (TV) for the concentration of physicochemical parameters found in the waters of unconfined and shallow aquifers. The recharge was estimated using the Water Table Fluctuation method (WTF). To this end, water level monitoring was performed in shallow wells spatially distributed throughout the study area for 2 years. The first year of monitoring comprehended the period from October/2015 to September/2016 in which 10 wells were monitored and, the other year comprehended the period from September/2018 to August/2019, in which 07 wells were monitored. For the hydrochemical characterization, major ions (chloride, bicarbonate, sulphate, calcium, magnesium, sodium, potassium), nitrate and bromide were analyzed, besides pH and electric conductivity (EC), in which the results of available physical-chemical analysis were treated by statistical procedures, the application of hydrochemical diagrams (Piper and Schoeller), the study of ionic ratios and binary diagrams, the calculation of the saturation index, the application of isotopic methods (oxygen-18, deuterium, tritium, carbon-13 and carbon-14) and by water classification diagrams for use in irrigation. For the study of the hydrochemical background, the pre-selection methodology (PS), proposed by the BRIDGE project and ISPRA protocol, was applied to 85 groundwater samples. As results, the study of the natural recharge of the aquifers unconfined and shallow, showed, when disregarding the P1 and P2 wells, where the most discrepant values were found, an average recharge of 106,1 mm, which represents 16,5% of the precipitation for the study area, during the period of October/2015 to September/2016 and, an average recharge of 129,1 mm, with recharge rate of 16,9% for the period of September/2018 to August/2019. The hydrochemical and isotopic characterization showed that the samples of the Coastal Marine Sands and Undifferentiated Continental Sediments presented a heterogeneous classification, according to Piper's diagram, however, it was possible to observe the predominance of sodium, mixed and calcium bicarbonate type waters and sodium, mixed and calcium chloride type waters. The waters of Formation Barreiras were clearly classified as the sodium chloride type,

as well as the Fluviodeltaico and Emborê - (São Tomé facies) Aquifers. The Emborê Aquifer – (Emborê facies) was clearly classified as sodium bicarbonates to calcium bicarbonates. The ionic reasons employed in this work, showed that both shallow and deep aquifers have typical continental and coastal freshwater average values. Positive Saturation Index (IS) values were found for muscovite, kaolinite and illite in most samples of the shallow and deep aquifers analyzed, indicating oversaturation conditions, with a tendency of precipitation of these minerals. The ¹⁴C isotopic data showed the existence of paleo waters in the Emborê Aquifer – (Emborê facies), with ages around 20,000 BP (before the present). The analysis of the suitability of water for use in irrigation according to the SAR classification has shown that both shallow and deep aquifers in general are suitable for this purpose. The study of the hydrochemical background allowed to define NBL and TV values for 41 parameters contained in shallow and deep aquifers. As for the results of this study, we highlight the NBL and TV values obtained for iron and manganese that, when using the 90 percentile as NBL, the TV values for these parameters were higher than the standard of potability in all aquifers studied, with the exception of the Barriers aquifer and the Undifferentiated Continental Sediments. This unprecedented approach for the region could also highlight the clear hydrochemical distinction peculiar to each aquifer analyzed.

Keywords: Groundwater recharge, Hydrochemistry, NBL, Campos Basin; Rio de Janeiro

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

A água é a fonte de vida de todos os seres vivos e indispensável para a manutenção da vida o que torna bastante coerente a afirmativa: onde há água há vida. Por muito tempo a água foi considerada como um recurso natural inesgotável, no entanto, dada a intensificação dos conflitos em torno do seu uso, decorrente do crescimento populacional e do desenvolvimento econômico fez com que esse conceito fosse repensado. E, desde então, esse bem se tornou alvo de bastante interesse e objeto de vários estudos em todo o mundo, estudos não só do ponto de vista ambiental, mas também econômico e social, que visam proporcionar às gerações atuais e futuras mecanismos e ferramentas para conviver com o paradoxo entre a abundância e a escassez.

A distribuição espacial da disponibilidade da água no planeta é desigual e, este fato somado às condições climáticas/hidrológicas e hidrogeológicas e/ou pela demanda excessiva, são os principais fatores para a escassez de água em uma dada região/população. Cita-se como exemplo, o Brasil, que é um dos países com maior disponibilidade de água doce, porém, grande parte desse recurso está concentrado em regiões onde há menor quantidade de pessoas. Nos grandes centros urbanos há elevada densidade populacional e forte demanda pelos recursos hídricos, que, em muitos casos, são atingidos pela poluição e, por consequência, há uma piora considerável na qualidade da água, tornando o abastecimento nas cidades um grande desafio (ANA, 2019).

A área de estudo, representada pelos municípios de Campos dos Goytacazes, São Francisco de Itabapoana e São João da Barra vêm demandando cada vez mais a utilização dos recursos hídricos, haja vista o grande crescimento industrial e populacional, motivado, sobretudo, pelo enorme empreendimento que é o complexo portuário do Açú, instalado no município de São João da Barra - RJ.

A região já passou por sérios problemas de abastecimento, tais como o acidente ocorrido em abril de 2003 no Rio Paraíba do Sul, períodos de secas extremas e baixas vazões e, ainda, o recente problema no Sistema Cantareira em São Paulo,

durante a crise hídrica ocorrida entre os anos de 2014 e 2017 (Alves et al., 2011; CBH BPSI, 2020).

Por outro lado, destaca-se a elevada potencialidade hídrica subterrânea nos municípios pertencentes a Bacia de Campos. Considera-se que nessa região esteja a mais importante reserva de água subterrânea do estado do Rio de Janeiro, cujos aquíferos são descritos em alguns trabalhos como Caetano (2000), Barreto et al., (2001), Capucci (2003), Martins et al., (2006) e, mais recentemente por Silva Jr. et al., (2014). Esses estudos mostram que existem aquíferos com vazão de 200.000l/h, como é o caso do Aquífero Fluviodeltaico, que ocorre as margens do Rio Paraíba do Sul, e apontam o aquífero Emborê como a maior reserva hídrica do Estado, que é ainda pouco conhecido, porém muito utilizado para o abastecimento dos municípios de Campos dos Goytacazes, São Francisco de Itabapoana e São João da Barra, feito pelas concessionárias, prefeituras ou pela própria população, para complementar as necessidades da região.

Dentro deste contexto, torna-se urgente a realização de estudos hidrogeológicos, de forma que venham a contribuir para a ampliação do conhecimento e que possam servir como elemento de apoio e orientação para a gestão dos recursos hídricos na região.

1.2 Objetivos

O estudo proposto tem como objetivo principal avaliar os aspectos hidrogeológicos dos aquíferos situados na Bacia Sedimentar de Campos, possibilitando contribuir para um melhor conhecimento da hidrogeologia local.

Discriminam-se como objetivos específicos do estudo:

- Estimativa da recarga natural dos aquíferos;
- Caracterização dos aquíferos rasos e profundos, através da hidroquímica e do emprego de isótopos ambientais;
- Definição de valores naturais (*natural background level* - NBL) e valores limites (*Threshold values* - TV) para a concentração de vários parâmetros físico-químicos encontrados nas águas dos aquíferos rasos e profundos.

1.3 Justificativa

Devido ao desenvolvimento da região Norte Fluminense, ocorre uma maior demanda de abastecimento de água para o consumo da população, para a instalação de novos pólos industriais e ampliação de práticas agrícolas, assim, tem-se recorrido cada vez mais a captação das águas subterrâneas. Desta forma, torna-se urgente o preenchimento de algumas lacunas existentes no conhecimento das características dos recursos hídricos subterrâneos locais que venham subsidiar os órgãos gestores no manejo adequado deste recurso.

1.4 Estruturação da tese

Esta tese divide-se em sete capítulos:

O Capítulo 1 traz a introdução, com algumas considerações gerais, o objetivo principal e específicos e a justificativa para o trabalho.

O Capítulo 2 refere-se aos materiais e métodos empregados para a realização desta pesquisa.

O Capítulo 3 apresenta as características gerais da área de estudo em seus aspectos físicos, tais como: localização, clima, geomorfologia, geologia regional e local, uso e ocupação do solo, cobertura vegetal, hidrografia e hidrogeologia.

O Capítulo 4 apresenta o estudo da estimativa da recarga natural dos aquíferos.

O Capítulo 5 apresenta a caracterização hidroquímica dos aquíferos rasos e profundos e o emprego de isótopos ambientais aplicados na avaliação da diferenciação, origem e evolução desses aquíferos. Mostra ainda o estudo de classificação dessas águas quanto a utilização para a irrigação.

O Capítulo 6 refere-se à determinação da concentração natural (NBL - *Natural Background Level*) e do valor limite (TV - *Threshold Value*) de vários parâmetros físico-químicos encontrados nas águas subterrâneas da região de estudo.

E no Capítulo 7 são discorridas as conclusões e recomendações com sugestões para elaboração de futuras pesquisas na área de estudo.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Pesquisa bibliográfica

Foi efetuada uma análise abrangente dos trabalhos produzidos na área com enfoque para os recursos hídricos subterrâneos, tanto de cunho quantitativo, tais como a potencialidade dos aquíferos da região, recarga, entre outros e, quanto de trabalhos de cunho qualitativo, como hidrogeoquímica, vulnerabilidade e contaminação das águas subterrâneas da área de estudo.

Desta forma, a estimativa da recarga, a caracterização hidroquímica e isotópica e a definição do *background* hidroquímico foram desenvolvidos mediante uma intensa pesquisa bibliográfica, em que foram analisados trabalhos nacionais e internacionais. A estrutura em que esta tese foi montada, favoreceu para que essas referências fossem citadas em maior detalhe na introdução de cada um dos capítulos 4, 5 e 6, onde são apresentados os trabalhos desenvolvidos quanto aos aspectos hidrogeológicos abordados.

Ainda com relação a pesquisa bibliográfica, foi realizada também uma busca por trabalhos regionais que abordassem as características gerais da área, como clima, pluviometria, geomorfologia, solos, vegetação, geologia, recursos hídricos entre outros. Os trabalhos utilizados seguem devidamente referenciados, sobretudo, no capítulo 3, onde são apresentadas as características gerais da área estudada.

2.2 Levantamento de dados básicos

2.2.1 Inventário de pontos de água subterrânea

A etapa de inventário de poços foi realizada inicialmente com o levantamento de dados existentes na Oficina de Geologia (OFIGEO) do Laboratório de Engenharia Civil (LECIV) da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF) e no Laboratório de Hidrogeologia do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), onde há um vasto acervo de dados de poços levantados em trabalhos/projetos anteriores, bem como junto ao banco de dados do Sistema de Informação de Águas Subterrâneas (SIAGAS) da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), Companhia Estadual de Águas e Esgoto (CEDAE),

concessionária Águas do Paraíba, prefeituras municipais de Campos dos Goytacazes, São João da Barra e São Francisco do Itabapoana e do Instituto Estadual do Ambiente (INEA).

A base gerada consistiu do levantamento dos dados existentes somados aos novos dados levantados nesse trabalho. Foram considerados nesse inventário apenas poços com dados de análises físico-químicas. No total, foram inventariados 108 poços, sendo 47 poços rasos (< 20 metros de profundidade) e 61 poços profundos, distribuídos espacialmente na área de estudo.

2.2.2 Trabalhos de campo

Foram efetuadas várias campanhas de campo, com intuitos diversos, isto é, desde as visitas de reconhecimento da área quanto aos aspectos litológicos e estruturais das unidades geológicas, bem como os trabalhos voltados à avaliação dos principais pontos d'água (Figura 2.1).

Para o trabalho da recarga dos aquíferos livres e rasos foram realizadas campanhas mensais durante 2 anos, a primeira durante o período de outubro de 2015 a setembro de 2016 onde foi realizado o monitoramento mensal da variação do nível d'água (nível estático) em 10 poços estrategicamente distribuídos ao longo da área de estudo. Para a segunda campanha foram monitorados 07 poços, durante o período de outubro de 2018 a setembro de 2019.

A medição dos níveis d'água nos poços selecionados foram realizadas com o equipamento eletrônico *Water Level Meter*, modelo 101 da *Solinst* (Figura 2.2).

Para o levantamento de dados hidroquímicos, foram realizadas campanhas de campo, em que foram coletadas amostras de água para análises físico-químicas. Foram disponibilizados pela empresa Águas do Paraíba 11 novos poços profundos nos quais foram realizadas amostragens para análises físico-químicas (Figura 2.3). Também foram coletadas 02 amostras de água para análises isotópicas de carbono-13, carbono-14, oxigênio-18 e deutério. Um dos poços foi disponibilizado pela empresa Águas do Paraíba (Poço de Boa Vista) e o outro pelo proprietário do poço Farol (AL), situado em Farol de São Tomé (Figura 2.4).



(a) Poço Barcelos - CEDAE



(b) Poço São Sebastião -
Águas do Paraíba



(c) Poço Mato Escuro - CEDAE

Figura 2.1. Reconhecimento e avaliação de poços tubulares na área de estudo.



(a) Poço casa ecológica/UENF – P1



(b) Poço Santa Cruz – P2



(c) Poço Azeitona – P5

Figura 2.2. Alguns dos 10 poços rasos monitorados para a estimativa da recarga dos aquíferos rasos.



(a) Poço Boa Vista - Águas do Paraíba



(b) Poço Farol (AL)



(c) Poço Farol (AL)

Figura 2.4. Coleta de amostras para análises isotópicas de carbono-13, carbono-14, deutério e oxigênio-18.

Para obtenção dessas amostras, foram seguidos os procedimentos recomendados por Appelo e Postma (2005), que consiste em bombear a água do poço, antes da coleta da amostra, objetivando garantir que a água estagnada presente seja removida. Cada frasco de polietileno, com capacidade de 300 ml, foi lavado previamente, três vezes com a água do poço amostrado. Tal procedimento foi realizado com a finalidade de garantir a limpeza dos frascos.

Após a coleta, as amostras foram acondicionadas em caixa térmica com gelo, sendo enviadas ao LABÁGUAS/PUC-RJ (Laboratório de Caracterização de Águas da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro).

As amostras coletadas para análises isotópicas de carbono-13, carbono-14, oxigênio-18 e deutério foram enviadas ao laboratório *Beta Analytic* em Miami, Florida, EUA.

2.2.3 Análises físico-químicas

O levantamento dos dados existentes somados aos dados levantados nesse trabalho, resultaram em 108 poços com dados de análises físico-químicas em que os parâmetros analisados em laboratório foram:

- Constituintes maiores: cálcio, magnésio, sódio, potássio, bicarbonato, cloreto, sulfato e nitrato;
- Metais: alumínio, antimônio, arsênio, bário, berílio, boro, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, escândio, estanho, estrôncio, ferro, lítio, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, prata, selênio, silício, titânio, tungstênio, urânio, vanádio e zinco.

No laboratório, as amostras foram analisadas por cromatografia de íons, utilizando a metodologia ASTM D6919-09 para cátions e ASTM 4327-11 para análise de ânions.

A validação dos resultados das análises físico-químicas fornecidas pelo laboratório foi realizada com base no cálculo do balanço iônico, realizado com o emprego do programa Qualigraf (Mobus, 2002). Esse programa calcula o erro prático (Ep) por meio da aplicação da metodologia definida por Custodio e Llamas (1983) e por Logan (1965). Esta validação foi realizada, tendo em vista utilizar neste trabalho de tese apenas as amostras que apresentaram erros inferiores a 10%.

2.3 Estimativa da recarga natural dos aquíferos

Um dos aspectos hidrogeológicos investigados nesse trabalho foi a recarga natural dos aquíferos. Para tanto, foi aplicado o método WTF (*Water Table Fluctuation*) na estimativa da recarga dos aquíferos livres e rasos da área de estudo. Foi realizado o monitoramento da variação do nível d'água em poços estrategicamente selecionados, de forma a se obter uma distribuição espacial que oferecesse uma avaliação representativa da flutuação do lençol freático para a área de estudo.

O monitoramento dos níveis d'água nos poços selecionados ocorreu durante 2 anos. O primeiro ano compreendeu o período de outubro/2015 a setembro/2016 e foram monitorados 10 poços distribuídos em toda área de estudo. O segundo ano de monitoramento, compreendeu o período de setembro/2018 a agosto/2019 em 07 poços. Nesse período, a quantidade de poços foi menor, dada a escolha em priorizar os estudos na região de domínio das unidades hidrogeológicas representadas pelos Sedimentos Continentais Indiferenciados e as Areias Marinhas Litorâneas, isto é, nesse segundo ano de monitoramento, a região de domínio do Formação Barreiras, não foi monitorada. A descrição detalhada a respeito do método WTF, bem como quanto aos dados utilizados na aplicação do mesmo encontra-se no capítulo 4 - itens 4.2.1 e 4.2.2.

2.4 Caracterização hidroquímica e isotópica

A caracterização hidroquímica teve como objetivo identificar a diferenciação, origem e evolução entre os aquíferos rasos e profundos da área de estudo. Para tal, os resultados das análises físico-químicas foram tratados por meio de procedimentos de estatística básica, da aplicação de diagramas hidroquímicos (Piper e Schoeller), do estudo das razões iônicas e diagramas binários, do cálculo do índice de saturação, da aplicação de métodos isotópicos e por diagramas de classificação das águas para utilização na irrigação.

Na aplicação de métodos isotópicos, foram utilizados nesse estudo os isótopos ambientais estáveis de oxigênio-18, deutério e carbono-13 para investigar os processos relacionados à origem e formação das águas subterrâneas da bacia de Campos e os isótopos radioativos de trítio e carbono-14 para estimativas do tempo médio de residência (idade).

A descrição detalhada a respeito da metodologia aplicada nesses estudos encontra-se no capítulo 5 - item 5.2.

2.5 Background hidroquímico

Foram selecionados 41 parâmetros para a determinação do NBL (*Natural Background Level*) e TV (*Threshold Value*) representativos das águas subterrâneas da área de estudo. Os parâmetros selecionados foram o pH e a condutividade elétrica (CE), ambos obtidos em campo e os parâmetros obtidos em laboratório, oriundos das análises físico-químicas, tais como os íons maiores; cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na), potássio, (K) bicarbonato (HCO_3), cloreto (Cl), sulfato (SO_4) e nitrato (NO_3), os íons menores; Fluoreto (F), Brometo (Br), Fosfato (PO_4) e, os metais; Alumínio (Al), Antimônio (Sb), Arsênio (As), Bário (Ba), Berílio (Be), Boro (B), Cádmiio (Cd), Chumbo (Pb), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Escândio (Sc), Estanho (Sn), Estrôncio (Sr), Ferro (Fe), Lítio (Li), Manganês (Mn), Mercúrio (Hg), Molibdênio (Mo), Níquel (Ni), Selênio (Se), Silício (SiO_2), Titânio (Ti), Tório (Th), Tungstênio (W), Urânio (U), Vanádio (V) e Zinco (Zn).

Os valores de NBL e TV para esses parâmetros foram determinados a partir de métodos estatísticos com aplicação de critérios de pré-seleção. A descrição detalhada a respeito do tratamento dos dados bem como da metodologia utilizada na definição do NBL e TV encontra-se no capítulo 6 - item 6.2.

3 CARACTERÍSTICAS GERAIS DA ÁREA

3.1 Localização e acessos

A área de estudo está situada na costa norte do Estado do Rio de Janeiro, no sudeste do Brasil, abrangendo parte da área sedimentar da Bacia de Campos composta pelo município de São João da Barra e porções dos municípios de Campos dos Goytacazes e São Francisco de Itabapoana. Situa-se entre os paralelos 21°13' e 22°10' de latitude sul e os meridianos 40°55' e 41°30' de longitude oeste (Figura 3.1).

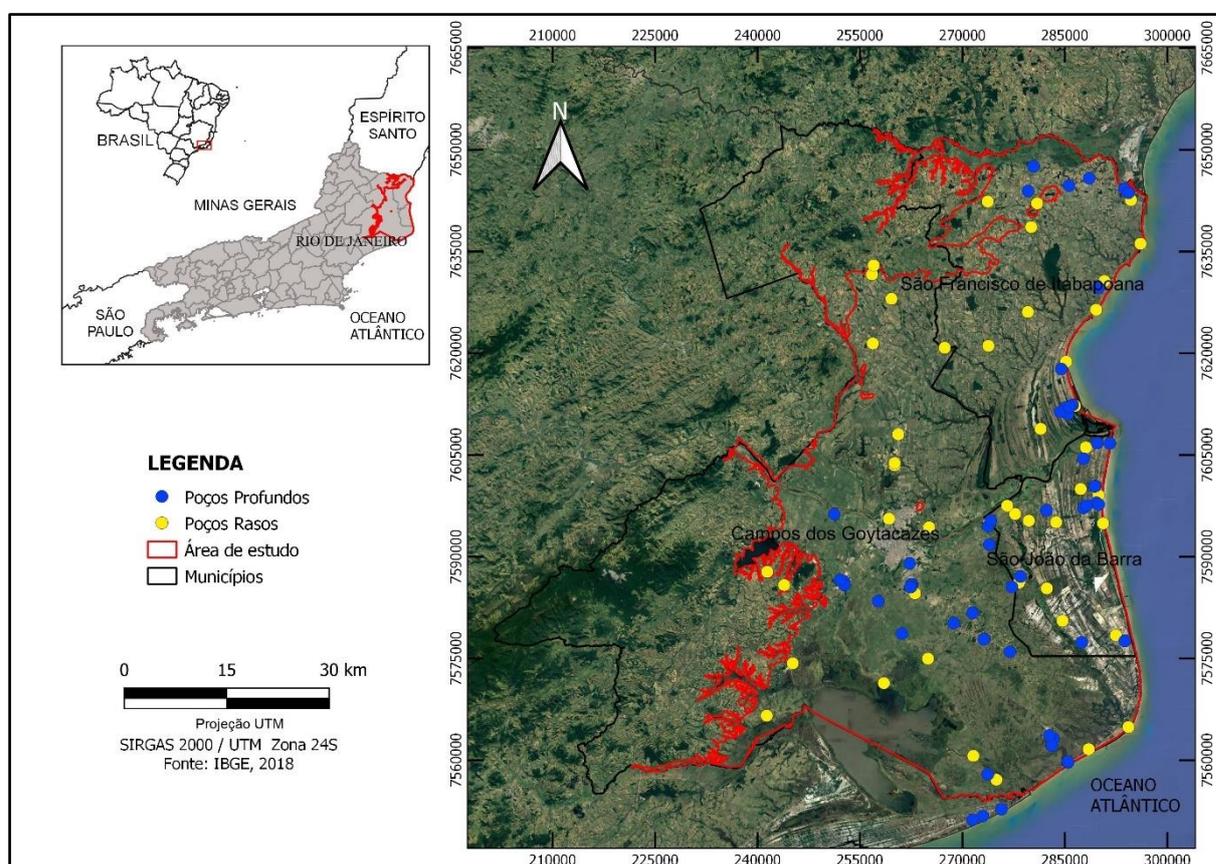


Figura 3.1. Mapa de localização da área de estudo com localização dos poços inventariados.

A rodovia federal BR-101 é o principal acesso para a área pesquisada, ligando as cidades do Rio de Janeiro e Campos dos Goytacazes, distando 279 km uma da outra. A área da pesquisa está inserida na Microrregião de Campos dos Goytacazes

e na Mesorregião Norte Fluminense do Estado do Rio de Janeiro, que abrange uma área de cerca de 5.400 km² (IBGE, 2020).

3.2 Aspectos do meio físico

3.2.1 Geomorfologia

Segundo Dantas (2000) a porção emersa da bacia sedimentar de Campos, está relacionada ao compartimento morfoestrutural das Bacias Sedimentares Cenozoicas, compreendendo relevos de degradação sobre depósitos sedimentares (Tabuleiros de Bacias Sedimentares Eocenoicas) em São Francisco de Itabapoana, Campos e Quissamã, que constituem a Formação Barreiras, e relevos de agradação (planícies colúvio-alúvio-marinhas, fluviolagunares e costeiras), compostos por rochas sedimentares cenozoicas pouco litificadas ou sedimentos inconsolidados mais recentes.

A Figura 3.2 mostra o mapa geomorfológico da área de estudo e segundo Dantas (2000), as unidades geomorfológicas existentes na área de estudo foram assim descritas:

- Tabuleiros

Correspondem as formas de relevo suavemente dissecadas, com extensas superfícies de gradientes extremamente suaves ou colinas tabulares, com topos planos e alongados e vertentes retilíneas nos vales encaixados em forma de “U”, resultantes da dissecação fluvial recente.

A densidade de drenagem é muito baixa com padrão de drenagem paralelo. Predomínio de amplitudes topográficas inferiores a 50 m e gradientes muito suaves, com sedimentação de colúvios e alúvios.

Os tabuleiros apresentam cotas que variam entre 15 e 80 m, sendo crescente a partir da linha de costa e da calha do rio Paraíba do Sul em direção ao interior. São observadas extensas superfícies tabulares, muito pouco dissecadas, no em torno da localidade de Travessão (Distrito de Campos dos Goytacazes).

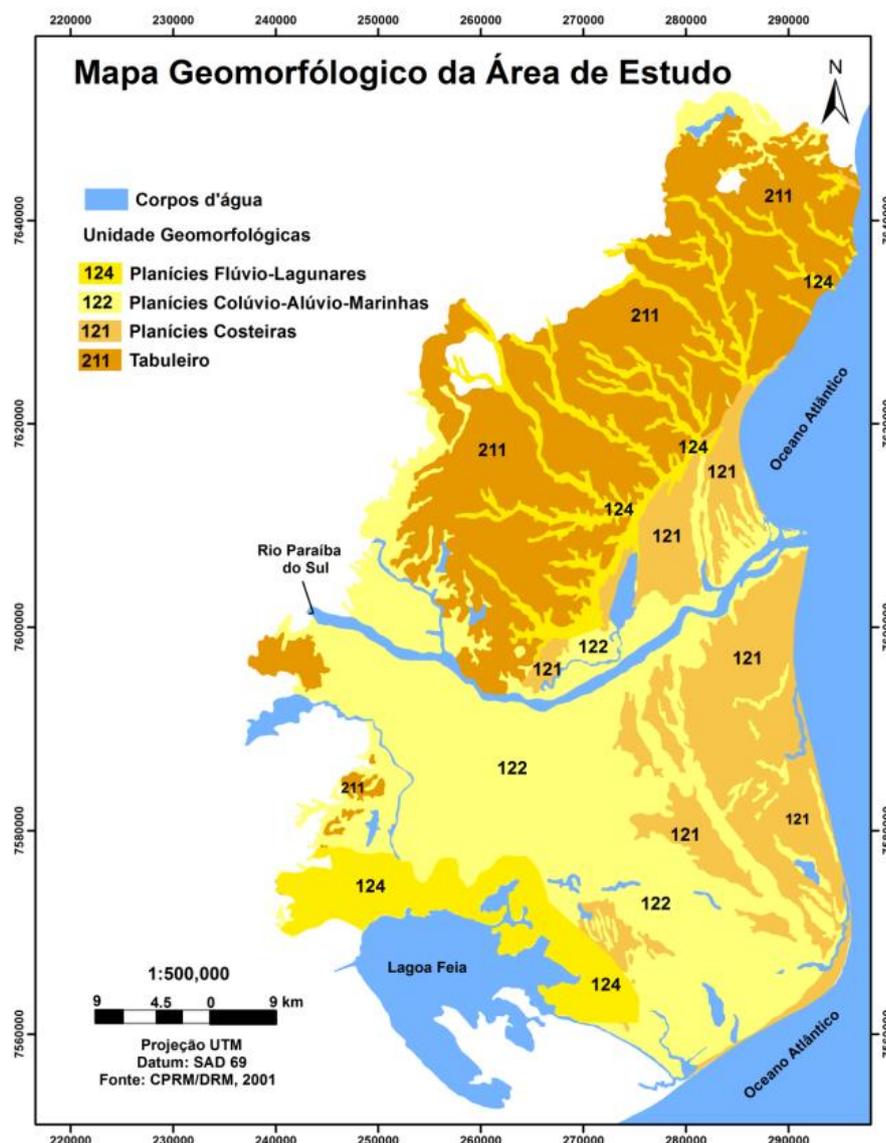


Figura 3.2. Mapa Geomorfológico da área de estudo (Fonte: Modificado de Dantas, 2000 apud Chripim, 2016).

- *Planícies Costeiras (Terrenos arenosos de terraços marinhos, cordões arenosos e campos de dunas)*

Compreendem aos terrenos bem drenados com padrão de drenagem paralelo, acompanhando as depressões intercordões. Possuem superfícies subhorizontais, com microrrelevo ondulado de amplitudes topográficas inferiores a 20m, geradas por processos de sedimentação marinha e/ou eólica.

A planície costeira, dentro da área de estudo, estende-se entre a localidade de Farol de São Tomé em Campos dos Goytacazes, São João da Barra e São Francisco

de Itabapoana, sendo que junto a Farol de São Tomé, consiste em um único cordão litorâneo, que isola do oceano uma extensa planície flúvio-lagunar alagada.

- *Planícies Colúvio-Alúvio-Marinhas (Terrenos argilo-arenosos das baixadas)*

Apresentam superfícies subhorizontais, com gradientes extremamente suaves e convergentes à linha de costa, de interface com os Sistemas Depositionais Continentais (processos fluviais e de encosta) e Marinhas. Terrenos mal drenados com padrão de canais meandrante e divagante. Presença de superfícies de aplainamento e pequenas colinas ajustadas ao nível de base das Baixadas.

Esta planície abrange uma expressiva área do município de Campos. É resultante de uma sequência de eventos transgressivos e regressivos. Essas variações do nível do mar marcaram períodos cíclicos de erosão e sedimentação dos depósitos continentais e marinhos, que modelaram a atual morfologia da região.

- *Planícies Flúvio-Lagunares (Terrenos argilosos orgânicos de paleolagunas colmatadas)*

Possuem superfícies planas, de interface com os Sistemas Depositionais Continentais e Lagunares. Apresentam nível freático subaflorante e os terrenos são muito mal drenados.

Esta planície caracteriza-se por extensos terrenos alagadiços que consistem em sedimentos de origem lagunar, no qual resultam no ressecamento atual da Lagoa Feia.

3.2.2 Solos

A Figura 3.3 mostra o mapa de solos da área de estudo elaborado por Chrispim (2016) baseado no mapeamento de solos realizado pelo Projeto Rio (CPRM, 2001) e o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2013), em que foram identificadas as seguintes classes de solos com maior incidência na área de estudo: argissolo, latossolos, cambissolos, gleissolo, espodossolo, neossolo flúvico (solo aluvial), organossolo e solo indiscriminado de mangue.

- *Cambissolo*

A classe dos cambissolos é composta por solos fortemente a imperfeitamente drenados, de rasos a profundos e coloração marrom amarelada à vermelho-escuro

(EMBRAPA, 2013). Suas características podem variar muito de um local para o outro, devido à heterogeneidade do material de origem, das formas de relevo e das condições de formação. Nas proximidades da cidade de Campos dos Goytacazes, os sedimentos argilosos depositados pelo Rio Paraíba do Sul são mais espessos, propiciando o desenvolvimento de cambissolos eutróficos, tipicamente encontrados em baixadas fluviais e constituídos por elevadas quantidades de argila e silte (CPRM, 2001).

- *Latossolo*

Esta classe compreende solos minerais, com horizonte B latossólico imediatamente abaixo de qualquer um dos tipos de horizonte diagnóstico superficial, exceto hístico. São solos em avançado estágio de intemperização, muito evoluídos como resultado de enérgicas transformações no material constitutivo. São virtualmente destituídos de minerais primários ou secundários menos resistentes ao intemperismo (EMBRAPA, 2013).

Variam de fortemente a bem drenados, embora ocorram solos que têm cores pálidas, de drenagem moderada ou até mesmo imperfeitamente drenada, indicativa de formação em condições, atual ou pretérita, com certo grau de gleização.

- *Argissolo*

Sob essa denominação, estão compreendidos solos minerais, que têm como características diferenciais a presença de horizonte B textural de argila de atividade baixa, ou alta conjugada com saturação por bases baixa, ou caráter alítico. O horizonte B textural (Bt) encontra-se imediatamente abaixo de qualquer tipo de horizonte superficial.

São de profundidade variável, desde forte a imperfeitamente drenados, de cores avermelhadas ou amareladas, e mais raramente, brunadas ou acinzentadas. A textura varia de arenosa a argilosa no horizonte A e de média a muito argilosa no horizonte Bt, sempre havendo um aumento de argila daquele para este (EMBRAPA, 2013).

Na área de estudo encontra-se o Argissolo Amarelo e o Argissolo Vermelho-Amarelo (CPRM, 2001).

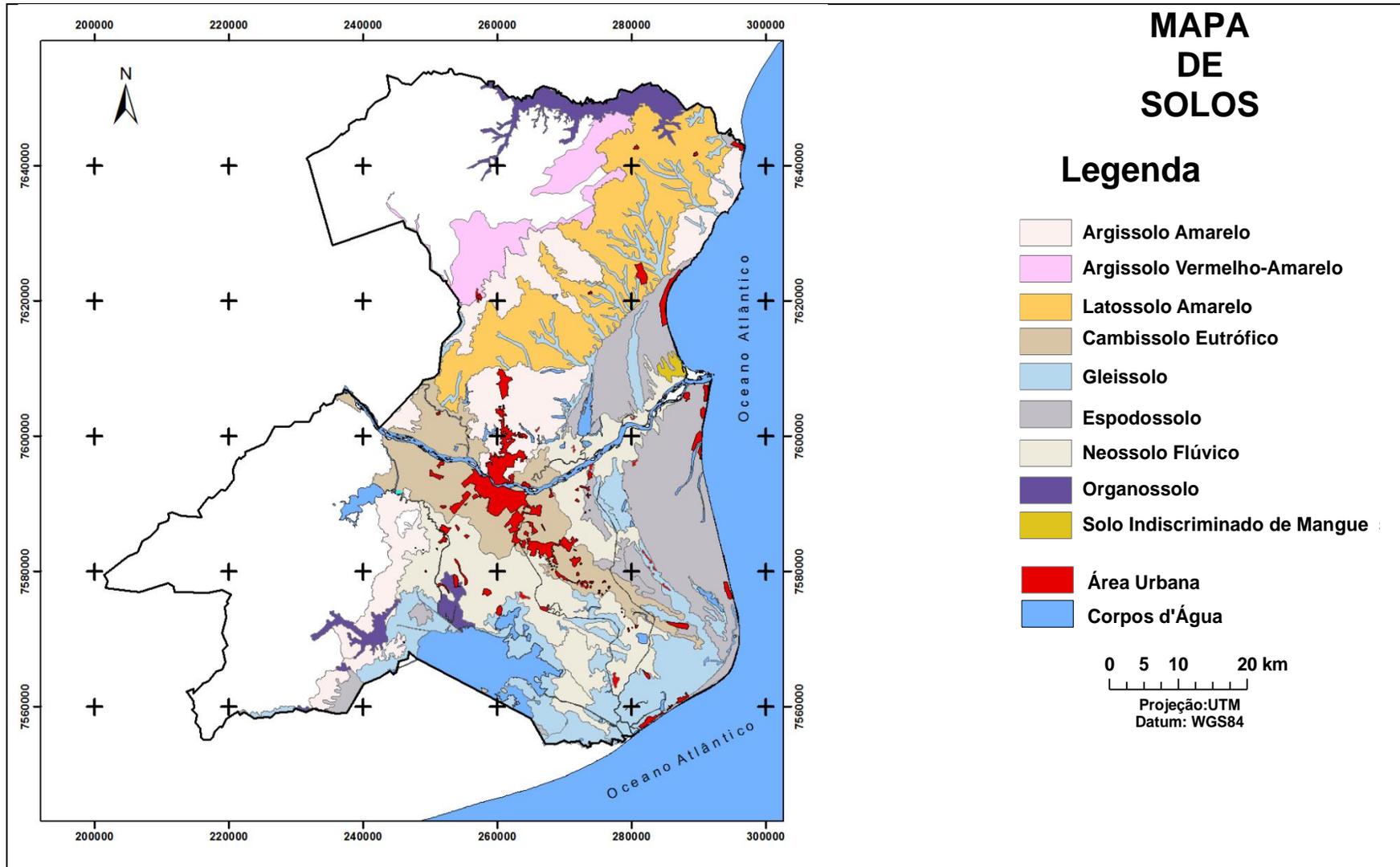


Figura 3.3. Mapa de solos da Área de Estudo. (Fonte: Modificado de CPRM, 2001 e EMBRAPA, 2013 apud Chrispim, 2016).

Geralmente, são muito profundos, sendo a espessura do solo raramente inferior a um metro. Têm sequência de horizontes A, B, C, com pouca diferenciação de subhorizontes, e transições usualmente difusas ou graduais (EMBRAPA, 2013).

- *Gleissolo*

Compreendem solos minerais, hidromórficos. São solos relativamente recentes, pouco evoluídos, e originados de sedimentos de idade quaternária, apresentando, portanto, grande variabilidade espacial. São em geral mal ou muito mal drenados e com nível freático elevado na maior parte do ano. Ocorrem em áreas de várzea. São solos com horizonte A moderado, textura argilosa, argila de baixa atividade, assentado em relevo plano (EMBRAPA, 2013).

Originalmente, esses solos encontravam-se recobertos por vegetação de campo ou floresta de várzea, sendo hoje preservados apenas em poucos locais da região. Atualmente, são utilizados principalmente com pastagens e alguma olericultura em áreas menores (CPRM, 2001).

- *Neossolo Flúvico*

Essa classe compreende solos derivados de sedimentos aluviais, que apresentam caráter flúvico. São solos com textura arenosa, excessivamente drenados, relevo plano e suave ondulado. A área de ocorrência mais expressiva desses solos é observada na região de baixada, em geral, associados à Gleissolos (CPRM, 2001; EMBRAPA, 2013).

- *Organossolo*

Compreendem solos pouco evoluídos, com preponderância de características devidas ao material orgânico, de coloração preta, cinzenta muito escura ou brunada, resultantes de acumulação de restos de vegetais, em graus variáveis de decomposição, em condições de drenagem restrita (ambientes mal a muito mal drenados). São solos com expressiva quantidade de sais solúveis em água, textura argilosa, argila de alta atividade, muito mal drenado, assente em relevo plano.

Engloba solos com horizontes de constituição orgânica (H ou O), com grande proporção de resíduos vegetais em grau variado de decomposição, que podem

sobrepôr ou estarem entremeados por horizontes ou camadas minerais de espessuras variáveis (EMBRAPA, 2013).

- *Espodossolo*

São solos constituídos por material mineral, apresentando horizonte B espódico, imediatamente abaixo de horizonte E, A, ou horizonte hístico, dentro de 200 cm da superfície do solo, ou de 400 cm, se a soma dos horizontes A + E ultrapassar 200 cm de profundidade (EMBRAPA, 2013).

Estão relacionados aos sedimentos arenosos de origem marinha que constituem os cordões litorâneos dispostos em faixas sub paralelas ao longo da costa, cuja ocorrência na área de estudo acontece numa pequena gleba nas proximidades da Lagoa Feia, da Lagoa do Campelo, no distrito de São Sebastião e na faixa litorânea dos municípios de Campos, São João da Barra e uma parte da faixa litorânea de São Francisco de Itabapoana (CPRM, 2001).

Em sua maior parte, são recobertos por vegetação de restinga do tipo campestre ou arbóreo-arbustiva. São utilizados, em geral, com pastagem natural de baixa qualidade, além de pequenos plantios de coco.

- *Solo indiscriminado de Mangue*

São solos de áreas alagadas, formado sob influência de marés e com vegetação característica, denominado mangue. Esse solo possui também considerável nível de sais solúveis em água, horizonte A húmico ou proeminente, argila de alta atividade, assentado em relevo plano, e mal drenado (EMBRAPA, 2013).

Os solos que ocorrem nestes ambientes estão representados predominantemente pelos Gleissolos Tiomórficos, que em muitos mapas são caracterizados ou distinguidos como tipos de terrenos “Solos Indiscriminados de Mangue” (CPRM, 2001).

3.2.3 Vegetação

A vegetação original da área de estudo foi profundamente modificada pela ação antrópica, através da agricultura, pecuária, mineração para indústrias de cerâmica, atividades de longa data na região. Os remanescentes florestais na região caracterizam-se pela ocorrência de diferentes unidades de vegetação da Mata

Atlântica, como: Floresta Estacional, Floresta Semidecidual, áreas de vegetação aluvial e formações pioneiras (IEF,1994 apud Chrispim, 2016).

A Figura 3.4 mostra o mapa de uso e ocupação do solo elaborado por Chrispim (2016), no qual foram identificadas e listadas as seguintes classes de uso e ocupação do solo, em ordem de cobertura na área de estudo: agricultura (principalmente cana-de-açúcar), pastagens, cordões arenosos, áreas urbanas (sedes municipais e outros centros urbanos), restinga, áreas úmidas, florestas e manguezais.

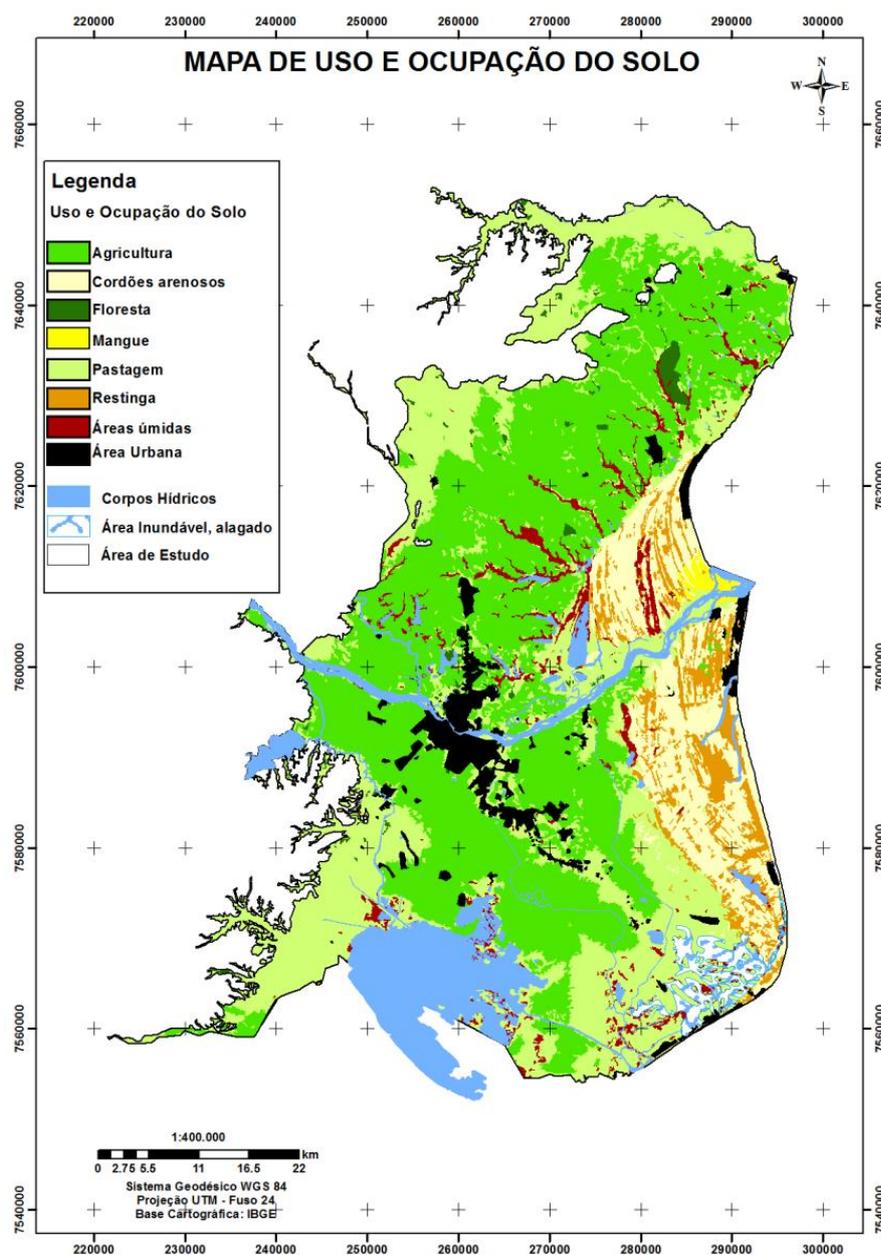


Figura 3.4. Mapa de uso e ocupação do solo segundo Chrispim (2016).

3.3 Aspectos hidroclimatológicos

O clima da região é considerado tropical úmido (Aw) segundo a classificação de Köppen, com período seco no inverno e chuvas de distribuição irregular, mais abundantes nos meses de novembro a janeiro, e umidade relativa do ar de 75% (Mendonça e Sousa, 2014; Lapasta et al., 2017).

A Figura 3.5 mostra os valores médios mensais de temperatura e totais mensais de precipitação pluviométrica entre os anos de 1981 e 2010, oriundos da Estação de Campos disponibilizados nas Normais Climatológicas do INMET. Correia et al., (2018), verificaram uma temperatura média anual de 24,40 °C e a normal climatológica da precipitação pluviométrica igual a 1.007,5 mm.

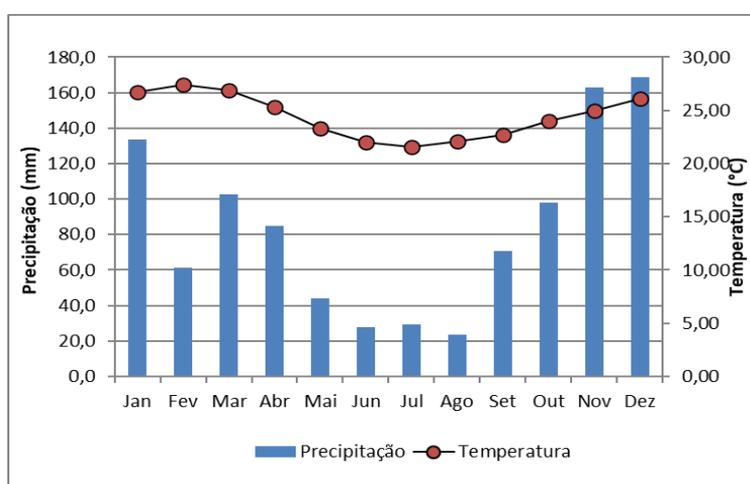


Figura 3.5. Dados médios mensais de temperatura e totais mensais de precipitação pluviométrica entre os anos de 1981 e 2010, oriundos das Normais Climatológicas da Estação de Campos (Fonte: Correia et al. 2018).

Com base no mapa da classificação climática oficial do estado do Rio de Janeiro elaborado pelo CIDE (Centro de Informações e Dados do Estado), Mendonça e Sousa (2014), destacam que a área de estudo se apresenta subdividida em duas sub-regiões, uma com clima sub-úmido (3) e outra com clima seco (4) conforme mostrado na Figura 3.6 e, quanto a distribuição das chuvas no estado do Rio de Janeiro, a Figura 3.7 evidencia, para a área de estudo, índices pluviométricos que variam de 750 mm a 1250 mm anuais.

Mendonça e Sousa (2014) advertem para a situação de que apesar dessa classificação ter sido feita com dados médios de longo prazo, ao se considerar a tendência dos últimos 40 anos, o regime pluviométrico vem diminuindo consideravelmente mesmo na região de clima sub-úmido, justificando, assim, um

estudo acurado para verificar uma possível mudança na linha divisória dessa classificação.

Lapasta et al., (2017) analisaram os indicadores de extremos climáticos em Campos dos Goytacazes no clima presente (1961-2016) e seus resultados, tanto para os índices relacionados à temperatura do ar quanto a precipitação, sugerem que a região da baixada Campista está se tornando mais quente e provavelmente mais seca.

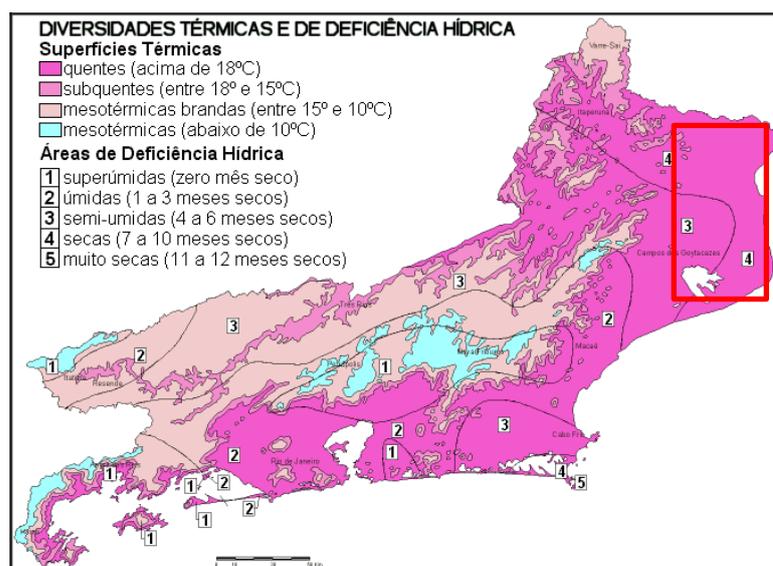


Figura 3.6. Classificação climática do Estado do Rio de Janeiro. O retângulo em vermelho representa a área de estudo. Fonte: Marques, *et al.* (2002, *apud* Mendonça e Sousa, 2014).

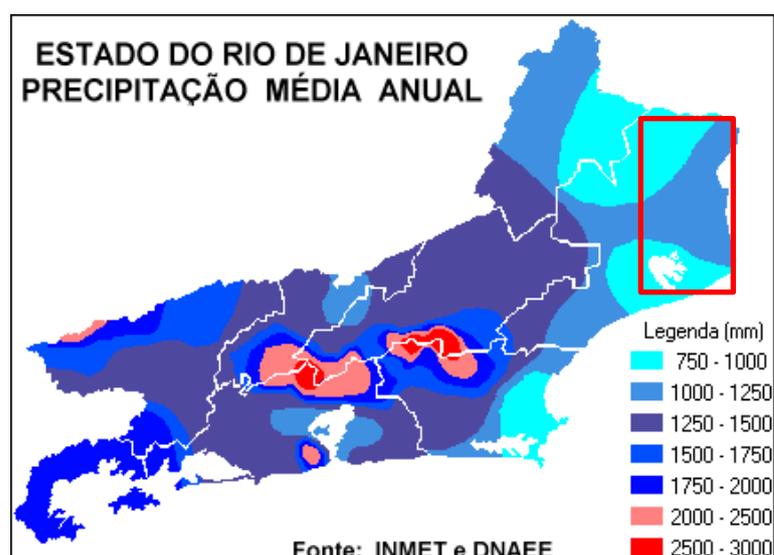


Figura 3.7. Distribuição de chuvas anuais no Estado do Rio de Janeiro. O retângulo em vermelho representa a área de estudo (Fonte: Marques, *et al.*, 2002 *apud* Mendonça e Sousa, 2014).

3.4 Geologia

A Bacia de Campos é uma bacia sedimentar costeira no sudeste do Brasil. Estende-se do norte do Rio de Janeiro aos estados do sul do Espírito Santo, limitada por duas fronteiras estruturais, as elevações de Cabo Frio e Vitória, ao sul e ao norte, respectivamente (Winter et al., 2007).

Essa bacia, juntamente com as outras bacias sedimentares da margem continental brasileira, é uma bacia de “margem continental divergente”. A evolução da bacia relaciona-se com os movimentos de distensão que resultam na separação dos continentes sul-americano e africano, começando no final do período Jurássico/início do período Cretáceo.

A formação da Bacia de Campos está associada a ruptura do supercontinente Gondwana, que acarretou na abertura do oceano Atlântico. Várias investigações vêm sendo realizadas, sobre a coluna estratigráfica desta bacia, sendo que, dentre estas pesquisas, a mais recente é a proposta por Winter et al. (2007, Figura 3.8), que explica a formação da bacia em três etapas: Rifte, Pós-Rifte e Drifte.

Na Fase Rifte, sobre os basaltos da Formação Cabiúnas, depositaram-se sedimentos continentais (conglomerados, arenitos, siltitos e folhelhos avermelhados e carbonatos lacustres). Diques de rochas básicas, com direção preferencial NE-SW, correlacionáveis ao magmatismo Cabiúnas, estão bem representados na área emersa.

Entretanto, na Fase Pós- Rifte (final do Aptiano), a sedimentação denota um ambiente transicional (lagunar a marinho restrito).

A Fase Drifte da bacia (do Albiano ao Recente) é representada por sedimentos associados ao ambiente de plataforma rasa até marinho profundo, sendo marcada por episódios transgressivos e regressivos. De acordo com Winter et al. (2007) durante o Cenozóico, a bacia apresenta uma tendência predominantemente regressiva.

Em termos de geologia local, a área de estudo é constituída por Planícies Quaternárias, compostas por terraços marinhos do Pleistoceno e Holoceno, depósitos lagunares holocênicos e depósitos aluviais e coluviais (Martin et al., 1997), assentados em rochas do embasamento cristalino, o qual é caracterizado por gnaisses de idade Pré-Cambriana pertencentes à Província Proterozoica da Ribeira.

Os terrenos de idade Cenozoica são representados pelas rochas sedimentares da Formação Barreiras (Mioceno), Emborê (Cretáceo Superior até o presente) e pelas Planícies Quaternárias, bastante desenvolvidas junto às desembocaduras dos

principais rios, especialmente o rio Paraíba do Sul (Silva e Cunha, 2001; Winter et al., 2007).

A Figura 3.9 apresenta o mapa geológico simplificado da área de estudo (Silva Jr. et al., 2014).

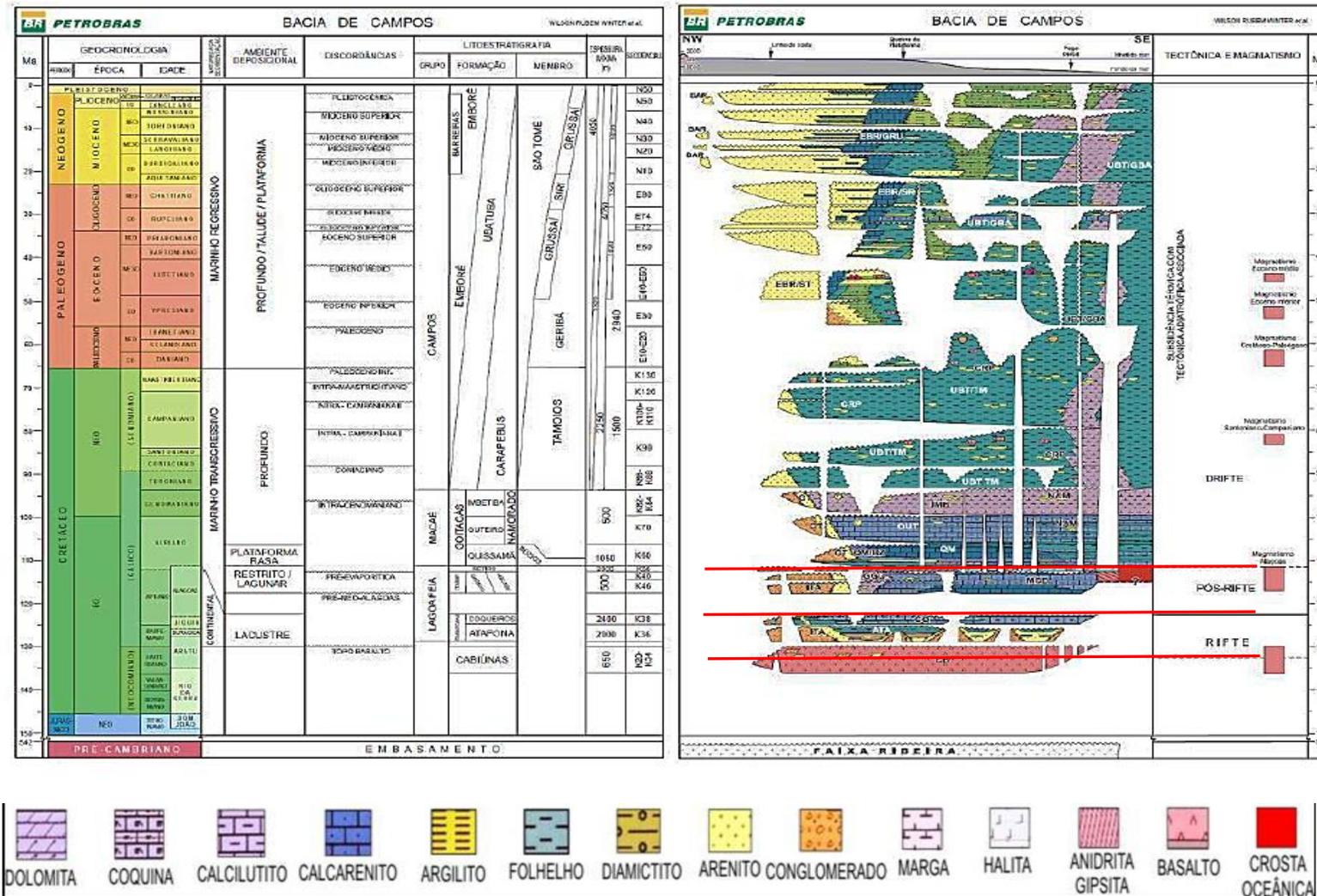


Figura 3.8. Coluna estratigráfica da Bacia de Campos (Winter et al., 2007).

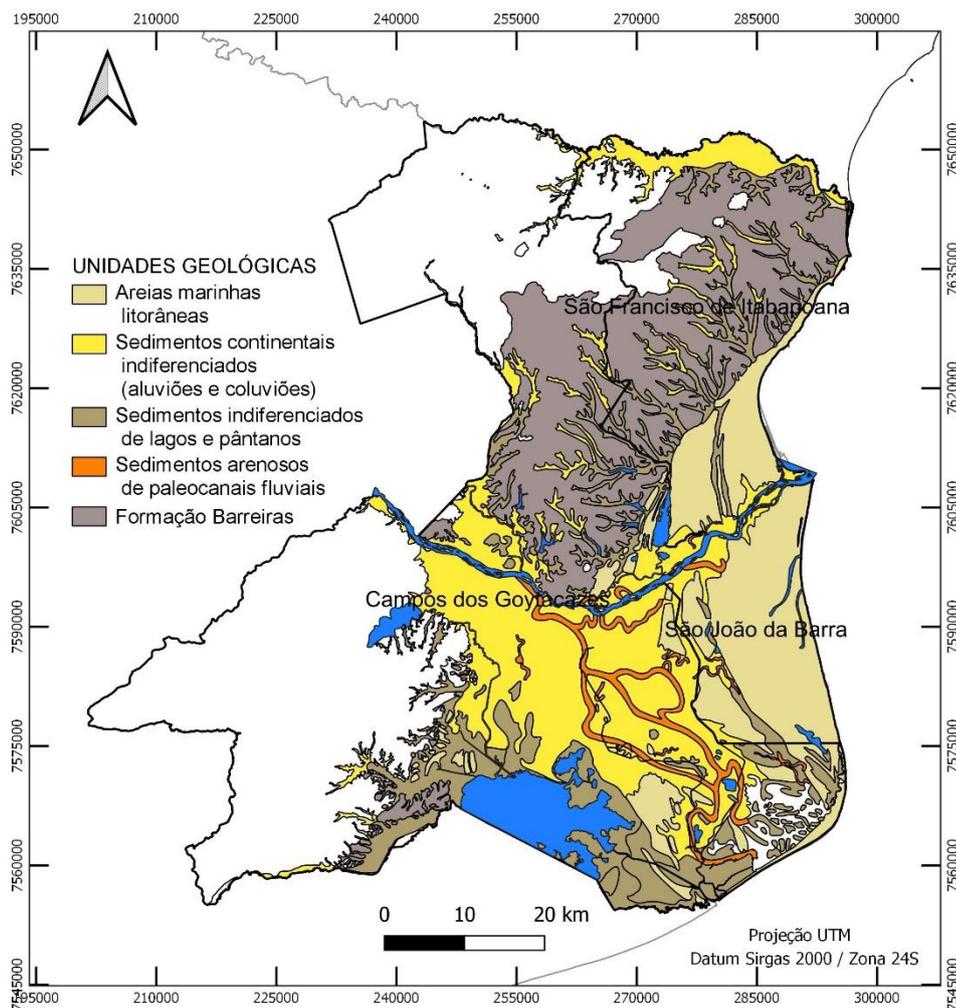


Figura 3.9. Mapa geológico simplificado da área de estudo (Fonte: modificado de Silva Jr. et al., 2014).

3.5 Recursos hídricos

3.5.1 Águas superficiais

A área de estudo está inserida na Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul, mais precisamente na Região Hidrográfica do Baixo Paraíba do Sul e Itabapoana, denominada por Região Hidrográfica IX (RH-IX) segundo a divisão hidrográfica fluminense (Figura 3.10) instituída pelo Conselho Estadual de Recursos Hídricos-CERHI (CBH BPSI, 2014).

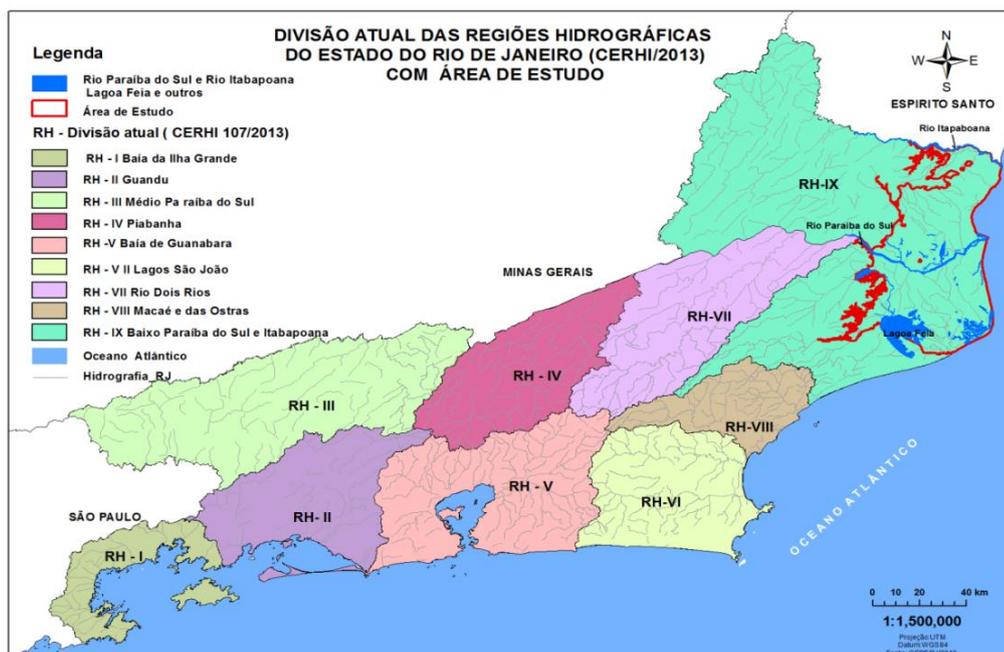


Figura 3.10. Regiões hidrográficas do Estado do Rio de Janeiro com delimitação da área de estudo (Fonte: Modificado de CBH BPSI, 2014).

A RH-IX é a maior do estado e abrangem 22 municípios das regiões norte e noroeste fluminense, chegando a sua foz em São João da Barra, no Oceano Atlântico (Figura 3.11). A gestão local da RH-IX é feita pelo Comitê de Bacia Hidrográfica do Baixo Paraíba do Sul e Itabapoana (CBH BPSI) sediado na UENF/Campos dos Goytacazes, tendo como Diretor Presidente o Prof. João Gomes de Siqueira.



Foto: Wellington Rangel

Figura 3.11. Foz do rio Paraíba do Sul em São João da Barra/ RJ (Fonte: Atlas da Região do BPSI, 2020).

Visando atender a necessidade de melhor compreender os eventos hídricos dessa região, o CBH BSPSI elaborou uma divisão da RH-IX em 13 sub-bacias, de acordo com o critério de divisores topográficos em que fizeram uso da modelagem computacional de elevação de terreno e da metodologia adotada pelo IBGE (CBH BPSI, 2020).

Das 13 (treze) sub-bacias que compõem a RH-IX, 6 (seis) destacam-se como sendo as que mais apresentam influência na hidrografia da área de estudo (Figura 3.12), sendo elas: Sub-Bacia Paraíba do Sul, Sub-bacia Feia, Sub-bacia Campelo, Sub-bacia Guaxindiba, Sub-Bacia Baixa do Arroz e Sub-Bacia Itabapoana. Uma descrição mais detalhada desses sistemas hídricos pode ser encontrada no Atlas da Bacia Hidrográfica do Baixo Paraíba do Sul e Itabapoana (CBH BPSI, 2020).

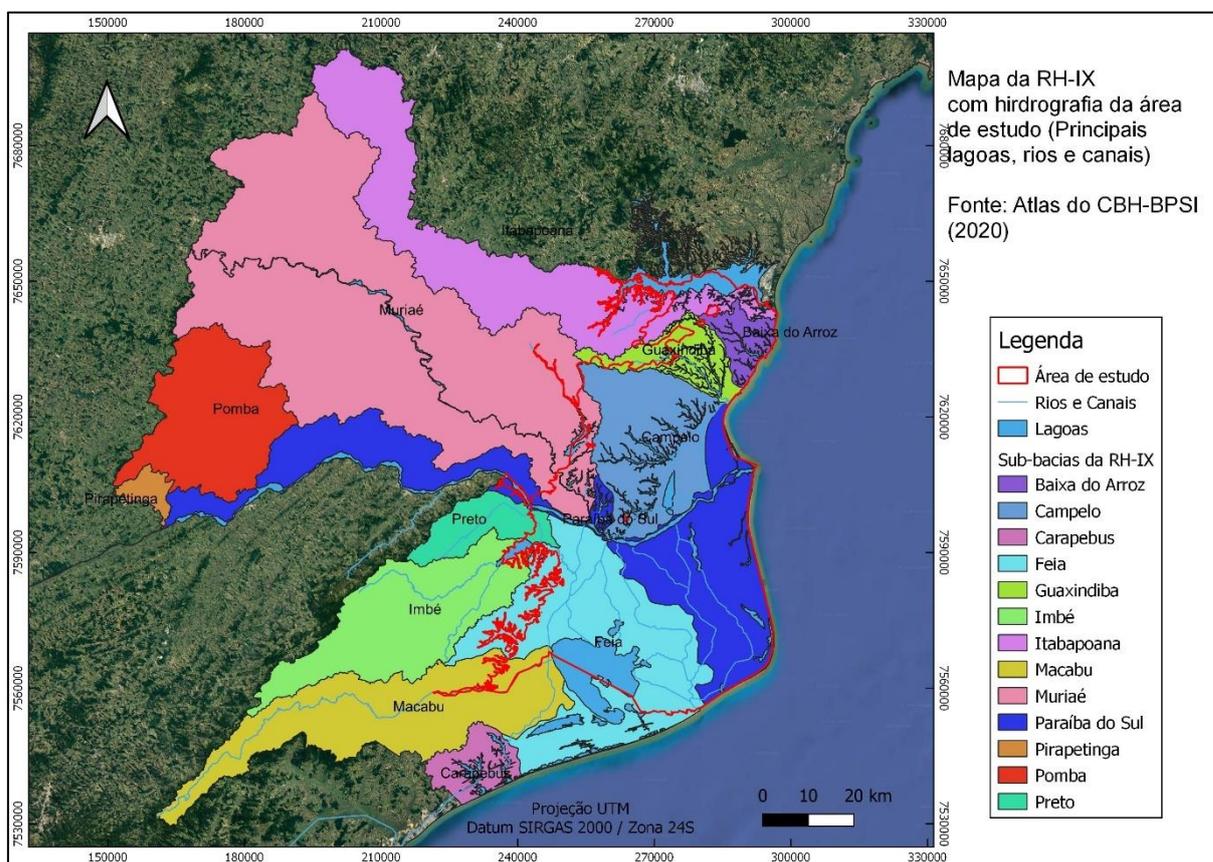


Figura 3.12. Mapa da Região Hidrográfica – IX com hidrografia da área de estudo (Fonte: Modificado de CBH BPSI, 2020).

Com base nesse Atlas, segue abaixo uma breve descrição das sub-bacias que estão mais significativamente representadas na área de estudo:

- Sub-bacia do Paraíba do Sul

A área de contribuição dessa sub-bacia nos municípios situados na área de estudo é de 544,81 km² em Campos dos Goytacazes, 94,24 km² em São Francisco do Itabapoana e 455,31 km² em São João da Barra.

Os principais corpos hídricos dessa Sub-bacia são o Rio Paraíba do Sul, Lagoa de Grussaí, Lagoa de Iquipari, Lagoa do Açú, além dos canais Cambaíba, São Bento, Andreza e Quitingute. O Rio Paraíba do Sul adentra a RH-IX pela porção oeste da sub-bacia que leva o seu nome e, após percorrer 160km, alcança a sua foz. As lagoas de Grussaí, Iquipari e do Açú estão localizadas próximo ao litoral, assim como não muito distante encontra-se a Lagoa do Taí. Os canais Cambaíba, São Bento e Quitingute aduzem água do Rio Paraíba do Sul em direção ao Canal das Flechas (localizado na Sub-bacia Feia), sendo que o Canal Andreza é o nome que o Canal São Bento recebe próximo à sua foz.

- Sub-bacia Feia

A Sub-bacia Feia possui uma área de contribuição de 1599,39 km² e está localizada nos municípios de Campos dos Goytacazes (1188,34 km²) e Quissamã (411,05 km²).

Os principais corpos hídricos dessa Sub-bacia são o Rio Ururaí, Lagoa do Jacaré, Lagoa Feia, Lagoa de Quissamã, além dos canais Cacomanga, Campos x Macaé, de Tocos, Andreza e das Flechas. A foz desta sub-bacia encontra-se no Oceano Atlântico.

O Rio Ururaí faz a conexão entre a Lagoa de Cima (localizada na foz da sub-bacia Imbé) e a Lagoa Feia. O Canal Cacomanga faz adução das águas do Rio Paraíba do Sul e conexão com o Rio Ururaí. Os canais Campos x Macaé, de Tocos e Coqueiros possibilitam a conexão das águas do Rio Paraíba do Sul com a Lagoa Feia. O Canal da Andreza é o nome que o Canal Quitingute (localizado na sub-bacia Paraíba do Sul) recebe próximo à sua foz com o Canal das Flechas. O Canal das Flechas permite o escoamento das águas da Lagoa Feia para o oceano através de sua foz na Barra do Furado. A Lagoa do Jacaré recebe águas do Canal de Tocos e, a jusante, deságua na Lagoa Feia. A Lagoa Feia é uma das maiores lagoas de água doce do território nacional, sendo um importante corpo hídrico para a regulamentação do microclima desta porção regional.

- *Sub-bacia Campelo*

A Sub-bacia do Campelo possui uma área de contribuição de 814,15 km² e está localizada nos municípios de Campos dos Goytacazes (470,07 km²) e São Francisco de Itabapoana (344,08 km²).

Os principais corpos hídricos da Sub-bacia são: Lagoa do Campelo, Lagoa São Gregório, Lagoa Santa Maria, Brejo Lagoinha, Canal Vigário, Canal Antônio Resende, Córrego Sucupira, Córrego Floresta e Valão do Estreito.

A Lagoa do Campelo é a principal área de retenção hídrica da sub-bacia que leva o seu nome. É abastecida pelo Canal Vigário que, por sua vez, aduz água do Rio Paraíba do Sul. As águas seguem a montante da Lagoa do Campelo por meio do Canal Antônio Resende até a sua foz no Oceano Atlântico. As lagoas Santa Maria e São Gregório drenam as águas dos morros de tabuleiro para a Lagoa do Campelo. O Brejo Lagoinha, Córrego Sucupira, Córrego Floresta e Valão do Estreito drenam as águas do tabuleiro para o Canal Antônio Resende.

- *Sub-bacia Guaxindiba*

A Sub-bacia de Guaxindiba possui uma área de contribuição de 292,24 km² e está localizada nos municípios de Campos dos Goytacazes (47,09 km²) e São Francisco de Itabapoana (245,15 km²).

Os principais corpos hídricos dessa Sub-bacia são o Rio Guaxindiba, além dos Córregos Santa Rosa, Bom Jardim, Brejo da Floresta, Brejo da Cobiça e Santa Luzia. O Rio Guaxindiba tem sua foz em uma área, historicamente, de baixos índices pluviométricos. Após percorrer 35 km deságua no Oceano Atlântico, os Córregos Santa Rosa, Bom Jardim, Brejo da Floresta, Brejo da Cobiça e Santa Luzia deságuam no Rio Guaxindiba.

- *Sub-bacia Baixa do Arroz*

A Sub-bacia do Baixa do Arroz possui uma área de contribuição de 154,63 km² e está totalmente localizada no município de São Francisco de Itabapoana.

O principal corpo hídrico dessa Sub-bacia é o Córrego Baixa do Arroz, cuja foz se dá no Oceano Atlântico.

- *Sub-bacia Itabapoana*

A área de contribuição dessa sub-bacia nos municípios situados na área de estudo é de 367,01 km² em Campos dos Goytacazes e 289,62 km² em São Francisco do Itabapoana.

O principal corpo hídrico dessa Sub-bacia é o Rio Itabapoana. Proveniente do estado de Minas Gerais, o Rio Itabapoana adentra a RH-IX fazendo fronteira entre os estados do RJ e ES. Após cerca de 150 km deságua em sua foz no Oceano Atlântico

3.5.2 Águas subterrâneas

Tomando como base os estudos de Fonseca (1998), Martin et al. (1997), Silva Júnior et al. (2014) e Martins (2015), pode-se apresentar um resumo das unidades geológicas/hidrogeológicas da área de estudo. As unidades hidrogeológicas correspondentes aos aquíferos livres e rasos da porção emersa da bacia sedimentar de Campos, são descritos a seguir:

- *Areias Marinhas Litorâneas (cordões arenosos)*: Compostas de depósitos arenosos brancos, podendo conter grandes quantidades de conchas e apresentando alinhamentos de cristas de praia.

- *Sedimentos Continentais Indiferenciados*: Compostos por variados materiais e processos deposicionais, tais como: 1) aluviões e coluviões, constituídos por sedimentos arenosos e argiloarenosos, sendo bem desenvolvidas nos vales fluviais do rio Paraíba do Sul como do Itabapoana; 2) sedimentos indiferenciados de lago e pântano, compostos por sedimentos silticos ou arenoargilosos, ricos em matéria orgânica, podendo conter grande quantidade de conchas de moluscos de ambiente lagunares, sendo encontrados com frequência em zonas rebaixadas, separando-se os terraços arenosos Pleistocênicos e Holocênicos ou nos cursos inferiores de grandes vales não preenchidos por sedimentos fluviais; e 3) sedimentos arenosos de paleocanais fluviais, que se encontram entre o rio Paraíba do Sul e a Lagoa Feia, preenchidos por sedimentos arenosos continentais. São considerados, também, como fontes de recarga para os aquíferos subjacentes.

- *Formação Barreiras*: Composta por arenitos quartzosos, lamitos e conglomerados, poucos consolidados e ferruginosos.

A classificação e delimitação (Figura 3.13) mais recente para os aquíferos profundos da região foi proposta por Silva Jr. et al. (2014), e se baseou em coleta de dados, análises estratigráficas, estruturais e petrográficas, além de levantamento e interpretações geofísicas. Segundo os autores, o subsistema aquífero profundo foi dividido em duas unidades: Aquífero Fluviodeltaico, considerado de maneira geral como livre e, o Aquífero Emborê, do tipo confinado e que apresenta uma subdivisão em fácies Emborê e fácies São Tomé, sucintamente descritas a seguir:

- *Aquífero Fluviodeltaico*: Ocorre na parte oeste da porção emersa da Bacia de Campos, entre a margem sul do rio Paraíba do Sul e a margem norte da Lagoa Feia e trata-se de um aquífero livre, composto por sedimentos holocênicos continentais indiferenciados (aluviões e coluviões). Tem espessura média de 40 metros, com volume de água estimado em aproximadamente 6654 hm³, de acordo com o balanço hídrico realizado.

- *Aquífero Emborê*: Aquífero confinado multicamadas, constituído por sedimentos neogênicos. São apresentadas duas fácies: a *Fácies Emborê* e a *Fácies São Tomé*. Essa subdivisão foi estabelecida segundo critérios geoquímicos e geográficos, não tendo uma fronteira claramente definida. Esse sistema aquífero foi estimado com uma espessura média de 80 metros, possuindo um volume estimado de aproximadamente 15.270 hm³, considerando a reserva permanente.

Fácies Emborê - Constituído por camadas arenosas e argilosas com presença de conchas ou arenitos com cimento carbonático, com características que indicam sua deposição em ambiente marinho. Ocorre predominantemente na região do Cabo de São Tomé. Esta fácies apresenta transmissividade média de cerca de 200 m²/dia e um coeficiente de armazenamento médio de 10⁻⁴.

Fácies São Tomé - Constituído por arenitos e cascalhos mal selecionados, disseminados em matriz argilosa vermelha, com características que indicam sua deposição em ambiente continental. Ocorre ao sul e ao norte do cabo de São Tomé. Esta fácies possui transmissividade estimada da ordem de 150 m²/dia e mesmo coeficiente de armazenamento médio da *Fácies Emborê*.

Cabe ressaltar que, apesar de haverem outros trabalhos anteriores a Silva Jr. et al (2014), que deram início a classificação e delimitação dos aquíferos profundos da bacia de Campos, tais como Caetano (2000), CPRM (2001), Capucci (2003),

Martins et al. (2006) e outros, ainda existem dúvidas quanto à divisão dos aquíferos sedimentares da região. Os pesquisadores têm consenso quanto ao papel da tectônica na compartimentação dos aquíferos, entretanto, falta o consenso quanto à correlação estratigráfica desses aquíferos.

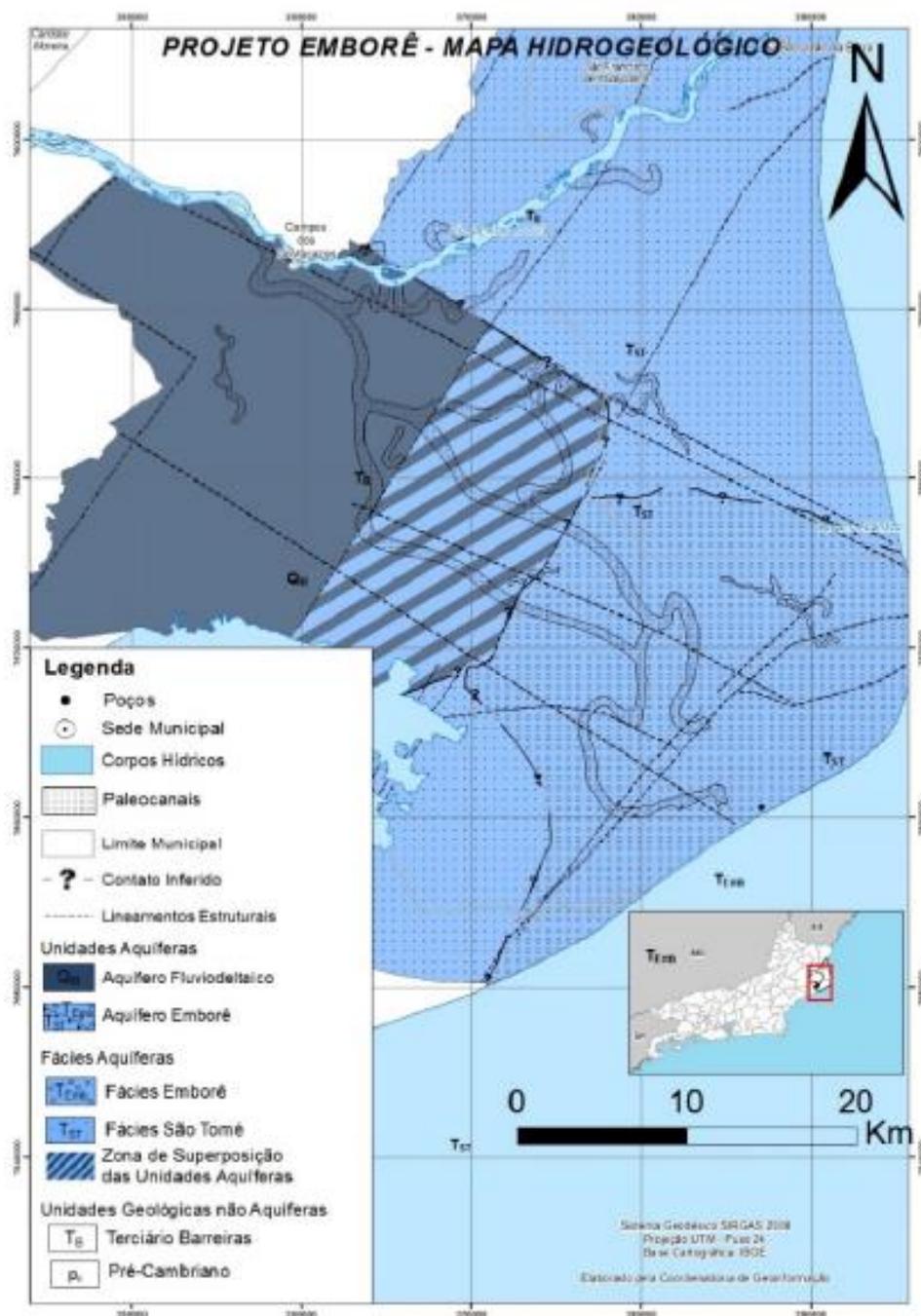


Figura 3.13. Mapa de delimitação dos aquíferos profundos da bacia de Campos segundo Silva Jr. et al. (2014).

4 ESTIMATIVA DA RECARGA NATURAL DOS AQUÍFEROS

4.1 Introdução

Dada a importância das águas subterrâneas como fonte de água doce, o monitoramento dos níveis d'água e o conhecimento da taxa de recarga dos aquíferos são necessários para uma gestão eficiente e sustentável das águas subterrâneas (de Vries e Simmers 2002; Healy 2010; Ronayne et al., 2017 e Baum et al., 2018).

A recarga de aquíferos corresponde ao fluxo de água descendente que atinge o nível freático, adicionando-se ao armazenamento das águas subterrâneas (Meinzer, 1923; Freeze e Cherry, 1979; Lerner et al., 1990; Scanlon et al., 2002; Healy, 2010). Embora seja um dos principais componentes para o estudo de sistemas aquíferos, a estimativa da recarga é um dos mais difíceis de obter, devido à grande variação das taxas de recarga no espaço e no tempo. Fatores como intensidade e duração das chuvas, evapotranspiração, escoamento superficial, mudanças de cobertura da terra, propriedades do aquífero e do solo, causam essa variação, complicando a estimativa da recarga. Estimativas adequadas são, portanto, difíceis de alcançar, dada as incertezas de cada método, escalas diferentes e o tipo de recarga que representam: recarga difusa, recarga direta através de fraturas, recarga através de aquíferos ou por leitos de cursos hídricos superficiais, como córregos e rios – recarga indireta (Healy, 2010; Cuthbert et al., 2016).

Uma forma de diminuir as incertezas da estimativa da recarga é a utilização de vários métodos simultâneos no cálculo desse parâmetro, no entanto, essa é uma medida cara e muitas vezes inviável, de modo que a escolha de um método de estimativa de recarga depende muitas vezes da disponibilidade dos dados, aplicáveis a um determinado método que não necessariamente seja o método de estimativa de recarga mais adequado para o local de estudo (Walker et al., 2019). De acordo com esses autores, as estimativas de recarga variam dependendo da técnica escolhida, seja devido as incertezas associadas aos dados e/ou métodos, suposições insatisfeitas, diferentes escalas espaço-temporal ou pelo diferente tipo de recarga que está sendo computada pelo método (Healy, 2010; Cook and Kilty, 1992; Scanlon et al., 2003; Siebert et al., 2014; Wendland et al., 2015).

Apesar dessa dificuldade, vários métodos foram aplicados para quantificar a recarga de água subterrânea (Healy, 2010). É possível destacar os métodos mais utilizados e promissores, sendo esses o método do Balanço de Massa de Cloreto (CMB - *Chloride Mass Balance*), o método de Flutuação da Superfície Piezométrica (WTF – *Water Table Fluctuation*), o método da Separação de hidrogramas e a modelagem de água subterrânea (Scanlon et al., 2002; Xu e Beekman, 2003; Delin et al., 2006; King et al., 2017; Walker et al., 2019). Xu e Beekman (2003) frisam que os métodos baseados em relações entre precipitação e variações da superfície piezométrica têm um maior potencial de prever a recarga subterrânea adequadamente.

A seleção do método de estimativa da taxa de recarga em aquíferos livres, resultam frequentemente na escolha de métodos físicos, especialmente, aqueles baseados na flutuação do nível d'água. O método WTF destaca-se como sendo o mais amplamente aplicado, provavelmente devido a abundância de dados disponíveis de variação do nível freático, bem como pela simplicidade e facilidade de ser aplicado. Vários estudos têm sido realizados em todo o mundo aplicando essa metodologia (Healy and Cook, 2002; Delin et al., 2006; Baum et al., 2018; Carvalho et al., 2014).

Chripim (2016) e Lapasta (2018) investigaram a mesma área de estudo utilizada aqui, em que fizeram uso de vários métodos para a compreensão adequada das propriedades do aquífero e previsão de respostas futuras. Embora não tenham focado apenas na determinação da recarga de aquíferos, os autores mencionados utilizaram diferentes abordagens para estimá-la, como o método do Balanço Hidrometeorológico de Thornthwaite-Mather - TMHB, CMB e WTF. Os resultados desses trabalhos foram utilizados para fins de comparação com os resultados atuais.

Segundo Lapasta (2018), estudos climáticos apresentaram previsões um tanto pessimistas para a região, de modo que a determinação confiável da recarga é imperativa, e também um instrumento para gerar conhecimento para permitir uma melhor avaliação do impacto das mudanças climáticas no regime pluviométrico e, conseqüentemente, na recarga aos aquíferos que abastecem a população. Assim, o objetivo desta pesquisa é estimar a recarga para os aquíferos livres da área de estudo, utilizando o método WTF.

4.2 Materiais e métodos

4.2.1 O método WTF (Water Table Fluctuation)

O método WTF baseia-se em medições de níveis freáticos em poços de monitoramento por um determinado período de tempo. Esse método está fundamentado na premissa de que as variações dos níveis de águas subterrâneas em aquíferos livres estão relacionadas com as mudanças na quantidade de água armazenada no aquífero, considerando que a água precipitada, após percolar no solo, atinge o nível freático, caracterizando a recarga (Healy e Cook, 2002). Este método é baseado na equação (4.1):

$$R = S_y \frac{dh}{dt} + D \cong S_y \frac{\Delta h}{\Delta t} \quad (4.1)$$

Em que R é a recarga estimada [LT^{-1}], S_y o coeficiente de rendimento específico do aquífero (adimensional), Δh a variação da profundidade do nível d'água devido a um evento de recarga [L], Δt é o intervalo de tempo de duração do evento de recarga e D a taxa de drenagem de água subterrânea [LT^{-1}]. Cuthbert et al. (2016) argumentam que as principais limitações do método WTF decorrem de dificuldades na estimativa adequada do S_y e do termo de drenagem (D). Considerando um aquífero em estado de regime permanente e com dimensões suficientemente grandes, a ponto de diminuir os efeitos de contorno, D pode ser considerado nulo, bem como todos os outros componentes do balanço hídrico, tais como, fluxo de base, entrada e saída subsuperficial e evapotranspiração são admitidos nulos durante a recarga estimada pelo método WTF.

Na equação 4.1 o termo Δh é determinado através da diferença entre o pico do hidrograma e o ponto mais baixo da curva de recessão extrapolada no mesmo instante em que o pico ocorre (Figura 4.1). Essa curva é baseada no trajeto que o gráfico teria caso não ocorresse o fenômeno da precipitação (Carvalho et al., 2014). Barreto (2006) acrescenta que o traçado da curva de recessão é subjetivo e tenta adaptar a função de defasagem entre o início da precipitação e o início da recarga.

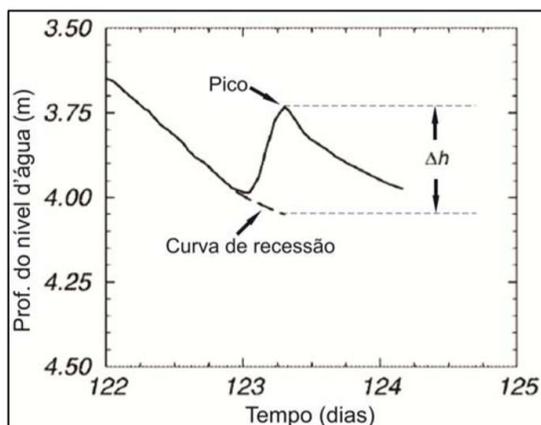


Figura 4.1. Representação da determinação de Δh (Fonte: Carvalho et al., 2014).

O termo S_y deve ser estimado ou calculado por vários métodos existentes (campo, laboratório ou empírico). Por definição, o rendimento específico de um aquífero livre consiste no volume de água descarregada pelo aquífero por unidade de área superficial por decréscimo unitário do nível d'água (Kruseman e De Ridder, 2000; Cabral, 2008).

Os valores S_y de rendimento específico foram estimados por formulação empírica com a devida comparação dos resultados obtidos com valores citados na literatura, assim como fizeram Wendland e Maziero (2008).

Uma formulação empírica para a avaliação de S_y é a equação de Biecinski (Pazdro, 1983, In: Alvarez e Niedzielski, 1996), que relaciona o valor de S_y com o valor de K através da seguinte expressão (Eq. 4.2):

$$S_y = 0.117 \cdot \sqrt[3]{K} \quad (4.2)$$

Em que K é a condutividade hidráulica, expressa em m/dia.

A condutividade hidráulica foi obtida através de ensaios *slug tests* realizados em quatro dos dez poços de monitoramento estudados (P1, P3, P5 e P7). Os dados de carga hidráulica vs. tempo foram processados no software Aquifer Test, aplicando o método de Hvorslev (1951).

4.2.2 Monitoramento dos níveis d'água e dados de precipitação

A área de estudo é uma planície costeira plana baixa, de modo que a suposição de recarga através de fluxo 1-D na vertical para baixo pode ser perfeitamente mantida. Os poços foram estrategicamente selecionados de forma a se obter uma distribuição espacial representativa da flutuação do lençol freático (Figura 4.2) e, que recobrissem as principais unidades hidrogeológicas existentes na área de estudo, que são as Areias Marinhas Litorâneas, os Sedimentos Continentais Indiferenciados e a Formação Barreiras.

O monitoramento do nível estático do aquífero livre e raso em poços previamente selecionados ocorreu durante o período de 2 anos. O primeiro ano compreendeu o período de outubro/2015 a setembro/2016 onde foram monitorados 10 poços distribuídos em toda área de estudo. O segundo ano de monitoramento, compreendeu o período de setembro/2018 a agosto/2019, sendo que nesse período, foram monitorados 07 poços. Para esse período, a quantidade de poços foi menor dada a escolha em priorizar os estudos na região de domínio das unidades hidrogeológicas representadas pelos Sedimentos Continentais Indiferenciados e as Areias Marinhas Litorâneas, isto é, nesse segundo ano de monitoramento, a região de domínio da Formação Barreiras não foi monitorada e, portanto, foram descartados 03 poços situados nessa região, que são os poços P8, P9 e P10.

Os poços possuem profundidade variando entre 5,0 e 14,0 m, com média de 8,5 m. Os níveis estáticos, por sua vez, apresentam variação entre 1,10 e 12,88 m, com média de 6,05 m. Em sua maioria, os poços rasos na região de estudo são construídos manualmente, a partir de ferramentas como o trado mecânico e completados com tubos de PVC, abertos para o aquífero apenas na parte inferior, com diâmetros entre 3" a 6", sendo mais comum na região a utilização de tubos de 4". A exceção são os poços P8, P9, e P10, que são poços escavados à mão, com diâmetros de aproximadamente 2 metros, estruturados lateralmente por tijolos ou anéis de concreto, popularmente conhecido na região como poços do tipo cacimba, construção típica dos poços rasos encontrados na região recoberta pela Formação Barreiras.

Os dados de níveis estáticos foram obtidos manualmente, através do equipamento eletrônico *Water Level Meter*, modelo 101 da *Solinst*. Ao longo dos 2 anos monitorados, os dados dos níveis estáticos em cada um dos poços foram obtidos numa frequência mensal.

A maioria dos poços de monitoramento são utilizados pela população local para consumo humano e algumas atividades domésticas, no entanto, com poucas retiradas d'água ao longo do dia. Contudo, antes das visitas aos poços de monitoramento, os moradores eram avisados, para que o bombeamento d'água pudesse ser interrompidos com pelo menos 12 horas de antecedência para a medição do nível, conforme proposto por Feitosa e Feitosa (2008).

Os dados de chuva para o período de monitoramento do nível das águas subterrâneas foram obtidos a partir de três estações pluviométricas na área de estudo: Campos (latitude: -21,74; longitude: -41,33; altitude: 11m), Farol de São Tomé (latitude: -22,02; longitude: -41,03; altitude: 8m) e São Francisco de Paula – Cacimbas (latitude: -21,28; longitude: -41,06). Os dados são registrados e disponibilizados no site da HidroWeb, do Sistema Nacional de Informações sobre Recursos Hídricos (ANA, 2019). No presente estudo, essas estações foram denominadas EP1, EP2 e EP3, respectivamente.

A medição dos dados pluviométricos é essencial para identificar sua influência na flutuação das águas subterrâneas, uma vez que é o principal fator responsável pela recarga de aquíferos livres (Moon et al., 2004).

Manoel Filho (2008) descreve os métodos mais utilizados para o cálculo da precipitação média em uma bacia hidrográfica, sendo esses: a média aritmética, o método dos Polígonos de Thiessen's e o método das Isoietas, destacando os dois últimos, como métodos que consideram a variabilidade espacial das estações.

Segundo Manoel Filho (2008), o método das isoietas é considerado como o mais preciso para estimar a precipitação média em uma área. No entanto, a confiabilidade desse método requer a experiência do analista, que deve levar em conta a topografia e outros fatores que condicionam a variabilidade espacial, sendo, portanto, um método mais complexo e trabalhoso do que o método de polígono de Thiessen que, por sua vez, não leva em conta as características topográficas.

A precipitação média na área de estudo e a área de influência de cada estação pluviométrica foram determinadas através do método dos polígonos de Thiessen, que é dado pela equação 4.3:

$$P_m = \sum W_i P_i \quad (4.3)$$

Em que, P_m é a precipitação média, W_i o peso calculado ao dividir a área de cada polígono (A_i) pela área total (A) e P_i é a precipitação em cada estação pluviométrica.

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Análise da precipitação

Os fatores que foram levados em conta para a escolha do método dos polígonos de Thiessen ao invés do método das isoietas foram, fundamentalmente, a quantidade e distribuição espacial das estações pluviométricas, especialmente a estação EP2, que está localizada muito perto do limite da área de estudo. Estas condições não favorecem a aplicação de um método que seja sensível à variabilidade espacial das estações. Outro aspecto que tornou a aplicação do método dos polígonos de Thiessen mais adequado para este estudo foi a topografia da região, caracterizada por uma planície extensa, consideravelmente plana e, portanto, favorável à aplicação de um método no qual as características do relevo não sejam consideradas.

A Figura 4.2 mostra a distribuição espacial das estações pluviométricas com suas respectivas áreas de influência e a localização de poços de monitoramento.

Os dados pluviométricos para os 2 anos de monitoramento, extraídos do Sistema Nacional de Informações sobre Recursos Hídricos (HidroWeb), individualmente para as estações EP1, EP2 e EP3, foram de 707,7 mm; 412,3 mm e 807,2 mm, respectivamente, para o período de outubro de 2015 a setembro de 2016 e de 780,7 mm; 668,2 mm e 855,5 mm, respectivamente, para o período de setembro de 2018 a agosto de 2019.

A área de influência das estações pluviométricas na área de estudo, obtida dos polígonos de Thiessen para as estações EP1, EP2 e EP3, foi de 1.418,3 km², 881,8 km² e 1.328,2 km², respectivamente.

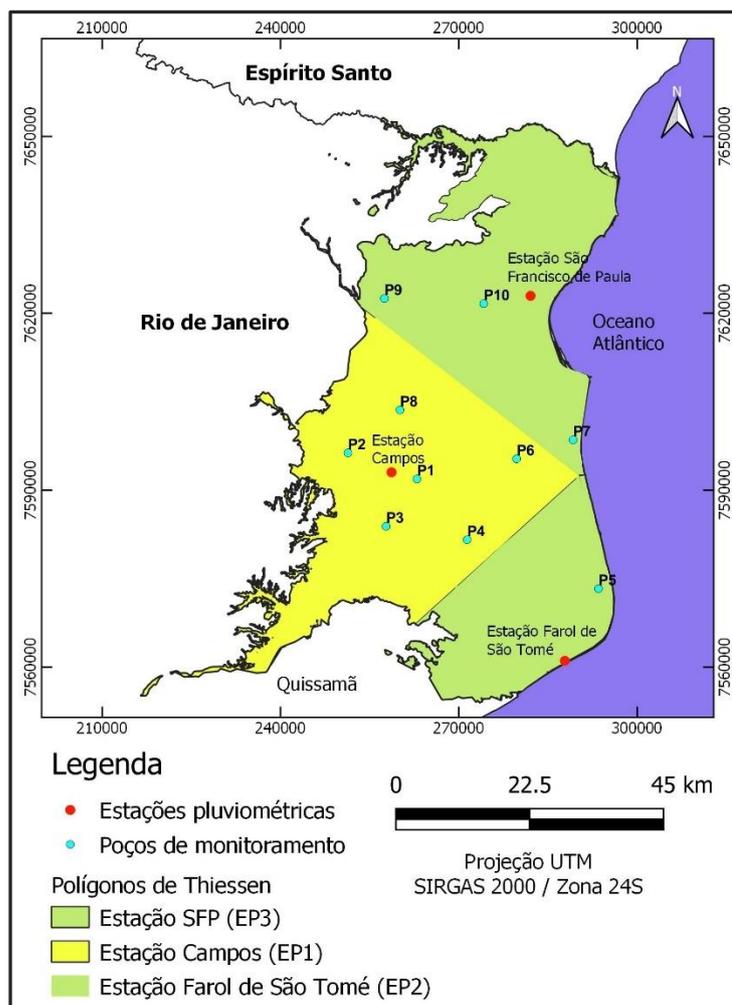


Figura 4.2. Distribuição espacial das estações pluviométricas com suas respectivas áreas de influência e localização de poços de monitoramento.

Foi possível observar que, durante o período de monitoramento, os maiores índices pluviométricos ocorreram na região de São Francisco do Itabapoana, porção nordeste da área de estudo. Na Figura 4.2, é possível observar que as estações pluviométricas EP1, EP2 e EP3 exercem influência em pelo menos um dos poços monitorados.

A precipitação média na área de estudo, estimada pela equação (4.3), ou seja, pelo método dos polígonos de Thiessen para o período de outubro de 2015 a setembro de 2016, foi de 672,32 mm e para o período de setembro de 2018 a agosto de 2019, foi de 780,73 mm. Estes valores representam uma redução no índice pluviométrico de aproximadamente 33% e 23%, respectivamente, quando comparado com a média histórica para Campos e região, que segundo as Normais Climatológicas de 1981-2010 registradas pelo INMET, é da ordem de 1007,5 mm/ano (Correia et al., 2018).

De acordo com a classificação climática de uma região com base no índice pluviométrico anual (Healy, 2010), a área de estudo se enquadra em uma região de clima subúmido a úmido, isto é, com precipitação média anual variando entre 500 a 1000 mm/ano e acima de 1000 mm/ano, respectivamente. As regiões com esse tipo de clima são indicadas como as mais apropriadas para a aplicação dos métodos de recarga baseados nas flutuações do nível freático.

4.3.2 Rendimento específico

A Tabela 4.1 mostra os dados de condutividade hidráulica e os de rendimento específico, estimados por meio da equação (4.2), bem como os retirados da literatura (JOHNSON, 1967). Esta tabela mostra ainda as características dos materiais, em termos de textura dos sedimentos, e os intervalos de valores de S_y , reportados por Johnson.

Tabela 4.1. Condutividade hidráulica (K) e rendimento específico (S_y) estimados para este estudo.

Poço monitorado	Textura do sedimento	S_y (por Johnson)	K (m/dia)	S_y (Estimada pela Eq.2)
P1	Areia média	0,15 – 0,32	37,80	0,20
P2	Areia média	0,15 – 0,32	37,80	0,20
P3	Areia fina a média	0,10 – 0,32	30,24	0,19
P4	Areia fina a média	0,10 – 0,32	30,24	0,19
P5	Areia fina	0,10 – 0,28	11,40	0,17
P6	Areia fina a média	0,10 – 0,32	34,26	0,19
P7	Areia fina a média	0,10 – 0,32	34,26	0,19
P8	Argila arenosa	0,03 – 0,12	-	0,07*
P9	Argila arenosa	0,03 – 0,12	-	0,07*
P10	Argila arenosa	0,03 – 0,12	-	0,07*

*Valores médios de S_y para argila arenosa relatado por Johnson.

A condutividade hidráulica foi obtida através da realização de ensaios *slug tests* em quatro dos dez poços de monitoramento estudados (P1, P3, P5 e P7). Para os poços P2, P4 e P6 foram considerados valores equivalentes aos obtidos nos ensaios *slug tests* para os poços P1, P3 e P7, respectivamente, uma vez que eram poços com semelhantes textura de sedimentos na camada filtrante.

Os valores de condutividade hidráulica encontrados são semelhantes entre si (em ordem de magnitude) e compatível com os valores de condutividade hidráulica determinados por Bernardes (2005). Esse autor utilizou testes de campo e laboratório em solos arenosos saturados na mesma área de estudo, em que foram encontrados valores entre 8,64 m/dia e 86,4 m/dia.

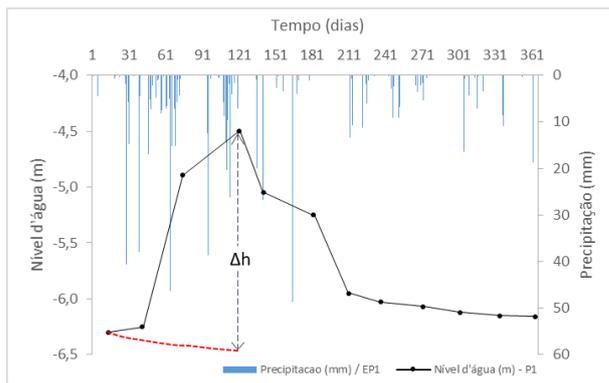
Comparando os valores de S_y calculados (pela equação de Biecinski) com os relatados na literatura, como mostrado na Tabela 4.1, pode-se notar que os valores determinados para os poços P1 a P7 estão dentro da faixa de valores relatados por Johnson.

Wendland e Maziero (2008) realizaram um trabalho semelhante na avaliação da recarga do aquífero freático na região urbana de São Carlos – SP. Segundo estes autores, a adoção dos valores de S_y determinados pela equação de Biecinski, baseada em dados de condutividade hidráulica, retrata a dificuldade em eliminar incertezas em qualquer método existente (de campo, de laboratório ou empírico).

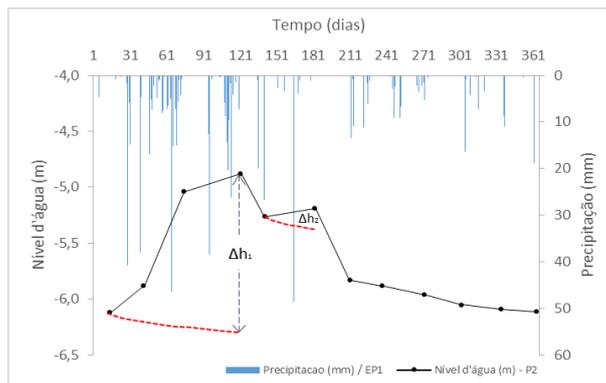
Para P8, P9 e P10, que são poços do tipo cacimba construídos no aquífero Barreiras, foi adotado o valor de rendimento específico reportado por Johnson para argila arenosa ($S_y = 0,07$), assim como fizeram outros autores em estudos na Formação Barreiras, em outra região costeira do Brasil (Coelho et al., 2012), bem como na mesma área de estudo do presente trabalho de pesquisa (Chrispim, 2016).

4.3.3 Flutuação do nível d'água

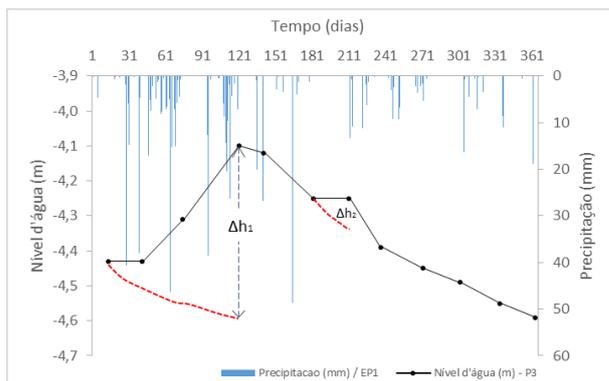
A variação do nível d'água nos dez poços monitorados são apresentadas na Figura 4.3, juntamente com a representação gráfica dos registros de chuvas ao longo do período de monitoramento (outubro/2015 a setembro/2016). As Figura 4.3 (a), Figura 4.3 (b), Figura 4.3 (c), Figura 4.3 (d), Figura 4.3 (f) e Figura 4.3 (h), mostram a flutuação do nível d'água para os poços P1, P2, P3, P4, P6 e P8, respectivamente, os quais estão sob a influência da estação pluviométrica EP1 (Estação de Campos). O poço P5 está sob influência da EP2 (Farol de São Tomé) (Figura 4.3 (e)) e os poços P7, P9 e P10 estão sob influência da EP3 (São Francisco de Paula – Cacimbas), Figura 4.3 (g), Figura 4.3 (i) e Figura 4.3 (j), respectivamente.



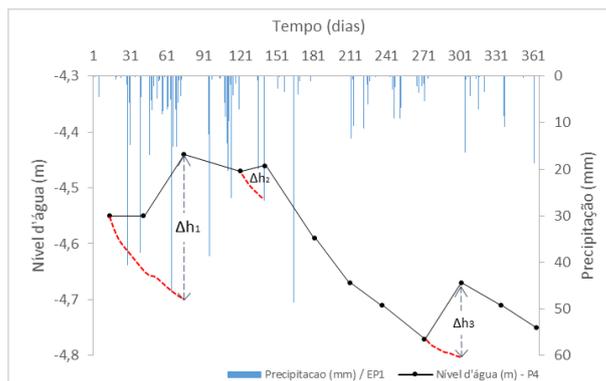
(a)



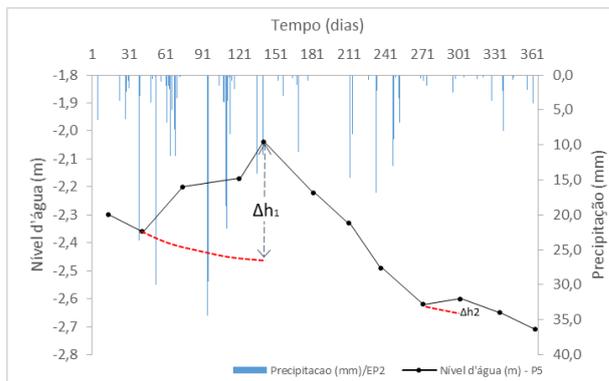
(b)



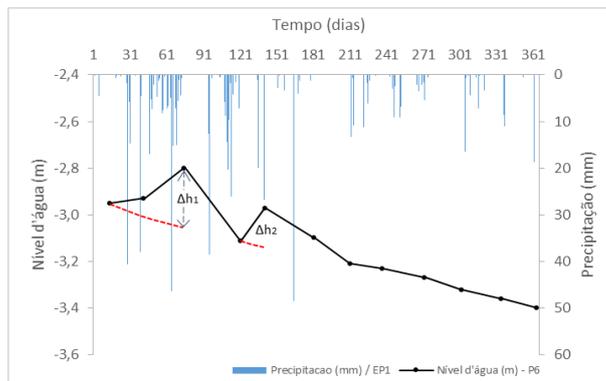
(c)



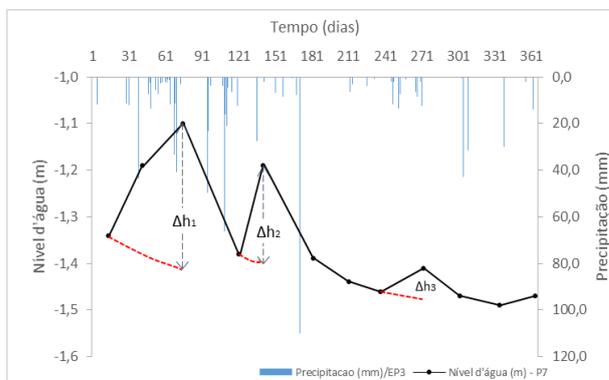
(d)



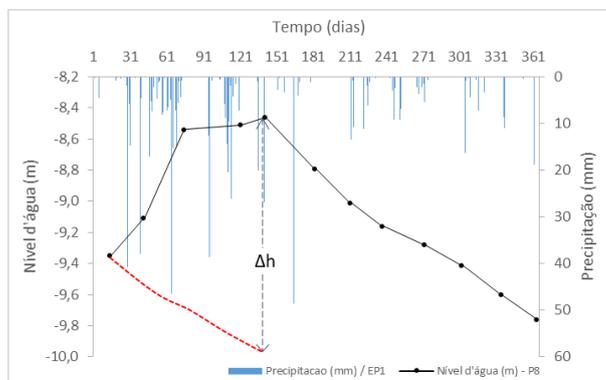
(e)



(f)



(g)



(h)

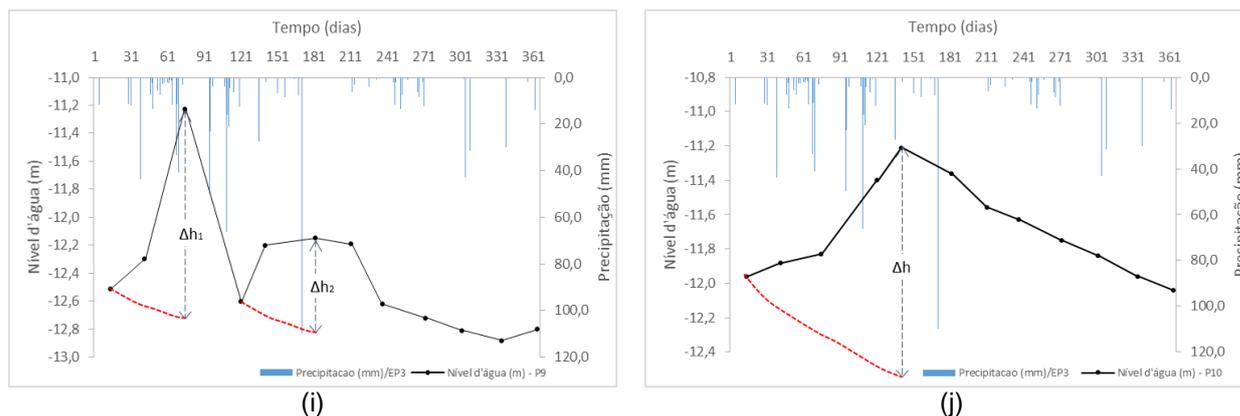


Figura 4.3. Flutuação do nível d'água juntamente com o registro da precipitação ao longo do período de outubro/2015 a setembro/2016, para os poços (a) P1 sob influência da estação pluviométrica EP1; (b) P2 sob influência da EP1; P3 sob influência da EP1; P4 sob influência da EP1; P5 sob influência da EP2; P6 sob influência da EP1; P7 sob influência da EP3; P8 sob influência da EP1; P9 sob influência da EP3 e P10 sob influência da EP3. E, ainda, extrapolação da curva de recessão e determinação do Δh em cada um dos 10 poços monitorados.

A maioria dos poços apresentam curvas de flutuação de nível d'água semelhantes, com um aumento máximo no nível d'água entre os dias 60 - 150, seguido por um declínio gradual, distinguindo-se dois padrões sazonais distintos durante o período avaliado (Outubro de 2015 a Setembro de 2016), associados ao regime climático: um com elevada pluviosidade, que se estende de outubro a março, destacando os meses de novembro, dezembro e janeiro como os mais chuvosos; e o outro com baixa pluviosidade, que vai de abril a setembro.

Para o período de monitoramento de setembro de 2018 a agosto de 2019, a variação do nível d'água nos sete poços monitorados são apresentadas na Figura 4.4, juntamente com a representação gráfica dos registros de chuvas ao longo desse período. Sendo que, as Figura 4.4 (a), Figura 4.4 (b), Figura 4.4 (c), Figura 4.4 (d) e Figura 4.4 (f), mostram a flutuação do nível d'água para os poços P1, P2, P3, P4 e P6, respectivamente, os quais estão sob a influência da estação pluviométrica EP1 (Estação de Campos). O poço P5 está sob influência da EP2 (Farol de São Tomé) (Figura 4.4 (e)) e o poço P7 sob influência da EP3 (São Francisco de Paula – Cacimbas), Figura 4.4 (g).

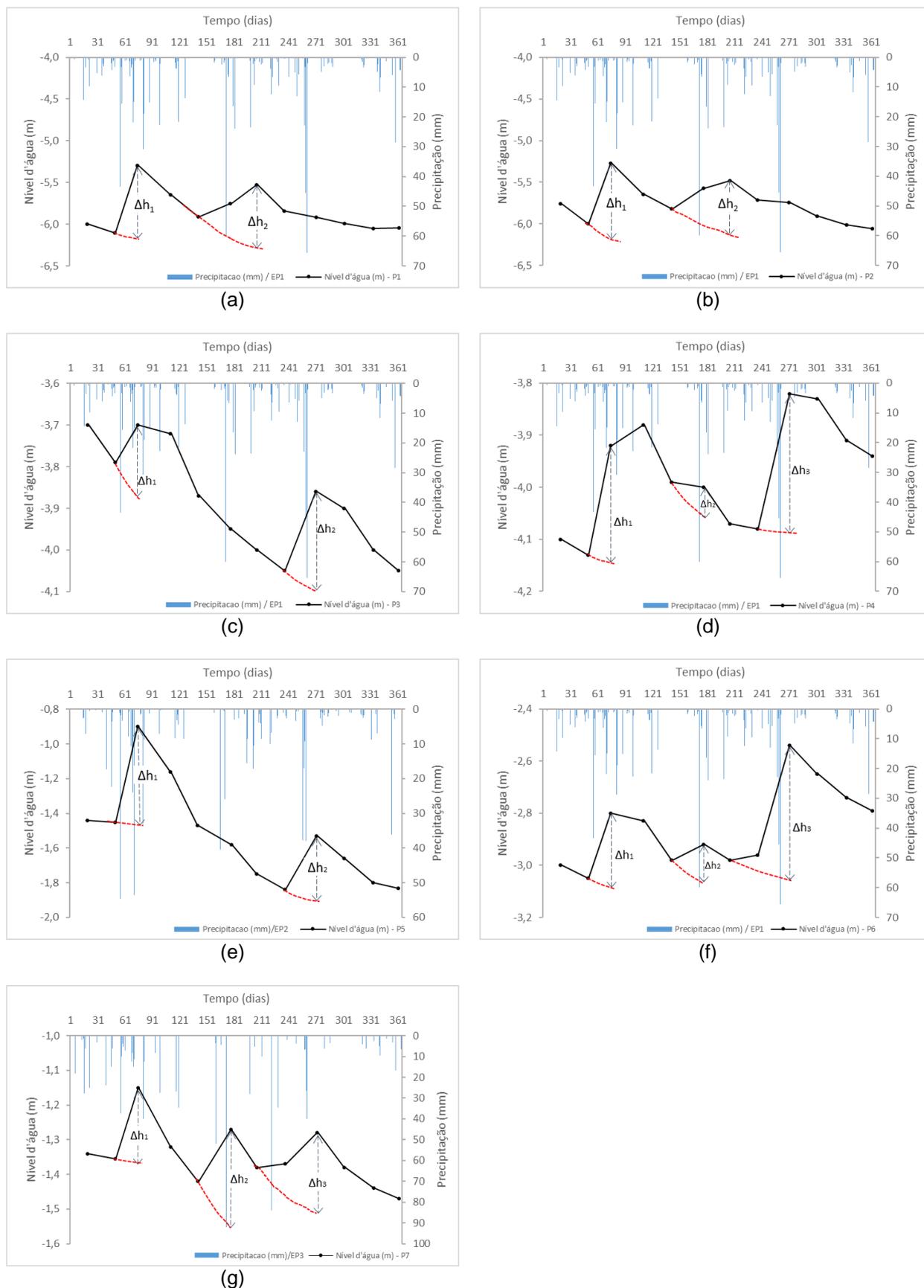


Figura 4.4. Flutuação do nível d'água juntamente com o registro da precipitação ao longo do período de setembro/2018 a agosto/2019, para os poços (a) P1 sob influência da estação pluviométrica EP1; (b) P2 sob influência da EP1; P3 sob influência da EP1;

P4 sob influência da EP1; P5 sob influência da EP2; P6 sob influência da EP1 e P7 sob influência da EP3. E, ainda, extrapolação da curva de recessão e determinação do Δh em cada um dos 07 poços monitorados.

Na Figura 4.4, a maioria dos poços apresentam curvas de flutuação de nível d'água semelhantes, em que foram registrados, na maioria dos casos, 2 picos com aumento máximo no nível d'água entre os dias 60 - 90, e os dias 240 - 270. Alguns poucos poços mostraram 3 picos de aumento máximo no nível d'água, que foi o caso dos poços P4, P6 e P7. Para esses poços, além dos picos já mencionados, foi observado também um máximo no nível d'água entre os dias 150 - 180.

As poucas diferenças apresentadas em algumas curvas de flutuação de nível d'água (Figura 4.3 e Figura 4.4) podem estar relacionadas ao fato das medições dos níveis d'água mensais, tornando possível omitir respostas a eventos pluviométricos de grande intensidade e de curta duração que possam ter ocorrido ao longo dos dias (registros sub-mensais) e, também, devido à característica da variabilidade temporal e espacial da chuva, registrados por apenas 3 estações, que apesar de exercerem influência em pelo menos um dos poços (pelo polígono de Thiessen), podem acarretar no uso de informações pluviométricas com certo grau de incerteza, sobretudo para os poços mais afastados das estações, como é o caso dos poços P4, P6, P7 e P9 (Figura 4.2).

Apesar das incertezas decorrentes das medições mensais do nível d'água, esta é uma metodologia válida e comumente aplicada em estudos de recarga pelo método WTF, citam-se por exemplo, Baum et al., (2018), Carvalho et al., (2014) e Takounjou et al., (2011).

Os valores de Δh foram determinados pela diferença entre o pico da curva de flutuação do nível d'água e o ponto mais baixo na curva de recessão. A determinação deste parâmetro também oferece um certo grau de incerteza, uma vez que sua estimativa está baseada em uma curva de recessão em que o traçado é subjetivo (Carvalho et al., 2014; Barreto, 2006). No entanto, essas curvas foram desenhadas com o máximo cuidado possível, de forma que pudessem realmente representar a função de defasagem entre o início da precipitação e o início da recarga. As curvas de recessão foram extrapoladas, muitas vezes, a partir do primeiro ponto da curva de flutuação no nível d'água, sobretudo, para as curvas do monitoramento do período de outubro/2015 a setembro/2016 (Figura 4.3), em que o gradiente de recessão naquele

momento ainda não era conhecido diretamente. A extrapolação dessas curvas foi baseada no padrão histórico de chuvas na região, que apresenta um período típico de seca de abril a setembro, iniciando o período chuvoso a partir de outubro (Correia et al., 2018).

Apesar das incertezas envolvidas, observou-se que as curvas de flutuação do nível d'água são compatíveis, proporcionando uma boa representação da resposta às chuvas. E, ainda, apesar dos níveis d'água terem sido medidos mensalmente, o comportamento das curvas de flutuação para os poços monitorados provou ser representativo da flutuação em função da precipitação. As curvas de flutuação obtidas sugerem uma relação direta entre a precipitação e a recarga dos aquíferos livres e rasos na área de estudo.

4.3.4 Estimativa da recarga

A recarga foi estimada para cada um dos poços monitorados utilizando a equação 4.1, em que o valor de Δt é equivalente ao período de 1 ano. O valor do parâmetro $\Sigma \Delta h$ foi determinado graficamente, ao se extrapolar as curvas de recessão do nível d'água em cada poço monitorado (Figura 4.3 e Figura 4.4).

Os valores obtidos para $\Sigma \Delta h$, recarga (R) e a taxa de recarga (r), estimados para cada poço são apresentados na Tabela 4.2. Em termos de valores médios obteve-se uma recarga estimada em 152,9 mm, e taxa de recarga de 21,8%, da média pluviométrica para o período de outubro/2015 a setembro/2016 e, uma recarga estimada em 183,9 mm, e taxa de recarga de 23,8%, da média pluviométrica para o período de setembro/2018 a agosto/2019.

Tabela 4.2. Estimativa da recarga pelo método WTF.

Poço Monitorado	$\Sigma\Delta h$	R	r	$\Sigma\Delta h$	R	r
	(m)	(mm)	(%)	(m)	(mm)	(%)
	(Out/2015 a Set/2016)			(Set/2018 a Ago/2019)		
P1	1,85	370	52,3	1,63	326	41,8
P2	1,55	310	43,8	1,58	316	40,5
P3	0,60	114	16,1	0,42	79,8	10,2
P4	0,45	85,5	12,1	0,54	102,6	13,1
P5	0,48	81,6	19,8	0,89	151,3	22,6
P6	0,53	100,7	14,2	0,92	174,8	22,4
P7	0,57	108,3	13,4	0,72	136,8	16
P8	1,52	106,4	15	-	-	-
P9	2,20	154	19,1	-	-	-
P10	1,40	98	12,1	-	-	-
Média	1,11	152,9	21,8	1,0	183,9	23,8
Máx.	2,20	370	52,3	1,6	326	41,8
Mín.	0,45	81,6	12,1	0,4	79,8	10,2

$\Sigma\Delta h$ - Variação da profundidade do nível d'água; R - recarga e r - taxa de recarga.

O objetivo do presente trabalho foi estimar a recarga utilizando o método WTF. Contudo, para buscar a validação desses resultados, foi feita uma comparação com outros trabalhos de pesquisa na região.

Embora não fosse o foco principal de suas pesquisas, Chrispim (2016) e Lapasta (2018), avaliaram a recarga dos aquíferos livres e rasos na mesma área de estudo aqui utilizada. Em ambos os trabalhos, foram aplicados o método do Balanço Hidrometeorológico de Thornthwaite-Mather (TMHB), o método do Balanço de Cloretos (CMB), e o método WTF (em três poços de monitoramento, apenas). A Tabela 4.3 mostra as estimativas de recargas (R) e taxas de recargas (r) calculadas por esses autores, bem como informações sobre o período considerado na análise da recarga e precipitação média registrada para o período investigado.

Os diversos resultados encontrados para a recarga e taxa de recarga pelos métodos aplicados e períodos de investigação considerados, mostram uma recarga média entre 78 e 163,9 mm/ano e taxa média de recarga entre 8,2 e 26% da pluviométrica (Tabela 4.3).

Tabela 4.3. Estimativas de recarga calculadas por Chrispim (2016) e Lapasta (2018).

Autor	Método	Período investigado	Precipitação média (mm/ano)	R (mm/ano)	r (%)
Chrispim (2016)	TMHB	42 anos (1972 - 2014)	951	78	8,2
Lapasta (2018)	TMHB	56 anos (1961 - 2017)	946	108,8	11,5
Chrispim (2016)	CMB	1 ano (Jun/2014 - Mai/2015)	519,3*	95*	18,3
Lapasta (2018)	CMB	07 meses (Jan/2017 - Ago/2017)	530,7*	94,4*	17,8
Chrispim (2016)	WTF	1 ano (Jun/2014 - Mai/2015)	490,4*	127,7*	26
Lapasta (2018)	WTF	09 meses (Nov/2016 - Ago/2017)	844,3*	163,9*	19,4

* Precipitação total [mm] e recarga total - R [mm] para período investigado (1 ano).
 TMHB - método do Balanço Hidrometeorológico de Thornthwaite-Mather; CMB - método do Balanço de Cloretos e WTF - método da flutuação do nível d'água.

Os resultados obtidos por Chrispim (2016) e Lapasta (2018) mostram valores de recarga mais baixos utilizando o método TMHB, recarga em torno de 78 a 108,8 mm/ano, e taxa de recarga em torno de 8,2 e 11,5% da precipitação, respectivamente.

Os valores encontrados com a aplicação do método CMB foram em torno de 95 mm e taxa de recarga de 18%, para ambos os autores.

Em particular, para o presente trabalho, os altos valores obtidos para a recarga nos poços P1 e P2 (Tabela 4.2) podem ser explicados, provavelmente, pela proximidade que se encontram do rio Paraíba do Sul, cerca de 60 m e 130 m de distância, respectivamente. Esta provável explicação é corroborada por Silva Jr. et al. (2014) que ao apresentarem um modelo conceitual para o aquífero fluviodeltaico, sugerem que a recarga desse aquífero se dá pela precipitação pluviométrica e pelo rio Paraíba do Sul. Ainda, Chrispim (2016) observou uma significativa variação na flutuação do nível freático no poço P1 durante o período de sua investigação (2014 a 2015), sendo constatado, inclusive, o rebaixamento do nível freático a ponto de o poço se apresentar seco, justamente no período de grande estiagem no qual o rio Paraíba do Sul apresentou cotas muito baixas.

Portanto, um valor mais representativo pode ser obtido excluindo os poços P1 e P2. Com isso, a média dos outros oito poços é de 106,1 mm para a recarga e 16,5% para a taxa de recarga, para o período de outubro de 2015 a setembro de 2016. E,

para o período de monitoramento de setembro de 2018 a agosto de 2019, a média dos outros cinco poços é de 129,1 mm para a recarga e 16,9% para a taxa de recarga.

A Figura 4.5 mostra uma comparação entre as taxas de recarga encontradas no presente trabalho com os resultados das taxas de recarga estimadas por Chripim (2016) e Lapasta (2018). Observou-se que foram encontrados valores de recarga mais elevados para o método WTF, em torno de 19,4 a 26% da precipitação média. Lapasta (2018) destaca que os altos valores encontrados para recarga pelo método WTF podem ser explicados pela provável existência de uma ou mais fontes de recarga, além da precipitação, por exemplo, o rio Paraíba do Sul.

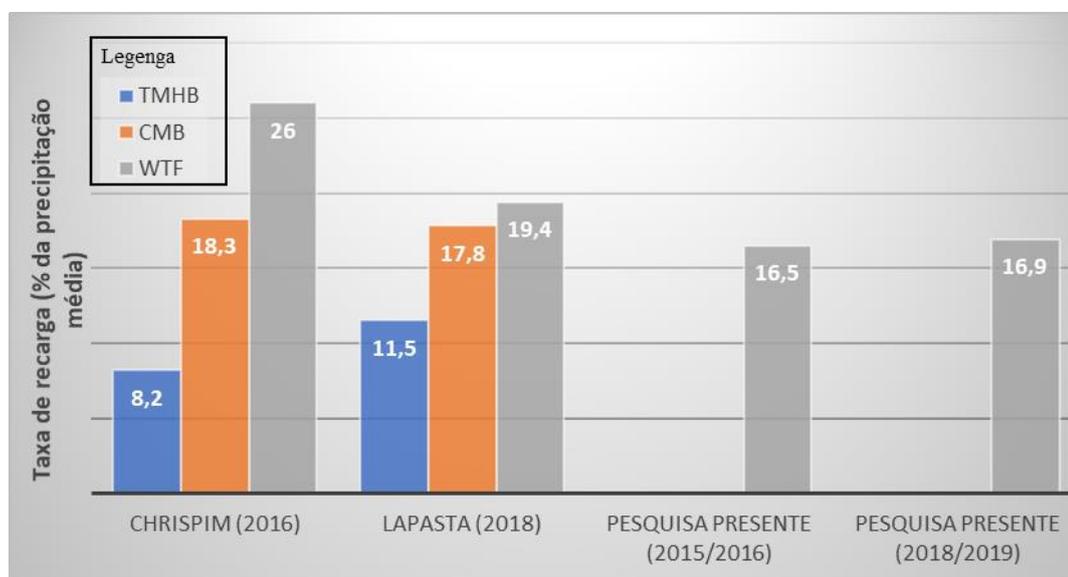


Figura 4.5. Comparação entre os valores da taxa de recarga estimados a partir dos métodos TMHB, CMB e WTF por Chripim (2016), Lapasta (2018) e pelo presente trabalho (WTF, apenas).

Vale salientar que a estimativa de recarga calculada neste trabalho está de acordo com vários outros estudos realizados em outras regiões do Brasil, tais como Baum et al (2018), Carvalho et al (2014) e Wendland e Maziero (2008), que apresentam em seus resultados taxas de recarga entre 12 a 17%.

Portanto, apesar das limitações encontradas na metodologia aplicada neste trabalho, pode-se considerar que a estimativa da recarga pelo método WTF na área de estudo foi coerente. Assim, favorecendo a indicação deste método como aceitável para aplicação em trabalhos futuros e, também, como uma ferramenta a ser utilizada pelos gestores dos recursos hídricos da região.

5

CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA E ISOTÓPICA

5.1 Introdução

A composição química das águas subterrâneas é o resultado da combinação de vários fatores que incluem o tipo e intensidade da recarga, litologias percoladas nos aquíferos e na bacia, tempo de residência da água na formação rochosa, das características climáticas, do relevo, entre outros (Mourão, 2007; Gomes et al., 2013; Goffermann et al., 2015).

É possível notar, no Brasil e no mundo, a preocupação da comunidade acadêmica e científica quanto ao desenvolvimento de pesquisas voltadas ao conhecimento da qualidade das águas subterrâneas, dada a importância desse recurso natural que vem sendo cada vez mais demandado como suprimento aos mais variados tipos de uso, tais como consumo humano, irrigação e agricultura, indústrias, dessedentação de animais, recreação, entre outros (Condesso de Melo et al. 2010; ANA, 2013; Margat e Van der Gun, 2013; Clark, 2015; Pita et al. 2018; Ghouili et al, 2018).

Mais precisamente, na região do presente estudo é possível observar que diversas pesquisas hidrogeoquímicas e trabalhos correlatos vêm sendo levadas a cabo nos últimos anos, podendo-se destacar Alves et al. (2010), Mello et al. (2010), Alves et al. (2011), Costa et al. (2011), Chrispim et al. (2012), Cerqueira (2014), Silva Jr et al. (2014), Martins (2015), Chrispim (2016), Lapasta (2018), Martins et al. (2018) e Chrispim et al. (2019).

5.2 Materiais e métodos

As etapas de trabalho que permitiram a caracterização hidroquímica das águas subterrâneas da área de estudo envolveram a realização de um inventário e cadastramento de poços tubulares, coleta de amostras de água para análise e avaliação físico-química.

A etapa de inventário de poços foi realizada inicialmente com o levantamento de dados existentes na Oficina de Geologia do LECIV/UENF (OFIGEO) e no Laboratório de Hidrogeologia do Departamento de Geologia da UFRJ, onde há um

vasto acervo de fichas com resultados de análises físico-químicas levantadas em trabalhos/projetos anteriores, bem como junto ao banco de dados de informações de águas subterrâneas do Serviço Geológico do Brasil (SIAGAS-CPRM), companhias de abastecimento (CEDAE e Águas do Paraíba), prefeituras municipais e do Instituto Estadual do Ambiente (INEA).

O cadastro de poços com dados de análises físico-químicas balanceadas foi ampliado a partir da realização de novas campanhas de coleta de amostras de águas subterrâneas.

A possibilidade de nova campanha de amostragem foi viabilizada a partir do recurso financeiro captado junto à AGEVAP/CEIVAP – Comitê de Bacia Hidrográfica do Baixo Paraíba do Sul.

Desta forma, o levantamento dos dados existentes somados aos novos dados levantados nesse trabalho, resultaram no cadastrado de 108 poços com dados de análises físico-químicas na área de estudo.

As análises físico-químicas foram realizadas pelo LABÁGUAS/PUC-RJ (Laboratório de Caracterização de Águas da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro).

Foram analisadas as concentrações dos constituintes iônicos maiores encontrados nas águas subterrâneas: cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), sódio (Na^+), potássio, (K^+) bicarbonato (HCO_3^-), cloreto (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}) e ainda nitrato (NO_3^-), brometo (Br^-) e as características físico-químicas: potencial hidrogeniônico (pH) e condutividade elétrica (CE), ambas medidas *in loco*. Os cátions e ânions maiores foram analisados por cromatografia de íons.

A validação dos resultados das análises físico-químicas fornecidos pelo laboratório foi realizada com base no cálculo do balanço iônico, realizado com o emprego do programa Qualigraf (Mobus, 2002). Esse programa calcula o erro prático (Ep) por meio da aplicação da metodologia definida por Custodio e Llamas (1983) e por Logan (1965). Foram utilizadas nesse trabalho as amostras que apresentaram erros inferiores a 10%, com exceção de 4 amostras que possuem erro no balanço iônico entre 13% a 16% e que dada a localização estratégica desses poços, optou-se por utilizar esses dados.

Através dos dados existentes no laboratório de geologia da UENF (OFIGEO), somados aos novos dados levantados no presente trabalho de pesquisa, foi possível também, a obtenção de análises isotópicas de oxigênio-18 (^{18}O) e deutério (^2H) em 18 amostras, analisadas em relação ao padrão V-SMOW e de trítio (^3H) em 14 amostras, realizada por espectrometria de cintilação líquida após enriquecimento eletrolítico da amostra. As análises físico-químicas dos isótopos estáveis ^{18}O e ^2H e do radioisótopo ^3H foram realizadas no Laboratório Hydroisotop GmbH na Baviera, Alemanha. A concentração de carbono-13 (^{13}C) e carbono-14 (^{14}C) foram medidas em 02 amostras, sendo que a concentração de ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}$) foi realizada por meio do espectrômetro de massa de razão isotópica, em relação ao padrão V-PDB, com desvio padrão de $\pm 0,3\text{‰}$ e a concentração de ^{14}C foi medida com o espectrômetro de aceleração de massa. As análises do isótopo estável ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}$) e do radioisótopo ^{14}C foram realizadas no laboratório Beta Analytic em Miami, Florida, EUA.

Os poços com dados de análises físico-químicas efetivamente utilizados neste trabalho, foram plotados no mapa hidrogeológico da área de estudo, para obter uma classificação de cada poço por aquífero. Essa classificação foi feita tanto para os poços rasos (< 20 m de profundidade), quanto para os poços profundos.

Os resultados das análises físico-químicas foram tratados por meio de procedimentos de estatística básica, da aplicação de diagramas hidroquímicos (Piper e Schoeller), do estudo das razões iônicas e diagramas binários, do cálculo do índice de saturação, da aplicação de métodos isotópicos e por diagramas de classificação das águas para utilização na irrigação.

Para a avaliação da estatística básica foi utilizado o *software* Excel e, a partir dos dados devidamente organizados em planilha, foram calculados os valores médios, máximos e mínimos dos parâmetros medidos em campo e das concentrações dos cátions e ânions principais.

O emprego de diagramas hidroquímicos, bem como o estudo das razões iônicas são amplamente utilizados para classificação e interpretação da hidrogeoquímica de aquíferos costeiros, permitindo, inclusive, o estudo da origem da salinidade e diferenciar a gênese da água subterrânea (Gomes, 2012; Gomes *et al.*, 2013; Martins, 2015; Silva Jr *et al.*, 2014; Chrispim, 2016 e Neogi *et al.* 2017). Para a elaboração dos diagramas de Piper e Schoeller, foi utilizado o programa Aquachem 5.1.

Para o estudo das razões iônicas, foram analisadas as mais comumente empregadas em trabalhos de cunho hidroquímico de águas subterrâneas em regiões costeiras, a saber: $r\text{Na}^+/r\text{Cl}^-$, $r\text{Cl}^-/r\text{HCO}_3^-$, $r\text{Mg}^{2+}/r\text{Ca}^{2+}$ e $r\text{Cl}^-/r\text{Br}^-$ (Gomes *et al.*, 2013; Sanches, 2015; Chrispim, 2016 e Itabaiana *et al.*, 2018).

O emprego do índice de saturação (IS) possibilita compreender as influências dos constituintes litológicos na composição química das águas subterrâneas (Silva *et al.* 2020). Esse índice revela a reatividade dos minerais que estão em subsuperfície e em contato com a água subterrânea (Sheikhy Narany *et al.*, 2014), apontando o estado de equilíbrio ou desequilíbrio de um determinado mineral em uma determinada solução e seu potencial para precipitar ou dissolver (Damiani, 2015). O IS é calculado de acordo com a Equação 5.1:

$$\text{IS} = \log\left(\frac{IAP}{K}\right) \quad (5.1)$$

Em que o IAP é o produto da atividade iônica e o K é denominado de constante de equilíbrio ou de produto da solubilidade (Appelo e Postma, 2005). A partir dos resultados obtidos foram selecionados alguns minerais de silicato, cloreto e argilominerais. Para o cálculo do índice de saturação foi utilizado o programa PHREEQCI Interactive 3.6.2.15100 (USGS, 2020).

Na aplicação de métodos isotópicos, foram utilizados nesse estudo os isótopos ambientais estáveis de oxigênio-18 (^{18}O), deutério (^2H) e carbono-13 (^{13}C) para investigar os processos relacionados à origem e formação das águas subterrâneas da bacia de Campos e os isótopos radioativos de trítio (^3H) e carbono-14 (^{14}C) para estimativas do tempo médio de residência (idade).

Finalmente, foi realizada a avaliação quanto à adequação dessas águas para a utilização na irrigação. O diagrama conhecido como Razão de Adsorção de Sódio (SAR) é amplamente empregado para a classificação da água para fins de irrigação, demonstrando se a água é apropriada ou não para tal (Ghouili *et al.*, 2018; Goffermann *et al.*, 2015; Iritani *et al.*, 2011; Silva *et al.*, 2011). Para a confecção dos diagramas de SAR foi utilizado o programa Aquachem 5.1.

5.3 Resultados e discussões

5.3.1 Classificação dos poços por aquíferos

Inicialmente, os resultados das análises físico-químicas dos 108 poços cadastrados foram submetidos ao cálculo do balanço iônico, com a utilização do programa Qualigraf. Desse total, 24 amostras apresentaram erro superior a 10% e, como neste trabalho foram utilizadas apenas as amostras que apresentaram erros inferiores a 10% (com exceção de 4 amostras que apresentaram erro no balanço iônico entre 13% a 16%), o quantitativo de dados efetivamente utilizados na avaliação dos aspectos hidroquímicos abordados nesse trabalho foi de 88 poços.

Os poços com dados de análises físico-químicas disponíveis para o trabalho, foram plotados no mapa hidrogeológico da área de estudo, obtendo-se com isso, a classificação de cada poço por aquífero. Essa classificação foi feita tanto para os poços rasos (< 20 m de profundidade), quanto para os poços profundos.

A Figura 5.1 mostra a espacialização dos poços rasos (a) e poços profundos (b), distribuídos na área de estudo.

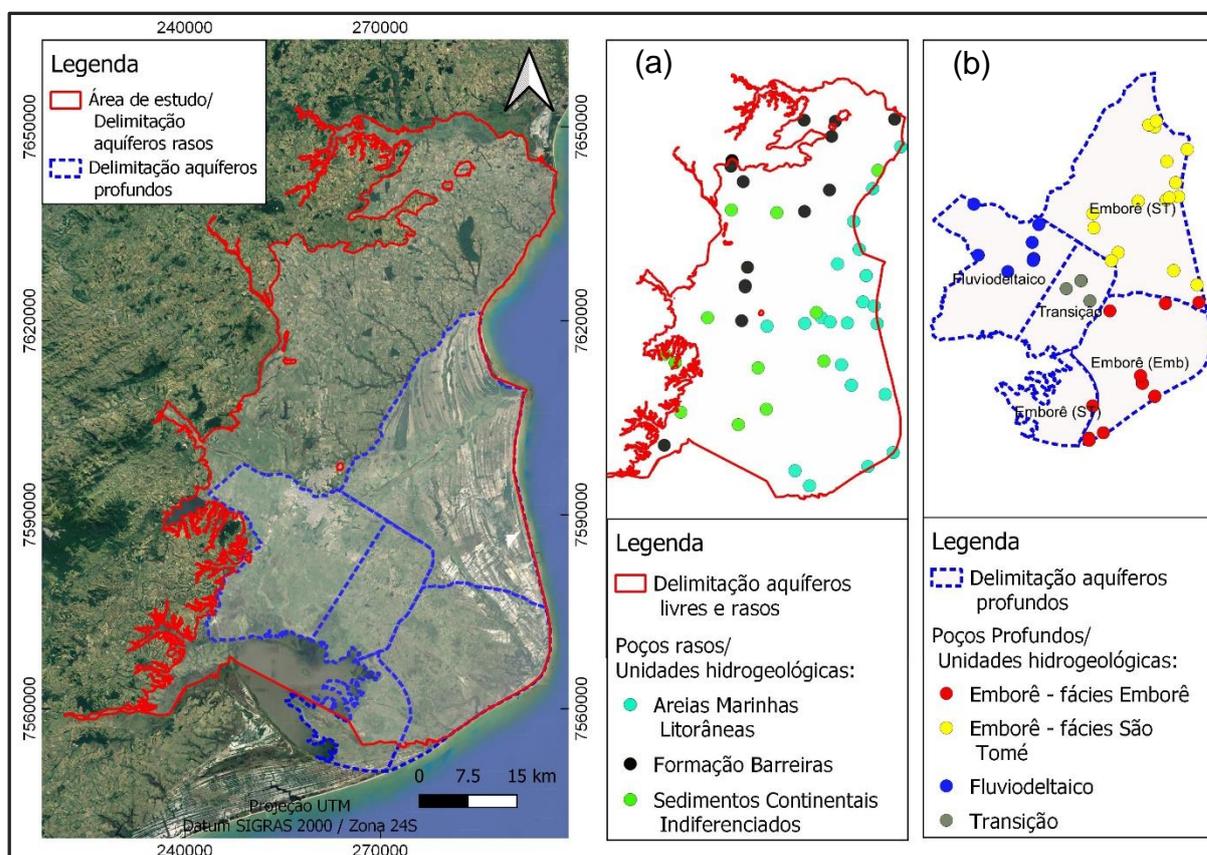


Figura 5.1. Distribuição espacial dos poços rasos (a) e profundos (b) com análises físico-químicas balanceadas na área de estudo.

Com isso, a base de dados efetivamente utilizada na avaliação dos aspectos hidroquímicos abordados nesse trabalho consistiu de amostras obtidas em 47 poços rasos e 41 poços profundos, analisadas separadamente por aquíferos.

No que se refere aos aquíferos livres e rasos, as 47 amostras disponíveis encontram-se distribuídas, de acordo com as unidades hidrogeológicas-geológicas, da seguinte maneira: 21 amostras são representativas das Areias Marinhas Litorâneas (cordões arenosos), 14 amostras na Formação Barreiras e 12 amostras representativas dos Sedimentos Continentais Indiferenciados.

Os aquíferos profundos foram estudados separadamente seguindo a delimitação proposta por Silva Júnior et al. (2014). Obteve-se a seguinte distribuição para as 41 amostras: 8 no Aquífero Fluviodeltaico, 13 no Aquífero Emborê - fácies Emborê e 16 no Aquífero Emborê - fácies São Tomé. Foram observadas 4 amostras provenientes de poços situados na zona de transição entre os aquíferos Fluviodeltaico e Emborê. Os resultados das análises físico-químicas desses 4 poços foram avaliados separadamente.

5.3.2 Estatística básica

Os valores calculados para a média, máximos e mínimos dos parâmetros medidos em campo (pH e CE), e das concentrações dos cátions e ânions principais, determinados em laboratório, é apresentada na Tabela 5.1 para as amostras dos aquíferos rasos e na Tabela 5.2 para os aquíferos profundos.

Quanto aos parâmetros físico-químicos medidos *in situ* nas amostras dos aquíferos rasos, as 21 amostras das Areias Marinhas Litorâneas apresentam pH variando entre 6,6 e 8,7 com média igual a 7,57, caracterizando uma água próxima a neutralidade. A CE varia entre 84 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 3999 $\mu\text{S}/\text{cm}$, com valor médio de 1019,6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Tabela 5.1).

Valores elevados de CE foram encontrados em quatro amostras localizadas na zona costeira de São Francisco do Itabapoana, destacando-se duas amostras referente aos poços SFI 06 e SFI 08, que apresentam valores de CE da ordem de 3999 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ou maior, uma vez que esse valor é referente ao valor máximo mensurável pelo aparelho utilizado. Com isso, a média encontrada para a CE das Areias Marinhas Litorâneas pode não estar representando a realidade da mineralização desse aquífero.

Tabela 5.1. Valores médios, máximos e mínimos dos principais parâmetros físico-químicos para os aquíferos rasos analisados.

Parâmetros	Cordões arenosos (n = 21)			Sedimentos Continentais Indiferenciados (n = 12)			Fm. Barreiras (n = 14)		
	Média	Máximo	Mínimo	Média	Máximo	Mínimo	Média	Máximo	Mínimo
Cond. Elétrica <i>in situ</i> ($\mu\text{S/cm}$)	1019,6	3999	84	516,3	1138	59	510	1640	83
pH <i>in loco</i>	7,57	8,7	6,6	7,38	9,3	5,2	6,87	10,4	4,6
Sódio (mg/L)	159,71	1099	4,62	67,13	165	3,73	61,05	195	6,45
Potássio (mg/L)	16,91	95,6	1,94	12,75	49,4	1,73	11,07	38,6	2,8
Cálcio (mg/L)	52,42	162	4,22	19,03	52,8	0,66	11,33	39,7	0,58
Magnésio (mg/L)	28,83	144	1,64	10,68	32,7	0,95	9,35	42,7	0,99
Cloreto (mg/L)	254,73	2029	9,13	85,65	252	4,61	87,39	270	14
Bicarbonato (mg/L)	196,45	686,2	5,27	91,2	563	1,5	10,46	101	1,29
Sulfato (mg/L)	76,05	572	2,47	40,62	95,8	3,4	26,43	68,5	0,45
Nitrato (mg/L)	17,02	107	0,01	39,58	180	0,03	77,94	391	1,43
Brometo (mg/L)	0,5	2,8	0,05	1,2	9	0,05	0,3	0,9	0,1

As amostras dos Sedimentos Continentais e Indiferenciados e da Formação Barreiras mostram, respectivamente, médias de 7,38 e 6,87 para o pH e médias de 516,33 $\mu\text{S/cm}$ e 510 $\mu\text{S/cm}$ para a CE (Tabela 5.1).

A CE entre os aquíferos profundos, em valores médios, é da ordem de 649, 441 e 802 para os aquíferos Fluviodeltaico, Emborê - fácies Emborê e fácies São Tomé, respectivamente. Quanto ao pH, nenhuma diferenciação relevante é mostrada entre as amostras dos aquíferos profundos. Em todos esses aquíferos a variação do pH fica entre 6 a 8, sendo verificado valores médios em torno de 7, caracterizando essas águas quimicamente de caráter neutro (Tabela 5.2).

Foram identificados 4 poços situados na zona de transição entre os aquíferos Fluviodeltaico e Emborê, conforme delimitação dos aquíferos profundos proposta por Silva Júnior *et al.* (2014). A amostra 1 se refere ao poço 36-SAB, a amostra 2 ao poço 41-SSE, a amostra 3 ao poço PNAG-07-SSE e a amostra 4 ao poço PNAG-06-Campo Limpo.

Tabela 5.2. Valores médios, máximos e mínimos dos principais parâmetros físico-químicos para os aquíferos profundos.

Parâmetros	Fluviodeltaico (n = 8)			Emborê - fácies Emborê (n = 13)			Emborê - fácies São Tomé (n = 16)		
	Média	Máximo	Mínimo	Média	Máximo	Mínimo	Média	Máximo	Mínimo
Cond. Elétrica <i>in situ</i> ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	649	1000	246	441	699	309	802	1160	530
pH <i>in loco</i>	7,2	8	6,5	7,5	8,5	6,3	6,8	7,3	6,4
Sódio (mg/L)	73,2	119,4	23,9	52,1	154	2,5	137,3	219	79,8
Potássio (mg/L)	2,5	5,42	0,1	4,77	7,38	0,2	6,52	10,98	1,2
Cálcio (mg/L)	29	69,4	7,79	28,23	85,7	4,47	13,18	34	3,85
Magnésio (mg/L)	5,2	15,4	0,1	7,17	13,2	2,93	7,95	17,6	0,62
Cloreto (mg/L)	122,9	226	37,01	32,97	80,7	13,8	132,7	193	92,4
Bicarbonato (mg/L)	16,4	40	0,09	213,8	318	145,6	117,7	191	66,1
Sulfato (mg/L)	104,2	159	22	11,3	69,7	0,48	79,4	163	33,7
Nitrato (mg/L)	1,28	5,83	0,01	0,88	9,58	0,01	0,16	0,81	0,01
Brometo (mg/L)	0,32	0,81	0,05	0,12	0,29	0,04	0,42	0,69	0,05

Essas amostras apresentam valor médio de 7,1 para o pH, caracterizando-se como águas neutras. Quanto à condutividade elétrica, a amostra 1 apresentou o valor de 415 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e para as amostras 2, 3 e 4, foram encontrados os valores 1598 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 1725 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 949 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente. Apesar desses valores não serem suficientes para caracterizar essas amostras quanto ao tipo de aquífero, há aqui, indícios de que a amostra 1 (36-SAB) pertença ao aquífero Emborê, enquanto as demais, ao Aquífero Fluviodeltaico. Essa sugestão foi verificada a partir da aplicação de outras ferramentas, que serão apresentadas e discutidas mais a frente.

5.3.3 Diagramas hidrogeoquímicos

As águas subterrâneas dos poços rasos e profundos da área de estudo foram classificadas por meio do diagrama de Piper e Schoeller.

Quanto aos aquíferos rasos, as amostras das Areias Marinhas Litorâneas e dos Sedimentos Continentais Indiferenciados não mostraram nenhuma diferenciação relevante (Figura 5.2-a). Quanto ao tipo de água, nota-se uma grande variedade em ambos os aquíferos, uma vez que mostram representação de amostras nos 4 grupos principais do diamante do diagrama. Contudo, é possível destacar que essas

amostras variam entre águas do tipo bicarbonatadas sódicas, mistas e cálcicas e cloretadas sódicas, mistas e cálcicas.

Essa heterogeneidade é evidenciada também pelo diagrama de Schoeller (Figura 5.2-b) onde as amostras não apresentam uma tendência clara e homogênea entre as concentrações dos parâmetros analisados. Isso pode ser explicado pela grande variedade de tipos de sedimentos ao longo da área de estudo (fatores naturais), bem como, por fatores antropogênicos.

Quanto as amostras do aquífero da Formação Barreiras, pôde-se notar uma classificação mais homogênea (Figura 5.2-a e b). Mais especificamente no diagrama de Piper, nota-se que, com exceção de uma amostra, todas as demais apontam para esse aquífero, águas do tipo cloretadas sódicas. Esse resultado é corroborado por outros estudos hidroquímicos na Formação Barreiras ao longo da costa brasileira, dos quais citam-se, Lucena *et al.* (2004), Stein *et al.* (2012) e Rocha (2015). Da leitura desses trabalhos, pode-se observar que a classificação obtida para as águas da Formação Barreiras (cloretadas sódicas) pode ser explicada pela contribuição majoritária da precipitação pluviométrica.

As amostras do Aquífero Fluviodeltaico mostram claramente a classificação de águas do tipo cloretadas sódicas (Figura 5.2-c) Esses resultados são corroborados por Silva Júnior *et al.* (2014), os quais destacam para o Aquífero Fluviodeltaico uma recarga sob maior influência de águas pluviométricas, as quais, de acordo com esses autores, possui assinatura hidrogeoquímica cloretada sódica.

Apesar dessas águas terem sido bem definidas no grupo das águas cloretadas sódicas pelo diagrama de Piper, não apresentaram um padrão bem definido quando observado o diagrama de Schoeller (Figura 5.2-d), demonstrando com isso, uma grande variação entre os íons analisados, sobretudo, as concentrações de magnésio e sulfato.

As amostras do Aquífero Emborê – fácies Emborê apontam claramente para águas bicarbonatadas sódicas a cálcicas, enquanto as amostras do Aquífero Emborê - fácies São Tomé apontam para águas com assinatura hidrogeoquímica cloretada sódica (Figura 5.2-c).

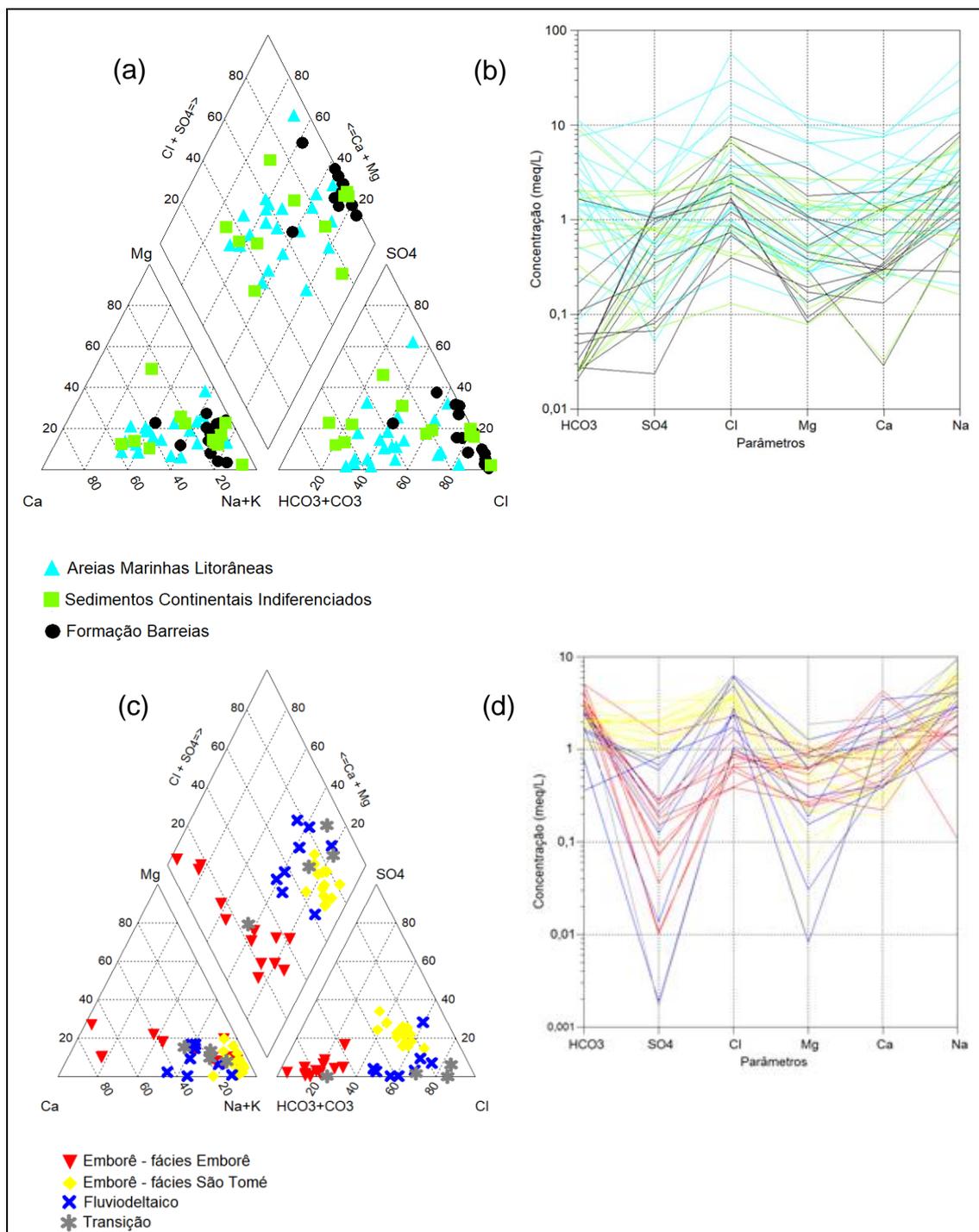


Figura 5.2. Diagramas de Piper (a e c) e Schoeller (b e d), respectivamente para as águas subterrâneas dos aquíferos rasos (a e b) e aquíferos profundos (c e d).

Analisando conjuntamente a tendência dessas águas pelo diagrama de Schoeller, é possível notar a existência de um comportamento hidroquímico padrão, com pequenas variações nas concentrações dos íons tanto para o Aquífero Emborê – fácies Emborê, quanto para o Aquífero Emborê – fácies São Tomé (Figura 5.2- d).

As quatro amostras coletadas em poços situados na zona de transição entre os aquíferos Fluviodeltaico e Emborê, mostram duas classificações distintas (Figura 5.2-c). A amostra 36-SAB ficou no campo das águas bicarbonatadas sódicas, enquanto as demais amostras (41-SSE, PNAG-07-SSE e PNAG-06-Campo Limpo) situaram-se no campo das águas cloretadas sódicas.

Observando unicamente a classificação de Piper, tende-se a sugerir que os poços 41-SSE, PNAG-07-SSE e PNAG-06-Campo Limpo estejam captando água do Aquífero Fluviodeltaico, enquanto que o poço 36-SAB do Aquífero Emborê - fácies Emborê. Essa conclusão reforça o que foi observado na diferenciação apresentada pelos valores de pH e CE. No entanto, outras ferramentas foram ainda testadas, as quais serão apresentadas e discutidas mais adiante.

5.3.4 Razões iônicas

No presente trabalho, foram abordadas as razões iônicas, rNa^+/rCl^- , $rCl^-/rHCO_3^-$, rMg^{2+}/rCa^{2+} e rCl^-/rBr^- , amplamente utilizadas em estudos hidrogeoquímicos em regiões costeiras. A representação gráfica de cada aquífero foi individualizada de forma a diferenciá-los e proporcionar uma visão de seu comportamento geoquímico e seguem mostradas nas Figura 5.3 e Figura 5.4 .

A razão rNa^+/rCl^- pode inferir se a água provém, por exemplo, da dissolução da halita (NaCl) ou do intemperismo de silicatos. De acordo com Krishnaraj et al. (2011), valores da razão rNa^+/rCl^- acima de 1 indicam a predominância de intemperismo de silicatos ou troca iônica e, quando existe halita no sistema, esta razão tende a ser igual a 1.

As amostras referentes aos aquíferos livres, tanto os rasos, Areias Marinhas Litorâneas, Sedimentos Continentais Indiferenciados e Formação Barreiras e o aquífero profundo Fluviodeltaico seguem claramente a linha referente a razão 1:1 (Figura 5.3-a), mostrando com isso que em cada um desses aquíferos, o valor da razão rNa^+/rCl^- é, em média, igual, ou muito próximo a 1.

A origem do sódio nas águas dos aquíferos livres da área de estudo pode estar associada às contribuições dos aerossóis marinhos na atmosfera que são depositados nos períodos de estiagem, tanto nos solos, como nas vegetações e que, no período das chuvas, são carregados em solução para os aquíferos.

Os valores da razão $r\text{Na}^+/r\text{Cl}^-$ das amostras dos aquíferos Emborê - fácies Emborê e fácies São Tomé são maiores que 1 em praticamente todas as amostras (Figura 5.3-a), sendo que, em média, esta razão é maior no Aquífero Emborê - fácies Emborê. Com isso, pode-se deduzir que as concentrações de sódio presentes nesses aquíferos podem estar associadas ao intemperismo de rochas silicáticas ou troca iônica.

Essa interpretação corrobora a opinião de Silva Jr. et al. (2014), que sugeriram um possível fenômeno de lavagem dos estratos por água subterrânea doce de origem continental, com o aporte constante de água doce provocando um fenômeno de troca iônica nas águas do Aquífero Emborê - fácies Emborê.

Cabe destacar que, apesar de apresentarem valores maiores que 1 para a razão $r\text{Na}^+/r\text{Cl}^-$, é possível notar que ainda existe um certo alinhamento com a linha da razão 1:1 nas amostras desses aquíferos, não descartando com isso a possibilidade de se ter também a influência marinha na origem do sódio nessas águas, sobretudo, no Aquífero Emborê - fácies São Tomé.

A razão $r\text{Cl}^-/r\text{HCO}_3^-$ é especialmente útil na caracterização de intrusão marinha visto que águas continentais possuem valores em torno de 0,1 a 5 e a água do mar uma variação de 20 a 50. Havendo incorporação de cloretos, devido ao acréscimo de sais em função da atividade de irrigação, essa relação é menos relevante que por intrusão marinha (Sanches, 2015).

A Figura 5.3-b mostra o gráfico para a razão $r\text{Cl}^-/r\text{HCO}_3^-$ juntamente com a representação dos limites da faixa de ocorrência das águas continentais, que são as linhas pretas representadas nesse gráfico. Os resultados obtidos para a razão $r\text{Cl}^-/r\text{HCO}_3^-$ não evidenciaram intrusão marinha em nenhuma das amostras das Areias Marinhas Litorâneas, do Aquífero Fluviodeltaico e dos Aquíferos Emborê - fácies Emborê e fácies São Tomé, uma vez que todas as amostras desses aquíferos ficaram situadas na faixa das águas continentais.

Por outro lado, uma grande representação das amostras da Formação Barreiras (>90%) e dos Sedimentos Continentais Indiferenciados (>50%) ficaram fora da faixa das águas doces continentais, indicando uma forte influência marinha na constituição desses aquíferos. Contudo, esses resultados não descartam a possibilidade do aporte de cloretos por efeitos antropogênicos, uma vez que essas amostras foram coletadas em poços rasos. Pita et al. (2018) destacam que o teor

crescente de cloretos em poços rasos também pode ser indício de contaminação e de poços mal construídos.

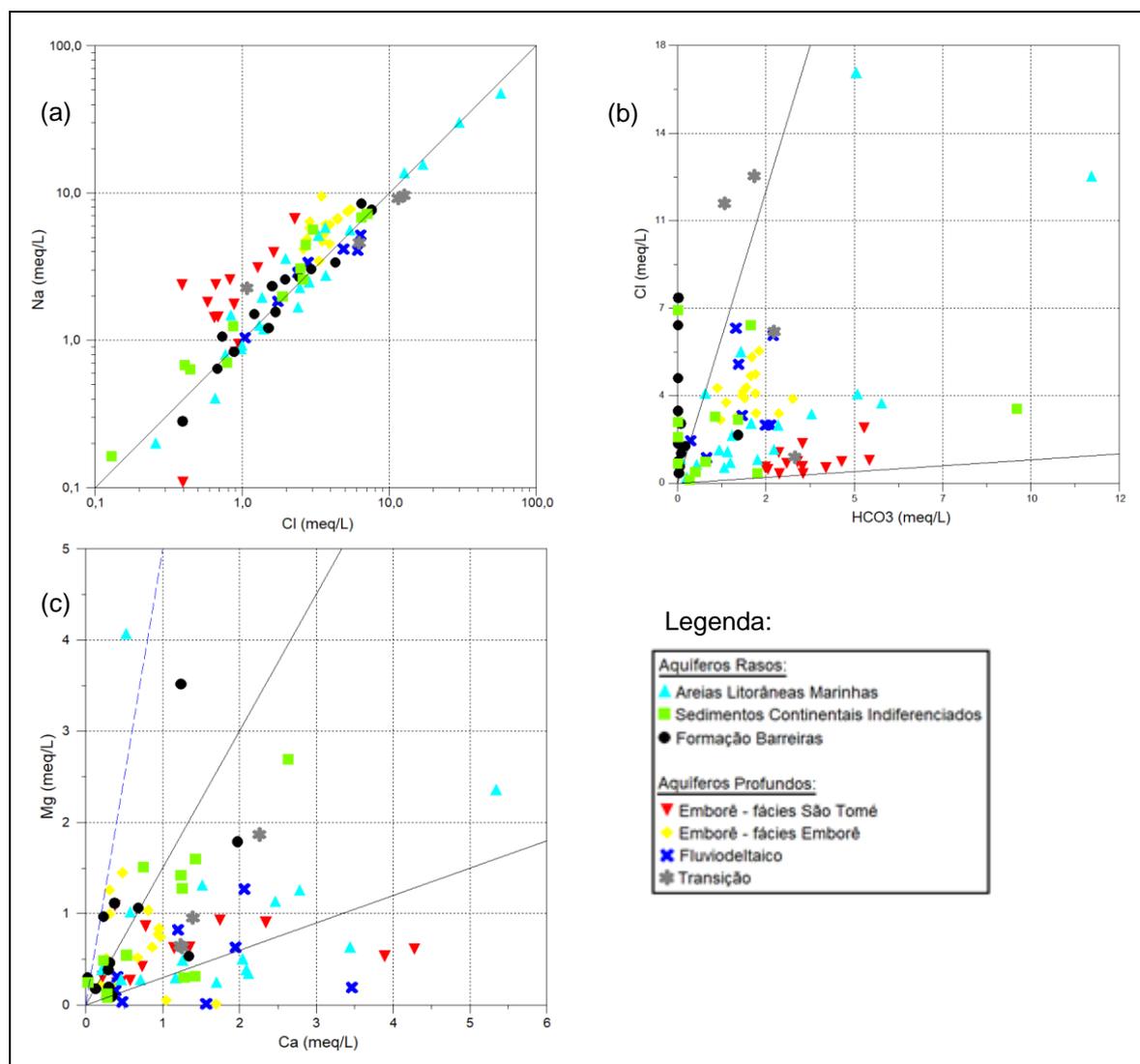


Figura 5.3. Gráficos das razões iônicas (em meq/L): a) rNa^+/rCl^- , em que a linha cinza representa a razão 1:1; b) $rCl^-/rHCO_3^-$, em que as linhas cinzas representam os limites da faixa de ocorrência das águas continentais; c) rMg^{2+}/rCa^{2+} , em que as linhas cheias representam os limites da faixa de ocorrência das águas continentais e a linha tracejada representa a faixa de águas com fraca mistura com águas marinhas.

A razão rMg^{2+}/rCa^{2+} tem sido bastante utilizada em estudos de água subterrânea em regiões costeiras, visto que são fortes indicadoras da influência marinha em águas subterrâneas (Sanches, 2015). Valores entre 0,3 e 1,5 representam a faixa de ocorrência das águas continentais, enquanto que a água do mar possui rMg^{2+}/rCa^{2+} igual (ou superiores) a 5. A faixa de valores entre 1,5 e 5 representam águas continentais com fraca mistura com águas marinhas. A Figura 5.3-

c mostra o gráfico da razão nMg^{2+}/rCa^{2+} juntamente com a representação dos limites da faixa de ocorrência das águas continentais (linhas cheias) e das águas com fraca mistura com águas marinhas (linha tracejada).

Quanto a razão nMg^{2+}/rCa^{2+} , a grande maioria das amostras dos aquíferos rasos apresentaram-se classificadas dentro da faixa de águas continentais, sobretudo as amostras das Areias Marinhas Litorâneas e Sedimentos Continentais Indiferenciados (Figura 5.3-c). Dentre esses aquíferos, o que apresenta maior influência marinha é a Formação Barreiras, que ainda apresentou cerca de 30% das amostras classificadas na faixa de pouca mistura com águas marinhas.

Os aquíferos profundos também não mostram nenhuma diferenciação mais evidente, uma vez que as amostras desses aquíferos estão dentro da faixa de águas continentais para a razão nMg^{2+}/rCa^{2+} (Figura 5.3-c). A exceção fica por conta de três amostras do Aquífero Emborê – fácies São Tomé que estão representadas na faixa de águas continentais, com pouca mistura com águas marinhas.

De acordo com Silva Jr. et al. (2014), os teores de magnésio e cálcio variam mais em função de variações locais do conteúdo desses íons, mercê de características litológicas, como a presença de carapaças carbonáticas nos sedimentos, por exemplo, que por razões de proximidade com o mar ou influência de corpos hídricos locais. Isso, provavelmente, explica o comportamento encontrado para a razão nMg^{2+}/rCa^{2+} nas amostras de águas subterrâneas estudadas.

A razão rCl^-/rBr^- tem sido amplamente utilizada no esclarecimento da origem e evolução da salinidade em águas subterrâneas. Os íons Cl^- e Br^- têm sua origem associada principalmente a deposição da massa atmosférica, logo, as águas subterrâneas de áreas de recarga de aquíferos teriam esses íons provenientes da precipitação (rCl^-/rBr^- entre 220 - 1300). Sendo assim, o aumento da salinidade nos aquíferos estaria associado a interação água-material geológico ou a fontes de poluição de causas antropogênicas, elevando sobretudo a concentração dos íons Cl^- e, conseqüentemente, o valor da razão iônica rCl^-/rBr^- (Alcalá e Custodio, 2008).

Para a análise dos dados dessa razão utilizou-se o método proposto por Alcalá e Custodio (2008). Os resultados obtidos para essa razão molar (Figura 5.4) demonstram que uma parte das amostras pode ser classificada como águas típicas de áreas interiores (continentais) e outra de áreas costeiras.

730 para o Aquífero Fluviodeltaico. O que sobressai nas amostras desses aquíferos é a clara diferenciação para a origem da salinização.

As amostras do Aquífero Emborê - fácies Emborê ficam representadas massivamente no campo 2 do gráfico, indicando que a origem da salinização desse aquífero pode estar associada às águas de recarga, enquanto as amostras dos Aquíferos Emborê - fácies São Tomé e Fluviodeltaico, plotadas entre os campos 2 e 5, indicam que a evolução da salinização nesses aquíferos possam estar associadas também a efeitos antropogênicos.

Apenas duas amostras coletadas em poços situados na zona de transição puderam ser analisadas pela razão rCl/rBr , 36-SAB e 41-SSE, com valores de 661 e 724, respectivamente. A posição dessas amostras no gráfico (Figura 5.4) sugere que a amostra 36-SAB seja proveniente do Aquífero Emborê - fácies Emborê, enquanto a amostra 41-SSE seja do Aquífero Fluviodeltaico, corroborando a diferenciação obtida no diagrama de Piper (Figura 5.3-c).

5.3.5 Índice de Saturação

Com base na descrição mineralógica da área (Chrispim, 2011, Brêda et al., 2018 e Xavier et al. 2018), alguns silicatos como quartzo, k-feldspato e mica muscovita, os argilominerais como a caulinita e illita e ainda a halita foram selecionados para avaliar o seu estado de equilíbrio com o fluxo da água subterrânea, através do cálculo do índice de saturação desses minerais. Para tal, foi utilizado o programa PHREEQCI *Interactive* 3.6.2.15100 (USGS, 2020).

Os índices de saturação calculados foram analisados em relação ao total de sólidos dissolvidos (STD), o qual está correlacionado com o índice de mineralização da água. Conforme observado na Tabela 5.3, não foi observada nenhuma correlação relevante entre os minerais selecionados e o STD, com exceção da halita.

Tabela 5.3. Matriz de correlação dos índices de saturação calculados e o STD.

	Quartzo	K-feldspato	Muscovita	Caulinita	Illite	Halita	STD
Quartzo	1						
K-feldspato	0,56	1					
Muscovita	0,26	0,77	1				
Caulinita	0,28	0,54	0,93	1			
Illite	0,41	0,89	0,97	0,85	1		
Halita	0,22	0,19	0,15	0,13	0,12	1	
STD	0,11	0,15	0,14	0,12	0,15	0,82	1

STD - Sólidos totais dissolvidos.

A Figura 5.5 mostra o gráfico de correlação entre a halita e o STD, onde é observada a existência de uma correlação linear positiva, isto é, quanto maior a mineralização da água, maior é a tendência de saturação da halita.

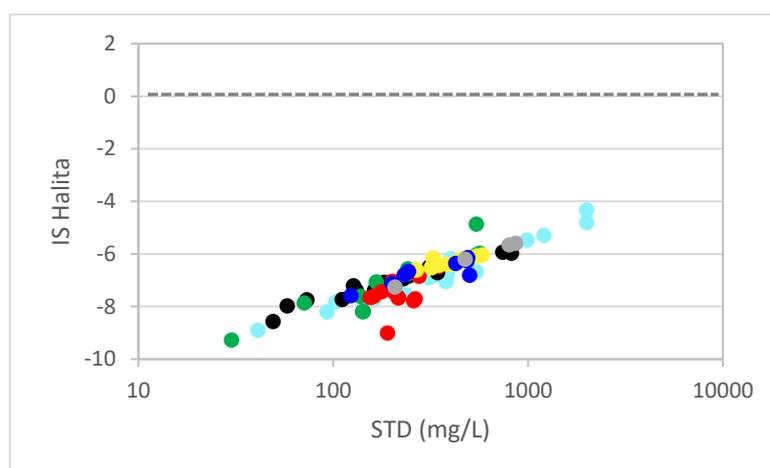


Figura 5.5. Índice de saturação da halita versus TSD. Cor azul ciano – Areias Marinhas Litorâneas; cor verde – Sedimentos Continentais Indiferenciados; cor preta – Formação Barreiras; cor vermelha – Aquífero Emborê - fácies Emborê; cor amarela – Aquífero Emborê - fácies São Tomé; cor azul – Aquífero Fluviodeltaico; cor cinza – Zona de Transição entre aquífero Emborê e Aquífero Fluviodeltaico.

Os valores de índice de saturação da halita foram negativos em todas as amostras analisadas, indicando com isso a elevada capacidade de dissolução da halita. Esse resultado indica que a tão comum ocorrência de águas cloretadas nessa região esteja fortemente associada à influência dos aerossóis marinhos oriundos da dissolução da halita e corrobora o que foi proposto por Silva Jr. et al. (2014), que atribuem à evolução da salinidade, sobretudo do aquífero Fluviodeltaico, a fatores externos ligados a própria recarga e ao aerossol marinho.

A variação dos demais índices de saturação são mostrados a partir de gráficos comparativos entre os índices de saturação do quartzo, k-feldspato e muscovita (Figura 5.6) e os índices de saturação de caulinita e illita (Figura 5.7), ambos comparados nos pontos de amostragens na área de estudo.

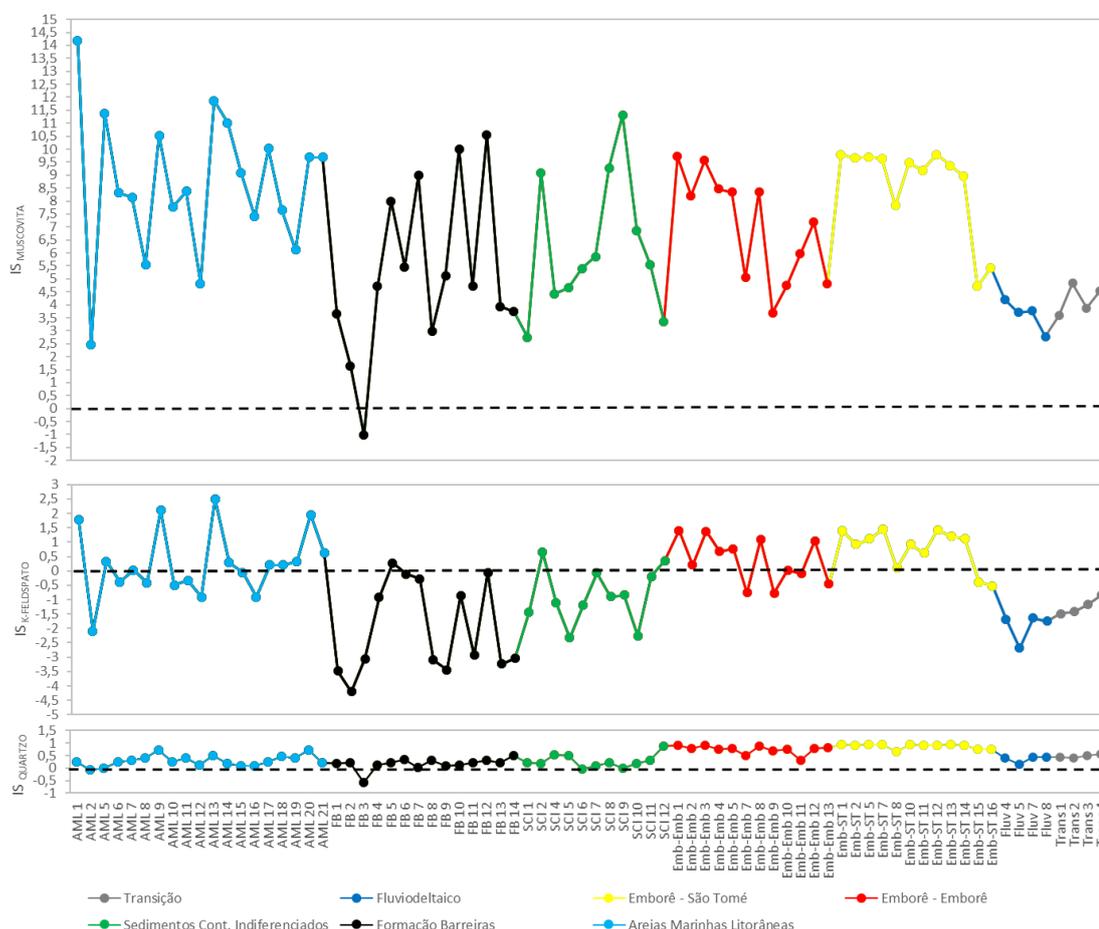


Figura 5.6. Gráficos comparativos entre os índices de saturação do quartzo, k-feldspato e muscovita e os pontos de amostragem.

Os índices de saturação calculados para a muscovita ($IS_{MUSCOVITA}$) e o quartzo ($IS_{QUARTZO}$), apresentaram um comportamento homogêneo, uma vez que valores positivos ($IS > 0$) de $IS_{MUSCOVITA}$ e $IS_{QUARTZO}$ foram obtidos em todas amostras dos aquíferos analisados (Figura 5.6), com exceção de apenas 1 (uma) amostra da Formação Barreiras. Isso mostra que as águas subterrâneas da região estudada se encontram comumente saturadas, de uma forma mais expressiva em muscovita e, mais levemente em quartzo.

Já quanto ao mineral k-feldspato, os $IS_{K-FELDSPATO}$ calculados mostram um comportamento com certa diferenciação entre os aquíferos estudados. A Figura 5.6

mostra claramente que as águas da Formação Barreiras, Sedimentos Continentais Indiferenciados, aquífero Fluviodeltaico e das amostras representativas da zona de transição entre o Fluviodeltaico e o Emborê tendem a estar subsaturadas nesse mineral. As águas das Areias Marinhas Litorâneas e do aquífero Emborê – fácies Emborê, tendem ao equilíbrio, no entanto, apresentaram ainda algumas amostras levemente saturadas. E, quanto ao aquífero Emborê – fácies São Tomé, nota-se a tendência por uma leve saturação entre as amostras analisadas.

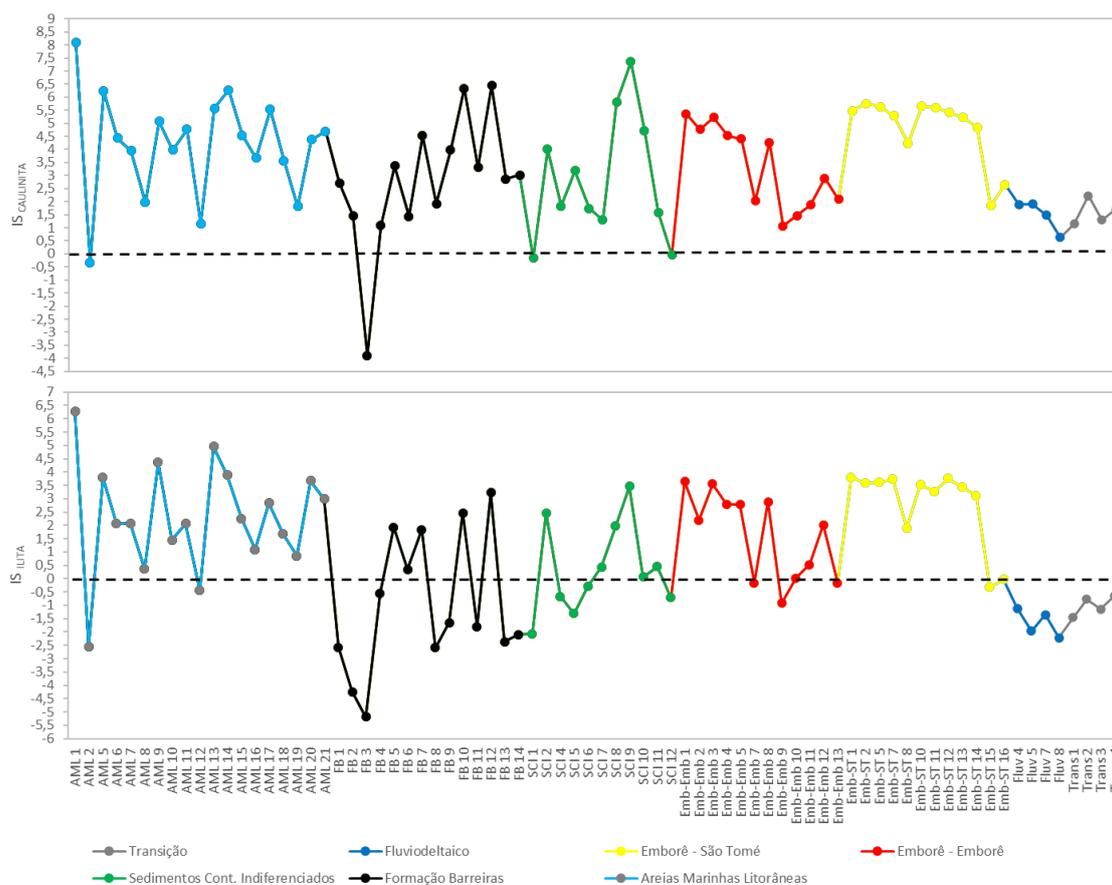


Figura 5.7. Gráficos comparativos entre os índices de saturação de caulinita e illita e os pontos de amostragem.

A análise do índice de saturação dos argilominerais, caulinita (IS_{CAULINITA}) e illita (IS_{ILITA}), mostrou de forma predominante, que, as amostras de todos os aquíferos analisados estão supersaturadas em caulinita. Quanto ao IS_{ILITA}, a condição de supersaturação foi encontrada na maioria das amostras representativas das Areias Marinhas Litorâneas, Sedimentos Continentais Indiferenciados e dos aquíferos Emborê – fácies Emborê e Emborê – fácies São Tomé e a condição de subsaturação

foi encontrada em todas as amostras do aquífero Fluviodeltaico e da zona de transição entre o Fluviodeltaico e o Emborê e entre a maioria das amostras da Formação Barreiras (Figura 5.7).

Os resultados obtidos para os $IS_{MUSCOVITA}$, $IS_{CAULINITA}$ e IS_{ILITA} nas amostras de águas subterrâneas da região estudada mostram que estas se encontram geralmente supersaturadas nesses minerais. Esse resultado é corroborado por Chrispim (2011) e Xavier et al. (2018) que evidenciaram a ocorrência predominante da caulinita, seguida da ilita e da mica muscovita em estudos de caracterização mineralógica de materiais geológicos da área de estudo. Isso aponta para o equilíbrio químico e grande tempo de residência da água subterrânea nesses aquíferos.

É possível observar na Figura 5.6 que os valores de $IS_{QUARTZO}$ e $IS_{K-FELDSPATO}$, são nitidamente mais expressivos nas amostras dos aquíferos Emborê – fácies Emborê e fácies São Tomé. Esses resultados, que apontam para condições de supersaturação desses minerais juntamente com a muscovita, são corroborados por Brêda et al. (2018), que ao estudarem amostras de testemunhos coletados em 2 poços construídos na área de domínio desses aquíferos, concluíram, por análises petrográficas, que os minerais mais abundantes nesses arenitos são o quartzo e o k-feldspato e, como principal mineral acessório, a muscovita, mais uma vez indicando um contato prolongado entre as águas subterrâneas fluindo no aquífero e o substrato.

O cálculo do índice de saturação dos minerais analisados não evidenciou alguma diferenciação mais relevante entre as amostras situadas na zona de transição, uma vez que as quatro amostras analisadas mostram um padrão de Índice de Saturação bastante semelhante com as amostras do aquífero Fluviodeltaico, apenas.

5.3.6 Isótopos Ambientais

No presente estudo utilizaram-se isótopos ambientais estáveis - oxigênio-18 (^{18}O), deutério (2H) e carbono-13 (^{13}C) - para investigar os processos relacionados à origem e formação das águas subterrâneas das áreas pesquisadas e isótopos radioativos - trítio (3H) e carbono-14 (^{14}C) - para estimativas das idades dessas águas.

As análises isotópicas foram realizadas em amostras de água subterrânea dos aquíferos Emborê - fácies Emborê e fácies São Tomé, Fluviodeltaico, Barreiras e na zona de transição entre os aquíferos Emborê e Fluviodeltaico. Estas análises variam em tipo e quantidade, conforme mostrado na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Resultados das análises isotópicas disponíveis para a presente pesquisa.

Amostra	Aquífero	^{18}O (‰)	^2H (‰)	^3H (UT)	^{14}C (pmc)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Idade (anos AP)
PM-UFRJ-01	Emborê-Emb.	-4,32	-25,2	$1 \pm 0,6$	-	-	-
PM-UFRJ-02	Emborê-Emb.	-3,98	-21,2	$< 0,6$	-	-	-
PM-UFRJ-03	Emborê-Emb.	-3,35	-17,6	$< 0,6$	-	-	-
Farol (AL)	Emborê-Emb.	-3,24	-19,03	-	$7,58 \pm 0,06$	-9,6	20720
PNAG 01 (Boa Vista)	Emborê-Emb.	-2,71	-15,38	-	$11,92 \pm 0,07$	-10	17090
79 Açú	Emborê-Emb.	-4,86	-27,9	$< 0,4$	-	-	-
Farol 01	Emborê-Emb.	-3,27	-17,6	$< 0,6$	-	-	-
Grussaí 13	Emborê-ST.	-5,68	-32,9	-	-	-	-
Barcelos 16	Emborê-ST.	-5,56	-34	$< 0,6$	-	-	-
Atafona 12	Emborê-ST.	-5,66	-33,5	$423,1 \pm 13,0$	-	-	-
Degredo 15	Emborê-ST.	-5,28	-32	-	-	-	-
Gargaú 14	Emborê-ST.	-5,35	-32,1	$< 0,6$	-	-	-
Poço da Ilha	Emborê-ST.	-5,43	-31,8	$< 0,3$	-	-	-
Donana 04	Fluviodeltaico	-5,5	-31,2	$< 0,5$	-	-	-
Sto Antônio 05	Fluviodeltaico	-5,17	-29,5	$< 0,5$	-	-	-
Saturnino Braga 03	Transição	-4,8	-28,2	$< 0,7$	-	-	-
São Sebastião 02	Transição	-5,3	-30,6	$< 0,4$	-	-	-
INB 06	Barreiras	-2,86	-13,6	$1,1 \pm 0,4$	-	-	-

Os resultados obtidos das análises foram representados no gráfico de $\delta^2\text{H}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ (Figura 5.8), juntamente com a reta meteórica mundial (RMM) e a reta meteórica local (RML), cuja construção está baseada em dados de uma série histórica de isótopos que foram mensurados na precipitação a nível global e que são disponibilizados pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA).

Para a construção da RML, buscou-se nos arquivos da IAEA dados históricos de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ da precipitação da chuva em um local mais próximo da área de estudo que está situada na cidade do Rio de Janeiro, com registros ao longo dos anos de 1961 e 1985. Além da RMM e RML, calculou-se também a média ponderada da precipitação (MPP) para esse período, que é a ponderação de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ pelo volume de precipitação. O valor obtido para a MPP foi de $-24,27\text{‰}$ para o $\delta^2\text{H}$ e $-4,55\text{‰}$ para o $\delta^{18}\text{O}$.

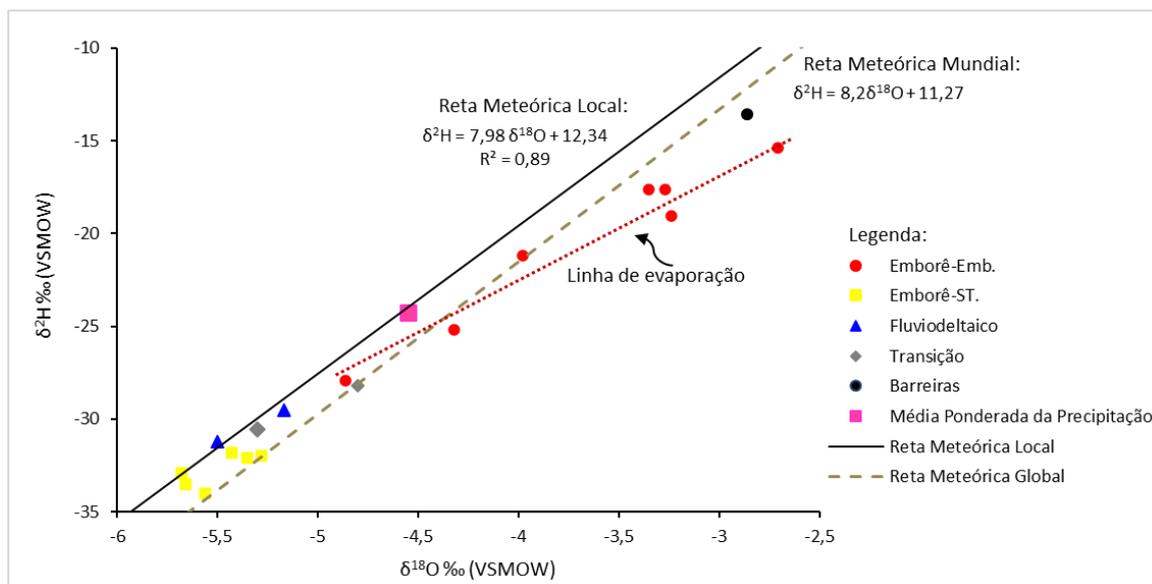


Figura 5.8. Gráfico da distribuição de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ das amostras de água subterrânea, juntamente com as retas meteóricas global e local.

De acordo com a Figura 5.8, pode-se notar uma clara diferenciação entre as amostras dos aquíferos analisados, Aquífero Barreiras, em preto, Aquífero Emboorê – fácies Emboorê, em vermelho, Aquífero Fluviodeltaico e Aquífero Emboorê - fácies São Tomé, em azul e amarelo, respectivamente. Além disso, em geral, apresentaram valores próximos da MPP, da RMM e da RML.

Contudo, é possível notar na Figura 5.8 uma tênue indicação de relação com processos evaporativos nas amostras do Emboorê fácies Emboorê, que empobrecem as águas em isótopos leves. De acordo com Barbosa et al. (2018), a declividade das linhas de amostras evaporadas varia tipicamente de 2 a 6. A declividade da linha de evaporação obtida para as amostras do Aquífero Emboorê - fácies Emboorê é de 5,96 e, portanto, muito próximo ao limite máximo da declividade típica desse comportamento, sendo por isso considerado como um indício tênue.

No entanto, ao correlacionar os dados de $\delta^{18}\text{O}$ com o total de sólidos dissolvidos (STD), conforme mostrado na Figura 5.9, os indícios de que as águas do Aquífero Emboorê - fácies Emboorê sofreu processo evaporativo anterior a recarga se tornam mais evidentes, ao mostrarem uma tendência clara ao enriquecimento em $\delta^{18}\text{O}$ causado pelo efeito evaporativo. Esse comportamento pode ser explicado pela ocorrência de paleorrecarga nesse aquífero. Carreira Paquete (1998) verificou um

enriquecimento isotópico, devido à evaporação, em águas subterrâneas com tempos de residência mais elevados relativamente às águas subterrâneas mais recentes.

De acordo com Barbosa et al. (2018), os aquíferos profundos e confinados, com porosidade relativamente alta, são os melhores sistemas de águas subterrâneas para a preservação dos sinais de paleorrecarga na composição isotópica da água subterrânea. Neles, os isótopos fornecem uma distinção entre a recarga moderna e aquelas ocorridas de uma outra fonte ou em algum momento no passado.

A idade da água por ^{14}C obtidos em duas amostras do Aquífero Emborê - fácies Emborê confirmam essa interpretação, apontando para águas com idade em torno de 20.000 anos AP. O clima nesse tempo era mais árido na área de estudo e, nessa situação, o conteúdo de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ das águas subterrâneas pode apresentar uma forte assinatura do efeito evaporativo, uma vez que o processo de evaporação anterior a recarga pode ocorrer durante o escoamento superficial ou através da zona não-saturada (Carreira Paquete, 1998; Barbosa et al., 2018).

Outro isótopo estável analisado foi o carbono-13 ($\delta^{13}\text{C}$), que é um ótimo traçador das fontes de carbono e de reações de interação entre espécies orgânicas e inorgânicas e tem sido amplamente utilizado na avaliação do processo de evolução de águas subterrâneas (Mourão, 2007).

Quando num sistema aquífero o carbono tem origem fundamentalmente biogênica, o $\delta^{13}\text{C}$ determinado no DIC (carbono inorgânico dissolvido) representa exclusivamente uma origem orgânica com valores de $\delta^{13}\text{C}$ em torno de -25‰. No entanto, quando no sistema aquífero o $\delta^{13}\text{C}$ é de origem orgânica e mineral (proveniente da dissolução de carbonatos, por exemplo), os valores de $\delta^{13}\text{C}$ de origem biogênica serão “enriquecidos” pela entrada de carbono resultantes da interação com minerais carbonatados ao longo da evolução geoquímica da água no sistema (Carreira Paquete, 1998; Mourão, 2007; Pita et al., 2018).

Os dados de $\delta^{13}\text{C}$ obtidos em 2 amostras do Aquífero Emborê - fácies Emborê praticamente não diferiram e apresentam valores da ordem de -10‰ (Tabela 5.4). Esses valores indicam que a origem do carbono na água seja de origem orgânica e mineral. De acordo com a literatura, valores dessa magnitude estão na faixa de ocorrência de dissolução de carbonatos em sistemas aquíferos. No entanto, essa não é uma sugestão viável para o aquífero em estudo, visto que não ocorrem minerais carbonatados no contexto geológico da região.

De acordo com Mourão (2007), em regiões não carbonatadas, a água que infiltra no solo dissolve o CO_2 produzindo o HCO_3 (bicarbonato) com pequena (ou nenhuma) evolução de $\delta^{13}\text{C}$ no sistema aquífero. Portanto, em processos de alteração de rochas em ambientes silicáticos, o valor de $\delta^{13}\text{C}$ tende a ser mantido próximo ao do solo.

Por outro lado, teores de $\delta^{13}\text{C}$ variam com o tipo de solo (vegetação). Por exemplo em climas temperados, em solos com vegetação, o $\delta^{13}\text{C}$ do CO_2 é próximo de -25‰ , enquanto em regiões semi-áridas os valores são próximos de -15‰ (Carreira Paquete, 1998).

Os resultados de ^{14}C associados aos de $\delta^{13}\text{C}$, aponta para águas muito antigas com idade em torno de 20.000 anos AP. Condesso de Melo et al., (2010) verificaram que águas subterrâneas mais antigas circulam em sistema fechado ao CO_2 e, portanto, sem contato com a atmosfera. Mediante essas considerações, os resultados de $\delta^{13}\text{C}$ obtidos para as duas amostras citadas indicam que o enriquecimento em $\delta^{13}\text{C}$ observado nas amostras do Aquífero Emborê – fácies Emborê se deve a mistura entre o $\delta^{13}\text{C}$ do CO_2 dissolvido durante os processos de infiltração (recarga subterrânea) e o intemperismo de silicatos na interação água-aquífero, indicando com isso, um valor de $\delta^{13}\text{C}$ próximo ao do solo (vegetação) da área de recarga. Esses resultados confirmam a hipótese de que o clima na área de recarga dessas águas era mais árido do que as condições climáticas atuais.

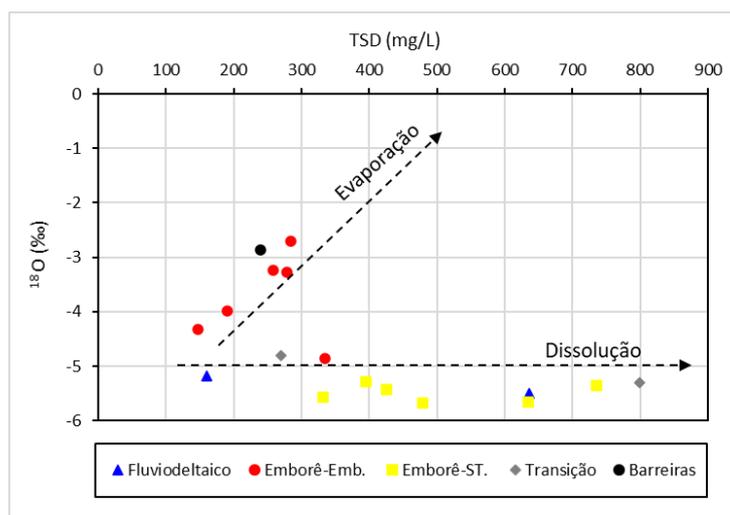


Figura 5.9. Relação entre $\delta^{18}\text{O}$ e totais de sólidos dissolvidos (STD).

Observa-se que as amostras dos aquíferos Fluviodeltaico e Emborê - fácies São Tomé parecem pertencer a um grupo indistinto (Figura 5.9), em que a

concentração de $\delta^{18}\text{O}$ permanece quase constante enquanto os sólidos totais dissolvidos aumentam em relação à direção de fluxo principal do aquífero que, de acordo com Silva Júnior et al. (2104), corre de norte a sul, no Aquífero Fluviodeltaico e de oeste para leste, no Aquífero Emborê - fácies São Tomé.

Os resultados de trítio mostraram valores próximos de zero em 12 de 13 amostras coletadas em poços profundos, o que reforça a hipótese de que os aquíferos profundos analisados possuem águas mais antigas, isoladas há muito tempo da atmosfera. A exceção ficou por conta de uma amostra coletada no Aquífero Emborê – fácies São Tomé (Atafona 12), que apresentou resultado de 423 ± 13 UT, que é muito maior que o *background* atmosférico e da hidrosfera local. Mello et al. (2010), associaram esse resultado a um possível erro analítico.

Quanto aos aquíferos rasos, apenas uma amostra foi analisada, coletada no poço INB 06 que capta o Aquífero Barreiras. Esta amostra teve como resultado 1,1 UT, o que indica um menor tempo de circulação subterrânea, com recarga relativamente recente.

O radiocarbono (^{14}C) foi usado para a estimativa da idade da água subterrânea, que é o tempo decorrido entre a recarga e o tempo de circulação no aquífero até o ponto onde a amostra foi coletada.

As duas amostras em que se analisaram o ^{14}C são oriundas de poços profundos que captam o Aquífero Emborê - fácies Emborê, denominadas de PNAG 01 (Boa Vista) e Farol (AL), em que foram encontrados valores de $11,92 \pm 0,07$ pmc e $7,58 \pm 0,06$ pmc, respectivamente (Tabela 5.4). Esses valores são característicos das paleoáguas, segundo classificação de Condesso de Melo et al., (2010) em termos de pmc. Esses valores também corroboram Silva Júnior et al. (2014), os quais atribuíram aos paleocanais do rio Paraíba do Sul uma importante fonte de recarga para esse aquífero.

Conforme já mencionado, a idade da água subterrânea corresponde ao tempo decorrido entre a recarga e o tempo de circulação no aquífero até o ponto onde a amostra foi coletada. Portanto, buscou-se nos resultados alcançados, uma ferramenta que viesse auxiliar na elucidação da origem da área de recarga do Aquífero Emborê, uma vez que ainda existe essa lacuna observada em estudos hidrogeológicos realizados nesse aquífero, os quais destacam-se Capucci (2003) e Silva Júnior et al. (2104).

Para isso, os resultados de ^{14}C foram associados à velocidade de fluxo, que pode ser obtida pela Equação 5.2.

$$v = K \cdot i / n_{\text{ef}} \quad (5.2)$$

Em que v é a velocidade linear média de fluxo, K é a condutividade hidráulica média (em aquífero anisotrópico), i é o gradiente hidráulico e n_{ef} é a porosidade eficaz.

Para aplicação da equação 5.2 foram considerados os parâmetros hidrodinâmicos retirados de Silva Júnior et al. (2014), isto é: $K = 2,89 \cdot 10^{-5}$ m/s, valor relativo à transmissividade média (T) de $2,31 \cdot 10^{-3}$ m²/s e espessura média (b) de 80 m ($K = T/b$); $i = 0,06\%$ e $n_{\text{ef}} = 12\%$.

A velocidade de fluxo calculada é de $1,45 \cdot 10^{-7}$ m/s ou de 4,56 m/ano. Considerando a possibilidade simplificada de fluxo laminar ao aquífero, a partir de uma relação linear, fica claro que a distância da origem da recarga até o ponto de coleta da água subterrânea com idades de 17.090 anos AP (PNAG 01 - Boa Vista) e 20.720 anos AP (Farol - AL), migrando a uma velocidade linear média de 4,56 m/ano, seria de 78 km e 94 km, respectivamente.

A distância estimada para a área de recarga ao aquífero Emborê - fácies Emborê, fortalece a interpretação de Capucci (2003) que atribuiu às águas vindas das elevações do terreno vizinhas à bacia de Campos, situadas na região de São Fidélis, distante cerca de 65 km, como a primitiva área de recarga do aquífero. De fato, esses locais situam-se além da borda oeste da bacia de Campos. Isso aponta para um possível “encapsulamento” das águas desse aquífero, que teria atualmente uma recarga mínima, devido ao seu isolamento provocado por falhamentos (Capucci, 2003). As águas atualmente seriam fósseis, com pouca movimentação no subsolo, constituindo uma reserva não-renovável.

Os dados obtidos dos isótopos de carbono foram ainda comparados com a condutividade elétrica, indicativa da salinidade das águas (Figura 5.10). Com isso, foi possível observar que as águas com menor porcentagem de carbono moderno (pmc), ou seja, mais antigas, apresentam maior condutividade elétrica, mostrando assim, que o maior tempo de residência no substrato geológico pode ter causado o enriquecimento de conteúdo de sal dissolvido nessas águas.

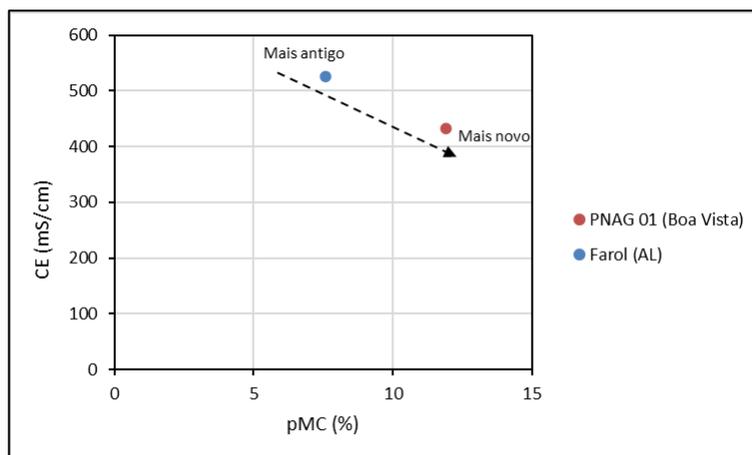


Figura 5.10. Porcentagem de carbono moderno versus condutividade elétrica.

Cabe ressaltar que os dados ^{14}C confirmaram a existência de águas com elevados tempos de residência e condições de recarga diferentes das atuais. De acordo com Condesso de Melo et al., (2010) isso pode constituir ao Aquífero Emborê – fácies Emborê reservas estratégicas de água doce com um nível de vulnerabilidade relativamente baixo e uma capacidade de atenuação de contaminantes relativamente elevada.

Apenas duas amostras referentes à zona de transição (36-SAB e 41-SSE) foram analisadas por meio dos isótopos ambientais e a posição que essas amostras plotam no gráfico de $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^2\text{H}$ (Figura 5.8) sugere que a amostra 36-SAB seja proveniente do Aquífero Emborê - fácies Emborê, enquanto a amostra 41-SSE seja do Aquífero Fluviodeltaico.

5.3.7 Classificação para irrigação

Dentre os variados usos aplicados às águas subterrâneas da região, tem-se a utilização voltada ao suprimento das necessidades hídricas das culturas agrícolas pela irrigação.

Francelino (2018) comenta que a irrigação normalmente é uma forma de suprir a necessidade hídrica das culturas nos períodos que não ocorrem chuvas, visando garantia e aumento da produtividade. Porém, esta utilização pode não ser benéfica do ponto de vista econômico, podendo aumentar consideravelmente os custos de produção.

É notável que o fator econômico pode ser afetado diretamente pelas condições de qualidade da água utilizada na irrigação. É, portanto, bastante interessante o conhecimento prévio da qualidade da água utilizada bem como do risco de salinidade e adsorção de sódio que essas águas apresentam.

A adequação das águas subterrâneas rasas e profundas para fins de irrigação foi avaliada pela estimativa da taxa de adsorção de sódio (SAR). Os resultados ilustrados no diagrama de SAR (Figura 5.11) mostram dois grupos; o primeiro contém a maioria das amostras e é caracterizado pelas amostras com baixa concentração de sódio (S1) e salinidades que variam de baixa a alta (C1, C2 e C3). De acordo com Ghouili et al. (2018), esse tipo de água pode ser usado para irrigação na maioria dos solos, com pouca probabilidade de se atingir níveis perigosos de sódio trocável.

Neste grupo, estão todas as amostras do Aquífero Fluviodeltaico e praticamente todas as amostras do Aquífero Emborê - fácies Emborê (exceto 1 amostra), da Formação Barreiras (exceto 1 amostra), dos Sedimentos Continentais Indiferenciados (exceto 2 amostras) e das Areias Marinhas Litorâneas (exceto 4 amostras).

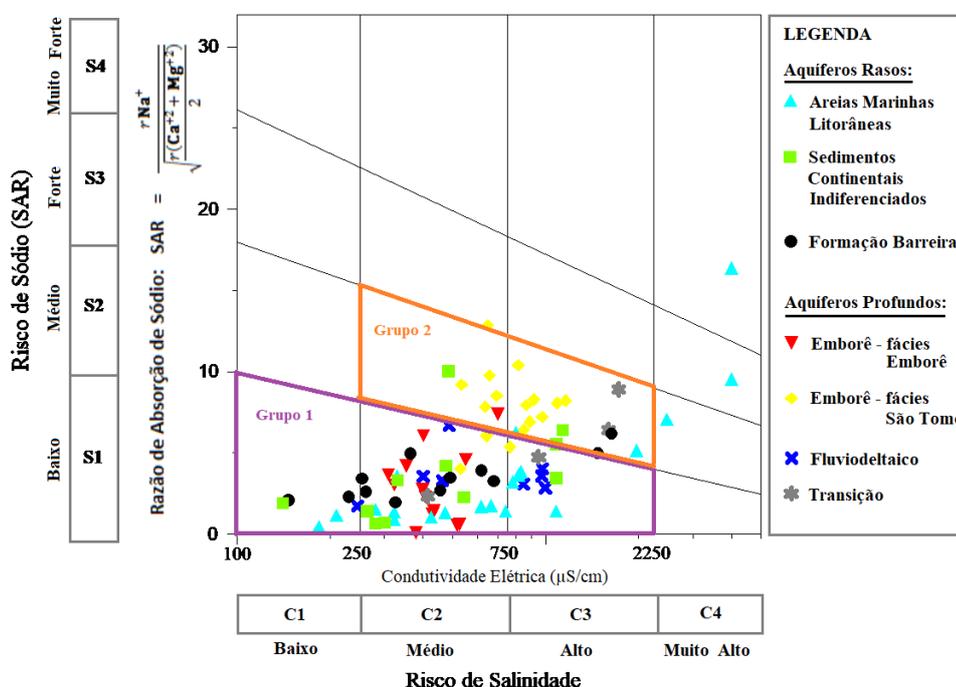


Figura 5.11. Diagrama de classificação para irrigação, segundo o *United States Salinity Laboratory* (USSL) para as amostras dos aquíferos rasos e profundos.

O segundo grupo é caracterizado pelas amostras com sodicidade média (S2) e salinidades variando entre média e alta (C2 e C3). De acordo com Silva et al. (2011), esse tipo de água apresenta restrições para uso em solos de textura fina (argiloso), visto que o sódio dessa classe de água apresenta um perigo considerável de dispersão com redução de permeabilidade. Por outro lado, essas águas podem ser usadas em solos de textura grossa (arenosos) ou em solos orgânicos de boa permeabilidade.

Neste grupo estão mais de 80% das amostras do Aquífero Emborê - fácies São Tomé. As demais amostras são justamente as poucas exceções citadas acima. Cabe destacar, que a região onde estão inseridos os poços representados por este grupo, predominam solos tipicamente permeáveis, possibilitando assim, o uso dessas águas para irrigação.

Apenas três amostras não foram classificadas nos 2 grupos destacados acima, são amostras das Areias Marinhas Litorâneas que estão associadas a elevados valores de condutividade elétrica e elevadas concentrações de sódio. Este tipo de água é inadequado para irrigação e não pode ser usado para todos os tipos de solo, sobretudo as amostras SFI 06 e SFI 08, situadas na região costeira do município de São Francisco de Itabapoana.

6

BACKGROUND HIDROQUÍMICO

6.1 Introdução

Informações a respeito da qualidade hidroquímica das águas subterrâneas são fundamentais, sobretudo, quando se trata de corpos d'água que veem sendo utilizados no atendimento às mais variadas demandas de uma região, apresentadas por exemplo, pelo setor agropecuário, industrial e, sobretudo, pelo abastecimento público (consumo humano). A identificação de processos geoquímicos naturais e a avaliação do impacto das atividades antropogênicas na qualidade das águas subterrâneas são desafios importantes para a gestão sustentável em todo o mundo (Ducci et al., 2016).

A avaliação do *status* da qualidade da água subterrânea, se boa ou ruim para um determinado tipo de uso, está diretamente relacionada com a determinação da concentração natural (NBL - *Natural Background Level*) e do valor limite (TV - *Threshold Value*) de um dado elemento ou substância nas águas subterrâneas (Hinsby et al., 2008; Ducci et al., 2016).

O NBL de um dado elemento ou substância nas águas subterrâneas pode ser definido como uma faixa de concentrações derivadas da interação de diferentes fontes naturais como processos atmosféricos, geológicos, químicos e biológicos durante a infiltração e circulação de água subterrâneas e não influenciado por atividades antropogênicas (Reimann e Garrett, 2005; Edmunds e Shand, 2008; Hinsby et al., 2008). Ducci et al. (2016) destacam que a composição das chuvas, as interações água-gás-rocha na zona vadosa e saturada, trocas com outros corpos d'água e tempo de residência também contribuem para determinar a composição natural das águas subterrâneas. Destaca ainda a importância da definição de NBL em uma população de amostras de águas subterrâneas na facilitação da distinção entre concentrações naturais e anomalias que poderiam ser indicativas de uma ocorrência natural ou poluição antropogênica.

Os valores limites (*threshold values*) são, geralmente, padrões de qualidade da água subterrânea definidos de acordo com o tipo de uso (Ducci e Sellerino, (2012);

Ducci et al., 2016). Esses valores limites representam a concentração de um poluente que não pode ser excedido, a fim de proteger o meio ambiente e a saúde humana.

Diferentes métodos para o estabelecimento de valores de NBL nas águas subterrâneas podem ser encontrados na bibliografia. Ducci et al. (2016) agruparam os diferentes métodos existentes em dois grupos principais. O primeiro grupo destaca-se por utilizar o método de plotagem de probabilidade (PP) e baseia-se no princípio de que fontes diferentes geram populações diferentes de dados que podem ser separados por procedimentos estatísticos (Edmunds et al., 2003; Wendland et al., 2005; Walter et al., 2012; Preziosi et al., 2014; Zabala et al., 2016); o segundo grupo, desenvolvido mais recentemente e baseia-se na seleção das amostras de águas subterrâneas (quase) intocadas que representarão a população natural, conhecido como método de pré-seleção (PS), amplamente aplicados em países da Europa, como exemplo citam-se os estudos de Muller et al., 2006; Hinsby et al., 2008; Wendland et al., 2008; Coetsiers et al., 2009; Preziosi et al., 2010; Ducci e Sellerino, 2012; Molinari et al., 2012; Ducci et al., 2016; Tedd et al., 2017.

No presente estudo, foi utilizado o método de pré-seleção, o qual propõe selecionar apenas as amostras que não são ou são muito pouco influenciadas pelas atividades humanas, removendo do conjunto de dados as amostras com indicadores de contaminação antropogênica. No conjunto de dados residuais, um valor, geralmente um percentil, é escolhido como representativo do NBL. Até agora, foram propostos os percentis 90°, 95° e 97,7°, a depender do grau de conhecimento do modelo conceitual e do sistema hidrogeoquímico, segundo metodologia desenvolvida no projeto BRIDGE (2009) e protocolos APAT-ISS (2006), ISPRA (2009) e ARPAT (2010).

Recentemente no Brasil, Lucon et al., (2018) e Aragão et al., (2018) determinaram valores de NBL para alguns parâmetros hidroquímicos em aquíferos cársticos em diferentes regiões do estado de Minas Gerais. Ambos estabeleceram valores de NBL a partir da metodologia que considera os percentis 90 e 95 como valores representativos para o NBL (NBL90 e NBL95), conforme proposto nos protocolos ISPRA e APAT-ISS, porém, em ambos os trabalhos, não foram aplicados o método PS. Na América do Sul em geral, existem poucos estudos com o foco em se determinar valores de NBL e TV para corpos d'água subterrânea, a partir dessa metodologia (PS). Após uma pesquisa minuciosa nas plataformas de buscas de

trabalhos científicos brasileiros, não foram encontrados registros de nenhum trabalho no país. No âmbito latino americano, pode-se destacar o estudo feito por Zabala et al., (2016), que apresentaram o NBL90 para vários parâmetros hidroquímicos em aquíferos sedimentares costeiros da bacia do rio Matanza-Riachuelo, na Argentina.

Dentre os vários estudos europeus em que se aplicaram a metodologia PS, conforme mencionado acima, destaca-se o trabalho de Coetsiers et al., (2009), dada a semelhança com a proposta do presente trabalho. Esses autores determinaram o NBL e TV de vários parâmetros hidroquímicos (pH, CE, Ca, Mg, Na, K, PO₄, Fe, Mn, NO₃, Cl, SO₄, Al, As, Zn, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni e Pb) em 4 aquíferos sedimentares de tipologia semelhantes (granulares: areias e cascalhos) na região flamenga da Bélgica (ou Flanders). Dois desses aquíferos são formados por depósitos fluviais (Depósitos Pleistocenos do Vale Flamengo e Depósitos do Rio Meuse e Rhine) e dois aquíferos formados por depósitos terciários (Aquífero Neogeno e Aquífero Ledo-Paniselian). Para Coetsiers et al., (2009) aquíferos de mesma tipologia podem apresentar características hidroquímicas bem diferentes e destacaram a importância da avaliação de NBL e TV separadamente por aquífero, alertando contudo, que essa abordagem podem favorecer a avaliação em aquíferos que não estão bem caracterizados (documentados) e, para esses casos, os resultados alcançados devem ser considerados apenas como aproximações preliminares.

6.2 Materiais e métodos

6.2.1 Amostras

O conjunto de dados trabalhados (dados originais) foram as amostras com erro de balanço iônico < 10% coletadas no âmbito desse trabalho e somadas as já existentes no banco de dados da Oficina de Geologia da UENF e do Laboratório de Hidrogeologia da UFRJ, perfazendo um total de 84 amostras, coletadas em 47 poços rasos (< 20 m de profundidade) e 37 poços profundos existentes na área de estudo.

Os conjuntos de dados disponíveis foram analisados separadamente por aquíferos e diferem em tamanho (número de pontos de amostragem) e fácies hidroquímicas (Figura 5.2 - diagrama de piper capítulo anterior). A distribuição espacial dos poços rasos e profundos na área de estudo, é mostrada na Figura 5.1 (Capítulo 5, item 5.3.1).

6.2.2 Parâmetros analisados

Foram selecionados 41 parâmetros para a determinação do NBL e TV representativos das águas subterrâneas da área de estudo. Os parâmetros selecionados foram o pH e a condutividade elétrica (CE), ambos obtidos em campo e os parâmetros obtidos em laboratório, oriundos das análises físico-químicas completas, tais como os íons maiores; cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na), potássio (K), bicarbonato (HCO_3), cloreto (Cl), sulfato (SO_4) e nitrato (NO_3), os íons menores; Fluoreto (F), Brometo (Br), Fosfato (PO_4) e, os metais; Alumínio (Al), Antimônio (Sb), Arsênio (As), Bário (Ba), Berílio (Be), Boro (B), Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Escândio (Sc), Estanho (Sn), Estrôncio (Sr), Ferro (Fe), Lítio (Li), Manganês (Mn), Mercúrio (Hg), Molibdênio (Mo), Níquel (Ni), Selênio (Se), Silício (SiO_2), Titânio (Ti), Tório (Th), Tungstênio (W), Urânio (U), Vanádio (V) e Zinco (Zn).

Todos esses constituintes físico-químicos ocorrem naturalmente, mas também podem estar relacionados a processos de contaminação antropogênica, como por exemplo, o uso de fertilizantes na agricultura, atividades industriais, mineração, entre outros (Tedd et al., 2017).

6.2.3 Organização do conjunto de dados

O conjunto de dados com os resultados das análises físico-químicas com erro de balanço iônico $< 10\%$ foram organizados em planilha (*Excel*), onde foram inseridas em colunas as informações tais como: identificação dos pontos amostrados, tipologia do ponto amostrado (poço tubular ou poço cacimba), coordenadas de localização, profundidade do poço, aquífero de captação, etc.

As substâncias com valores abaixo do limite de detecção ($<LD$), que são aquelas concentrações que são realmente ou virtualmente zero ou, em todo caso, maiores que zero, mas abaixo das possibilidades de medição do equipamento utilizado no laboratório foram substituídas por um valor constante, igual ao valor especificado como limite de detecção do aparelho (LD). Este procedimento é conhecido como “método da substituição simples”, um dentre vários outros métodos propostos pelo protocolo ISPRA e aplicados em estudos que envolve análises estatísticas e quantificação de valores de NBL, tais como ARPAT (2010), Ducci e Sellerino (2012) e Tedd et al. (2017).

Contudo, a simples substituição pode produzir estimativas tendenciosas e a incerteza associada a esse método aumenta quanto maior for o valor do limite de detecção (LD) e, ainda, quando se tem muitos valores não detectados ($<LD$) em um conjunto de dados.

Uma complicação adicional é a possibilidade de existirem diferentes limites de detecção ou quantificação para o mesmo parâmetro em um conjunto de dados, dependendo da data da amostragem, método analítico e laboratório utilizado. Quando esses casos foram observados, utilizou-se o menor valor de LD, em conformidade com a recomendação dada no protocolo ISPRA.

Seguindo ainda as recomendações do protocolo ISPRA, os valores do limite de detecção (LD) utilizado e a porcentagem de amostras abaixo do LD para cada parâmetro analisado foram identificados e registrados.

Assim como fizeram em Tedd et al. (2017), os dados foram separados em dois grupos: 1) Parâmetros que são potencialmente afetados por atividades antropogênicas; e 2) Parâmetros que não são passíveis de contaminação pela atividade antropogênica. Essa separação foi realizada visando submeter à pré-seleção amostras contendo apenas substâncias passíveis de contaminação antropogênica.

Para todo o conjunto de dados, devidamente organizados, foi feita uma estatística descritiva antes da aplicação do critério de pré-seleção, utilizando o *software* Excel, em que foram calculados os valores mínimos, máximos, média e mediana para cada parâmetro analisado.

6.2.4 Aplicação do critério de pré-seleção

Os valores de NBL foram determinados por meio de método estatístico e, desta forma, para conferir maior significância estatística ao trabalho, bem como para identificar e descartar amostras possivelmente contaminadas por atividades antropogênicas ou salinizadas, foi feita uma pré-seleção desses dados segundo critérios apresentados em Hinsby et al. (2008) e Ducci et al. (2016), com algumas modificações, devido a peculiaridades das águas subterrâneas estudadas.

Portanto, para o conjunto de dados dos parâmetros passíveis de contaminação antropogênica foram aplicados os seguintes critérios de pré-seleção:

- 1) Concentração de cloreto, como indicador de salinidade: amostras com concentração de Cl > 250 mg/L foram descartadas;
- 2) Concentração de nitrato, como indicador de contaminação da água subterrânea por atividade antropogênica: amostras com concentração de NO₃ > 10 mg/L foram descartadas.

O conjunto de dados pré-selecionados, bem como os dados classificados como não passíveis de contaminação antropogênica, foram submetidos a avaliação de valores atípicos (*outliers*). Para tal, foram elaborados para cada parâmetro analisado os respectivos gráficos *boxplot*, utilizando o *software* estatístico Minitab 19, de onde foram identificados os valores considerados como *outliers* e removidos, antes do cálculo do NBL e TV (ISPRA, 2009; Ducci e Sellerino, 2012; Aragão et al., 2018).

A aplicação do critério de pré-seleção conforme mencionado acima, pode induzir uma redução na quantidade de amostras efetivamente utilizadas na estimativa do NBL e TV. Portanto, foi realizado o cálculo da estatística descritiva dos parâmetros, em que se determinaram os valores mínimos, máximos, média e mediana para o conjunto de dados selecionados, possibilitando com isso, a comparação com os valores obtidos na estatística descritiva feita para os dados originais (com todas as amostras), antes da aplicação dos critérios de pré-seleção.

6.2.5 Definição da distribuição e construção do gráfico de probabilidade

Para a identificação da distribuição estatística mais adequada ao conjunto de dados para cada parâmetro analisado, foi realizado o teste estatístico de *Anderson Darling*, um dentre vários outros testes citados no protocolo ISPRA para esse fim. Para tal, foi utilizada a ferramenta *Individual Distribution Identification* do *software* Minitab 19. Por meio desta, comparam-se os valores de p e AD, constantes geradas pelo teste de *Anderson Darling*, referentes a um total de 14 (quatorze) distribuições disponíveis no *software*. De acordo com Aragão et al. (2018), a escolha da distribuição mais adequada para um dado conjunto de dados é dada pela combinação entre o maior valor de p e o menor valor de AD, conforme sugerido no tutorial dos desenvolvedores do Minitab 19.

Após a identificação da distribuição mais adequada, foram plotados os gráficos de probabilidade relativos a cada parâmetro, dos quais se obtiveram os valores dos percentis a serem considerados como o valor do NBL do parâmetro, conforme metodologia desenvolvida no projeto BRIDGE e protocolos ISPRA e APAT-ISS (Müller et al., 2006; Hinsby e Condesso de Melo, 2006; Hinsby et al., 2008; Coetsiers et al., 2009; Ducci e Sellerino, 2012; Aragão et al., 2018).

6.2.6 Determinação do NBL

É bastante comum definir o valor do NBL como sendo o 90° percentil derivado do gráfico da distribuição de probabilidade para avaliar a composição natural de um determinado parâmetro encontrado nas águas subterrâneas, ou ainda como sendo o 95° percentil, ou mesmo o 97,7° percentil, baseados nas metodologias propostas por diversos projetos e/ou estudos nacionais (por exemplo, Aragão et al., 2018 e Lucon et al., 2018) e internacionais, sobretudo, os desenvolvidos nos países da Europa, os quais podem-se destacar: projeto BRIDGE, protocolo APAT-ISS, protocolo ISPRA, Coetsiers et al., (2009); Ducci e Sellerino (2012); Ducci et al., (2016) e Tedd et al., (2017).

Os valores naturais de fundo (NBL) são uma faixa e não um único valor e a escolha mais adequada para o percentil representativo do limite superior do NBL é função da qualidade e quantidade das amostras disponíveis após aplicação dos critérios de pré-seleção. O 97,7° percentil pode ser usado quando se dispõe de grandes quantidades de amostras de águas subterrâneas ($n > 60$), em que os dados representam uma composição natural (Müller et al., 2006; Hinsby e Condesso de Melo, 2006). O 90° percentil foi sugerido para pequenos conjuntos de dados ($n < 60$) ou conjuntos de amostras onde o impacto da contaminação antropogênica não pode ser excluído (Müller et al., 2006). Buss et al. (2004) definiram o 95° percentil como sendo o limite superior do NBL para o conjunto de dados com menos de 50 amostras.

Para o presente estudo, a quantidade de dados disponíveis para o cálculo do NBL para cada parâmetro em cada unidade aquífera considerada, é pequena, menores que 20 amostras e, portanto, foram calculados os 90° e 95° percentis (NBL90 e NBL95, respectivamente). No entanto, foi assumido como representativo da região o NBL90. Contudo, o NBL95 foi calculado para possibilitar a comparação entre os resultados obtidos.

6.2.7 Determinação do TV (*threshold values*)

A determinação dos valores limites de águas subterrâneas (*threshold values*) seguiu a metodologia proposta pelo projeto BRIDGE, a qual está baseada numa avaliação em que se considera os riscos ligados ao uso da água e/ou interações com ecossistemas associados, aquáticos ou terrestres (Müller et al., 2006).

O principal objetivo do projeto BRIDGE foi desenvolver uma metodologia para derivação de valores limites de águas subterrâneas com base em princípios científicos. Sendo assim, esses valores são derivados de relações entre valores naturais de fundo (NBL) e padrões de qualidade ambiental (por exemplo, padrões de potabilidade), ambos comumente estabelecidos com base em métodos científicos (Hinsby et al., 2008).

O projeto BRIDGE desenvolveu duas metodologias, baseadas em padrões de qualidade ambiental, em que os TV (*threshold values*) são estabelecidos considerando como receptores da água subterrânea: 1) os ecossistemas dependentes; e 2) as águas subterrâneas “em si”. Nesse último caso, as águas subterrâneas são consideradas como um ecossistema “em si” ou como uma fonte de abastecimento de água potável a ser protegida, dada a necessidade de preservação da saúde das pessoas consumidoras dessas águas (Müller et al., 2006).

O presente trabalho visa a avaliação da qualidade das águas subterrâneas da porção emersa da bacia de Campos, para os diversos tipos de uso, sobretudo, o abastecimento de água potável (consumo humano). Sendo assim, as águas subterrâneas “em si” foram consideradas como receptoras e, portanto, a metodologia final do projeto BRIDGE (*Final BRIDGE Methodology*) foi aplicada para o estabelecimento dos TV (*threshold values*).

A metodologia final do projeto BRIDGE sugere a derivação do TV considerando dois cenários possíveis, definidos pela relação entre valores naturais de fundo (NBL) e padrões de qualidade ambiental, como valores de referência (REF):

Cenário 1: $NBL/REF < 1 \Rightarrow TV = (NBL + REF)/2$

Cenário 2: $NBL/REF \geq 1 \Rightarrow TV = NBL$

Os valores de referências (REF) utilizados no cálculo dos TV para os parâmetros analisados foram os valores máximos permitidos (VMP) para águas de abastecimento público (água potável) especificados na Portaria de Consolidação - PRC nº 5/2017 do Ministério da Saúde. Nem todos os parâmetros analisados possuem VMPs especificados nesta Portaria. Para os parâmetros não especificados na PRC nº 5/2017, foram buscados os VMPs em outras normativas, tais como a Resolução da Agência da Vigilância Sanitária - RDC nº 274/2005, Resolução CONAMA nº 396/2008 e *Drinking Water Standards* (WHO, 2006).

6.3 Resultados e discussões

O conhecimento da proporção de amostras abaixo do limite de detecção é de fundamental importância quando o assunto é a análise estatística e a determinação de valores de referência, uma vez que um grande número de valores abaixo do LD pode gerar resultados tendenciosos e níveis de fundo natural (NBL) não representativos (ISPRA, 2009; ARPAT, 2010; Ducci e Sellerino, 2012).

A Tabela 6.1 descreve os valores correspondentes ao limite de detecção ou quantificação para cada parâmetro e a porcentagem de amostras abaixo do limite de detecção. Os parâmetros pH e condutividade elétrica, Ca, Mg, Na, K, HCO₃, SO₄, Cl e SiO₂ não registraram amostras com dados abaixo do limite de detecção em nenhum dos aquíferos considerados. Nenhuma ou muito poucas amostras abaixo do limite de detecção, a depender do aquífero de captação, foram também registradas para os parâmetros NO₃, Br, F, Fe, Mn, Zn, Al, Ba e Sr.

No entanto, os parâmetros B, Cd, Mo, Ni, PO₄, Sc, Se, Sn, Ti, Th, V, W, As, Be, Co, Cr, Hg, Pb, Sb e U apresentaram um grande número de amostras abaixo do LD.

De acordo com ISPRA (2009), se a quantidade de amostras abaixo do LD no conjunto de dados for alta (> 75%) ou, se o número de amostras for pequeno (n <5), nenhum método de substituição funcionará bem.

Tabela 6.1. Limites de detecção (LD) e proporção das amostras abaixo do LD.

Parâmetro	LD (mg/L)	% de amostras abaixo do Limite de Detecção (LD)					
		Aquíferos rasos			Aquíferos profundos		
		Areias marinhas litorâneas	Sedimentos continentais indiferenciados	Barreiras	Emborê - Emb.	Emborê - ST	Fluvideltaico
pH	" <i>in situ</i> "	-	-	-	-	-	-
CE	" <i>in situ</i> "	-	-	-	-	-	-
Ca	0,01	-	-	-	-	-	-
Mg	0,01	-	-	-	-	-	-
Na	0,01	-	-	-	-	-	-
K	0,01	-	-	-	-	-	-
HCO ₃	1,5	-	-	-	-	-	-
SO ₄	0,01	-	-	-	-	-	-
Cl	0,01	-	-	-	-	-	-
NO ₃	0,01	-	-	-	30	6	50
B	0,5	95	100	100	100	100	100
Br	0,05	5	11	-	-	31	50
Cd	0,001	100	100	100	100	100	100
Cu	0,001	26	18	36	70	63	100
F	0,01	11	-	7	10	-	17
Fe	0,005	11	18	29	-	-	33
Li	0,001	42	36	50	80	75	33
Mn	0,001	11	-	-	-	-	-
Mo	0,001	84	82	93	100	75	100
Ni	0,001	53	36	64	90	100	100
PO ₄	0,05	42	64	71	90	100	100
Sc	0,001	16	9	14	30	19	67
Se	0,001	79	91	64	100	100	100
Sn	0,001	100	100	100	100	100	100
Ti	0,001	32	27	64	30	25	100
Th	0,001	100	100	100	100	100	100
V	0,001	32	64	93	100	38	50
Zn	0,001	-	-	-	10	25	50
W	0,001	100	100	100	100	100	100
SiO ₂	0,01	-	-	-	-	-	-
Al	0,001	-	-	-	10	19	83
As	0,01	89	100	100	100	100	100
Ba	0,001	11	-	-	-	13	17
Be	0,001	100	100	100	100	100	100
Co	0,001	89	73	71	100	100	100
Cr	0,001	63	64	79	80	63	50
Hg	0,001	95	91	100	100	100	100
Pb	0,001	68	36	29	90	100	100
Sb	0,001	100	100	100	100	100	100
Sr	0,001	-	-	-	-	13	17
U	0,001	100	100	100	100	100	100

Nota: O sinal “ - ” indica nenhum dado abaixo do LD (0%).

Tendo isso como premissa, todo o conjunto de dados foi submetido às análises estatísticas, bem como a determinação do NBL e TV. No entanto, para os parâmetros

que continham mais de 75% dos dados abaixo do LD, foram acrescentados o sinal de menor (“ < “) aos resultados obtidos para os NBL e TV, enfatizando com isso, que o valor do NBL e TV determinado para a concentração é fortemente influenciado por dados abaixo do LD e, portanto, são menores que o valor calculado.

6.3.1 Análises estatísticas

As análises estatísticas, propriamente ditas, consistiram da estatística descritiva, da elaboração de gráficos boxplot, de onde foram identificados os *outliers*, a aplicação do teste estatístico de *Anderson Darling* para escolha do melhor ajuste da distribuição de cada conjunto de dados e a elaboração dos gráficos de probabilidade, de onde se obtiveram os valores dos percentis de interesse (90° e 95°).

Os resultados das estatísticas descritivas, contendo as informações de mínimos, máximos, médias e medianas, aplicadas a todo conjunto de dados antes da pré-seleção (todas as amostras), bem como para o conjunto de dados obtidos após a aplicação dos critérios de pré-seleção (amostras selecionadas) são apresentados nas Tabela 6.2 (para as areias marinhas litorâneas), Tabela 6.3 (para os sedimentos continentais indiferenciados), Tabela 6.4 (para o aquífero Barreiras), Tabela 6.5 (para o aquífero Emborê fácies Emborê), Tabela 6.6 (para o aquífero Emborê fácies São Tomé) e Tabela 6.7 (para o aquífero Fluviodeltaico). Ainda nessas tabelas, foram enfatizadas a separação entre os parâmetros passíveis e não passíveis de contaminação antropogênica. Sendo que os parâmetros escritos em negrito representam as substâncias que não são passíveis de contaminação pela atividade antropogênica.

Analisando as Tabela 6.2 à Tabela 6.7 pode-se observar uma grande variação no número de amostras por parâmetros em cada aquífero estudado. Pode-se observar também, a influência da aplicação dos critérios de pré-seleção e remoção dos *outliers* na redução do tamanho das amostras, sobretudo, nas amostras dos parâmetros passíveis de contaminação antropogênica. A redução no tamanho das amostras dos parâmetros não passíveis a contaminação antropogênica, ficou por conta da remoção dos *outliers*, identificados nos gráficos *boxplot*.

Tabela 6.2. Estatística descritiva para as amostras das areias marinhas litorâneas.

Parâmetro	Areias Marinhas Litorâneas									
	Todas as amostras (antes da seleção)					Amostras selecionadas				
	Mín.	Máx.	Média	Mediana	<i>n</i>	Mín.	Máx.	Média	Mediana	<i>n</i>
pH	6,6	8,7	7,6	7,5	21	6,8	8,7	7,48	7,45	10
CE (µS/cm)	84	3999	1019,6	665	21	84	1083	520	378	10
Ca (mg/L)	4,22	162	52,4	40,9	21	4,22	107	33,1	24,3	10
Mg (mg/L)	1,64	144	28,8	7,7	21	1,64	28,7	8,2	5,97	9
Na (mg/L)	4,62	1099	159,7	52,7	21	4,62	63,5	28,5	27,5	7
K (mg/L)	1,94	95,6	16,9	10,9	21	1,94	26,3	10,6	9,31	10
HCO ₃ (mg/L)	5,27	686,2	196,5	122	21	15,1	338	132,5	94	10
SO ₄ (mg/L)	2,47	572	76,1	26,1	21	2,47	26,4	12,7	7,1	9
Cl (mg/L)	9,13	2029	254,7	84,8	21	9,13	192	78,1	48,8	10
NO ₃ (mg/L)	0,012	107	17,0	2,81	21	0,012	6,39	1,86	1,23	10
B (mg/L)	0,5	1,05	0,5	0,5	19	0,5	0,5	0,5	0,5	9
Br (mg/L)	0,05	2,84	0,5	0,23	19	0,037	0,55	0,26	0,22	8
Cd (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	19	0,001	0,001	0,001	0,001	9
Cu (mg/L)	0,001	0,078	0,015	0,005	19	0,001	0,023	0,007	0,002	8
F (mg/L)	0,01	1,33	0,2	0,07	19	0,03	0,25	0,11	0,06	8
Fe (mg/L)	0,01	4,27	1,2	0,18	19	0,01	3,93	1,63	1,27	9
Li (mg/L)	0,001	0,018	0,004	0,001	19	0,001	0,001	0,001	0,001	7
Mn (mg/L)	0,001	1,45	0,2	0,05	19	0,019	0,098	0,0651	0,074	7
Mo (mg/L)	0,001	0,006	0,001	0,001	19	0,001	0,001	0,001	0,001	9
Ni (mg/L)	0,001	0,01	0,003	0,001	19	0,001	0,001	0,001	0,001	8
PO ₄ (mg/L)	0,01	12	1,4	0,03	19	0,01	0,57	0,16	0,035	8
Sc (mg/L)	0,001	0,005	0,002	0,002	19	0,001	0,003	0,002	0,002	8
Se (mg/L)	0,001	0,015	0,002	0,001	19	0,001	0,001	0,001	0,001	8
Sn (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	19	0,001	0,001	0,001	0,001	9
Ti (mg/L)	0,001	0,018	0,004	0,001	19	0,001	0,003	0,002	0,001	7
Th (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	19	0,001	0,001	0,001	0,001	9
V (mg/L)	0,001	0,031	0,008	0,003	19	0,001	0,003	0,0015	0,001	6
Zn (mg/L)	0,001	0,67	0,1	0,032	19	0,008	0,06	0,025	0,018	7
W (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	19	0,001	0,001	0,001	0,001	9
SiO₂ (mg/L)	5,66	33,4	14,0	11,2	19	5,66	19,9	11,8	11,2	17
Al (mg/L)	0,005	1,53	0,19	0,056	19	0,005	0,12	0,1	0,036	14
As (mg/L)	0,01	0,02	0,01	0,01	19	0,01	0,01	0,01	0,01	17
Ba (mg/L)	0,001	0,32	0,05	0,024	19	0,001	0,047	0,02	0,023	15
Be (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	19	0,001	0,001	0,001	0,001	19
Co (mg/L)	0,001	0,002	0,001	0,001	19	0,001	0,001	0,001	0,001	18
Cr (mg/L)	0,001	0,013	0,003	0,001	19	0,001	0,001	0,001	0,001	14
Hg (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	19	0,001	0,001	0,001	0,001	19
Pb (mg/L)	0,001	0,051	0,006	0,001	19	0,001	0,001	0,001	0,001	13
Sb (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	19	0,001	0,001	0,001	0,001	19
Sr (mg/L)	0,036	6,89	0,7	0,19	19	0,036	0,45	0,2	0,165	16
U (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	19	0,001	0,001	0,001	0,001	19

Tabela 6.3. Estatística descritiva para as amostras dos sedimentos continentais indiferenciados.

Parâmetro	Sedimentos Continentais Indiferenciados									
	Todas as amostras (antes da seleção)					Amostras selecionadas				
	Mín.	Máx.	Média	Mediana	<i>n</i>	Mín.	Máx.	Média	Mediana	<i>n</i>
pH	5,2	9,3	7,4	7,7	12	5,2	9	7,33	7,8	7
CE (µS/cm)	59	1138	516,3	404	12	59	545	307,17	306,5	6
Ca (mg/L)	0,7	52,8	19	20	12	0,66	52,8	15,63	5,72	7
Mg (mg/L)	0,95	32,7	10,7	6,2	12	0,95	32,7	11,33	5,84	7
Na (mg/L)	3,7	165	67,1	52,4	12	3,73	129	53,00	45,3	7
K (mg/L)	1,7	49,4	12,8	6	12	1,73	11,8	5,63	4,93	6
HCO ₃ (mg/L)	1,5	563	90,5	38,6	12	1,5	133	53,39	41,6	6
SO ₄ (mg/L)	3,4	95,8	40,6	37	12	3,4	91	39,58	36,3	7
Cl (mg/L)	4,6	252	85,7	77,7	12	4,61	108	58,66	66,8	7
NO ₃ (mg/L)	0,03	180	39,6	11,4	12	0,034	8,72	3,07	2,44	6
B (mg/L)	0,05	0,5	0,4	0,5	11	0,5	0,5	0,5	0,5	6
Br (mg/L)	0,05	0,6	0,3	0,3	9	0,035	0,57	0,26	0,18	5
Cd (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	11	0,001	0,001	0,001	0,001	6
Cu (mg/L)	0,001	4,2	0,5	0,003	11	0,001	0,003	0,0016	0,001	5
F (mg/L)	0,02	0,5	0,2	0,05	9	0,022	0,45	0,19	0,046	5
Fe (mg/L)	0,01	1,7	0,3	0,05	11	0,01	1,67	0,326	0,058	6
Li (mg/L)	0,001	0,005	0,002	0,002	11	0,001	0,005	0,002	0,0015	6
Mn (mg/L)	0,004	0,38	0,06	0,02	11	0,004	0,064	0,022	0,011	5
Mo (mg/L)	0,001	0,002	0,001	0,001	11	0,001	0,001	0,001	0,001	6
Ni (mg/L)	0,001	0,005	0,002	0,001	11	0,001	0,005	0,002	0,001	6
PO ₄ (mg/L)	0,01	0,37	0,06	0,01	11	0,01	0,078	0,027	0,01	6
Sc (mg/L)	0,001	0,007	0,003	0,002	11	0,001	0,007	0,003	0,003	6
Se (mg/L)	0,001	0,002	0,001	0,001	11	0,001	0,001	0,001	0,001	6
Sn (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	11	0,001	0,001	0,001	0,001	6
Ti (mg/L)	0,001	0,01	0,003	0,002	11	0,001	0,005	0,003	0,003	6
Th (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	11	0,001	0,001	0,001	0,001	6
V (mg/L)	0,001	0,02	0,01	0,001	11	0,001	0,001	0,001	0,001	5
Zn (mg/L)	0,003	0,16	0,03	0,02	11	0,005	0,049	0,02	0,012	6
W (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	11	0,001	0,001	0,001	0,001	6
SiO₂ (mg/L)	6,1	54,2	15,7	10,2	11	6,1	21,5	11,9	10,2	10
Al (mg/L)	0,001	1,94	0,3	0,12	11	0,001	0,36	0,1	0,11	10
As (mg/L)	0,01	0,01	0,01	0,01	11	0,01	0,01	0,01	0,01	11
Ba (mg/L)	0,02	0,3	0,1	0,1	11	0,02	0,3	0,1	0,1	11
Be (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	11	0,001	0,001	0,001	0,001	11
Co (mg/L)	0,001	0,007	0,002	0,001	11	0,001	0,001	0,001	0,001	8
Cr (mg/L)	0,001	0,002	0,001	0,001	11	0,001	0,001	0,001	0,001	9
Hg (mg/L)	0,001	0,002	0,001	0,001	11	0,001	0,001	0,001	0,001	10
Pb (mg/L)	0,001	0,006	0,002	0,001	11	0,001	0,006	0,002	0,001	11
Sb (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	11	0,001	0,001	0,001	0,001	11
Sr (mg/L)	0,012	0,27	0,1	0,1	11	0,012	0,27	0,1	0,1	11
U (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	11	0,001	0,001	0,001	0,001	11

Tabela 6.4. Estatística descritiva para as amostras do Aquífero Barreiras.

Parâmetro	Aquífero Barreiras									
	Todas as amostras (antes da seleção)					Amostras selecionadas				
	Mín.	Máx.	Média	Mediana	<i>n</i>	Mín.	Máx.	Média	Mediana	<i>n</i>
pH	4,6	10,4	6,9	6	14	6,8	10,4	9,1	10,1	3
CE (µS/cm)	83	1640	510	346,5	14	83	457	289	327	3
Ca (mg/L)	0,58	39,7	11,3	6,5	14	2,63	6,3	4,46	4,46	2
Mg (mg/L)	0,99	42,7	9,4	5,1	14	2,1	6,45	4,71	5,58	3
Na (mg/L)	6,45	195	61,1	44,6	14	14,7	59,2	33,9	27,8	3
K (mg/L)	2,8	38,6	11,1	6,4	14	2,89	3,86	3,37	3,37	2
HCO ₃ (mg/L)	1,29	101	10,5	2	14	3,82	3,82	3,82	3,82	1
SO ₄ (mg/L)	0,45	68,5	26,4	19,6	14	3,2	49,9	34,16	49,4	3
Cl (mg/L)	14	270	87,4	58,5	14	24,1	69,8	49,2	53,7	3
NO ₃ (mg/L)	1,43	391	77,9	34,6	14	1,43	8,37	5,60	7,01	3
B (mg/L)	0,5	0,5	0,5	0,5	14	0,5	0,5	0,5	0,5	3
Br (mg/L)	0,1	0,9	0,3	0,3	14	0,12	0,38	0,26	0,29	3
Cd (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	3
Cu (mg/L)	0,001	0,03	0,01	0,001	14	0,001	0,027	0,010	0,001	3
F (mg/L)	0,01	0,4	0,1	0,1	14	0,036	0,21	0,122	0,12	3
Fe (mg/L)	0,01	0,32	0,05	0,01	14	0,011	0,02	0,015	0,015	2
Li (mg/L)	0,001	0,016	0,003	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	2
Mn (mg/L)	0,002	0,53	0,1	0,02	14	0,002	0,018	0,012	0,017	3
Mo (mg/L)	0,001	0,04	0,004	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	2
Ni (mg/L)	0,001	0,005	0,002	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	3
PO ₄ (mg/L)	0,01	0,25	0,05	0,01	14	0,01	0,01	0,01	0,01	1
Sc (mg/L)	0,001	0,004	0,002	0,002	14	0,001	0,002	0,0013	0,001	3
Se (mg/L)	0,001	0,003	0,001	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	2
Sn (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	3
Ti (mg/L)	0,001	0,003	0,0012	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	1
Th (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	3
V (mg/L)	0,001	0,002	0,001	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	2
Zn (mg/L)	0,006	0,1	0,04	0,03	14	0,014	0,14	0,061	0,03	3
W (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	3
SiO₂ (mg/L)	6,5	20,2	10,9	10,2	14	6,5	15,4	10,2	9,8	13
Al (mg/L)	0,03	2,96	0,7	0,2	14	0,03	0,21	0,1	0,08	9
As (mg/L)	0,01	0,01	0,01	0,01	14	0,01	0,01	0,01	0,01	14
Ba (mg/L)	0,02	0,42	0,1	0,06	14	0,019	0,22	0,08	0,05	13
Be (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	14
Co (mg/L)	0,001	0,003	0,001	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	11
Cr (mg/L)	0,001	0,002	0,001	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	11
Hg (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	14
Pb (mg/L)	0,001	0,02	0,005	0,003	14	0,001	0,004	0,002	0,002	11
Sb (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	14
Sr (mg/L)	0,01	0,3	0,08	0,04	14	0,01	0,1	0,05	0,04	12
U (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	14

Tabela 6.5. Estatística descritiva para as amostras do aquífero Emborê - Emborê.

Parâmetro	Aquífero Emborê – Fácies Emborê									
	Todas as amostras (antes da seleção)					Amostras selecionadas				
	Mín.	Máx.	Média	Mediana	<i>n</i>	Mín.	Máx.	Média	Mediana	<i>n</i>
pH	6,2	8,5	7,3	7,35	13	6,3	7,8	7,2	7,3	9
CE (µS/cm)	309	4100	1090,9	430	13	309	699	445,6	415	11
Ca (mg/L)	4,5	209	48,6	24,7	13	4,47	85,7	29,17	19,3	12
Mg (mg/L)	2,9	78	13,9	7,6	13	2,9	13,2	7,4	7,5	12
Na (mg/L)	2,5	602	96,6	54,7	13	2,5	154	54,7	53,4	12
K (mg/L)	0,2	16,4	5,7	5,3	13	0,2	7,38	4,8	5,2	12
HCO ₃ (mg/L)	145,6	318	207,2	207	13	145,6	208	181,1	181	9
SO ₄ (mg/L)	0,08	165	21	8,8	13	0,08	69,7	11,7	8,1	12
Cl (mg/L)	13,8	1210	138,3	31,8	13	13,8	80,7	35,6	31,8	11
NO ₃ (mg/L)	0,01	9,6	1	0,04	12	0,01	0,13	0,06	0,05	10
B (mg/L)	0,5	0,5	0,5	0,5	12	0,5	0,5	0,5	0,5	11
Br (mg/L)	0,04	3,7	0,5	0,1	12	0,04	0,3	0,1	0,1	11
Cd (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	12	0,001	0,001	0,001	0,001	11
Cu (mg/L)	0,001	0,04	0,006	0,001	12	0,001	0,004	0,001	0,001	9
F (mg/L)	0,01	0,8	0,3	0,3	12	0,19	0,5	0,35	0,3	9
Fe (mg/L)	0,02	10,7	1,7	0,8	13	0,02	1,9	0,7	0,6	12
Li (mg/L)	0,001	0,01	0,002	0,001	12	0,001	0,001	0,001	0,001	10
Mn (mg/L)	0,05	0,4	0,2	0,1	12	0,05	0,4	0,2	0,1	11
Mo (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	12	0,001	0,001	0,001	0,001	10
Ni (mg/L)	0,001	0,003	0,001	0,001	12	0,001	0,001	0,001	0,001	10
PO ₄ (mg/L)	0,05	0,37	0,08	0,05	12	0,05	0,05	0,05	0,05	10
Sc (mg/L)	0,001	0,009	0,005	0,005	12	0,001	0,009	0,005	0,006	11
Se (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	12	0,001	0,001	0,001	0,001	11
Sn (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	12	0,001	0,001	0,001	0,001	11
Ti (mg/L)	0,001	0,007	0,003	0,004	12	0,001	0,007	0,003	0,004	11
Th (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	12	0,001	0,001	0,001	0,001	11
V (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	12	0,001	0,002	0,001	0,001	11
Zn (mg/L)	0,001	0,4	0,2	0,1	12	0,001	0,43	0,1	0,1	10
W (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	12	0,001	0,001	0,001	0,001	11
SiO₂ (mg/L)	13,2	60,7	40,1	43,3	12	13,2	60,7	40,6	43,3	12
Al (mg/L)	0,001	0,1	0,03	0,03	12	0,001	0,0	0,02	0,02	11
As (mg/L)	0,01	0,01	0,01	0,01	12	0,01	0,01	0,01	0,01	12
Ba (mg/L)	0,1	1,4	0,4	0,2	12	0,1	0,6	0,3	0,2	10
Be (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	12	0,001	0,001	0,001	0,001	12
Co (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	12	0,001	0,001	0,001	0,001	12
Cr (mg/L)	0,001	0,01	0,002	0,001	12	0,001	0,001	0,001	0,001	9
Hg (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	12	0,001	0,001	0,001	0,001	12
Pb (mg/L)	0,001	0,003	0,001	0,001	12	0,001	0,001	0,001	0,001	11
Sb (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	12	0,001	0,001	0,001	0,001	12
Sr (mg/L)	0,1	1,5	0,4	0,3	12	0,1	0,7	0,3	0,2	11
U (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	12	0,001	0,001	0,001	0,001	12

Tabela 6.6. Estatística descritiva para as amostras do aquífero Emborê – São Tomé.

Parâmetro	Aquífero Emborê – Fácies São Tomé									
	Todas as amostras (antes da seleção)					Amostras selecionadas				
	Mín.	Máx.	Média	Mediana	<i>n</i>	Mín.	Máx.	Média	Mediana	<i>n</i>
pH	6,4	7,3	6,8	6,8	12	6,7	7,0	6,8	6,8	10
CE (µS/cm)	530	1160	801,7	816	15	530	1160	801,7	816	15
Ca (mg/L)	3,8	34	13,2	11,5	16	3,8	34	13,2	11,5	16
Mg (mg/L)	0,6	17,6	7,9	7,7	15	0,6	17,6	7,9	7,7	15
Na (mg/L)	79,8	219	137,3	138,5	16	79,8	219	137,3	138,5	16
K (mg/L)	1,2	10,98	6,5	6,31	16	1,2	10,98	6,5	6,31	16
HCO ₃ (mg/L)	66,1	191	117,7	117,5	16	66,1	168	112,8	114	15
SO ₄ (mg/L)	33,7	163	79,4	76,4	16	33,7	163	79,4	76,4	16
Cl (mg/L)	92,4	193	132,7	129,5	16	92,4	193	132,7	129,5	16
NO ₃ (mg/L)	0,01	0,81	0,14	0,07	14	0,01	0,14	0,06	0,06	12
B (mg/L)	0,5	0,5	0,5	0,5	14	0,5	0,5	0,5	0,5	14
Br (mg/L)	0,05	0,69	0,37	0,41	14	0,05	0,69	0,37	0,41	14
Cd (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	14
Cu (mg/L)	0,001	0,005	0,002	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	10
F (mg/L)	0,03	0,38	0,25	0,26	14	0,03	0,38	0,25	0,26	14
Fe (mg/L)	0,02	3,74	0,71	0,37	14	0,02	0,45	0,3	0,26	10
Li (mg/L)	0,001	0,005	0,002	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	11
Mn (mg/L)	0,02	0,66	0,31	0,29	14	0,02	0,66	0,31	0,29	14
Mo (mg/L)	0,001	0,002	0,001	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	12
Ni (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	14
PO ₄ (mg/L)	0,05	0,05	0,05	0,05	14	0,05	0,05	0,05	0,05	14
Sc (mg/L)	0,001	0,009	0,006	0,007	14	0,005	0,009	0,007	0,008	11
Se (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	14
Sn (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	14
Ti (mg/L)	0,001	0,006	0,004	0,004	14	0,001	0,006	0,004	0,004	14
Th (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	14
V (mg/L)	0,001	0,032	0,009	0,002	14	0,001	0,032	0,009	0,002	14
Zn (mg/L)	0,001	0,32	0,05	0,04	14	0,001	0,06	0,03	0,04	13
W (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	14
SiO₂ (mg/L)	29,6	63,9	53,5	59,1	12	29,6	63,9	53,5	59,1	12
Al (mg/L)	0,001	0,6	0,06	0,02	14	0,001	0,03	0,02	0,02	13
As (mg/L)	0,01	0,01	0,01	0,01	14	0,01	0,01	0,01	0,01	14
Ba (mg/L)	0,001	0,2	0,07	0,06	14	0,001	0,09	0,04	0,05	11
Be (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	14
Co (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	14
Cr (mg/L)	0,001	0,012	0,002	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	12
Hg (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	14
Pb (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	14
Sb (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	14
Sr (mg/L)	0,001	0,34	0,2	0,2	14	0,001	0,34	0,2	0,2	14
U (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	14	0,001	0,001	0,001	0,001	14

Tabela 6.7. Estatística descritiva para as amostras do aquífero Fluviodeltáico.

Parâmetro	Aquífero Fluviodeltáico									
	Todas as amostras (antes da seleção)					Amostras selecionadas				
	Mín.	Máx.	Média	Mediana	<i>n</i>	Mín.	Máx.	Média	Mediana	<i>n</i>
pH	6,5	8	7,1	6,9	9	6,5	8	7,2	6,9	7
CE (µS/cm)	246	1725	862,3	733	8	246	1000	595,8	474,5	6
Ca (mg/L)	7,8	69,4	29,4	27,9	9	7,8	69,4	27,4	24	7
Mg (mg/L)	0,1	22,7	7,6	3,7	9	0,1	15,4	4,8	2,3	7
Na (mg/L)	23,9	222	102,9	77,5	9	23,9	119,4	70,2	67	7
K (mg/L)	0,8	13,1	4,4	2,7	9	0,8	5,4	2,3	2,3	7
HCO ₃ (mg/L)	22	154,2	97,7	101	9	22	154,2	96,4	101	7
SO ₄ (mg/L)	0,03	40,1	17,5	10	9	0,09	40,1	16,8	10	7
Cl (mg/L)	37	448	180,3	99	9	37,01	226	109,6	85,2	7
NO ₃ (mg/L)	0,01	5,8	1,1	0,1	6	0,01	5,8	1,6	0,3	4
B (mg/L)	0,5	0,5	0,5	0,5	6	0,5	0,5	0,5	0,5	4
Br (mg/L)	0,05	1,3	0,4	0,08	6	0,05	0,8	0,3	0,08	4
Cd (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	6	0,001	0,001	0,001	0,001	4
Cu (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	6	0,001	0,001	0,001	0,001	4
F (mg/L)	0,01	0,6	0,3	0,2	6	0,01	0,6	0,3	0,2	4
Fe (mg/L)	0,005	3,3	0,8	0,06	9	0,005	1,9	0,5	0,06	7
Li (mg/L)	0,001	0,008	0,004	0,004	6	0,001	0,008	0,003	0,002	4
Mn (mg/L)	0,05	0,3	0,2	0,2	6	0,05	0,2	0,1	0,1	4
Mo (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	6	0,001	0,001	0,001	0,001	4
Ni (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	6	0,001	0,001	0,001	0,001	4
PO ₄ (mg/L)	0,05	0,05	0,05	0,05	6	0,05	0,05	0,05	0,05	4
Sc (mg/L)	0,001	0,005	0,002	0,001	6	0,001	0,003	0,002	0,001	4
Se (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	6	0,001	0,001	0,001	0,001	4
Sn (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	6	0,001	0,001	0,001	0,001	4
Ti (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	6	0,001	0,001	0,001	0,001	4
Th (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	6	0,001	0,001	0,001	0,001	4
V (mg/L)	0,001	0,01	0,003	0,001	6	0,001	0,003	0,002	0,001	4
Zn (mg/L)	0,001	0,3	0,06	0,01	6	0,001	0,3	0,07	0,01	4
W (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	6	0,001	0,001	0,001	0,001	4
SiO₂ (mg/L)	8,9	22,3	16	16	5	8,9	22,3	16	16	5
Al (mg/L)	0,001	0,1	0,02	0,001	6	0,001	0,001	0,001	0,001	5
As (mg/L)	0,01	0,01	0,01	0,01	6	0,01	0,01	0,01	0,01	6
Ba (mg/L)	0,001	0,6	0,3	0,3	6	0,001	0,6	0,3	0,3	6
Be (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	6	0,001	0,001	0,001	0,001	6
Co (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	6	0,001	0,001	0,001	0,001	6
Cr (mg/L)	0,001	0,05	0,01	0,002	6	0,001	0,05	0,01	0,002	6
Hg (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	6	0,001	0,001	0,001	0,001	6
Pb (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	6	0,001	0,001	0,001	0,001	6
Sb (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	6	0,001	0,001	0,001	0,001	6
Sr (mg/L)	0,001	0,6	0,4	0,4	6	0,001	0,6	0,4	0,4	6
U (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	6	0,001	0,001	0,001	0,001	6

O tamanho das amostras tem grande importância na determinação dos valores de NBL, uma vez que são calculados a partir de procedimentos estatísticos e, portanto, quanto maior o número de dados envolvidos, resultados mais realistas são obtidos (ISPRA, 2009).

O número de amostras (n) do conjunto de dados obtidos após a aplicação dos critérios de pré-seleção variam, de acordo com os parâmetros, de 10 a 19 para as areias marinhas litorâneas, 5 a 11 para os sedimentos continentais indiferenciados, 6 a 14 para o aquífero Barreiras, 7 a 10 para o aquífero Emborê fácies Emborê, 10 a 18 para o aquífero Emborê fácies São Tomé e 4 a 7 para o aquífero Fluviodeltáico (Tabela 6.2 à Tabela 6.7).

O protocolo ISPRA recomenda que o conjunto de dados tenha no mínimo 10 amostras para que se alcancem resultados mais realistas. Para o conjunto de dados trabalhados aqui, na presente pesquisa, essa recomendação foi atendida completamente para os dados das areias marinhas litorâneas e do aquífero Emborê fácies São Tomé e, parcialmente atendida para os dados dos sedimentos continentais indiferenciados, aquífero Barreiras e Emborê fácies Emborê.

Apesar da não recomendação em se estimar valores de NBL para conjuntos de dados com menos de 10 amostras ($n < 10$), é possível encontrar na literatura trabalhos em que se determinaram o NBL para conjuntos de dados com $n < 10$, citam-se como exemplo, os trabalhos de Ducci e Sellerino (2012) e Tedd et al., (2017). No entanto, Tedd et al., (2017) reconhece que esses valores não podem ser considerados realistas. Ducci e Sellerino (2012), consideram que seus resultados (com $n < 10$) apesar de não apresentarem altamente a realidade, puderam ser considerados plausíveis, dentro da proposta que se esperava.

Portanto, todos os dados selecionados, inclusive os conjuntos de dados com menos de 10 amostras ($n < 10$) foram submetidas ao cálculo do NBL e TV. No entanto, os resultados obtidos para os conjuntos de dados escassos ($n < 10$), foram devidamente destacados dentre os demais, enfatizando com isso, dentre os resultados alcançados, quais são os considerados como não tão realistas, em função do pequeno número de amostras envolvidas nos cálculos.

Durante a etapa da identificação e remoção de *outliers*, alguns conjuntos de dados passaram a ter como valores predominantes para as amostras os valores correspondentes ao limite de detecção, devido a remoção de valores considerados

discrepantes. Sendo assim, alguns conjuntos de dados que inicialmente tinham suas amostras com menos de 75% dos dados abaixo do LD, com a remoção dos valores tidos como discrepantes pela análise dos *boxplot*, passaram a se comportar de forma semelhante às amostras com mais de 75% dos dados abaixo do LD. Portanto, quando esses casos foram observados, foram acrescentados o sinal de menor (“ < ”) aos resultados obtidos para os NBL e TV, enfatizando com isso, que o valor do NBL e TV determinado para a concentração é fortemente influenciado por dados abaixo do LD, sendo, portanto, menores que o valor calculado.

Os gráficos *boxplot* e os gráficos de probabilidade elaborados para o parâmetro pH são apresentados na Figura 6.1. Os gráficos *boxplot* e de probabilidade dos demais parâmetros, seguem apresentados no apêndice.

A distribuição de probabilidade para cada parâmetro analisado foi assumida em função da análise das constantes p e AD geradas pelo teste estatístico de *Anderson Darling* conforme descrito no item 6.2.5 (Definição da distribuição e construção do gráfico de probabilidade).

O resultado do teste de *Anderson Darling* (constantes p e AD) e a distribuição de probabilidade assumida para cada conjunto de dados, são apresentados nos respectivos gráficos de probabilidades (Figura 6.1, para o parâmetro pH e no apêndice, para os demais parâmetros).

Conforme já mencionado, alguns parâmetros apresentam grande porcentagem de valores abaixo do LD, a exemplo dos parâmetros B, Cd, Mo, Ni, PO₄, Sc, Se, Sn, Ti, Th, V, W, As, Be, Co, Cr, Hg, Pb, Sb e U (Tabela 6.1). Para esses casos, em que se tem valores próximos ou iguais a 100% dos dados abaixo do LD, o conjunto de dados apresenta (praticamente) o mesmo valor entre si e, portanto, não possibilitam a elaboração de gráficos *boxplot* e de probabilidade. Sendo assim, quando observados esses casos, o NBL foi considerado como sendo o próprio valor do LD acrescentado ao sinal de menor (“ < ”), indicando com isso que a concentração desses elementos ou substâncias na região estudada são realmente ou, virtualmente, iguais a zero.

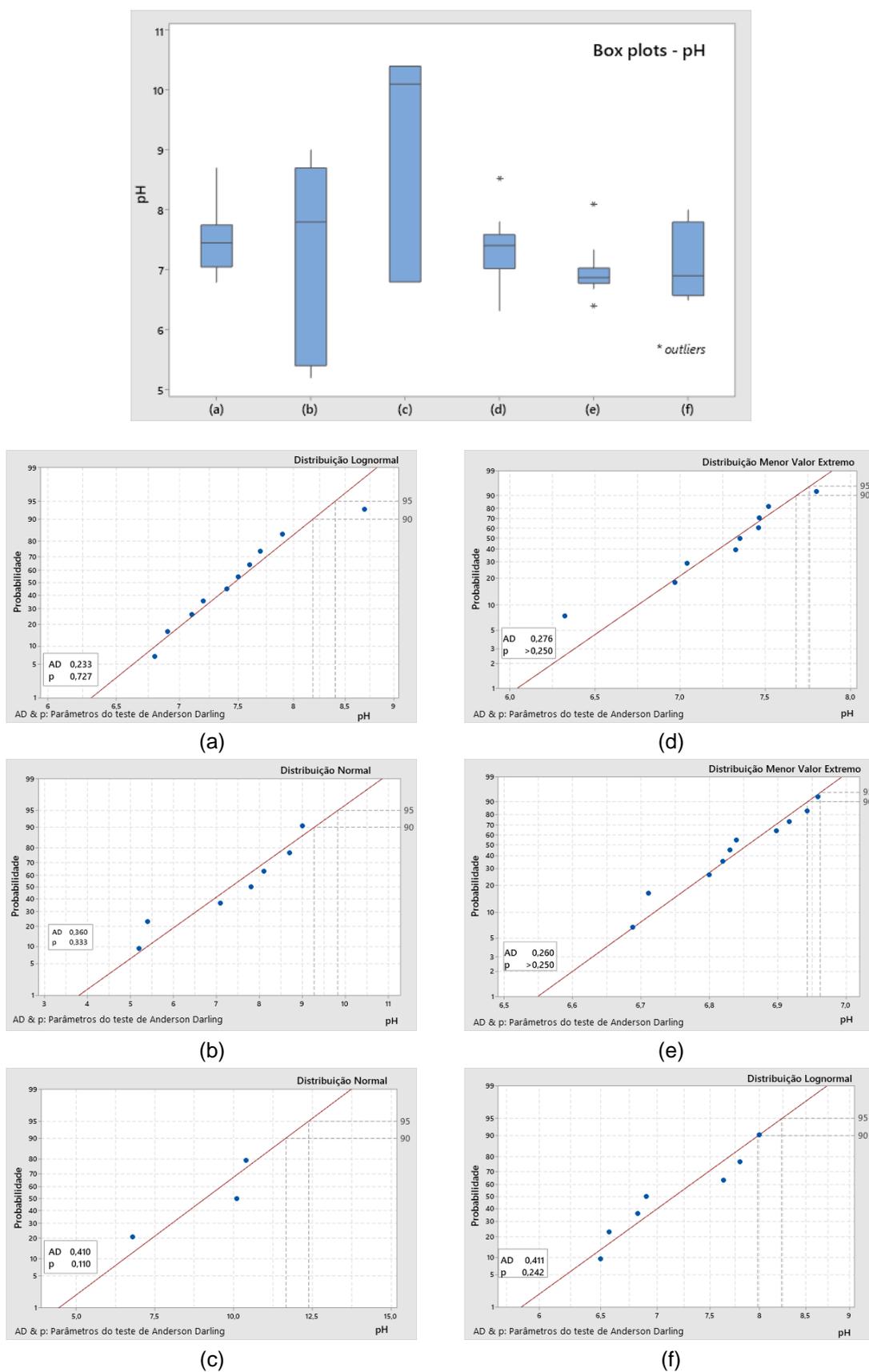


Figura 6.1. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes ao parâmetro pH, para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

6.3.2 NBL e TV calculados

A Tabela 6.8 mostra o NBL e TV calculados para os parâmetros considerados para os aquíferos rasos, isto é, para as areias marinhas litorâneas, sedimentos continentais indiferenciados e aquífero Barreiras e a

Tabela 6.9 mostra os valores de NBL e TV determinados para os parâmetros considerados referentes as águas subterrâneas profundas da área de estudo, isto é, para os aquíferos confinados, Emborê fácies Emborê e Emborê fácies São Tomé e, o aquífero livre, Fluviodeltaico.

Nessas tabelas são mostrados também os valores de REF utilizados para o cálculo dos TV, que são os padrões de potabilidade apresentados pelas principais normas brasileiras e internacionais. A normativa efetivamente utilizada no cálculo do TV para cada parâmetro foi destacada e informada no rodapé. Ainda no rodapé dessas tabelas são informados os destaques feitos para valores de TV obtidos acima dos padrões de potabilidade, que são os valores escritos em vermelho e, os valores de NBL e TV calculados para um conjunto de dados com menos de 10 amostras, que são os resultados sublinhados.

Analisando a Tabela 6.8, nota-se que para as areias marinhas litorâneas foram obtidos valores de TV acima dos padrões de potabilidade para os parâmetros Ca, K, HCO₃, Fe e Mn, no caso do percentil 90 ter sido usado como NBL e, para os parâmetros Ca, K, HCO₃, NO₃, Fe e Mn quando utilizado o percentil 95 como NBL.

Os sedimentos continentais indiferenciados apresentaram valores de TV superiores aos padrões de água potável para o Fe e Al, no caso do percentil 90 ter sido usado como NBL e, para o pH, K, Fe e Al quando utilizado o percentil 95.

Para o aquífero Barreiras foram obtidos valores de TV superiores aos padrões de potabilidade para os parâmetros pH, NO₃ e Al, para os casos em que foram utilizados tanto o percentil 90 quanto o percentil 95 como NBL.

Quanto às águas subterrâneas profundas (Tabela 6.9), observou-se que o aquífero Emborê fácies Emborê apresentou valores de TV acima dos padrões de potabilidade para o Ca, HCO₃, Fe e Mn, em ambos os casos de utilização dos percentis 90 e 95 como NBL.

Tabela 6.8. NBL (*natural background level*) e TV (*threshold values*) dos parâmetros considerados para os aquíferos rasos.

Parâmetro (mg/L)	REF*	Areias Marinhas Litorâneas				Sedimentos Continentais Indiferenciados				Barreiras			
		NBL90	TV90	NBL95	TV95	NBL90	TV90	NBL95	TV95	NBL90	TV90	NBL95	TV95
pH	9,5 ^d	8,2	8,6	8,4	8,7	<u>9,3</u>	<u>9,4</u>	<u>9,8</u>	<u>9,8</u>	<u>11,6</u>	<u>11,6</u>	<u>12,4</u>	<u>12,4</u>
CE (µS/cm)	1500 ^d	927,9	1214	1134,7	1317,4	<u>549,4</u>	<u>1024,7</u>	<u>618,1</u>	<u>1059</u>	<u>532,3</u>	<u>1016,2</u>	<u>601,3</u>	<u>1050,7</u>
Ca	75 ^d	76,3	76,3	99,2	99,2	<u>36,0</u>	<u>55,5</u>	<u>46,8</u>	<u>60,9</u>	<u>7,8</u>	<u>41,4</u>	<u>8,7</u>	<u>41,9</u>
Mg	50 ^d	<u>17</u>	<u>33,5</u>	<u>23</u>	<u>36,5</u>	<u>33,8</u>	<u>41,9</u>	<u>55,6</u>	<u>52,8</u>	<u>7,7</u>	<u>28,9</u>	<u>8,5</u>	<u>29,25</u>
Na	200 ^a	<u>54,7</u>	<u>127,4</u>	<u>62,1</u>	<u>131</u>	<u>122</u>	<u>161,0</u>	<u>158,8</u>	<u>179,4</u>	<u>70,7</u>	<u>135,4</u>	<u>91,1</u>	<u>145,6</u>
K	12 ^d	23,8	23,8	32,4	32,4	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>14</u>	14	<u>4,3</u>	<u>8,2</u>	<u>4,5</u>	<u>8,25</u>
HCO ₃	200 ^d	307,7	307,7	427,6	427,6	<u>146</u>	<u>172,8</u>	<u>171,9</u>	<u>186</u>	-	-	-	-
SO ₄	250 ^a	<u>27,8</u>	<u>138,9</u>	<u>37,4</u>	<u>143,7</u>	<u>91,1</u>	<u>170,5</u>	<u>118,5</u>	<u>184,3</u>	<u>78,7</u>	<u>164,35</u>	<u>102,4</u>	<u>176,2</u>
Cl	250 ^a	179,8	214,9	233,9	242,0	<u>135,1</u>	<u>192,6</u>	<u>175,7</u>	<u>212,9</u>	<u>78,9</u>	<u>164,45</u>	<u>87,3</u>	<u>168,7</u>
NO ₃	10 ^a	4,3	7,15	5,6	7,8	<u>7,1</u>	<u>8,6</u>	<u>9,2</u>	<u>9,6</u>	<u>10,3</u>	10,3	<u>11,7</u>	11,7
B	5 ^b	<u><0,5</u>	<u><2,8</u>	<u><0,5</u>	<u><2,8</u>	<u><0,5</u>	<u><2,8</u>	<u><0,5</u>	<u><2,8</u>	<u><0,5</u>	<u><2,8</u>	<u><0,5</u>	<u><2,8</u>
Br	10 ^e	<u>0,5</u>	<u>5,2</u>	<u>0,53</u>	<u>5,3</u>	<u>0,6</u>	<u>5,3</u>	<u>0,8</u>	<u>5,4</u>	<u>0,4</u>	<u>5,2</u>	<u>0,5</u>	<u>5,3</u>
Cd	0,005 ^a	<u><0,001</u>	<u><0,003</u>	<u><0,001</u>	<u><0,003</u>	<u><0,001</u>	<u><0,003</u>	<u><0,001</u>	<u><0,003</u>	<u><0,001</u>	<u><0,003</u>	<u><0,001</u>	<u><0,003</u>
Cu	2 ^a	<u>0,04</u>	<u>1</u>	<u>0,07</u>	<u>1</u>	<u>0,004</u>	<u>1</u>	<u>0,005</u>	<u>1</u>	<u>0,03</u>	<u>1</u>	<u>0,03</u>	<u>1</u>
F	1,5 ^a	<u>0,3</u>	<u>1</u>	<u>0,3</u>	<u>0,9</u>	<u>0,6</u>	<u>1</u>	<u>1,0</u>	<u>1,2</u>	<u>0,2</u>	<u>0,9</u>	<u>0,3</u>	<u>1</u>
Fe	0,3 ^a	<u>3,5</u>	3,5	<u>4,1</u>	4,1	<u>0,7</u>	0,7	<u>1,4</u>	1,4	-	-	-	-
Li	-	<u><0,001</u>	-	<u><0,001</u>	-	<u>0,005</u>	-	<u>0,006</u>	-	<u><0,001</u>	-	<u><0,001</u>	-
Mn	0,1 ^a	<u>0,8</u>	0,8	<u>1,40</u>	1,40	<u>0,05</u>	<u>0,08</u>	<u>0,08</u>	<u>0,09</u>	<u>0,03</u>	<u>0,07</u>	<u>0,04</u>	<u>0,07</u>
Mo	0,07 ^c	<u><0,001</u>	<u><0,04</u>	<u><0,001</u>	<u><0,04</u>	<u><0,001</u>	<u><0,04</u>	<u><0,001</u>	<u><0,04</u>	<u><0,001</u>	<u><0,04</u>	<u><0,001</u>	<u><0,04</u>
Ni	0,07 ^a	<u><0,001</u>	<u><0,04</u>	<u><0,001</u>	<u><0,04</u>	<u>0,005</u>	<u>0,04</u>	<u>0,006</u>	<u>0,04</u>	<u><0,001</u>	<u><0,04</u>	<u><0,001</u>	<u><0,04</u>
PO ₄	2,2 ^d	<u>1,0</u>	<u>1,6</u>	<u>1,7</u>	<u>2,0</u>	<u>0,1</u>	<u>1,1</u>	<u>0,1</u>	<u>1,1</u>	<u><0,01</u>	<u><1,1</u>	<u><0,01</u>	<u><1,1</u>
Sc	-	<u>0,004</u>	-	<u>0,005</u>	-	<u>0,006</u>	-	<u>0,007</u>	-	<u>0,002</u>	-	<u>0,002</u>	-
Se	0,01 ^a	<u><0,001</u>	<u><0,01</u>	<u><0,001</u>	<u><0,01</u>	<u><0,001</u>	<u><0,01</u>	<u><0,001</u>	<u><0,01</u>	<u><0,001</u>	<u><0,01</u>	<u><0,001</u>	<u><0,01</u>
Sn	-	<u><0,001</u>	-	<u><0,001</u>	-	<u><0,001</u>	-	<u><0,001</u>	-	<u><0,001</u>	-	<u><0,001</u>	-
Ti	-	<u>0,002</u>	-	<u>0,003</u>	-	<u>0,004</u>	-	<u>0,005</u>	-	<u><0,001</u>	-	<u><0,001</u>	-
Th	-	<u><0,001</u>	-	<u><0,001</u>	-	<u><0,001</u>	-	<u><0,001</u>	-	<u><0,001</u>	-	<u><0,001</u>	-
V	0,05 ^c	<u>0,02</u>	<u>0,04</u>	<u>0,03</u>	<u>0,03</u>	<u><0,001</u>	<u><0,03</u>	<u><0,001</u>	<u><0,03</u>	<u><0,001</u>	<u><0,03</u>	<u><0,001</u>	<u><0,03</u>
Zn	5 ^a	<u>0,3</u>	<u>2,6</u>	<u>0,5</u>	<u>2,5</u>	<u>0,05</u>	<u>2,5</u>	<u>0,1</u>	<u>2,5</u>	<u>0,1</u>	<u>2,6</u>	<u>0,2</u>	<u>2,6</u>
W	-	<u><0,001</u>	-	<u><0,001</u>	-	<u><0,001</u>	-	<u><0,001</u>	-	<u><0,001</u>	-	<u><0,001</u>	-
SiO ₂	-	17,9	-	20,5	-	18,8	-	22	-	13,4	-	14,5	-
Al	0,2 ^a	0,1	0,15	0,12	0,16	0,3	0,3	0,4	0,4	<u>0,2</u>	0,2	<u>0,3</u>	0,3
As	0,01 ^a	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01
Ba	0,7 ^a	0,04	0,4	0,04	0,4	0,3	0,5	0,3	0,5	0,2	0,4	0,2	0,4
Be	0,004 ^c	<0,001	<0,003	<0,001	<0,003	<0,001	<0,003	<0,001	<0,003	<0,001	<0,003	<0,001	<0,003
Co	-	<0,001	-	<0,001	-	<u><0,001</u>	-	<u><0,001</u>	-	<0,001	-	<0,001	-
Cr	0,05 ^a	<0,001	<0,03	<0,001	<0,03	<u><0,001</u>	<u><0,03</u>	<u><0,001</u>	<0,03	<0,001	<0,03	<0,001	<0,03
Hg	0,001 ^a	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Pb	0,01 ^a	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01
Sb	0,005 ^a	<0,001	<0,003	<0,001	<0,003	<0,001	<0,003	<0,001	<0,003	<0,001	<0,003	<0,001	<0,003
Sr	-	0,4	-	0,4	-	0,2	-	0,3	-	0,1	-	0,1	-
U	0,03 ^a	<0,001	<0,02	<0,001	<0,02	<0,001	<0,02	<0,001	<0,02	<0,001	<0,02	<0,001	<0,02

* REF (valores de referência): ^a Portaria de Consolidação MS nº 5, de 28/09/2017, para águas de abastecimento público; ^b RDC nº 274/2005; ^c Resolução CONAMA nº 396/2008; ^d *Drinking Water Standards* (WHO, 2006) e ^e *Drinking Water Standards* of United States Environmental Protection Agency (USEPA 2017).

Em vermelho, valores de TV que excedem o REF.

Sublinhado, valores de NBL e TV determinados para conjunto de dados escassos (n < 10).

Tabela 6.9. NBL (*natural background level*) e TV (*threshold values*) dos parâmetros considerados para os aquíferos profundos.

Parâmetro (mg/L)	REF*	Emborê – fácies Emb.				Emborê – fácies ST.				Fluviodeltaico			
		NBL90	TV90	NBL95	TV95	NBL90	TV90	NBL95	TV95	NBL90	TV90	NBL95	TV95
pH	9,5 ^d	<u>7,7</u>	<u>8,6</u>	<u>7,8</u>	<u>8,7</u>	6,9	8,2	7	8,3	<u>8</u>	<u>8,75</u>	<u>8,2</u>	<u>8,9</u>
CE (µS/cm)	1500 ^d	<u>544,3</u>	<u>1022,2</u>	<u>584,3</u>	<u>1042,2</u>	1039	1269,5	1117	1308,5	<u>1059</u>	<u>1279,5</u>	<u>1289,7</u>	<u>1394,9</u>
Ca	75 ^d	78,8	78,8	114	114	21	48	25,2	50,1	<u>52,7</u>	<u>63,9</u>	<u>68,6</u>	<u>71,8</u>
Mg	50 ^d	12	31	13,3	31,7	14,2	32,1	16	33	<u>12,3</u>	<u>31,2</u>	<u>16,8</u>	<u>33,4</u>
Na	200 ^a	80,2	140,1	89,9	145	181	190,5	197	198,5	<u>111</u>	<u>155,5</u>	<u>122,5</u>	<u>161,3</u>
K	12 ^d	6,9	9,5	7,3	9,7	9,4	10,7	10,4	11,2	<u>4,2</u>	<u>8,1</u>	<u>4,9</u>	<u>8,5</u>
HCO ₃	200 ^d	<u>214,5</u>	<u>214,5</u>	<u>222,9</u>	<u>222,9</u>	148,7	174,4	159,8	179,9	<u>157,9</u>	<u>179</u>	<u>175,4</u>	<u>187,7</u>
SO ₄	250 ^a	12,9	131,4	14,1	132	116,3	183,2	130,9	190,5	<u>44,9</u>	<u>147,5</u>	<u>58,4</u>	<u>154,2</u>
Cl	250 ^a	44,4	147,2	49,9	150	171,3	210,7	186,8	218,4	<u>204,2</u>	<u>227,1</u>	<u>254,6</u>	<u>254,6</u>
NO ₃	10 ^a	<u>0,1</u>	<u>5,05</u>	<u>0,13</u>	<u>5,06</u>	0,11	5,06	0,13	5,07	<u>7,3</u>	<u>8,6</u>	<u>18,8</u>	<u>14,4</u>
B	5 ^b	<u><0,5</u>	<u><2,8</u>	<u><0,5</u>	<u><2,8</u>	<0,5	<2,8	<0,5	<2,8	<u><0,5</u>	<u><2,8</u>	<u><0,5</u>	<u><2,8</u>
Br	10 ^e	<u>0,2</u>	<u>5,1</u>	<u>0,2</u>	<u>5,1</u>	0,6	5,3	0,7	5,3	<u>0,7</u>	<u>5,3</u>	<u>1</u>	<u>5,5</u>
Cd	0,005 ^a	<u><0,001</u>	<u><0,003</u>	<u><0,001</u>	<u><0,003</u>	<0,001	<0,003	<0,001	<0,003	<u><0,001</u>	<u><0,003</u>	<u><0,001</u>	<u><0,003</u>
Cu	2 ^a	<u>0,001</u>	<u>1</u>	<u>0,001</u>	<u>1</u>	<0,001	<1	<0,001	<1	<u><0,001</u>	<u><1</u>	<u><0,001</u>	<u><1</u>
F	1,5 ^a	<u>0,46</u>	<u>0,98</u>	<u>0,5</u>	<u>1</u>	0,4	0,95	0,5	1	<u>1,3</u>	<u>1,4</u>	<u>2,7</u>	<u>2,7</u>
Fe	0,3 ^a	2,1	2,1	2,3	2,3	0,46	0,46	0,5	0,5	<u>1,8</u>	<u>1,8</u>	<u>4,6</u>	<u>4,6</u>
Li	-	<u><0,001</u>	-	<u><0,001</u>	-	<0,001	-	<0,001	-	<u>0,007</u>	-	<u>0,01</u>	-
Mn	0,1 ^a	<u>0,26</u>	<u>0,26</u>	<u>0,37</u>	<u>0,37</u>	0,56	0,56	0,67	0,67	<u>0,21</u>	<u>0,21</u>	<u>0,24</u>	<u>0,24</u>
Mo	0,07 ^c	<u><0,001</u>	<u><0,04</u>	<u><0,001</u>	<u><0,04</u>	<0,001	<0,04	<0,001	<0,04	<u><0,001</u>	<u><0,04</u>	<u><0,001</u>	<u><0,04</u>
Ni	0,07 ^a	<u><0,001</u>	<u><0,04</u>	<u><0,001</u>	<u><0,04</u>	<0,001	<0,04	<0,001	<0,04	<u><0,001</u>	<u><0,04</u>	<u><0,001</u>	<u><0,04</u>
PO ₄	2,2 ^d	<u><0,05</u>	<u><1,13</u>	<u><0,05</u>	<u><1,13</u>	<0,05	<1,13	<0,05	<1,13	<u><0,05</u>	<u><1,13</u>	<u><0,05</u>	<u><1,13</u>
Sc	-	<u>0,009</u>	-	<u>0,009</u>	-	0,009	-	0,009	-	<u>0,003</u>	-	<u>0,003</u>	-
Se	0,01 ^a	<u><0,001</u>	<u><0,01</u>	<u><0,001</u>	<u><0,01</u>	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01	<u><0,001</u>	<u><0,01</u>	<u><0,001</u>	<u><0,01</u>
Sn	-	<u><0,001</u>	-	<u><0,001</u>	-	<0,001	-	<0,001	-	<u><0,001</u>	-	<u><0,001</u>	-
Ti	-	<u>0,006</u>	-	<u><0,007</u>	-	<0,006	-	0,006	-	<u><0,001</u>	-	<u><0,001</u>	-
Th	-	<u><0,001</u>	-	<u><0,001</u>	-	<0,001	-	<0,001	-	<u><0,001</u>	-	<u><0,001</u>	-
V	0,05 ^c	<u><0,001</u>	<u><0,026</u>	<u>0,001</u>	<u><0,026</u>	0,02	0,03	0,03	0,04	<u><0,003</u>	<u><0,027</u>	<u>0,003</u>	<u>0,03</u>
Zn	5 ^a	<u>0,4</u>	<u>2,7</u>	<u>0,5</u>	<u>2,8</u>	0,05	2,5	0,06	2,53	<u>0,3</u>	<u>2,6</u>	<u>0,8</u>	<u>2,9</u>
W	-	<u><0,001</u>	-	<u><0,001</u>	-	<0,001	-	<0,001	-	<u><0,001</u>	-	<u><0,001</u>	-
SiO ₂	-	59,7	-	63,3	-	64,1	-	66,3	-	<u>22,2</u>	-	<u>24</u>	-
Al	0,2 ^a	<u>0,04</u>	<u>0,12</u>	<u>0,04</u>	<u>0,12</u>	0,03	0,1	0,03	0,1	<u><0,001</u>	<u><0,1</u>	<u><0,001</u>	<u><0,1</u>
As	0,01 ^a	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01	<u><0,001</u>	<u><0,01</u>	<u><0,001</u>	<u><0,01</u>
Ba	0,7 ^a	<u>0,4</u>	<u>0,6</u>	<u>0,6</u>	<u>0,6</u>	0,1	0,4	0,1	0,4	<u>0,6</u>	<u>0,6</u>	<u>0,7</u>	<u>0,7</u>
Be	0,004 ^c	<0,001	<0,003	<0,001	<0,003	<0,001	<0,003	<0,001	<0,003	<u><0,001</u>	<u><0,003</u>	<u><0,001</u>	<u><0,003</u>
Co	-	<0,001	-	<0,001	-	<0,001	-	<0,001	-	<u><0,001</u>	-	<u><0,001</u>	-
Cr	0,05 ^a	<u><0,001</u>	<u><0,03</u>	<u><0,001</u>	<u><0,03</u>	<0,001	<0,03	<0,001	<0,03	<u>0,03</u>	<u>0,04</u>	<u>0,05</u>	<u>0,05</u>
Hg	0,001 ^a	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<u><0,001</u>	<u><0,001</u>	<u><0,001</u>	<u><0,001</u>
Pb	0,01 ^a	<u><0,001</u>	<u><0,01</u>	<u><0,001</u>	<u><0,01</u>	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01	<u><0,001</u>	<u><0,01</u>	<u><0,001</u>	<u><0,01</u>
Sb	0,005 ^a	<0,001	<0,003	<0,001	<0,003	<0,001	<0,003	<0,001	<0,003	<u><0,001</u>	<u><0,003</u>	<u><0,001</u>	<u><0,003</u>
Sr	-	<u>0,5</u>	-	<u>0,7</u>	-	0,3	-	0,3	-	<u>0,7</u>	-	<u>0,8</u>	-
U	0,03 ^a	<0,001	<0,02	<0,001	<0,02	<0,001	<0,02	<0,001	<0,02	<u><0,001</u>	<u><0,02</u>	<u><0,001</u>	<u><0,02</u>

* REF (valores de referência): ^a Portaria de Consolidação MS nº 5, de 28/09/2017, para águas de abastecimento público; ^b RDC nº 274/2005; ^c Resolução CONAMA nº 396/2008; ^d *Drinking Water Standards* (WHO, 2006) e ^e *Drinking Water Standards* of United States Environmental Protection Agency (USEPA 2017).

Em vermelho, valores de TV que excedem o REF.

Sublinhado, valores de NBL e TV determinados para conjunto de dados escassos (n < 10).

Para o aquífero Emborê fácies São Tomé foram obtidos valores de TV superiores aos padrões de água potável para os parâmetros Fe e Mn, para os casos em que foram utilizados tanto o percentil 90 quanto o percentil 95 como NBL.

Para o aquífero Fluviodeltaico foram obtidos valores de TV acima dos padrões de potabilidade para o Fe e Mn, no caso do percentil 90 ter sido usado como NBL e, para o Cl, F, Fe, Mn, Ba e Cr quando utilizado o percentil 95 como NBL.

Dada a pequena quantidade das amostras utilizadas nos cálculos, torna-se mais cauteloso adotar o percentil 90 como NBL representativo dos parâmetros analisados e, conseqüentemente, o respectivo valor do TV90 deve ser considerado. Sendo assim, as discussões a seguir serão discorridas para os NBL90 que excedem os padrões de qualidade.

Os valores elevados HCO_3 e Ca encontrados nas águas das areias marinhas litorâneas e no aquífero Emborê fácies Emborê, podem ser atribuídos a uma origem natural. Esses resultados, inclusive, confirmam as hipóteses de Chrispim (2016) e Silva Jr et al., (2014). De acordo com Chrispim (2016), a origem desses íons nas areias marinhas litorâneas pode estar relacionada a infiltração das águas de recarga (da chuva e do rio) e na dissolução de minerais carbonatados. Silva Jr et al., (2014) atribuíram à ocorrência desses íons no aquífero Emborê fácies Emborê, a um possível fenômeno de lavagem dos estratos por água subterrânea doce de origem continental, com o aporte constante de água doce provocando um fenômeno de troca iônica.

Os valores elevados de K encontrados nas águas das areias marinhas litorâneas não podem ser atribuídos diretamente a uma origem natural. Concentrações de potássio superiores aos padrões de potabilidade podem estar associadas a poluição das águas por atividades antropogênicas, sobretudo, quando se trata de aquíferos livres e rasos, os quais apresentam mais vulnerabilidade a esse tipo de contaminação (Coetsiers et al., 2009). Para Chrispim (2016), valores elevados de potássio nas águas dos aquíferos rasos da presente área de estudo foram relacionados a possível contaminação provenientes de fertilizantes químicos utilizados nas agriculturas locais. Sendo assim, apesar de ter sido aplicada uma metodologia de pré-seleção, em que o principal objetivo é a eliminação de amostras contaminadas, não foi possível verificar que o valor alto obtido para o NBL90 desse parâmetro tenha uma origem natural.

Valores de TV90 de Fe e Mn superiores ao padrão de potabilidade foram obtidos em praticamente todas as unidades aquíferas estudadas, com exceção do aquífero Barreiras e dos sedimentos continentais indiferenciados. Este último, apresentou valores elevados apenas para o Fe.

Concentrações elevadas de ferro e manganês nas águas subterrâneas podem ser de origem natural ou antropogênica. Esses íons são bastante sensíveis às reações de redução-oxidação e, por isso, quando possível, são melhores avaliados sob condições redutoras e oxidantes, separadamente (Ducci et al., 2016). A quantidade e qualidade do conjunto de dados disponíveis para o presente estudo, não favorecem a determinação do NBL para esses íons sob esta abordagem.

Tedd et al. (2017) e Coetsiers et al. (2009), calcularam valores de NBL para esses íons em águas subterrâneas da Irlanda e Bélgica, respectivamente. Em ambos, foi seguida a metodologia de pré-seleção descrita no projeto BRIDGE. Esses autores associaram os valores elevados de ferro e manganês a origem natural, relacionadas a reações de redução-oxidação. Por exemplo, condições redutoras relacionadas a regiões pantanosas com forte presença de matéria orgânica como a turfa.

Chrispim (2016) associa às altas concentrações de ferro nos aquíferos livres rasos da presente área de estudo, à presença de camadas e lentes de materiais argilosos ricos em matéria orgânica, referentes ao sistema deposicional fluvio-lagunar e marinho. Silva Jr et al. (2014) não chegaram a um resultado conclusivo relativo aos altos teores de ferro e manganês nas águas profundas da presente área de estudo.

Sendo assim, os resultados obtidos no presente trabalho, a partir de dados selecionados, em que buscou-se eliminar ou diminuir a influência da contaminação antrópica, sugere que os valores excessivos de ferro e manganês nas águas subterrâneas rasas e profundas da área de estudo, sejam de origem natural, provenientes de reações de redução-oxidação envolvendo minerais ricos em ferro e manganês.

Outro parâmetro que apresentou valores de NBL90 superiores ao REF foi o alumínio, para as águas dos sedimentos continentais indiferenciados e do aquífero Barreiras. Este parâmetro, foi tratado separadamente, dentro do grupo das concentrações não passíveis de contaminação pela atividade antropogênica. Portanto, pode-se concluir que esses valores excessivos são de origem natural,

podendo estar associados a reações de dissolução de silicatos. De acordo com Coetsiers et al. (2009), essas reações resultam em altas concentrações de alumínio.

7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A partir dos aspectos hidrogeológicos abordados nesta tese, pode-se concluir:

1) O estudo da recarga natural dos aquíferos livres e rasos, mostrou que apesar de ter sido utilizado um único método (WTF) para o cálculo, a metodologia aplicada é válida para a área de estudo. Como resultado, ao se desconsiderarem os poços P1 e P2, onde foram encontrados os valores mais discrepantes, a recarga média obtida para a área de estudo, durante o período de outubro/2015 a setembro/2016, foi de 106,1 mm, o que representa 16,5% da precipitação, e para o período de setembro/2018 a agosto/2019, foi de 129,1 mm, o que representa 16,9% da precipitação.

O presente estudo representa um avanço em termos do conhecimento da recarga de aquíferos livres e rasos na área de estudo, principalmente por ter sido, até então, o trabalho em que foram considerados o maior número de poços de monitoramento simultaneamente, gerando com isto um conjunto de dados mais representativo e de grande relevância, sobretudo para os órgãos que gerem os recursos hídricos da região.

2) A caracterização hidroquímica e isotópica possibilitou identificar as principais características hidroquímicas das águas subterrâneas da bacia sedimentar de Campos, sobretudo, no tocante à diferenciação, origem e evolução das unidades aquíferas estudadas: as Areias Marinhas Litorâneas, os Sedimentos Continentais Indiferenciados e Formação Barreiras (aquíferos rasos); e os aquíferos Fluviodeltaico, Emborê - fácies Emborê e Emborê - fácies São Tomé (aquíferos profundos).

A avaliação do pH apontou, de maneira geral, para águas neutras em todas unidades aquíferas estudadas. Quanto à condutividade elétrica (CE), a maioria dos aquíferos apresentaram valores médios em torno de 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Um valor médio acima de 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ foi encontrado apenas para o aquífero das Areias Marinhas Litorâneas.

A classificação e comparação das águas quanto aos íons dominantes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^-) foi realizada com a utilização do diagrama de Piper. As águas da Formação Barreiras se mostraram claramente classificadas como do tipo

cloretadas sódicas, assim como os aquíferos Fluviodeltaico e o Emborê - fácies São Tomé. Já o Aquífero Emborê - fácies Emborê se mostrou claramente classificado como bicarbonatadas sódicas a bicarbonatadas cálcicas. As amostras das Areias Marinhas Litorâneas e dos Sedimentos Continentais Indiferenciados apresentaram uma classificação heterogênea, contudo, pôde-se observar a predominância por águas do tipo bicarbonatadas sódicas, mistas e cálcicas e cloretadas sódicas, mistas e cálcicas.

As razões iônicas empregadas neste trabalho, mostraram que tanto os aquíferos rasos quanto os profundos apresentam valores médios típicos de águas doces continentais e costeiras. Foi possível constatar que entre os aquíferos rasos, os aquíferos da Formação Barreiras e dos Sedimentos Continentais Indiferenciados são os que mais evidenciam a influência marinha na salinização desses aquíferos. Juntamente com as Areias Marinhas Litorâneas, a principal fonte de salinização está na influência dos aerossóis marinhos que se incorporam às águas meteóricas no processo de recarga. Observou-se, também, de forma secundária, a influência de efeitos antropogênicos.

Quanto aos aquíferos profundos, pôde-se notar que a influência marinha é mais nítida nos aquíferos Fluviodeltaico e Emborê - fácies São Tomé, originados principalmente pela própria recarga e ao aerossol marinho. Para o Aquífero Emborê – fácies Emborê, os resultados sugerem que a salinização tem origem principalmente no intemperismo de silicatos ou troca iônica, a partir do aporte de águas de recarga doce de origem continental. A halita está subsaturada em todas as amostras analisadas.

A muscovita, caulinita e illita estão supersaturadas na maioria das amostras dos aquíferos rasos e profundos analisados, indicando tendência à precipitação desses minerais. A supersaturação dos silicatos (muscovita, k-feldspato e quartzo) em praticamente todas as amostras dos aquíferos Emborê - fácies Emborê e fácies São Tomé indica que dentre os aquíferos analisados, esses são os que mais refletem os efeitos do intemperismo de silicatos na gênese do caráter hidrogeoquímico e o longo tempo de residência da água subterrânea nesse aquífero.

A avaliação dos isótopos ambientais permitiu a identificação de processos químicos envolvidos na evolução química e o longo tempo de residência da água subterrânea, sobretudo, para o Aquífero Emborê - fácies Emborê. Os dados isotópicos

de ^{14}C confirmaram a hipótese da existência de paleoáguas no Aquífero Emborê – fácies Emborê, águas com idade em torno de 20.000 anos AP foram encontradas nesse aquífero. Os resultados isotópicos sugerem também que a recarga naquele tempo aconteceu sob condições de clima mais áridos.

A análise quanto a adequação das águas para uso na irrigação segundo a classificação de SAR, mostrou que tanto os aquíferos rasos quanto os profundos, em geral, são adequados para esse fim.

Com relação as amostras provenientes de poços situados na zona de transição entre os aquíferos Fluviodeltaico e Emborê, as diferenciações hidroquímicas, sobretudo, as obtidas no diagrama de Piper, na razão $r\text{Cl}^-/r\text{Br}^-$ e na relação isotópica $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^2\text{H}$, sugerem que a amostra 36-SAB seja proveniente do Aquífero Emborê - fácies Emborê, enquanto as amostras 41-SSE, PNAG-07-SSE e PNAG-06-Campo Limpo, sejam do Aquífero Fluviodeltaico. Esses resultados esclarecem algumas dúvidas existentes nesta área e sugerem a redução da zona de transição apontada no mais recente mapa hidrogeológico da região.

3) Finalmente, o estudo do *background* hidroquímico permitiu definir valores de NBL e TV para 41 parâmetros contidos nas águas subterrâneas rasas e profundas da porção emersa da bacia de Campos, baseado na aplicação do método de pré-seleção para amostras com nenhum ou pequeno sinal de contaminação por atividades antropogênicas.

Apesar de terem sido calculados os NBL90 e NBL95, foi adotado como NBL representativo do parâmetro analisado o NBL90, para os casos em que foram atendidas as recomendações dadas no protocolo ISPRA, quanto a quantidade mínima de amostras ($n > 10$) utilizadas nos cálculos. Para os casos em que essa recomendação não pôde ser atendida ($n < 10$), os NBL90 calculados, apesar de não poderem ser considerados realistas ou representativos, foram apresentados, trazendo assim essa importante informação, ainda que seja considerada como de caráter preliminar.

A grande diferença entre os resultados dos NBL avaliados separadamente para os distintos aquíferos da área de estudo, mostram a importância desse estudo, por se tratar de uma abordagem inédita para a região e, aportar consigo, mais informações que possibilitaram a percepção mais clara da distinção química peculiares a cada um dos aquíferos considerados.

Como trabalhos futuros, recomenda-se:

- 1) A continuidade da estimativa da recarga natural dos aquíferos pelo método WTF, através do estabelecimento definitivo de uma rede de poços de monitoramento, inclusive, com um maior número de poços, onde possam ser instalados medidores de nível d'água automáticos, que possibilitem o registro da flutuação de nível d'água diário e constante, ao longo dos anos, para que no futuro, se obtenha dados de séries históricas.
- 2) A complementação do estudo isotópico, sobretudo, a partir de análises de carbono-14, que possam auxiliar na melhor compreensão do tempo médio de residência (idade) das unidades aquíferas da região ainda não estudadas por esse parâmetro.
- 3) A continuação do estudo do *background* hidroquímico dos principais parâmetros encontrados nas águas subterrâneas da região, através da avaliação em mapa, isto é, da distribuição espacial dos valores de NBL e TV desses parâmetros na área de estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APAT-ISS- Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici, Istituto Superiore di Sanità. **Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli e metalloidi nei suoli dei siti contaminati. Giugno. 2006** Disponível em: <http://old.iss.it/binary/suol/cont/PROT_VALORI_FONDO_06.pdf> Acesso em:12 jun. 2020.

ARPAT -Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana. **Definizione dei Valori di Fondo per alcuni parametri nelle Acque Sotterranee nei Siti di Interesse Nazionale di Massa Carrara, Livorno e Piombino. 2010.** Disponível em: <<http://www.arpato.toscana.it/documentazione/report/elaborazione-valori-fondo-sin-grosseto.zip/view>>. Acesso em: 12 jun. 2020.

ALCALÁ, F. J., CUSTODIO, E. Using the Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of salinity in aquifers in Spain and Portugal. **Journal of Hydrology**, v.359, n.1, p.189-207, 2008.

ALVES, M. G.; COSTA, A. N.; POLIVANOV, H.; COSTA, M. C. O.; SILVA JUNIOR, G. C. Qualidade das águas subterrâneas da Bacia de Campos dos Goytacazes/RJ. **Revista de Geología Aplicada a la Ingeniería y**, v. 1. p. 1-17, 2010.

ALVES, M. G.; SILVA JUNIOR, G. C.; MELLO, C. L. e CHRISPIM, Z. M. P. Águas Subterrâneas da Bacia de Campos – Fonte Alternativa de Abastecimento dos Municípios do Norte do Estado do Rio de Janeiro/Brasil. Water Congress e 10º Simpósio de Hidráulica e Recursos Hídricos dos Países de Língua Oficial Portuguesa (SILUSBA). **Atas..** Porto de Galinhas, 2011.

ANA. Agência Nacional de Águas. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil.2013.** Disponível em: <http://arquivos.ana.gov.br/institucional/spr/conjuntura/webSite_relatorioConjuntura/rojoeto/index.html>. Acesso em: 23 nov. 2020.

_____. (2019). **Atlas Brasil: abastecimento urbano de água: panorama das águas.** Disponível em:<<https://www.ana.gov.br/usos-da-agua/abastecimento>> Acesso em: 30 set. 2020.

APPELO, C. A. J.; POSTMA, D. **Geochemistry, Groundwater and Pollution.** 2ª ed. A. A. Balkema Publishers, Leiden, The Netherlands a member of Taylor & Francis Group plc. Amsterdam, 634p. 2005.

ARAGÃO F., MENEGASSE L., GALVÃO P., LUCON T. (2018). **Metodologia para determinação dos níveis naturais de fundo (NBL) e da Interpolação de isoconcentrações de parâmetros hidroquímicos.** Disponível em: <<https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/29421/19022>>. Acesso em: 12 jun,2020.

BARBOSA, N. S., BARBOSA, N. S., SALLES, L. Q. (2018). Métodos de avaliação de isótopos estáveis ($\delta^{2}\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$) na Hidrologia: uma revisão. **Terra Didática**, v.14, n.2, p.157-172, 2018.

BARRETO A. B. C., MONSORES A. L. M., LEAL A. S., PIMENTEL J. **Hidrogeologia do Estado do Rio de Janeiro. Texto explicativo do mapa geológico do Estado do Rio de Janeiro.** Brasília: CPRM, [CD-ROM]. 2001.

BARRETO, C. E. A. G. **Balanço Hídrico em zona de afloramento do Sistema Aquífero Guarani a partir de monitoramento hidrogeológico em bacia representativa.** Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento). 2006, 249f. - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos.

BAUM, C.A., MANCUSO, M.A., FRITZEN, R.R. Application of the WTF method in the study of recharge variability in urban aquifer. **Revista Geociências.** v.37, n.1, p.85-98, 2018.

BERNARDES, R. S. (2005). **Condutividade Hidráulica de Três solos da Região Norte Fluminense.** Universidade Federal Norte Fluminense (UENF). Campos dos Goytacazes/RJ. (Dissertação de Mestrado). 2005.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução RDC nº 274, de 22 de setembro de 2005.** Brasília, 2005 Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/394219/RDC_274_2005.pdf> Acesso em: 12 jun. 2020.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução Conama No. 396.** Brasília, 2008 Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>>. Acesso em: 12 jun. 2020.

_____. Ministério da Saúde. **Portaria de Consolidação nº5/2017.** Dispõe sobre a consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Brasília, 2017 Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html>. Acesso em: 12 jun.2020.

BRÊDA, T.C; MELLO, C.L; SILVA JÚNIOR, G.C; ALVES, M.G; NEIVA, E.B. Caracterização petrográfica da Formação Emborê com base em dados dos poços 2-CST-1-RJ e 9-BRF-1D-RJ (região emersa da Bacia de Campos). **Geologia Série científica USP.**, v. 18, n. 3, p. 4-58, 2018.

BRIDGE **Background criteria for the identification of groundwater thresholds,** 2009. Disponível em: <<http://nfp-at.eionet.europa.eu/irc/eionet-circle/bridge/info/data/en/index.htm>>. Acesso em 12 jun.2020.

BUSS, S., LLOYD, J., STREETLY, M. ET AL.. **Development of a Methodology for the Characterisation of Unpolluted Groundwater. Final report (2002-W-DS/7-M1),** 2004 Disponível em: <https://www.epa.ie/pubs/reports/research/water/EPA_unpolluted_groundwater_ERT_D30_final.pdf>. Acesso em 01.out.2020.

CABRAL, J.J.S.P., 2008. Movimento das águas subterrâneas, In: FEITOSA, F.A.C., MANOEL FILHO, J., FEITOSA, E.C., DEMETRIO, J.G.A. (EDS.), **Hidrogeologia: Conceitos e aplicações.** Rio de Janeiro, CPRM: LABHID, 2008, p. 77-91

CAETANO, L.C. (2000). **Água Subterrânea no Município de Campos dos Goytacazes (RJ-BRASIL): Uma opção para o abastecimento**. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 163p. 2000.

CAPUCCI, E. B. Água Subterrânea na Baixada Campista. I Simpósio de Hidrogeologia do Sudeste. ABAS - Associação Brasileira de Águas Subterrâneas. **Anais...** Petrópolis, RJ, 2003.

CARREIRA PAQUETE, P.M.M. **Paleoáguas de Aveiro**. (Tese de doutorado) Universidade de Aveiro, Lisboa. 377f. 1998.

CARVALHO, V.E.C., REZENDE, K.S., PAES, B.S.T., BETIM, L.S., MARQUES, E.A.G.. Estimated Recharge In A Rural Watershed Through The Water Table Fluctuation Method (WTF). **Brazilian Journal of Water Resources**, v.19. p.271-280, 2014.

CBH BPSI – Comitê Bacias Hidrográfica Baixo Paraíba do Sul e Itabapoana: Nota Técnica - Decisão do Comitê do Baixo Paraíba do Sul e Itabapoana acerca da redução de vazões de chegada na transposição de Santa Cecília/Comitê de Bacia Hidrográfica do Baixo Paraíba do Sul e Itabapoana/Câmara Técnica de Recursos Hídricos e Estruturas Hidráulicas (org.). Campos dos Goytacazes: **CBH BPSI, AGEVAP UD5**, v. 1. n.1, 2014.

CBH BPSI – Comitê Bacias Hidrográfica Baixo Paraíba do Sul e Itabapoana. **Atlas da Bacia Hidrográfica do Baixo Paraíba do Sul e Itabapoana**, 2020. Disponível em: <<http://www.cbhbaixoparaiba.org.br/ocomite.php>>. Acesso em 29 set. 2020.

CERQUEIRA, F. C.; ALVES, M. G.; CHRISPIM, Z. M. P.; ALMEIDA, F. F.; CORREIA, L. C.; SILVA JÚNIOR, G. C. Análise Preliminar da Qualidade das Águas do Aquífero Livre no Município de São João da Barra, RJ. XVIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. ABAS. **Anais...** Belo Horizonte, MG, 2014.

CHRISPIM, Z. M. P. **Levantamento e caracterização de materiais geológicos das regiões Norte e Noroeste Fluminense para produção de engobes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) 2011.107f- Laboratório de Engenharia Civil, Centro de Ciência e Tecnologia, UENF, Campos dos Goytacazes.

CHRISPIM, Z. M. P. **Análise da vulnerabilidade e caracterização hidrogeoquímica dos aquíferos livres rasos da parte emersa da Bacia Sedimentar de Campos Campos dos Goytacazes**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), 2016. 320f - Laboratório de Engenharia Civil, Centro de Ciência e Tecnologia, UENF, Campos dos Goytacazes.

CHRISPIM, Z. M. P.; ALVES, M.G; COSTA, A. N. Characterization of salinity in deep and shallow wells in the municipality of Campos dos Goytacazes RJ Brazil. In: SWIM 2012 Salt Water Intrusion Meeting, v.1, Búzios, 2012. p.224-224.

CHRISPIM, Z. M. P.; RAMOS, I; ALVES, M. G.; CONDESSO DE MELO, M. T.; SILVA JÚNIOR, G. C.; RIBEIRO, L. F. Vulnerabilidade a salinização na área costeira da região norte Fluminense do estado do Rio de Janeiro/Brasil. In: IX Congresso sobre Planejamento e Gestão das Zonas Costeiras dos Países de Expressão Portuguesa. Instituto Superior Técnico. **Atas...**, 2019, Lisboa.

CLARK, I. 2015. Groundwater Geochemistry and Isotopes. CRC Press Taylor & Francis Group. International Standard Book Number-13: 978-1-4665-9174-5 (eBook - PDF).

COELHO, V. H. R., ALMEIDA, C. DAS N., SILANS, A. M. B. P. DE. (2012). Análise da Flutuação do Nível D'água para Estimativa da Recarga Subterrânea da Bacia Representativa do Rio Gramame no Nordeste Brasileiro. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v.17, n.2, p. 241-252, 2012.

COETSIERS, M., BLASER, P., MARTENS, K., WALRAEVENS, K. Natural background levels and threshold values for groundwater in fluvial Pleistocene and tertiary marine aquifers in Flanders, Belgium. **Environmental Geology**. v.57, p.1155–1168, 2009.

CONDESSO DE MELO, M.T.; FERNANDES, J.; MIDÕES, C.; ALMEIDA, C.; AMARAL, H.; GOMES, A.R; MADRUGA, M.J.; SILVA, M.; LOPO, M. **Reservas estratégicas de água subterrânea na região centro** (Projecto IMAGES). Proceedings 10^o Congresso da Água, Faro, 21-24nd March [CD-Rom], 2010.

COOK, P. G.; KILTY, S. A helicopter borne electromagnetic survey to delineate groundwater recharge rates. **Water Resources Research**, v.28, n.11, p. 2953-2961, 1992.

CORREIA, L. C.; ALVES, M. G.; CHRISPIM, Z. M. P. Avaliação do balanço hídrico e dos dados de chuvas de Campos dos Goytacazes/RJ, In: Congresso Estadual de Prevenção e Proteção Contra os Efeitos da Estiagem. Comitê de Bacia Hidrográfica do Baixo Paraíba de Sul e Itabapoana (CBH BPSI). **Atas..** Campos dos Goytacazes – RJ, 2018.

COSTA, A. N; ALVES, M. G; POLIVANOV, H; COSTA, M. C. O.; SILVA JUNIOR, G. C. Qualidade das águas subterrâneas da Bacia de Campos dos Goytacazes/RJ. **Revista de Geología Aplicada a la Ingeniería** , v. 1, p. 1-17, 2011.

CPRM - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. **Projeto Rio de Janeiro**. Ministério das Minas e Energia / Secretaria de Minas e Metalurgia. Brasília. [CD-ROM], 2001

CUSTODIO, E.; LLAMAS, M. R. (1983). **Hidrología Subterrânea**. Barcelona: Omega, 2^a ed.,v.1,1983, 2350p.

CUTHBERT, M.O., ACWORTH, R.I., ANDERSEN, M.S., LARSEN, J.R., MCCALLUM, A.M., RAU, G.C., TELLAM, J.H. Understanding and quantifying focused, indirect groundwater recharge from ephemeral streams using water table fluctuations. **Water Resources Research**, v.52, p.827-840, 2016.

DAMIANI, L. H. **Shpeck - A Geochemical speciation modeling software**. Thesis (Master). 2015. Programa de Pós-Graduação em Computação Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Computação, Porto Alegre.

DANTAS, M. E. Geomorfologia do Estado do Rio de Janeiro: texto explicativo do mapa geomorfológico do Estado do Rio de Janeiro. [mapa]. Escala 1:50.000. Rio de Janeiro: CPRM; Niteroi: DRM-RJ, 2000.

DE VRIES, J.J.; SIMMERS, I. Groundwater recharge: an overview of processes and challenges. **Hydrogeology Journal**. v.10, n.1, p.5-17, 2012.

DELIN, G. N.; HEALY, R. W.; LORENZ, D. L.; NIMMO, J. R.. Comparison of local-to regional-scale estimates of ground-water recharge in Minnesota, USA. **Journal of Hydrology**, v.334, n.1-2, p.231-249, 2006.

DUCCI, D., CONDESSO DE MELO, M.T., PREZIOSI, E., SELLERINO M., PARRONE, D., RIBEIRO, L. Combining natural background levels (NBL) assessment with indicator kriging analysis to improve groundwater quality data interpretation and management. **Sci. Total Environ**, v.1, p.569-584, 2016.

DUCCI, D., SELLERINO M.. Natural background levels for some ions in groundwater of the Campania region (southern Italy). **Environmental Earth Sciences**, v.67, p.683-693, 2012.

EDMUNDS, SHAND, P. **Natural Groundwater Quality Wiley**, Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781444300345>>. Acesso em: 01. Out.2020

_____, HART P., WARD R.S. The natural (baseline) quality of groundwater: a UK pilot study. **Science of Total Environment**, v.310, n.1-3, p.25-35, 2003.

EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3ª. Edição. Rio de Janeiro: EMBRAPA, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2013,353 p.

FEITOSA, E. C.; FEITOSA, F. A. C. Metodologia básica de pesquisa de água subterrânea, In: FEITOSA, F.A.C., MANOEL FILHO, J., FEITOSA, E.C., DEMETRIO, J.G.A. (EDS.), **Hidrogeologia: Conceitos e aplicações**. CPRM: LABHID, Rio de Janeiro, 2008. p.179-206.

FONSECA, M.J.G. **Mapa geológico do Estado do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro. DNPM, 1998, 141 p.

FREEZE, R.A.; CHERRY, J.A. **Groundwater**. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, p. 624, 1979.

GHOULI, N.; et al. Groundwater quality assessment of the Takelsa phreatic aquifer (Northeastern Tunisia) using geochemical and statistical methods: implications for aquifer management and end-users. **Environ Sci Pollut Res** 25, p.36306–36327, 2018.

GOFFERMANN, M., VIERO, A.P., DA SILVA, E.B. Caracterização hidrogeológica e hidroquímica das águas subterrâneas da região de São Gabriel, RS. **Pesquisas em Geociências**, v. 42, n.3, p.239-261, 2015.

GOMES, O. V. O.; AIRES, J. R.; SILVA-FILHO, E. V. (2013). Análise da Salinidade dos Aquíferos na Bacia do Macacu, Itaboraí, RJ. **Águas Subterrâneas**, v.27, n.2, p.1-15. 2013.

GOMES, O. V.O. **Hidrogeoquímica dos Aquíferos da Bacia Sedimentar do Macacu – Itaboraí**. Tese (Doutorado em Geociências). 2012. 244f. Programa de Pós-Graduação em Geoquímica Ambiental. UFF, Niteroi.

HEALY, R. W. **Estimating groundwater recharge**. Cambridge University Press, 2010, 256 p.

HEALY, R. W.; COOK, P. G. Using ground-water levels to estimate recharge. **Hydrogeology Journal**, v.10, P.91-110, 2002.

HINSBY, K., CONDESSO DE MELO, M.T. **Application and evaluation of a proposed methodology for derivation of groundwater threshold values - a case study summary report. Report to the EU Project "BRIDGE"**, 2006. Disponível em: <http://nfpat.eionet.europa.eu/Public/irc/eionetcircle/bridge/library?l=/deliverables/d22_final_reppdf/ EN_1.0 &a=d>. Acesso em 06 abr.2020.

HINSBY, K.; CONDESSO DE MELO, M.T.; DAHL, M. European case studies supporting the derivation of natural background levels and groundwater threshold values for the protection of dependent ecosystems and human health. **Science of the Total Environment**, v.401, n.1-3, p.1–20, 2008.

HVORSLEV M. J. **Time Lag and Soil Permeability in Ground-Water Observations. Bulletin n°36**, U.S. Army Corps of Engineers, Waterways Experiment Station, Vicksburg, Mississippi, 1951,49p.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa de Informações Básicas Municipais**, 2020. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/-estatistica/economia/perfilmunic/>>. Acesso em: 30 set. 2020.

IEF - INSTITUTO ESTADUAL DE FLORESTAS. Reserva da Biosfera da Mata Atlântica no Estado do Rio de Janeiro. Mapa de Zoneamento. Fundação Instituto Estadual de Florestas - Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Projetos Especiais – SEMAN, [mapa]. Governo do Estado do Rio de Janeiro. 1994.

IRITANI, M.; YOSHINAGA, S.; EZAKI, S.; ODA, G.; FERREIRA, L. Caracterização hidroquímica das águas subterrâneas no município de Itu (SP). **Revista do Instituto Geológico**. v.32. p.11-26, 2011.

ISTITUTO SUPERIORE PER LA PROTEZIONE E LA RICERCA AMBIENTALE (ISPRA). **Protocollo per la Definizione dei Valori di Fondo per le Sostanze Inorganiche nella Acque Sotterranee**. ISPRA, 2009. Disponível em: <<https://www.isprambiente.gov.it/files/temi/fondo-metalli-acque-sotterranee.pdf>>. Acesso em: 12 jun. 2020.

ITABAIANA, I. M.; TUBBS, D; TEIXEIRA, P. A. Análise das relações iônicas como parte da análise hidroquímica das águas subterrâneas à oeste do rio Guandu - Baixada Fluminense – RJ. In: 16º Congresso Brasileiro de Geologia de Engenharia e Ambiental. **Atas...** São Paulo. 2018.

JOHNSON, A. I. **Specific yield – compilation of specific yields for various materials**. US Geological Survey Water Supply. Paper 1662-D, 74p, 1967.

KING, A.C., RAIBER, M.; COX, M.E.; CENDON, D.I. Comparison of groundwater recharge estimation techniques in an alluvial aquifer system with an intermittent/ephemeral stream (Queensland, Australia). **Hydrogeology Journal**. v.25, p. 1759–1777, 2017.

KRISHNARAJ, S.; MURUGESAN, V.; VIJAYARAGHAVAN, K.; CHIDAMBARAM, S.; PALUCHAMY, A.; RAMACHANDRAN, M. Use of Hydrochemistry and Stable Isotopes as Tools for Groundwater Evolution and Contamination Investigations. **Geosciences**, v.1, n.1 p.16-25, 2011.

KRUSEMAN, G. P. & RIDDER, N. A. **Analysis and Evaluation of Pumping Test Data**. 2ª ed. International Institute for Land Reclamation and Improvement - ILRI. Amsterdam, Holanda, 2000. 372p.

LA PASTA M.; SILVA JUNIOR, G. C.; DEREZYNSKI, C. P.; CHRISPIM, Z. M. P. (2017). Aplicação do método de balanço hídrico climatológico para avaliação de recarga ao aquífero Fluviodeltaico na região Norte Fluminense – RJ no clima presente. XXII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. **Anais...** Florianópolis-SC, 26 de novembro a 01 de dezembro de 2017.

LA PASTA, M. **Recarga ao Aquífero Fluviodeltaico na região Norte Fluminense - RJ: Comparação de metodologias e projeções para o período 2041-2070**. (2018). 108f. Dissertação (Mestrado em Geologia), Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ. Rio de Janeiro.

LERNER, D. N.; ISSAR, A. S.; SIMMERS I. Groundwater Recharge: a guide to understanding and estimating natural recharge. **International Contributions to Hydrogeology**, v.8, 1990.

LOGAN, J. **Interpretação de análises químicas d'água**. Recife: US. Agency for International Development, 1965. 67p.

LUCENA, L. R. F. DE; ROSA FILHO, E. F. DA.; BITTENCOURT, A. V. L. Características hidroquímicas do aquífero Barreiras no âmbito do setor oriental da bacia do Rio Pirangi-RN. **Revista Águas Subterrâneas**, v. 18, n.1, 2004.

LUCON, T. N.; COSTA, A. T.; GALVÃO, P.; LEITE, M. G. P. Natural background levels and seasonal influence on groundwater chemistry of the Upper São Francisco karst region, MG, Brazil. **Brazilian Journal of Geology**, v.48, n.4, p.867-879, 2018.

MANOEL FILHO, J. Ocorrência das águas subterrâneas, In: FEITOSA, F.A.C., MANOEL FILHO, J., FEITOSA, E.C., DEMETRIO, J.G.A. (EDS.), **Hidrogeologia: Conceitos e aplicações**. CPRM: LABHID, Rio de Janeiro, 2008. p.53-91.

MARGAT, J.; VAN DER GUN, J. **Groundwater Around the World: A Geographic Synopsis**. 2013. Disponível em: <<https://www.un-igrac.org/resource/groundwater-around-world>>. Acessado em: 23 jun. 2020.

MARQUES V. S; ANDRÉ, R.G.B.; SUCHAROV.E.C.; PINHEIRO, F.M.A. (2002). Possíveis modificações na classificação climática das regiões norte e noroeste do Estado do Rio de Janeiro – Sistemas de Meteorologia do Estado do Rio de Janeiro – SIMERJ, 15p. 2002. In: MENDONÇA, J.C; SOUSA, E.F. (2014). Balanço Hídrico Climatológico Sequencial da Cultura da Cana-de-açúcar na Região Norte do Estado do Rio de Janeiro/2010 a Fevereiro/ 2013. In *Gestão de Águas no Baixa Paraíba do Sul: Região Hidrográfica IX do Estado do Rio de Janeiro*, Essentia Editora, Campos dos Goytacazes, RJ. 129 – 152p. 2014.

MARTIN, L.; SUGUIO, K.; DOMINGUEZ, J.M.L.; FLEXOR, J.M. **Geologia do quaternário costeiro do litoral norte do Rio de Janeiro e do Espírito Santo**. Belo Horizonte, CPRM-FAPESP, 1997, 104 p.

MARTINS, A. M. **Modelo conceitual de funcionamento dos aquíferos sedimentares da porção emersa da Bacia de Campos**. Tese (Doutorado em Geologia). 2015, 199f. Programa de Pós-graduação em Geologia- Instituto de Geociências, UFRJ, Rio de Janeiro.

MARTINS, A. M.; ALVES, M. G.; MELLO, C. L.; COSTA, T. A.; SILVA JUNIOR, G. C. (2018). Modelo conceitual de aquíferos da porção emersa da Bacia de Campos, RJ. XX Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. **Anais...**Campinas-SP, 06 a 08 de novembro de 2018.

MARTINS, A. M.; CAPUCCI, E.; CAETANO, L. C.; CARDOSO, G.; BARRETO, A. B. C.; MONSORES, A. L. M.; LEAL, A. S.; VIANA, P. (2006). Hidrogeologia do Estado do Rio de Janeiro – Síntese e estágio atual do conhecimento. In: XIV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, Curitiba. **Anais**. Paraná. Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, p.1-17p. 2006.

MEINZER, O. E. (1923) The Occurrence of Ground Water in the United States with a Discussion of Principles. Disponível em: <<https://pubs.usgs.gov/wsp/0489/report.pdf>>. Acesso em 01 out.2020.

MELLO, C. L., SILVA JUNIOR, G. C., ALVES, M. G. e RAMOS, R. R. C. Projeto Aquíferos Sedimentares da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul (Estado do Rio de Janeiro) - Caracterização Estratigráfica Aplicada à Avaliação do Potencial Hídrico. **Relatório Técnico Final**. FAPERJ, 2010.

MENDONÇA, J.C; SOUSA, E.F. (2014). Balanço Hídrico Climatológico Sequencial da Cultura da Cana-de-açúcar na Região Norte do Estado do Rio de Janeiro/2010 a Fevereiro/ 2013. In: organizadores em letra maiúscula. **Gestão de Águas no Baixa Paraíba do Sul: Região Hidrográfica IX do Estado do Rio de Janeiro**, Essentia Editora, Campos dos Goytacazes, RJ. 2014. p, 129 – 152.

MOBUS, G. QUALIGRAF – **Programa para análise da qualidade da água. Fortaleza**, FUNCENE – Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos. Software [CD- ROOM], 2002.

MOLINARI, A., GUADAGNINI, L., MARCACCIO, M., GUADAGNINI, A. Natural background levels and threshold values of chemical species in three large-scale groundwater bodies in northern Italy. **Sci. Total Environ**. v.425, p.9–19, 2012.

MOON, S.; WOO, N. C.; KWANG, G. L. Statistical analysis of hydrographs and water-table fluctuation to estimate groundwater recharge. **Journal of Hydrology**, v.292. p.198-209, 2004.

MOURÃO, M. A. A. **Caracterização hidrogeológica do Aquífero Cauê: Subsídios para a gestão de recursos hídricos no Quadrilátero Ferrífero**. (Tese de Doutorado). 2007, 297f. - Universidade Federal de Minas gerais - UFMG. Belo Horizonte.

MULLER, D., BLUM, A., HART, A., HOOKEY, J., KUNKEL, R., SCHEIDLEDER, A., TOMLIN, C., WENDLAND, F. **Final Proposal for methodology to setup groundwater treshold values in Europe**. Deliverable D18, BRIDGE Project, 2006. 63p.

NEOGI, B; SINGH, A.; PATHAK, D.; CHATURVEDI, A. Hydrogeochemistry of coal mine water of North Karanpura coalfields, India: implication for solute acquisition processes, dissolved fluxes and water quality assessment. **Environmental Earth Sciences**. v.76, 2017.

PAZDRO, Z. Hydrogeologia Ogólna, W.G. Warszawa, p.575. In: Alvarez, R.H.; Niedzielski, H., 1996. Estimacion de la recarga en la subcuenca Rio de las Avenidas Pachuca Hidalgo México. In: Congresso Latino-Americano de Hidr. Sub., 3. **Atas.**.México: ALHSUD, p.35-46, 1983.

PERHI-RJ. **Plano Estadual de Recursos Hídricos do Estado do Rio de Janeiro. Relatório Gerencial**, 2014. Disponível em <<http://www.agevap.org.br/downloads/Relatorio-Gerencial.pdf>>. Acesso em 08 marc.2020.

PITA, R.C.S.; SILVA JR., G.C.; ROSÁRIO, F.F.; SILVA, M.L. Sistema aquífero Alter do Chão a oeste da cidade de Manaus (AM): processos hidrogeoquímicos, origem da salinidade e relações com aquíferos adjacentes. **Revista do Instituto de Geociências**, v.18, n.1, p.27-296, 2018.

PREZIOSI, E., GIULIANO, G., VIVONA, R. Natural background levels and threshold values derivation for naturally As, V and F rich groundwater bodies: a methodological case study in Central Italy. **Environ. Earth Sci**. v.61, p.885–897, 2010.

PREZIOSI, E., PARRONE, D., DEL BON, A., GHERGO, S. Natural background level assessment in groundwaters: probability plot versus pre-selection method. **J. Geochem. Explor**. v.143, p.43–53, 2014.

REIMANN, C., GARRETT, R.G. Geochemical background - concept and reality. **Sci. Total Environ**. v.350, n.1, p.12–27, 2005.

ROCHA, L. P. F. O. **Hidroquímica do aquífero costeiro do município de Itarema** 2015.348f. Tese (Doutorado em Geologia) – Programa de Pós-Graduação em Geologia, UFCE, Fortaleza. 2015. 348p. RONAYNE, M.J., ROUDEBUSH, J.A., STEDNICK, J.D. Analysis of managed aquifer recharge for retiming streamflow in an alluvial river. **Journal of Hydrology**, v.544, n. p. 373-382, 2017.

ROSENTHAL, E. Hydrochemistry of Groundwater at Unique Outlets of the Bet SheanHarod Multiple-Aquifer System, Israel. *Journal of Hydrology*, **Amsterdam**, v. 97, n. p. 75-87, 1998.

SANCHES, N. R. S. **Aspectos hidroquímicos das águas subterrâneas exploradas no município de Itaboraí – RJ**. 2015.109f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Geoquímica Ambiental - UFF. Rio de Janeiro.

SCANLON, B. R.; DUTTON, A.; SOPHOCLEOUS, M. (2003). **Groundwater recharge in Texas: Bureau of Economic Geology**. The University of Texas at Austin, Kansas Geological Survey, Lawrence, KS. Disponível em: <<http://www.beg.utexas.edu/files/content/beg/research/swr/pubs/TWDBRechRept.pdf>> Acesso em: 25 mar.2020.

SCANLON, B. R.; HEALLY, R. W.; COOK, P. G.. Choosing appropriate techniques for quantifying groundwater recharge. **Hydrogeology Journal**, v.10, p.18–39, 2002

SCHOELLER, M.. **Les Eaux Souterraines**. Paris: Eds. Masson, 1962, 642 p.

SHEIKHY NARANY, T.; RAMLI, M.; ZAHARIN ARIS, A., AZMIN SULAIMAN, W. N.; JUAHIR, H.; FAKHARIAN, K.. Identification of the Hydrogeochemical Processes in Groundwater Using Classic Integrated Geochemical Methods and Geostatistical Techniques, in Amol-Babol Plain, Iran. **Scientific World Journal**, 2014.

SIEBERT, C. RÖDIGER, T.; MALLAST, U; GRÄBE, A.; GUTTMAN, J.; LARONNE, J. B.; STORZ-PERETZ, Y.; GREENMAN, A.; SALAMEH, E.; AL-RAGGAD, M.; VACHTMAN, D.; BEN ZVI, A.; IONESCU, D.; BRENNER, A. MERZ, R.; GEYER, S Challenges to estimate surface- and groundwater flow in arid regions: The Dead Sea catchment, **Science of the Total Environment**, v.485–486, n.1, p.828-841, 2014.

SILVA JUNIOR, G. C., ALVES, M. G. & MELLO, C. L. Projeto Avaliação Hidrogeológica da Formação Emborê na porção emersa da Bacia de Campos visando o descarte de produção de petróleo. **Relatório Técnico Final**. ANP/PETROBRAS, 2014.

SILVA L. C.; CUNHA, H.C.S. (orgs.). **Geologia do Estado do Rio de Janeiro: texto explicativo do Mapa Geológico do Estado do Rio de Janeiro**. Brasília, D.F: CPRM. [CD-ROM], 2001.

SILVA, I. N.; FONTES, L. O.; TAVELLA, L. B.; OLIVEIRA, J. B.; OLIVEIRA, A. C. . Qualidade de água na irrigação. ACSA - **Agropecuária Científica no Semi-Árido**, v.7, n.3, p.1-15, 2011.

SILVA, T. A.; ROSÁRIO, F. F.; SILVA JÚNIOR, G. C. Environmental isotopes and hydrochemical tracers applied to hydrogeological conceptual modeling of the southwest portion of the Amazon Aquifer System (Acre, Brazil). **Applied Geochemistry**, v.120, 2020.

STEIN, P.; FILHO, J. B. D.; LUCENA, L. R. F.; CABRAL, N. M. T. Qualidade das águas do aquífero Barreiras no setor sul de Natal e norte de Parnamirim, Rio Grande do Norte, Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v.42, 226-237, 2012.

TAKOUNJOU, A.F., NGOUPAYOU, J.R.N., RIOTTE, J. Estimation of groundwater recharge of shallow aquifer on humid environment in Yaounde, Cameroon using hybrid water-fluctuation and hydrochemistry methods. **Environmental Earth Sciences**, v.64, p.107–118, 2011.

TEDD K., COXON C., MISSTEAR B., DALY D., CRAIG M., MANNIX A., WILLIAMS T.H. (Eds.). **Assessing and developing Natural Background Levels for chemical parameters in Irish groundwater**. Wexford, Environmental Protection Agency, 2017
Disponível em: <https://www.epa.ie/pubs/reports/research/water/EPA%20RR%20183%20Essentra_web.pdf>. Acesso em: 12 jun.2020>

USGS. United States Geological Survey. **PHREEQC Interactive. Version 3.6.2.15100.**, 2020. Disponível em: <<https://www.usgs.gov/software/phreeqc-version-3>>. Acesso em 15 mai.2020.

WALKER, D., PARKIN, G., SCHMITTER, P., GOWING, J., TILAHUN, S. S., HAILE, A. T., YIMAM, A.Y. Insights from a multi-method recharge estimation comparison study. **Groundwater**, v.57, n. p.245-258, 2019.

WALTER, T., ANTJE, B., BROSE, D., WOLTER, R. Determining natural background values with probability plots. In: MALOSZEWSKI, P., WITCZAK, S., MALINA, G. (Eds.), **Groundwater Quality Sustainability, IAH - Selected Papers on Hydrogeology**.cap 26. 2012. CRC Press, p. 331–342.

WENDLAND, E., AND MAZIERO, T.A. Spatial Variability of Recharge in an Urban Area. **Brazilian Journal of Water Resources**, v.13, n.3, p.35-46, 2008.

WENDLAND, E., GOMES, L.H., TROEGER, U. Recharge contribution to the Guarani Aquifer System estimated from the water balance method in a representative watershed. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v.87, n,2, p.595 – 609, 2015.

WENDLAND, F., BERTHOLD, G., BLUM, A., ELSASS, P., FRITSCHE, J.G., KUNKEL, R., WOLTER, R. Derivation of natural background levels and threshold values for groundwater bodies in the Upper Rhine Valley (France, Switzerland and Germany). **Desalination**, v. 226, p.160–168, 2008.

WENDLAND, F., HANNAPPEL, S., KUNKEL, R., SCHENK, R., VOIGT, H.-J., WOLTER, R. A procedure to define natural groundwater conditions of groundwater bodies in Germany. **Water Sci. Technol.** v.51, n.3–4,p. 249–257, 2005.

WHO. **Guidelines for Drinking-Water Quality**. World Health Organisation, Geneva, 2006.

WINTER, W. R.; JAHNERT, R. J.; FRANÇA, A. B. Bacia de Campos. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v.15, n.2 p.501-509, 2007.

XAVIER, G. C.; AZEVEDO, A. R. G.; ALEXANDRE, J. MONTEIRO, S. N.; PEDROTI, L. G. Determination of Useful Life of Red Ceramic Parts Incorporated with Ornamental Stone Waste. *J. Mater. Civ. Eng.*, v.31, 2018.

XU, Y., BEEKMAN, H. (Eds). **Groundwater Recharge Estimation in Southern Africa**. UNESCO, Paris, 2003, xxp.

ZABALA, M.E., MARTÍNEZ, S., MANZANO, M., VIVES, L. Groundwater chemical baseline values to assess the recovery plan in the Matanza-Riachuelo River basin, **Argentina. Sci. Total Environ**, v.541, p.1516–1530, 2016.

APÊNDICE

Box plots;

Teste de Anderson Darlin e;

Gráficos de probabilidade.

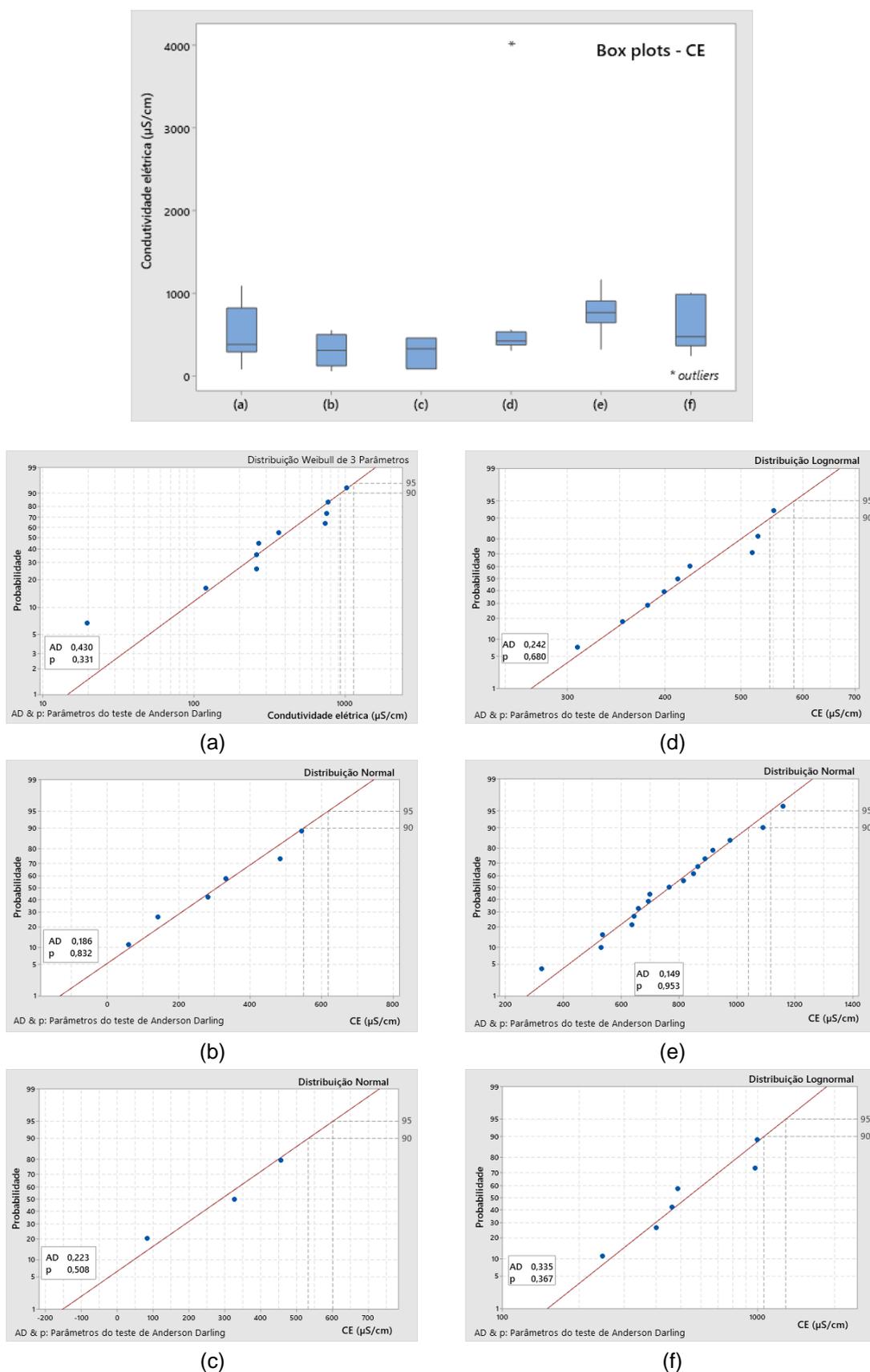


Figura 5. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a condutividade elétrica para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) formação Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

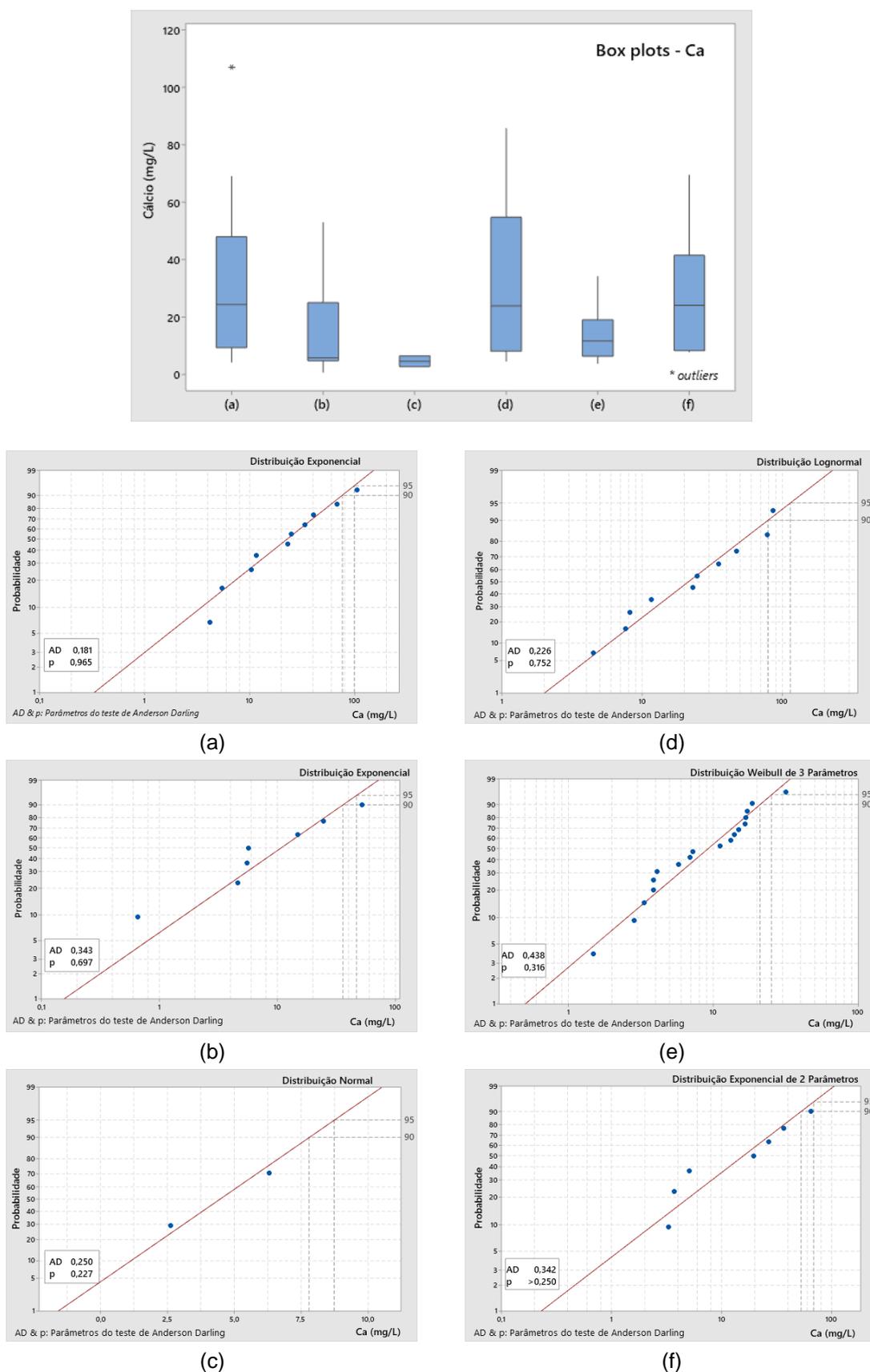


Figura 6. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de cálcio para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

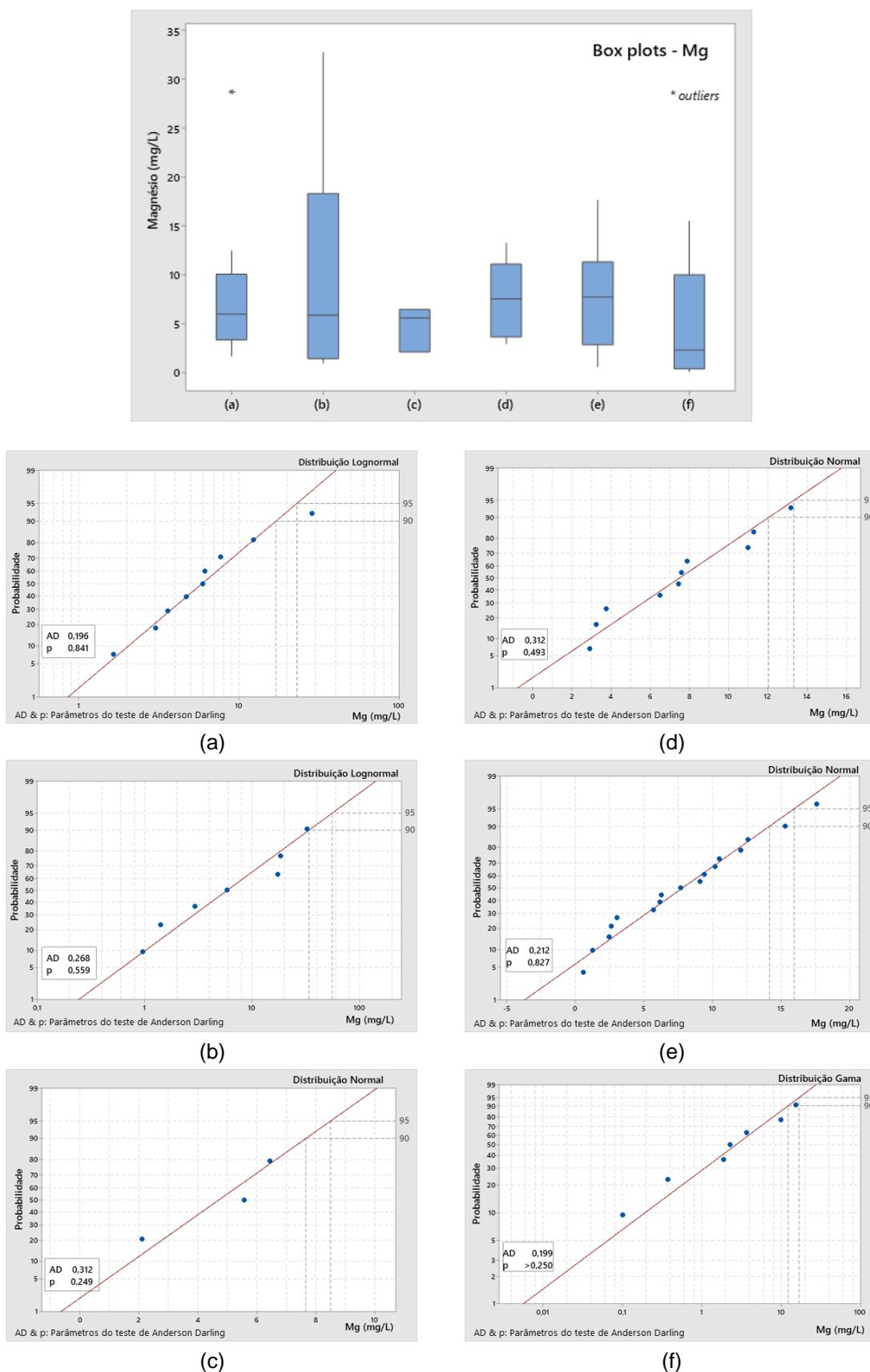


Figura 7. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de magnésio para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

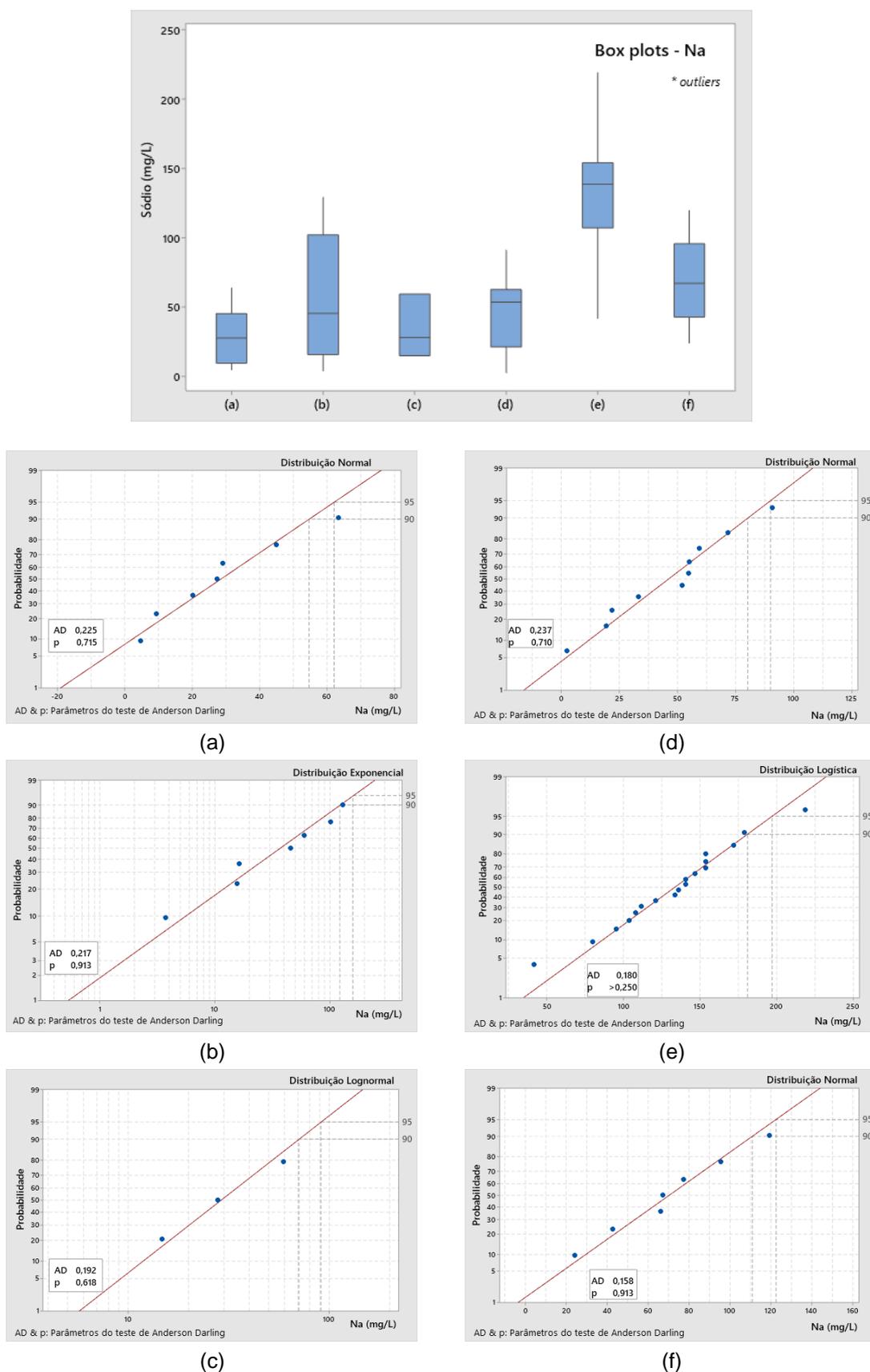


Figura 8. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de sódio para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

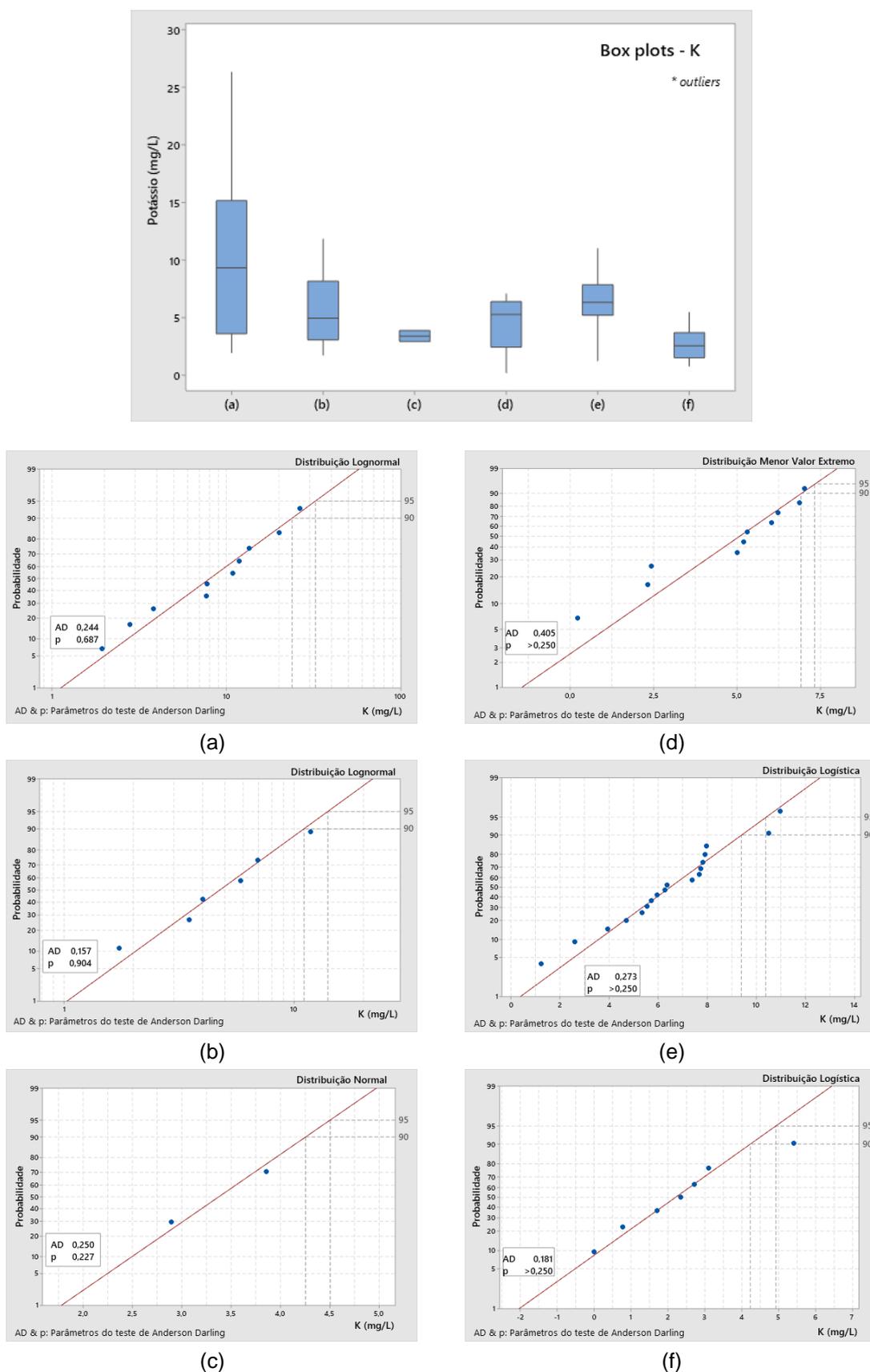


Figura 9. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de potássio para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

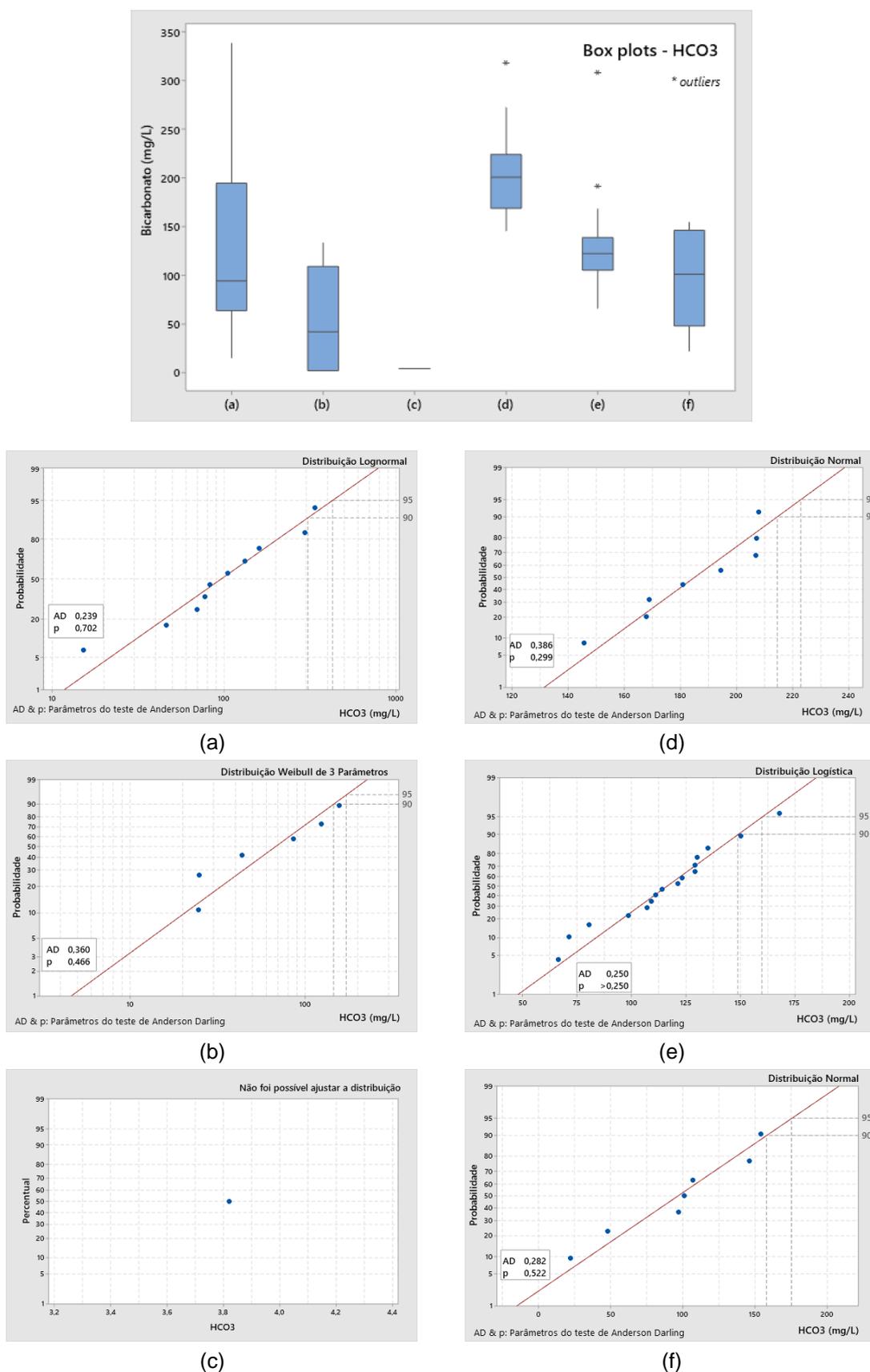


Figura 10. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de bicarbonato para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

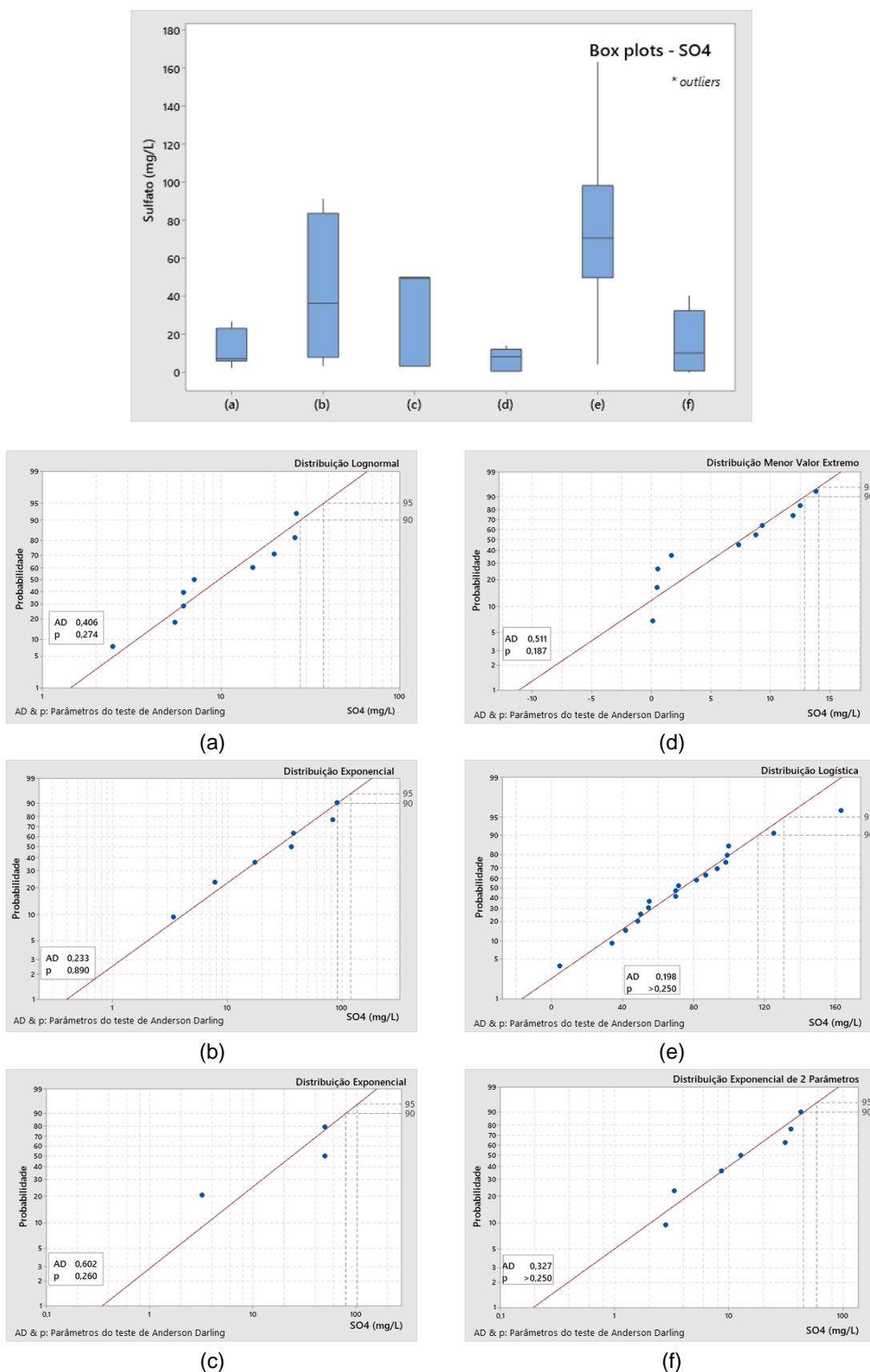


Figura 11. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de sulfato para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

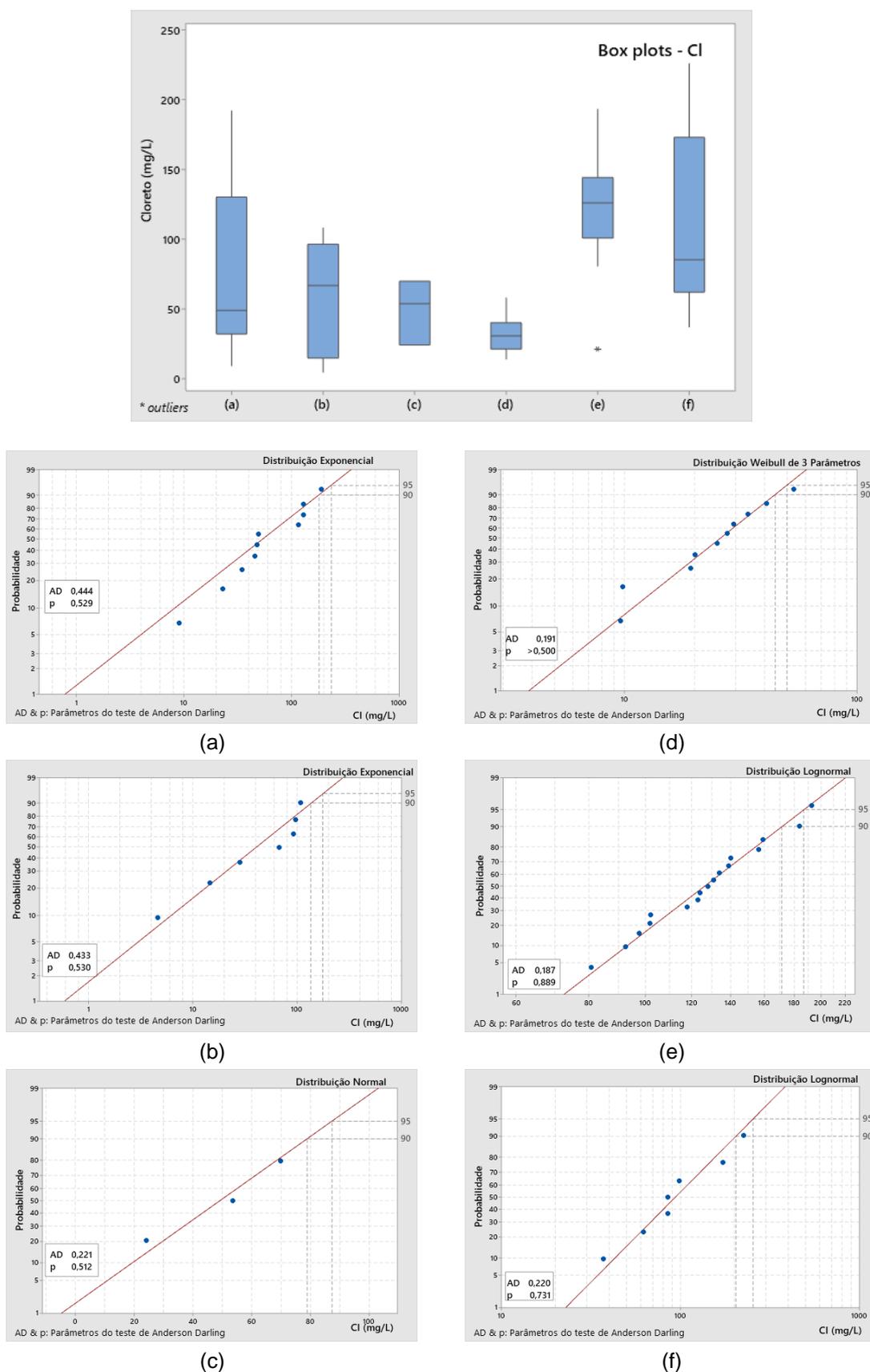


Figura 12. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de cloreto para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

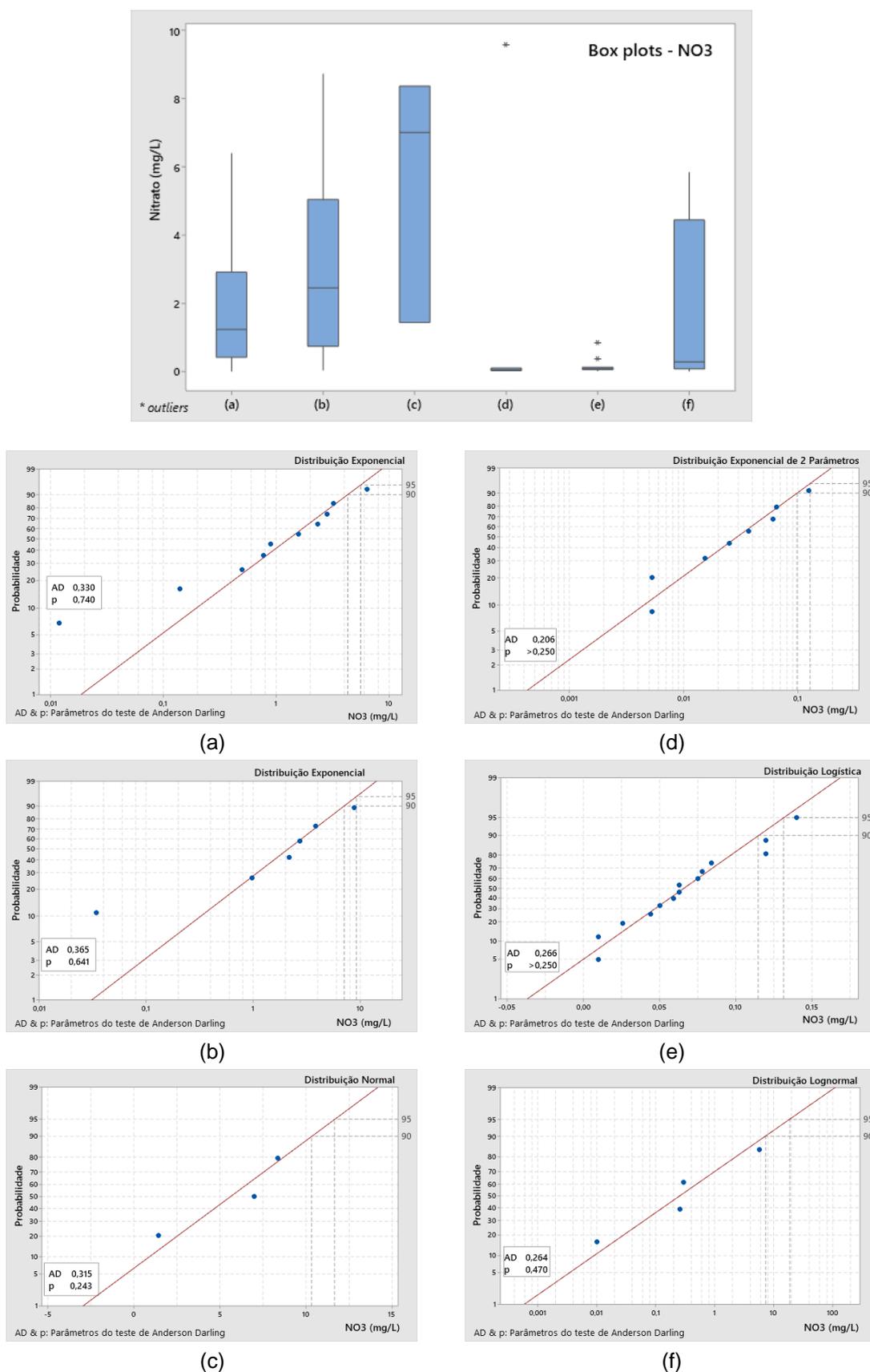


Figura 13. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de nitrato para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

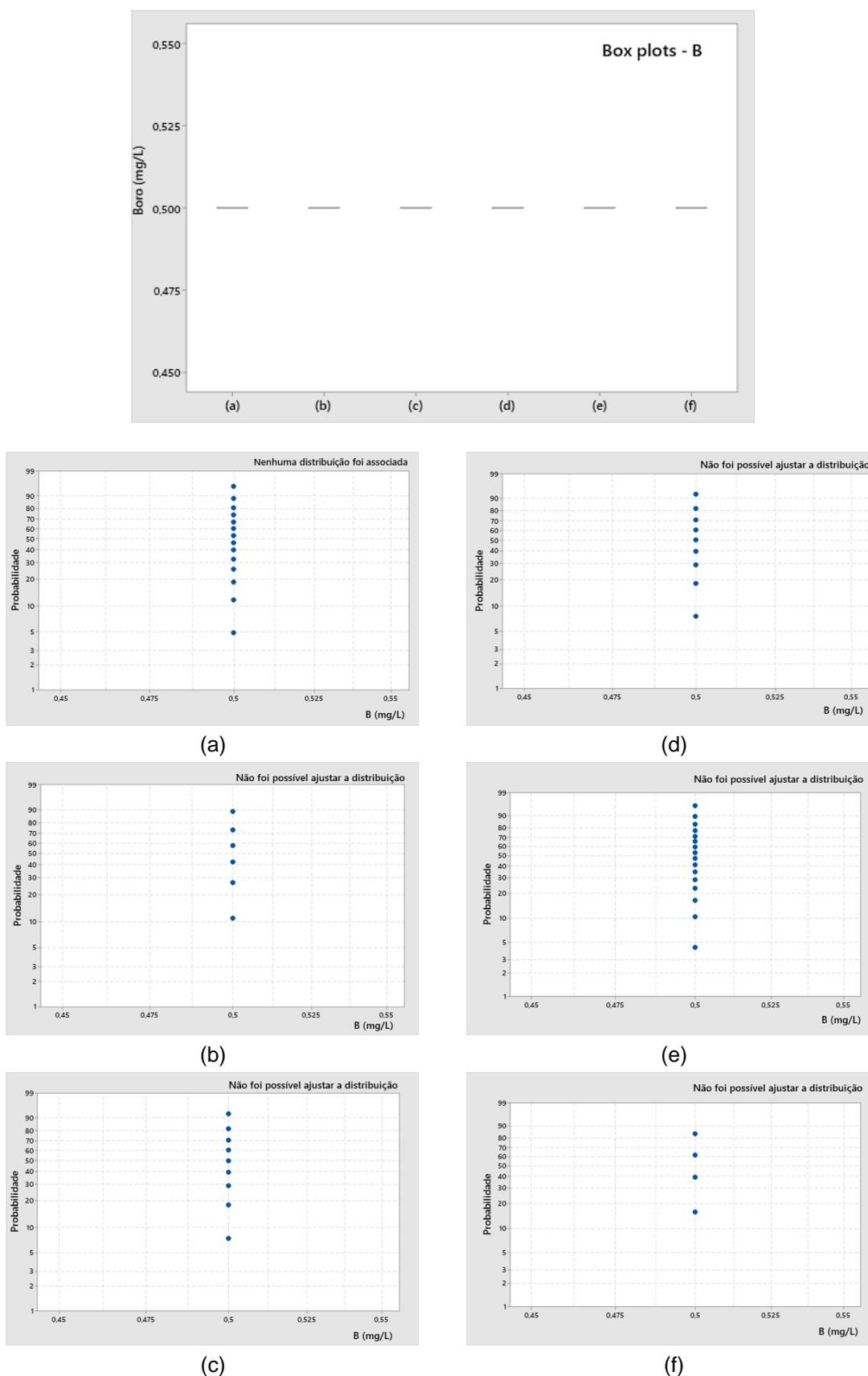
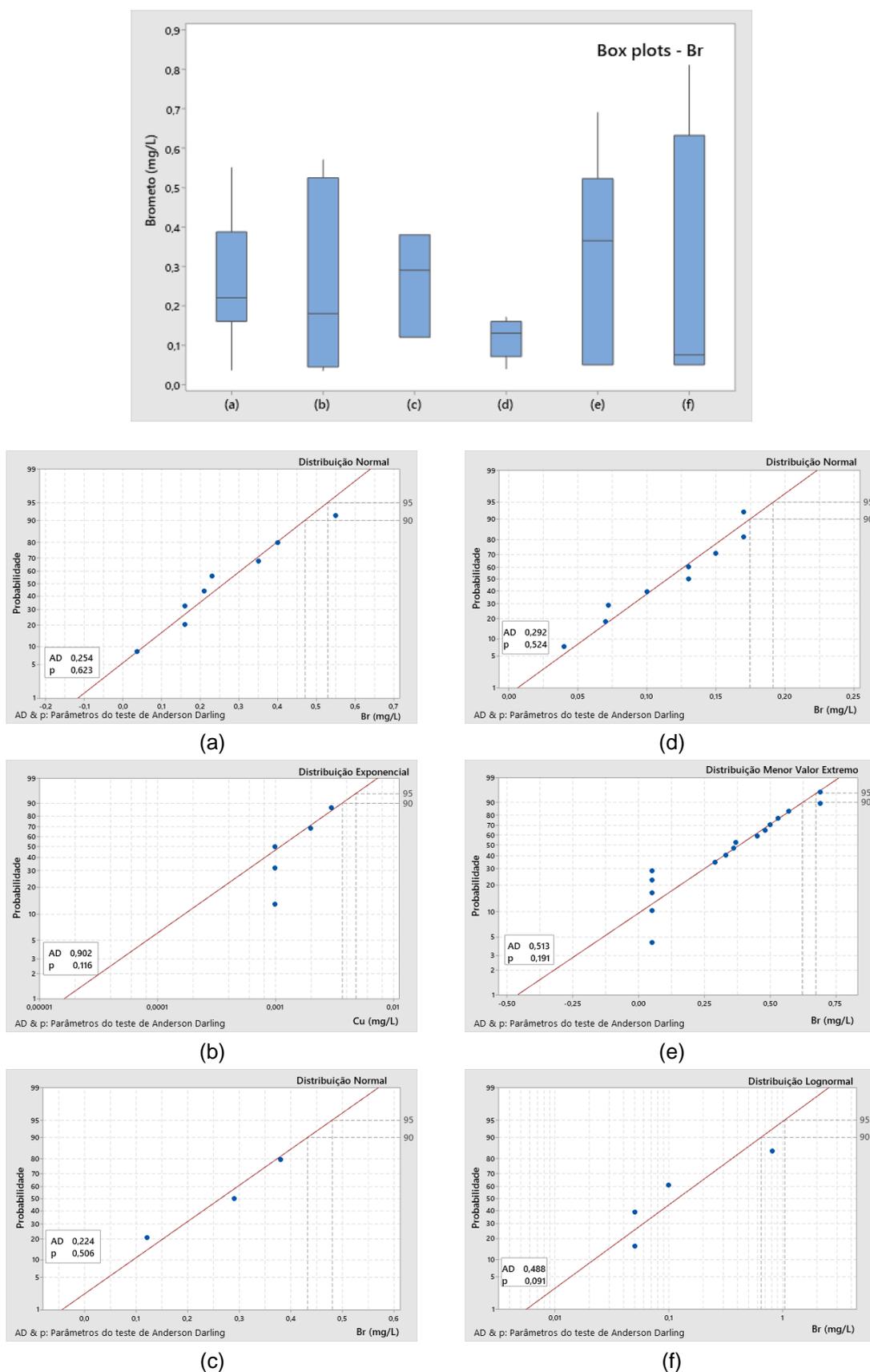


Figura 14. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de boro para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.



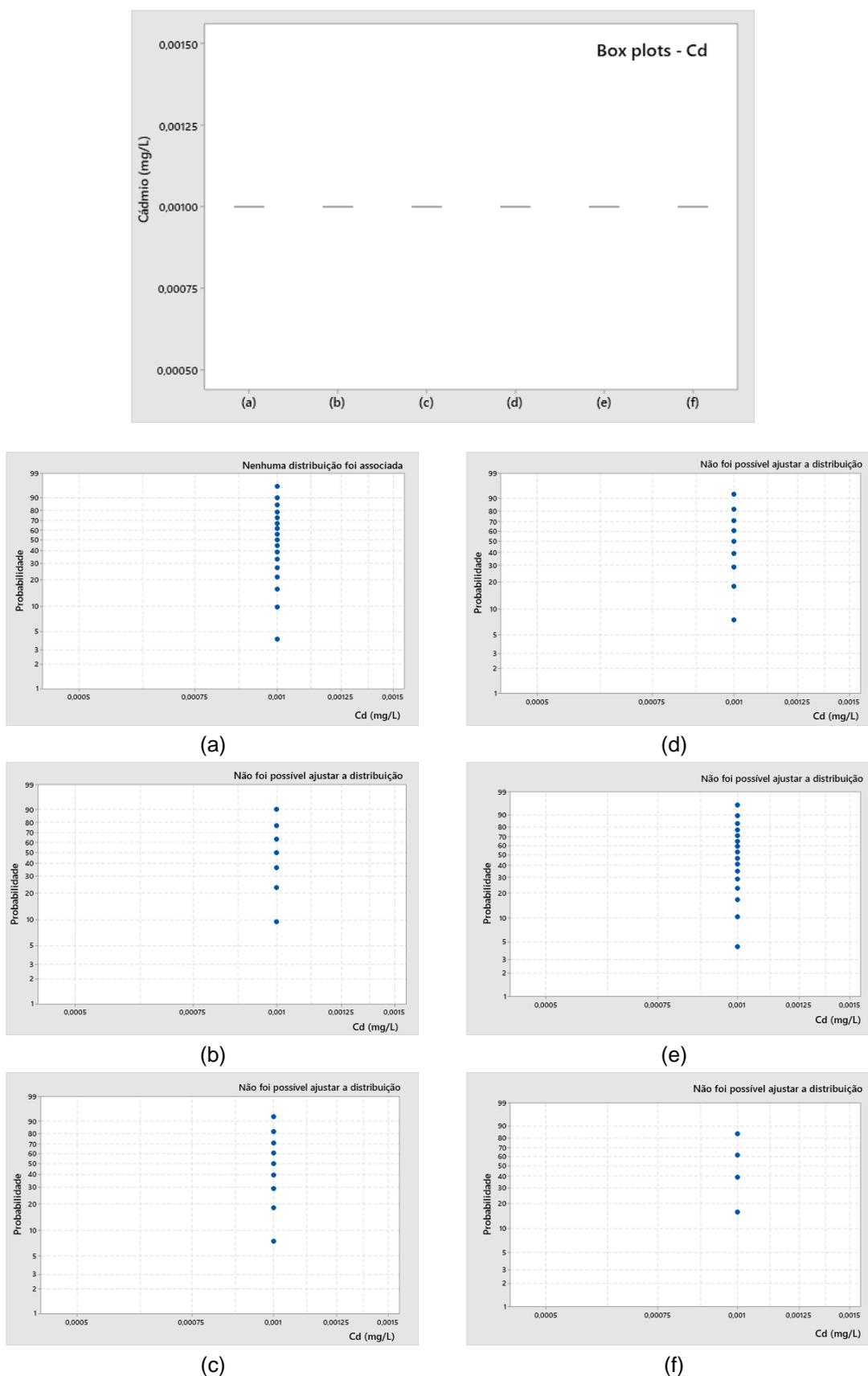


Figura 16. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de cádmio para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

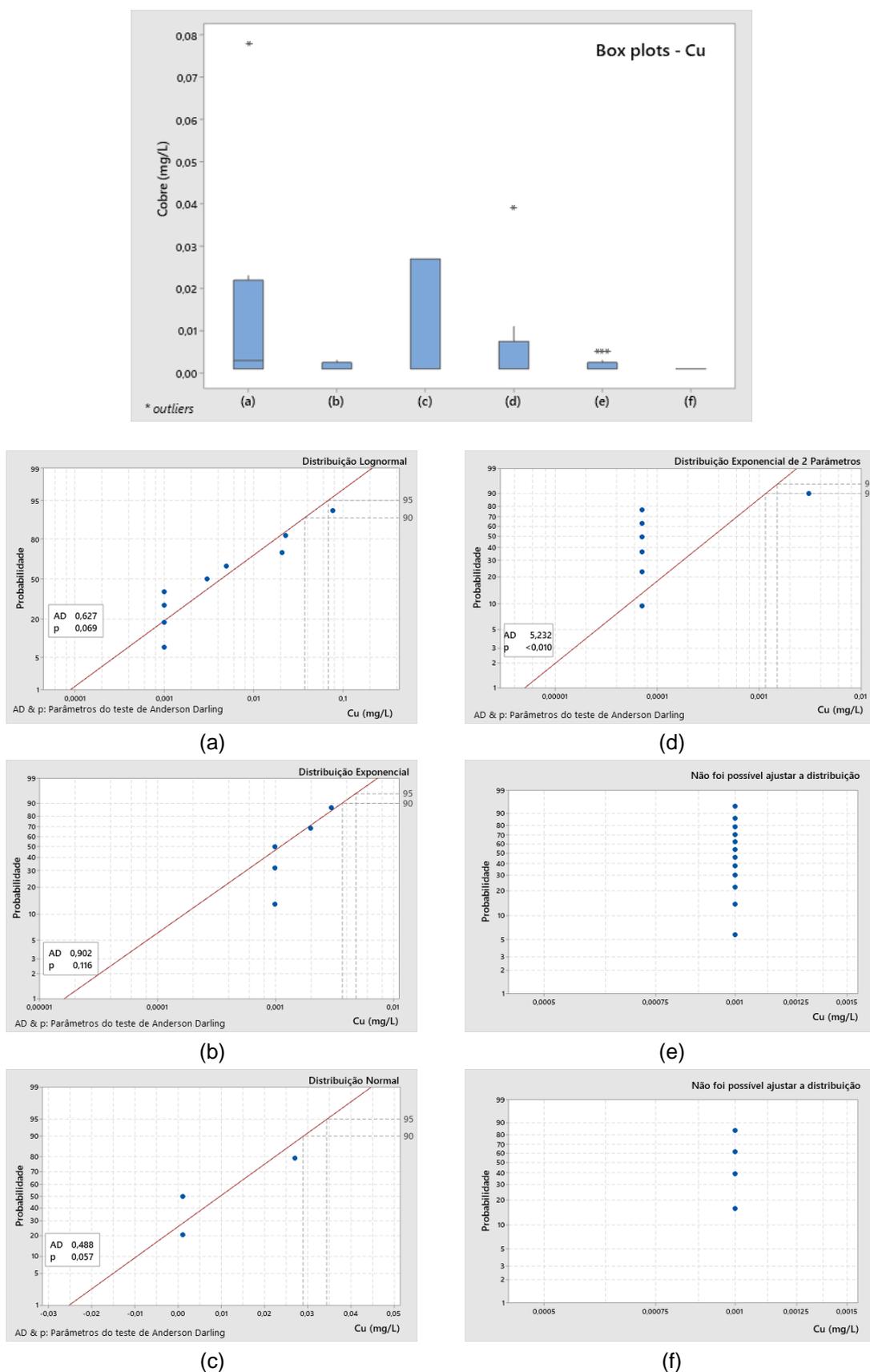


Figura 17. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de cobre para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

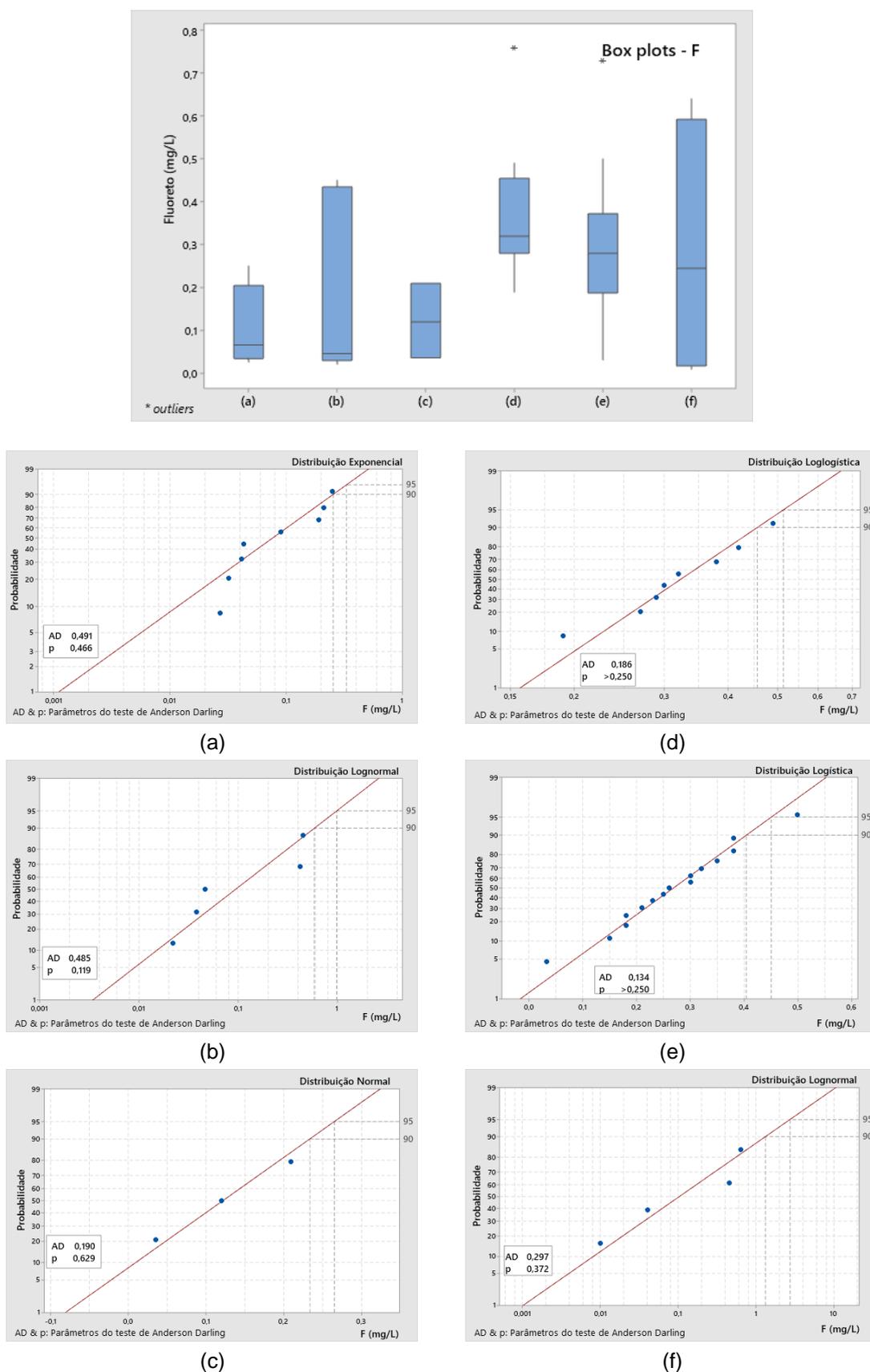


Figura 18. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de fluoreto para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

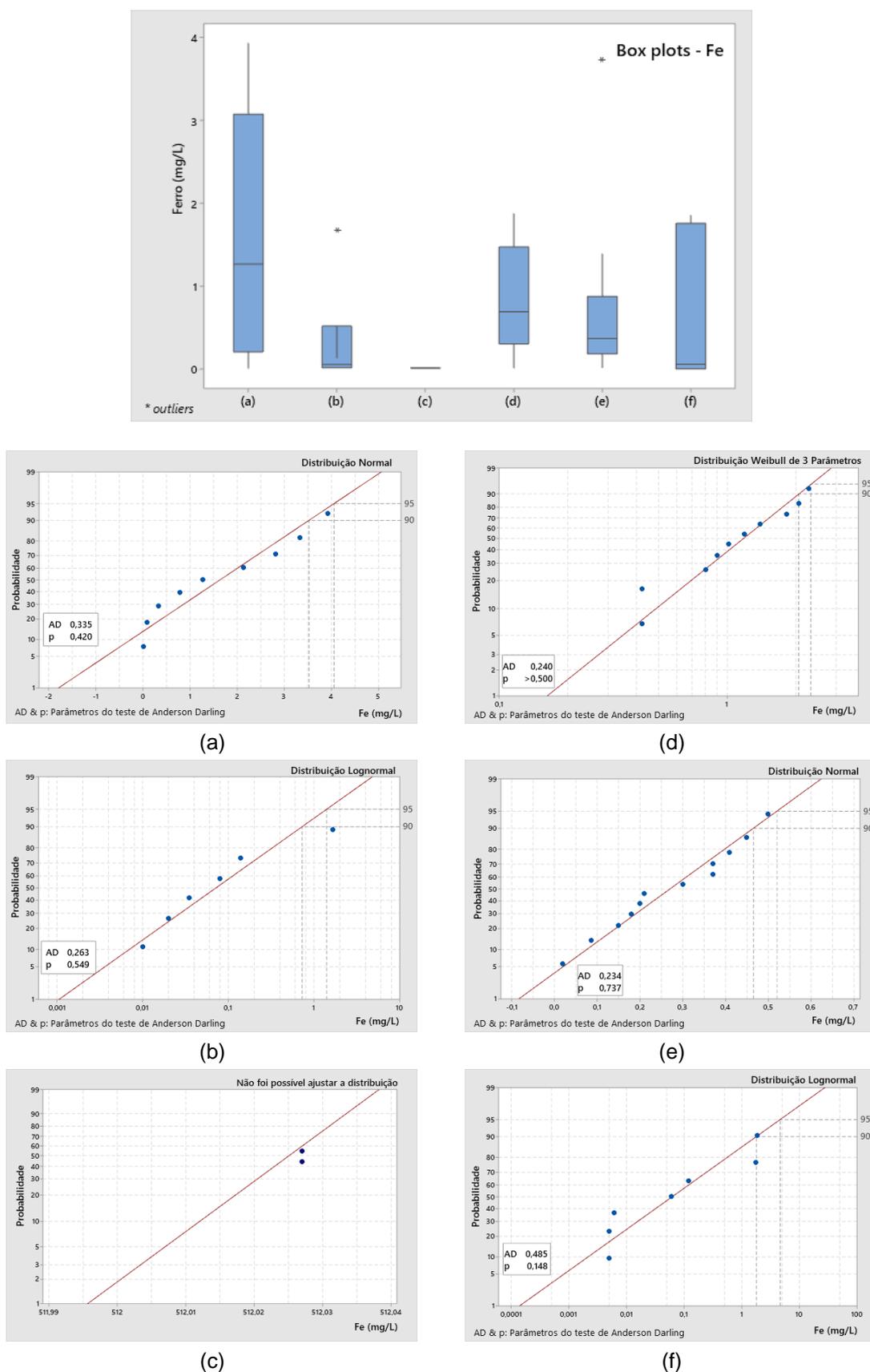


Figura 19. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de ferro para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

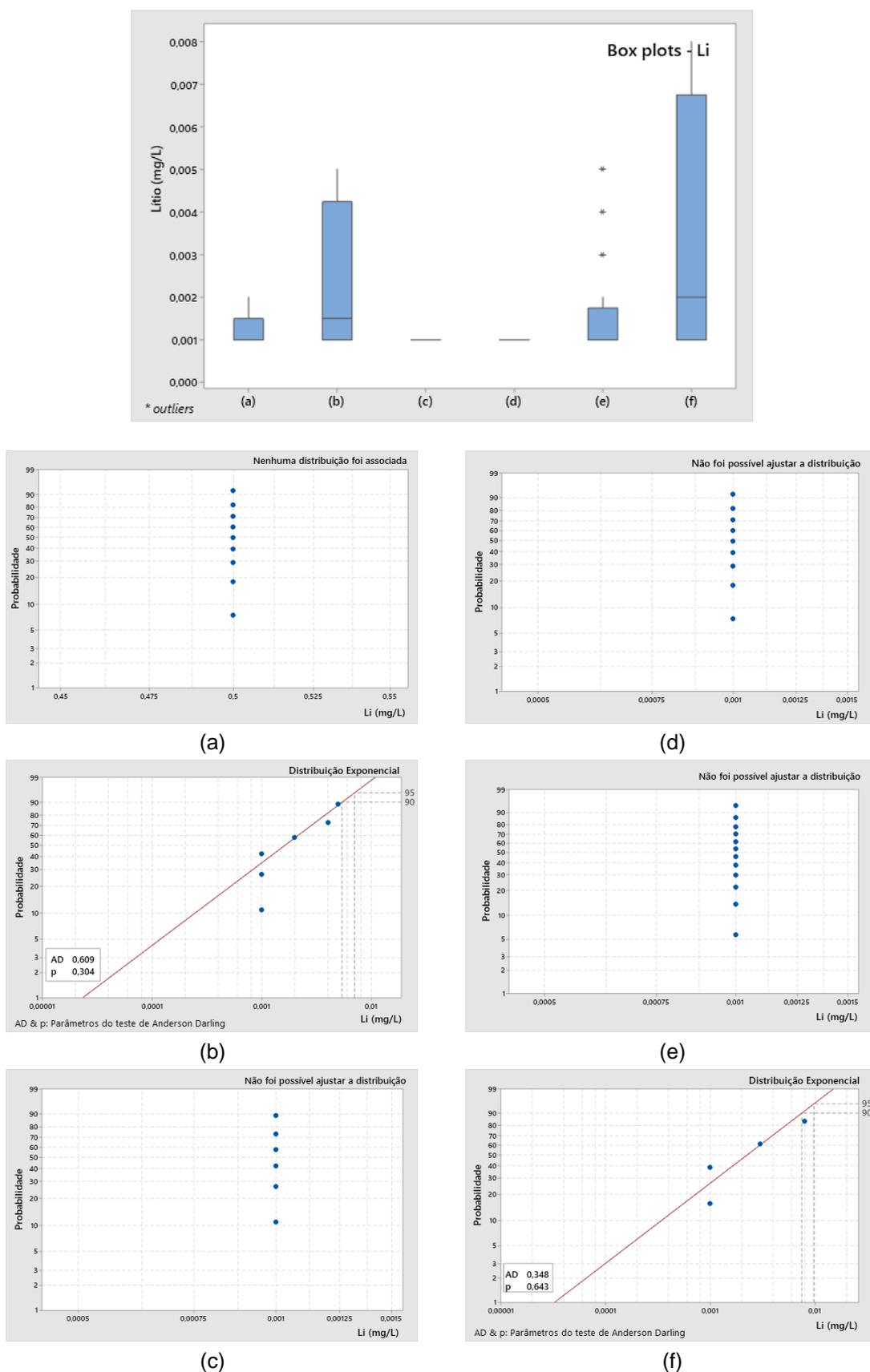


Figura 20. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de lítio para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

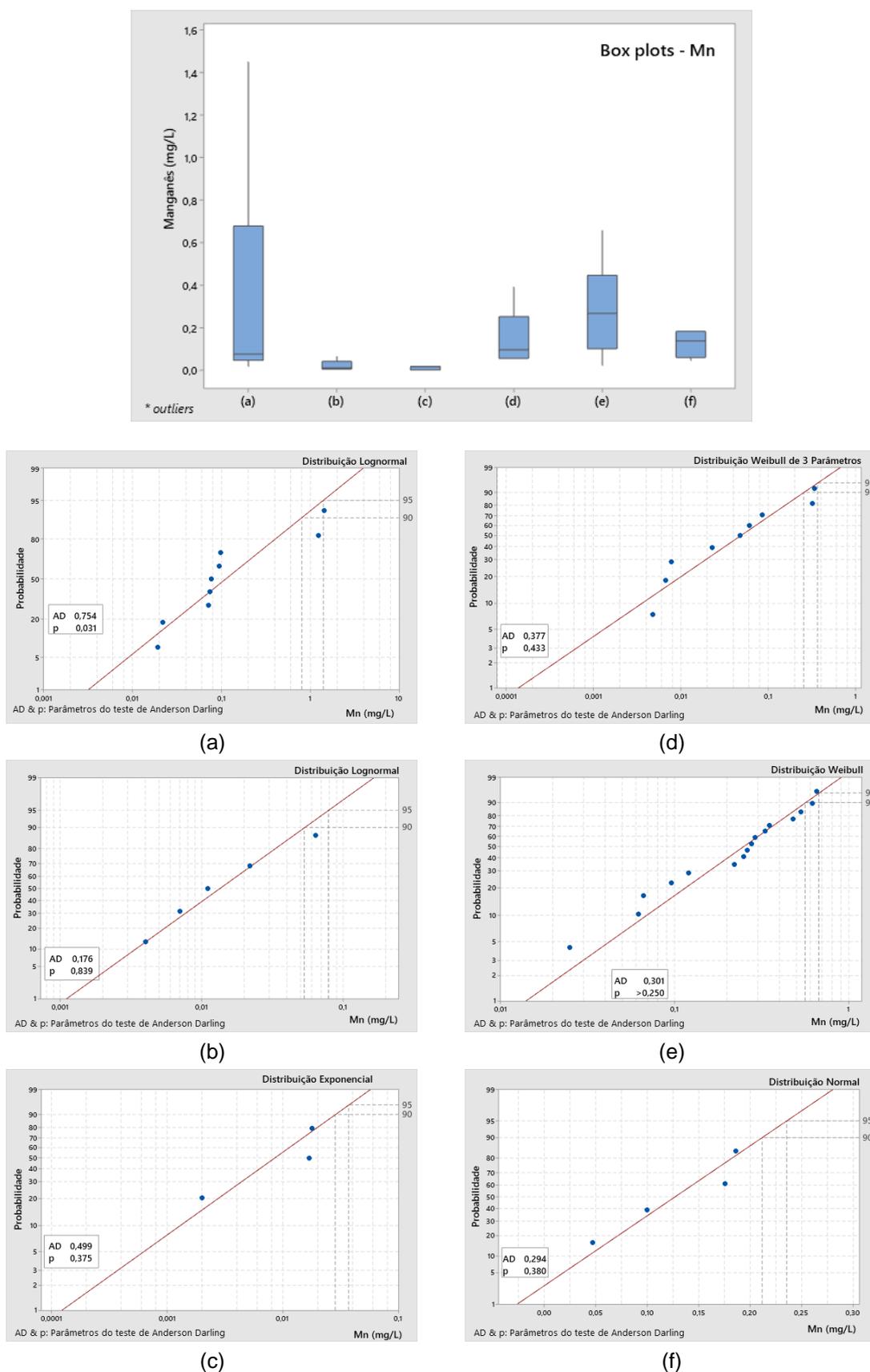


Figura 21. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de manganês para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

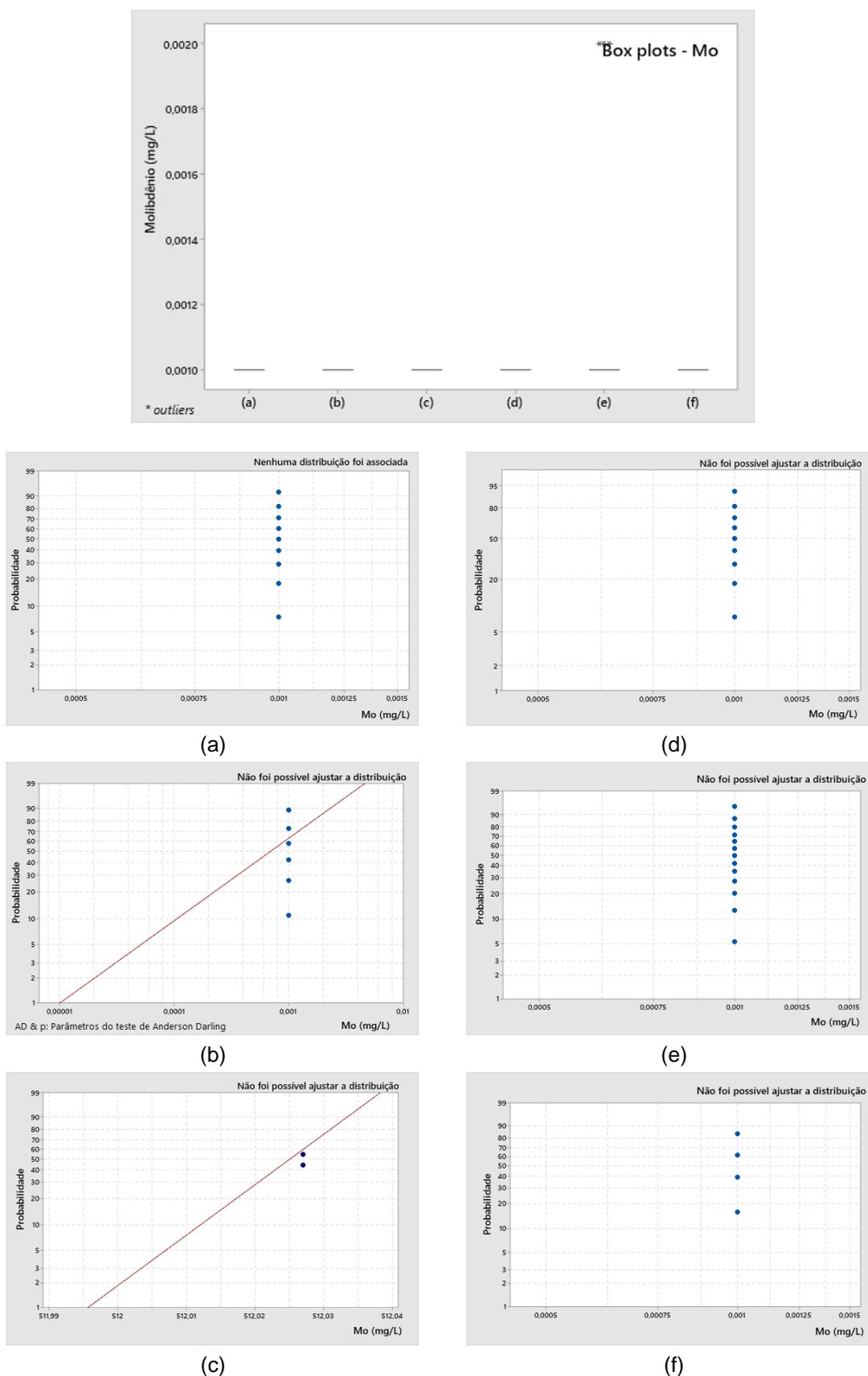


Figura 22. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de molibdênio para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

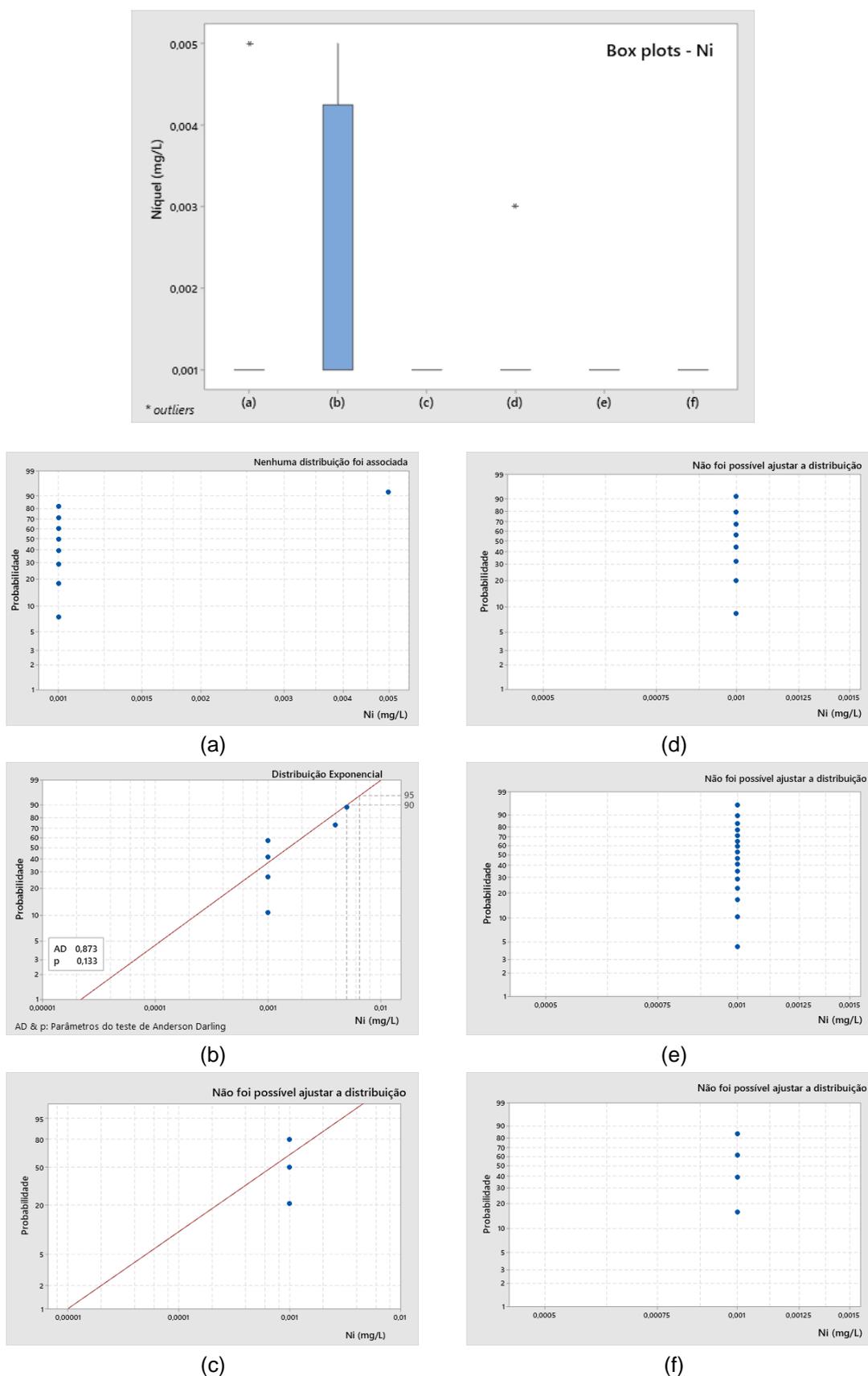


Figura 23. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de níquel para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

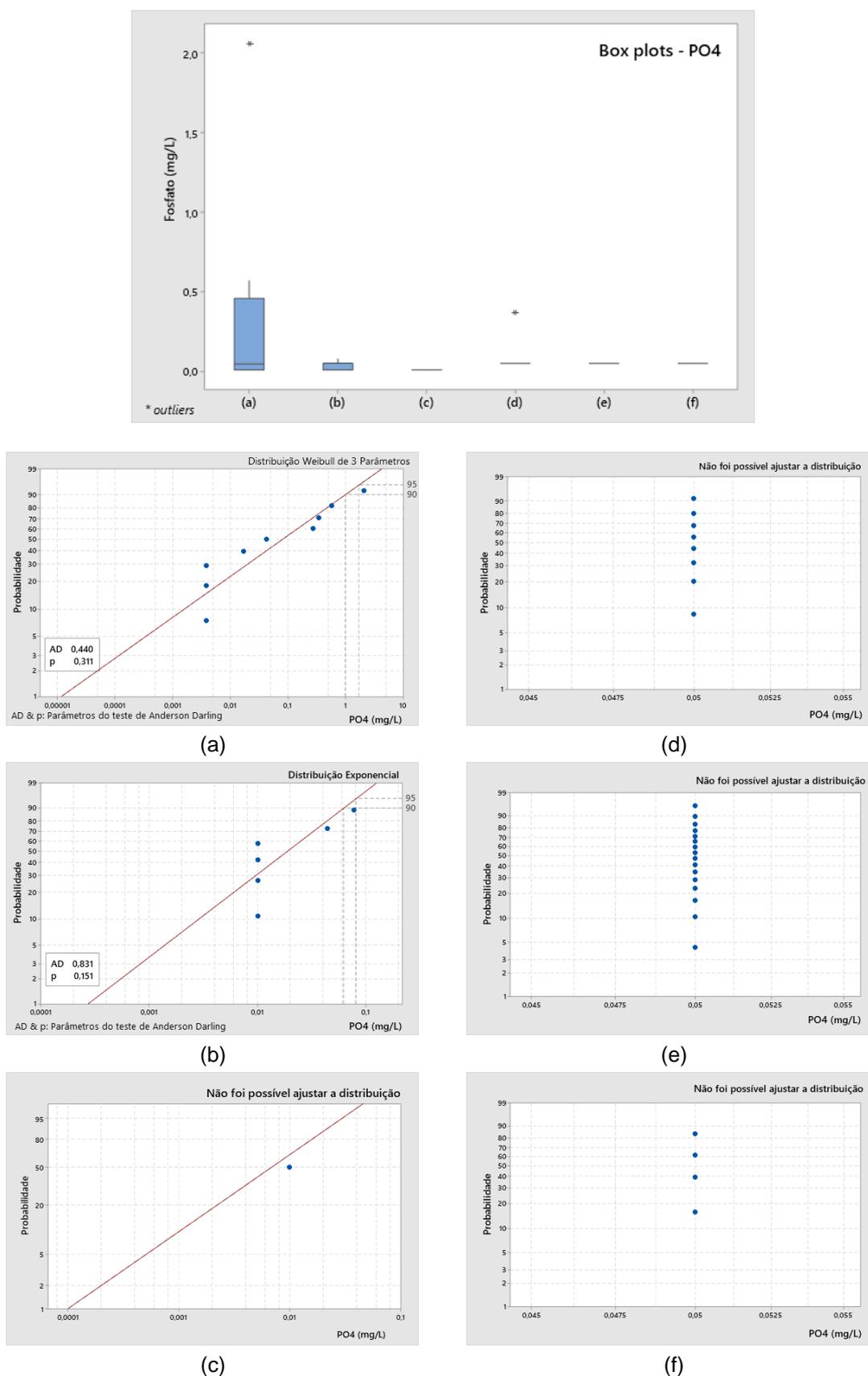


Figura 24. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de fosfato para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

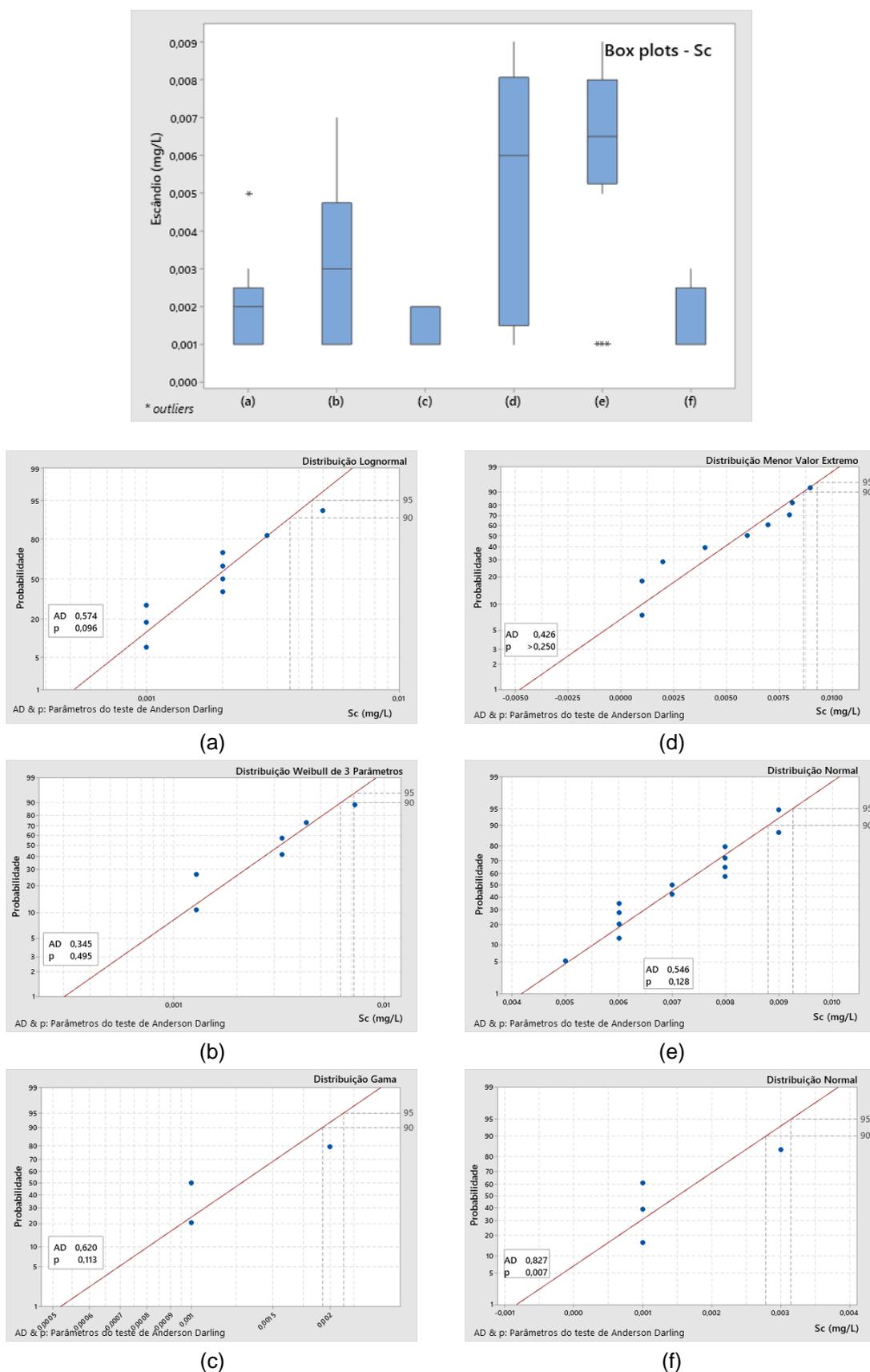


Figura 25. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de escândio para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

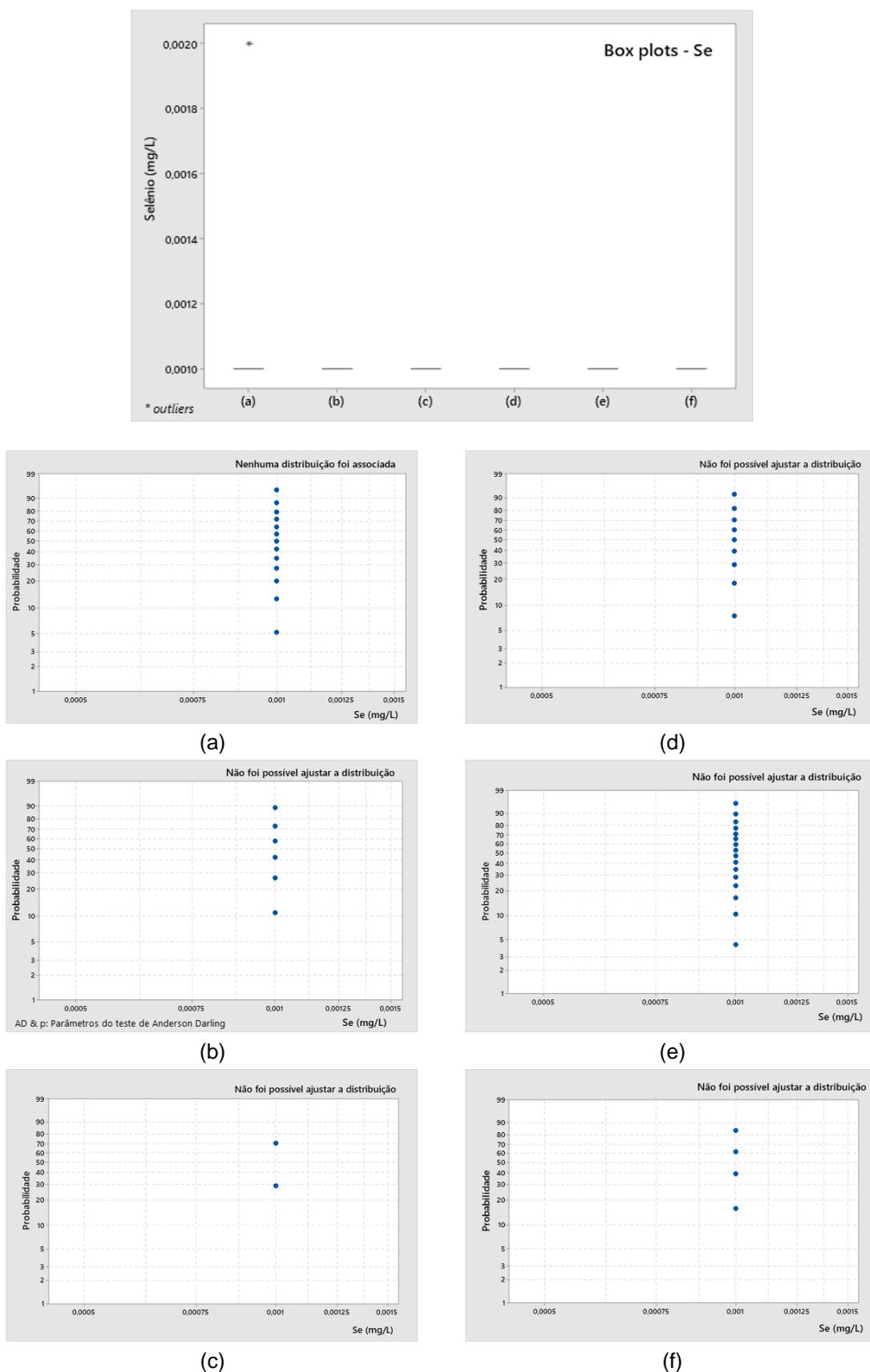


Figura 26. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de selênio para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

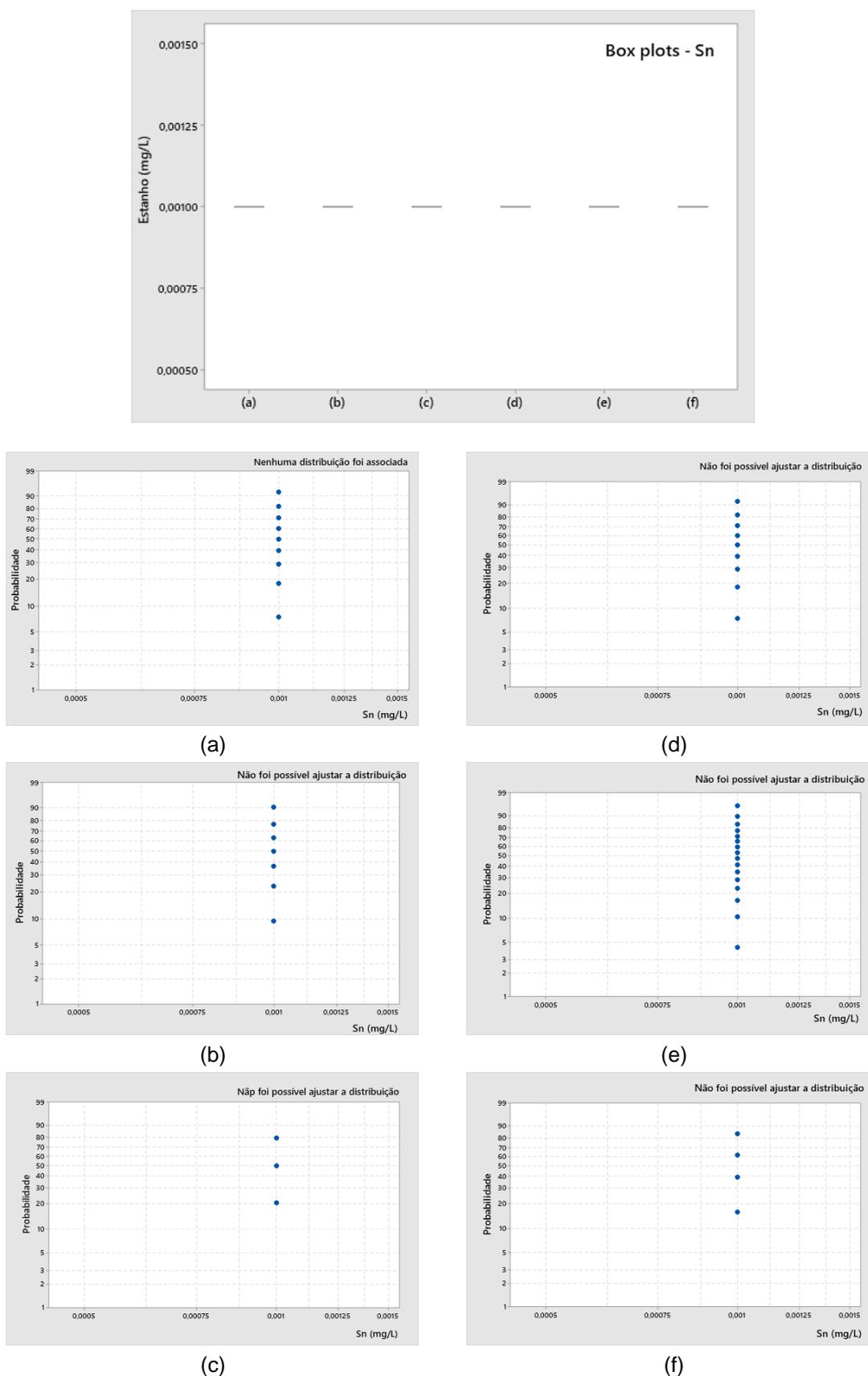


Figura 27. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de estanho para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

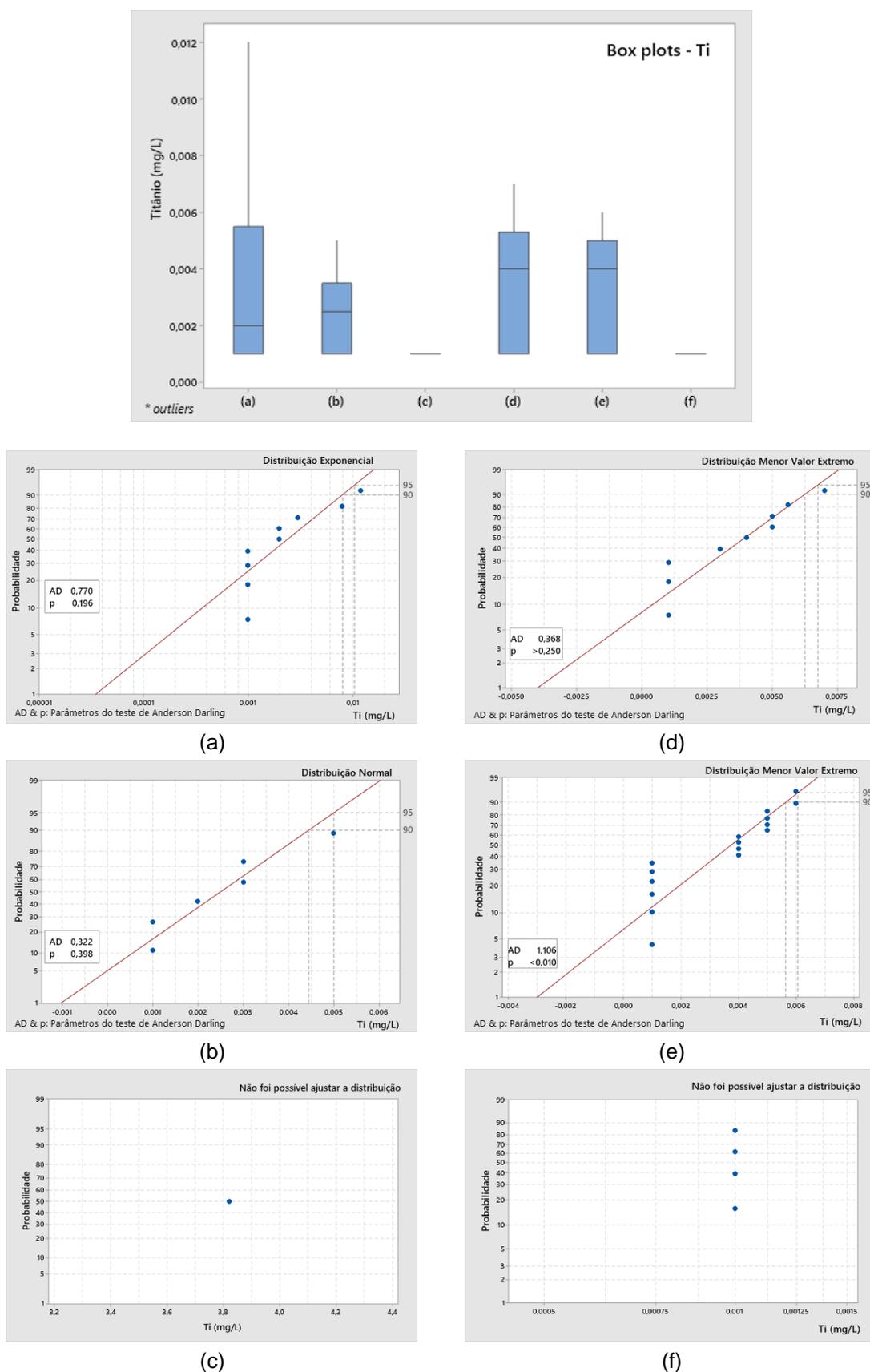


Figura 28. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de titânio para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

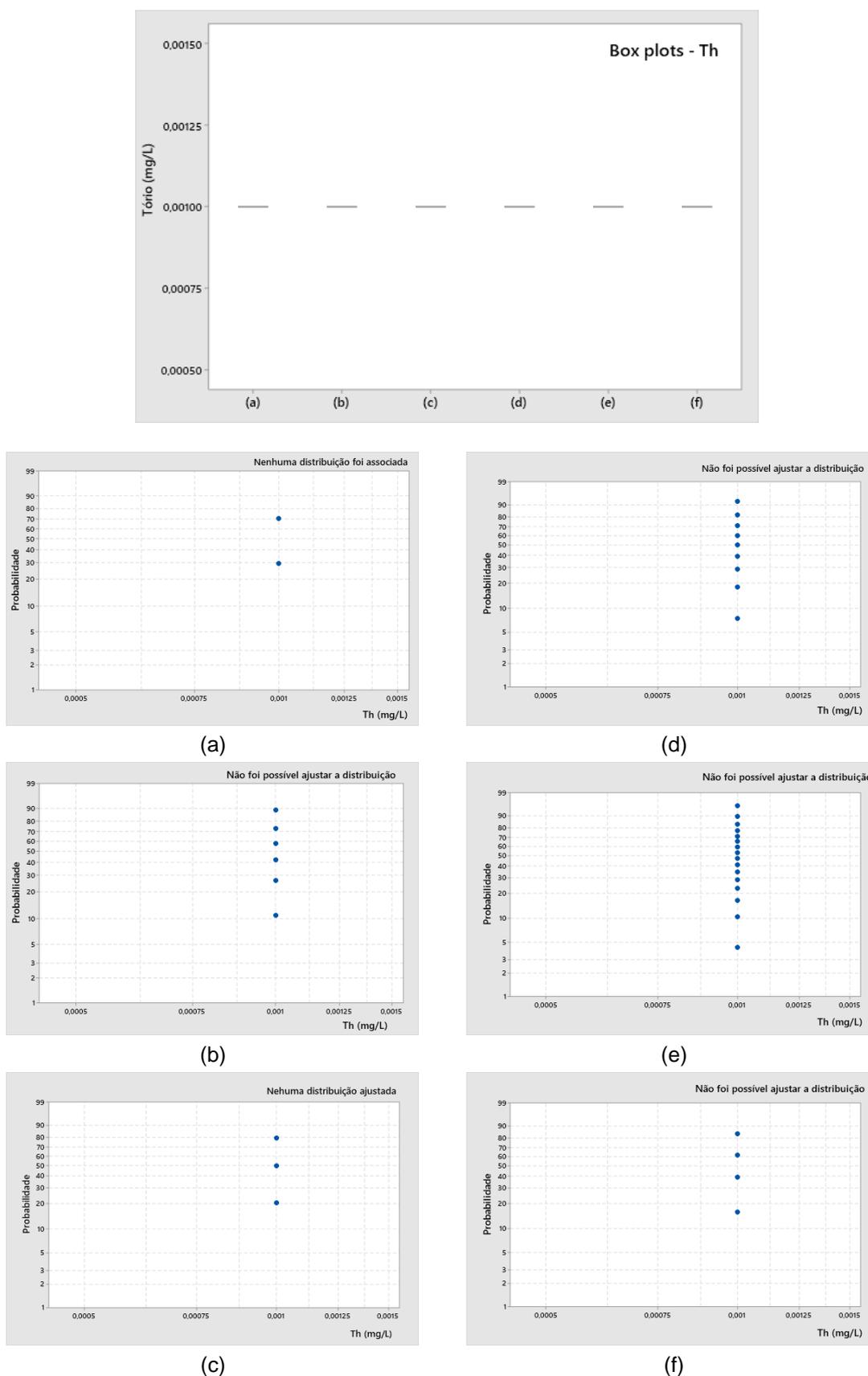


Figura 29. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de tório para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

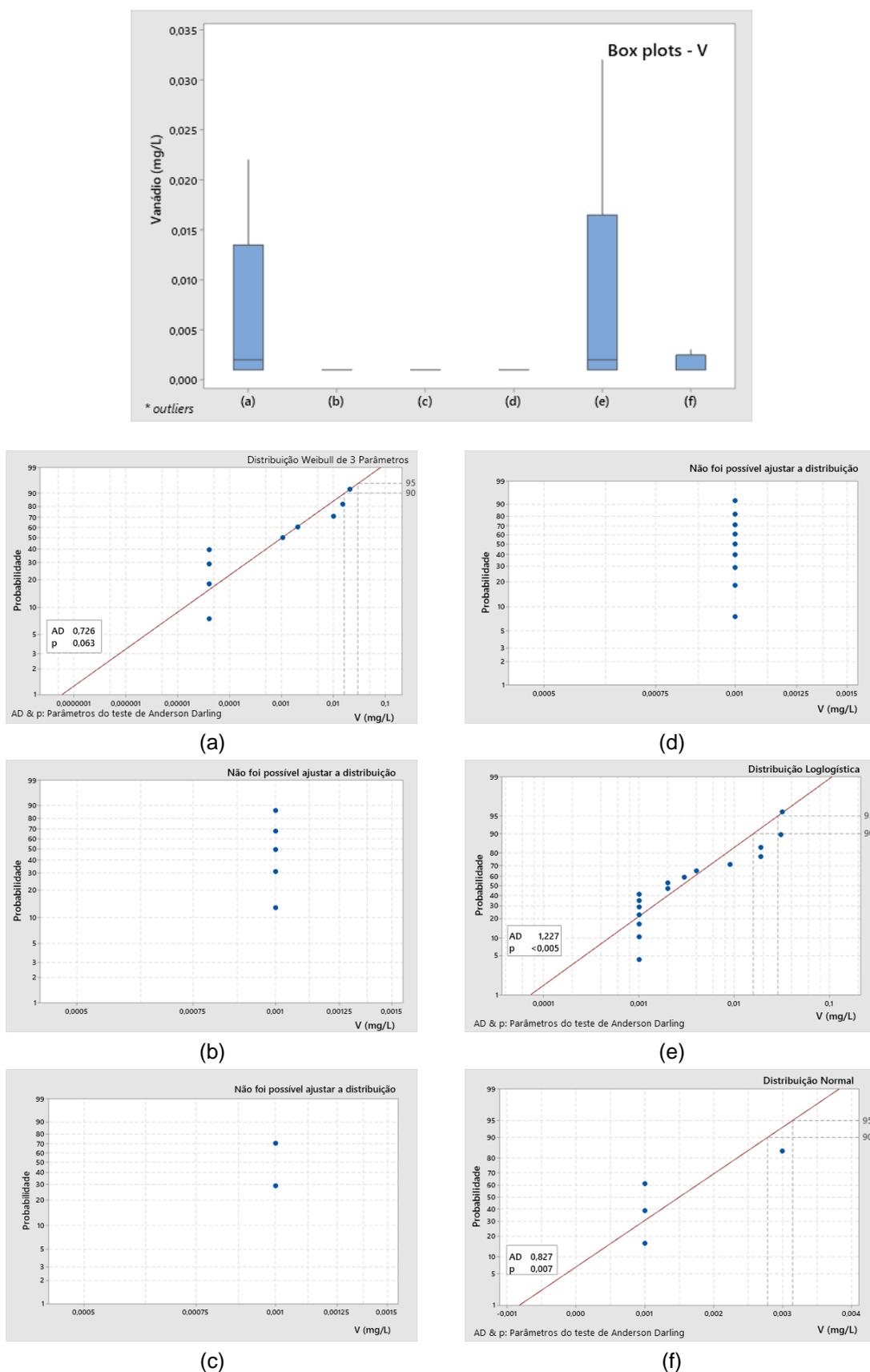


Figura 30. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de vanádio para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

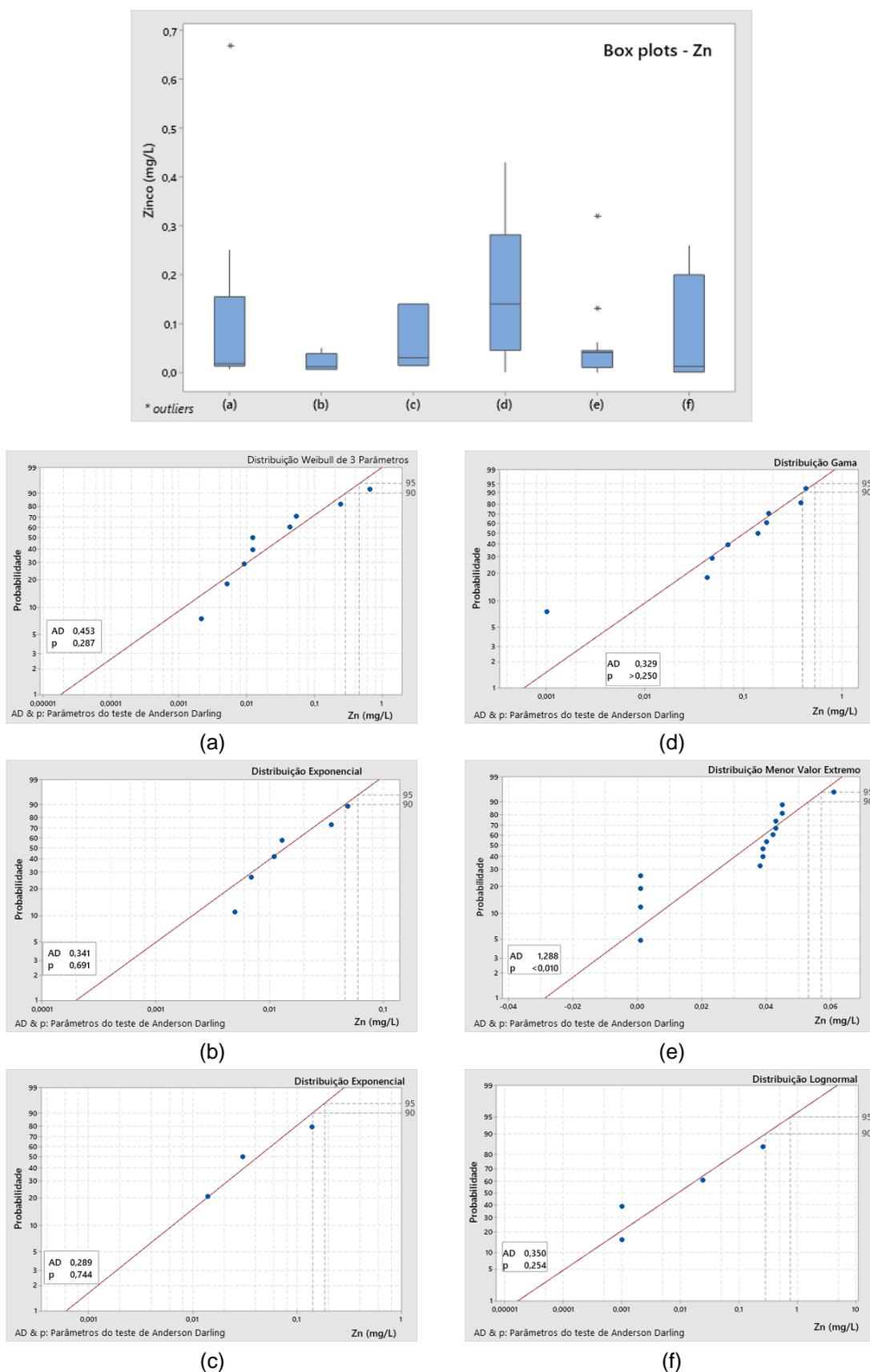


Figura 31. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de zinco para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

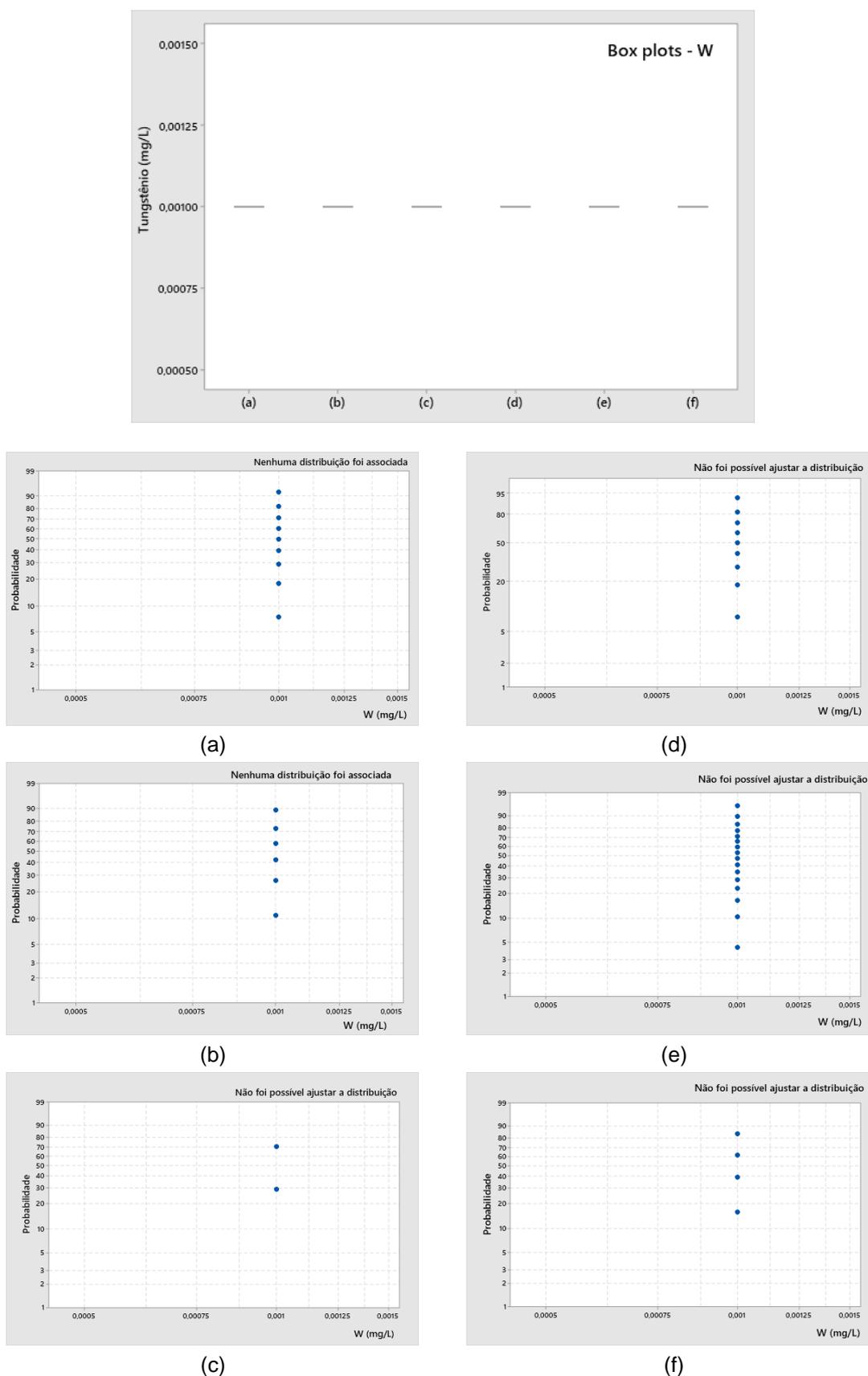
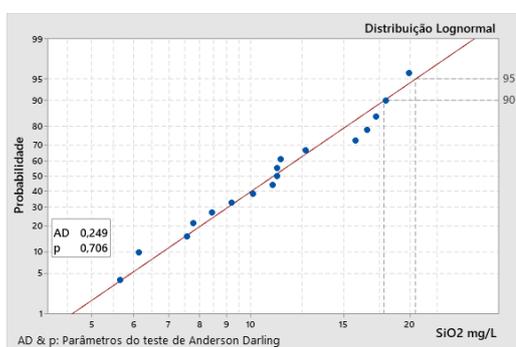
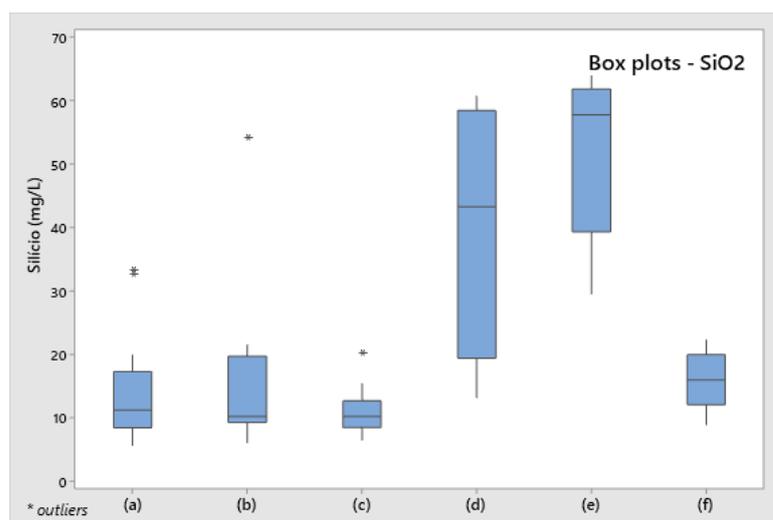
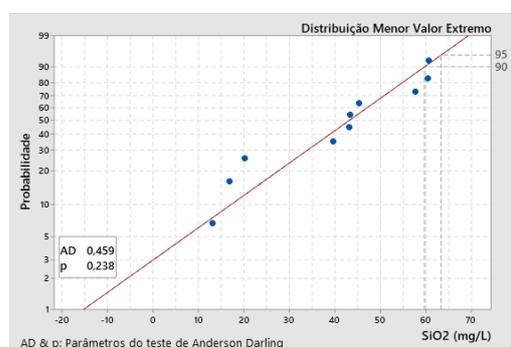


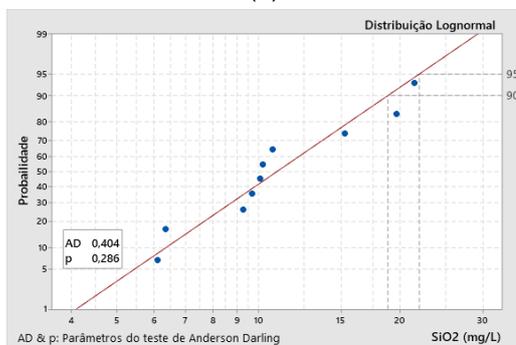
Figura 32. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de tungstênio para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.



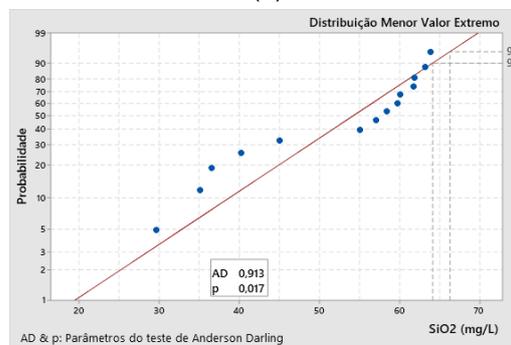
(a)



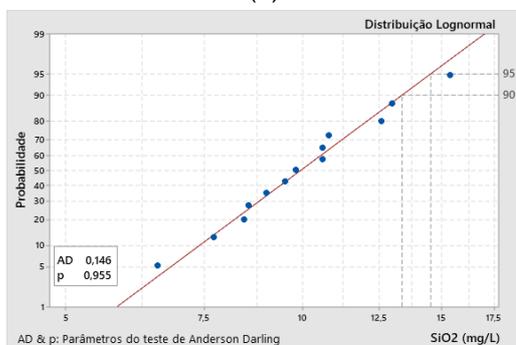
(d)



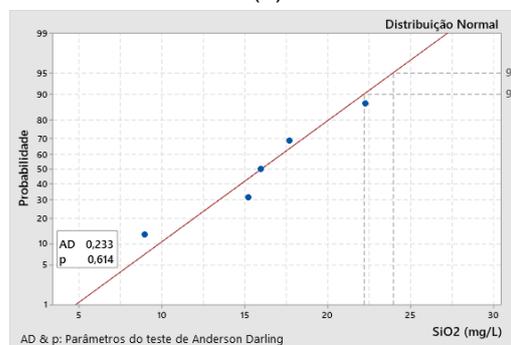
(b)



(e)



(c)



(f)

Figura 33. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de silício para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

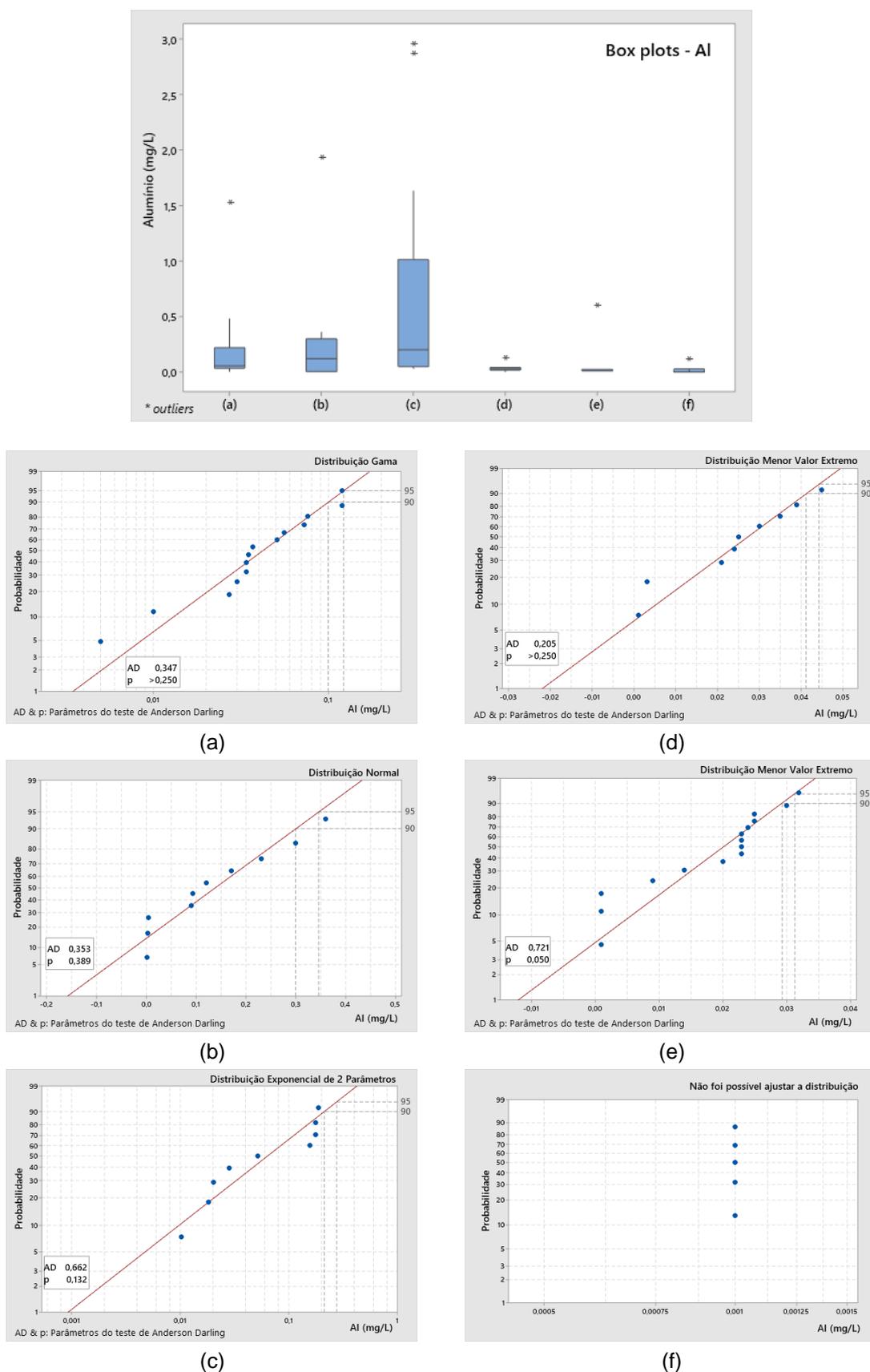


Figura 34. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de alumínio para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

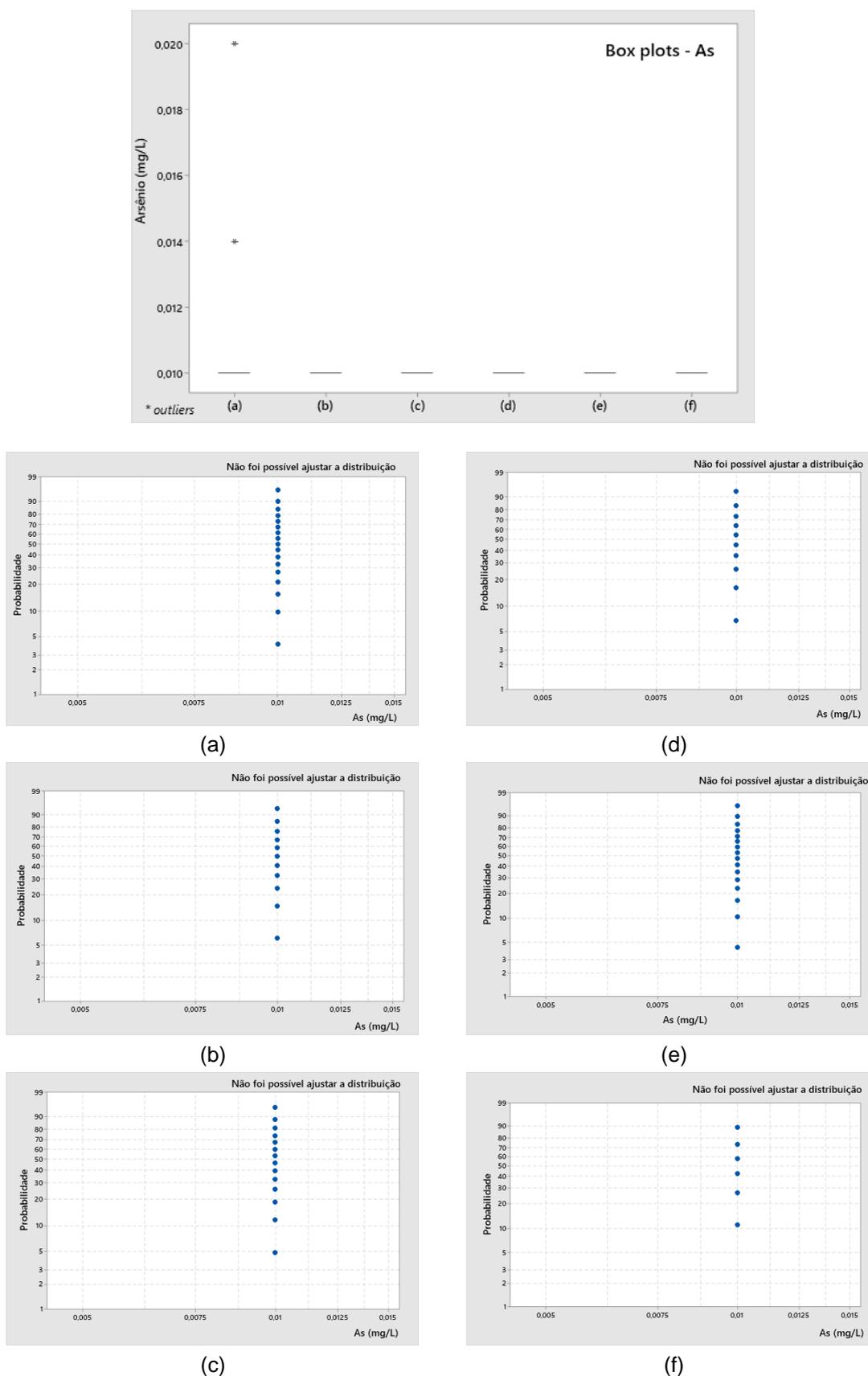


Figura 35. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de arsênio para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

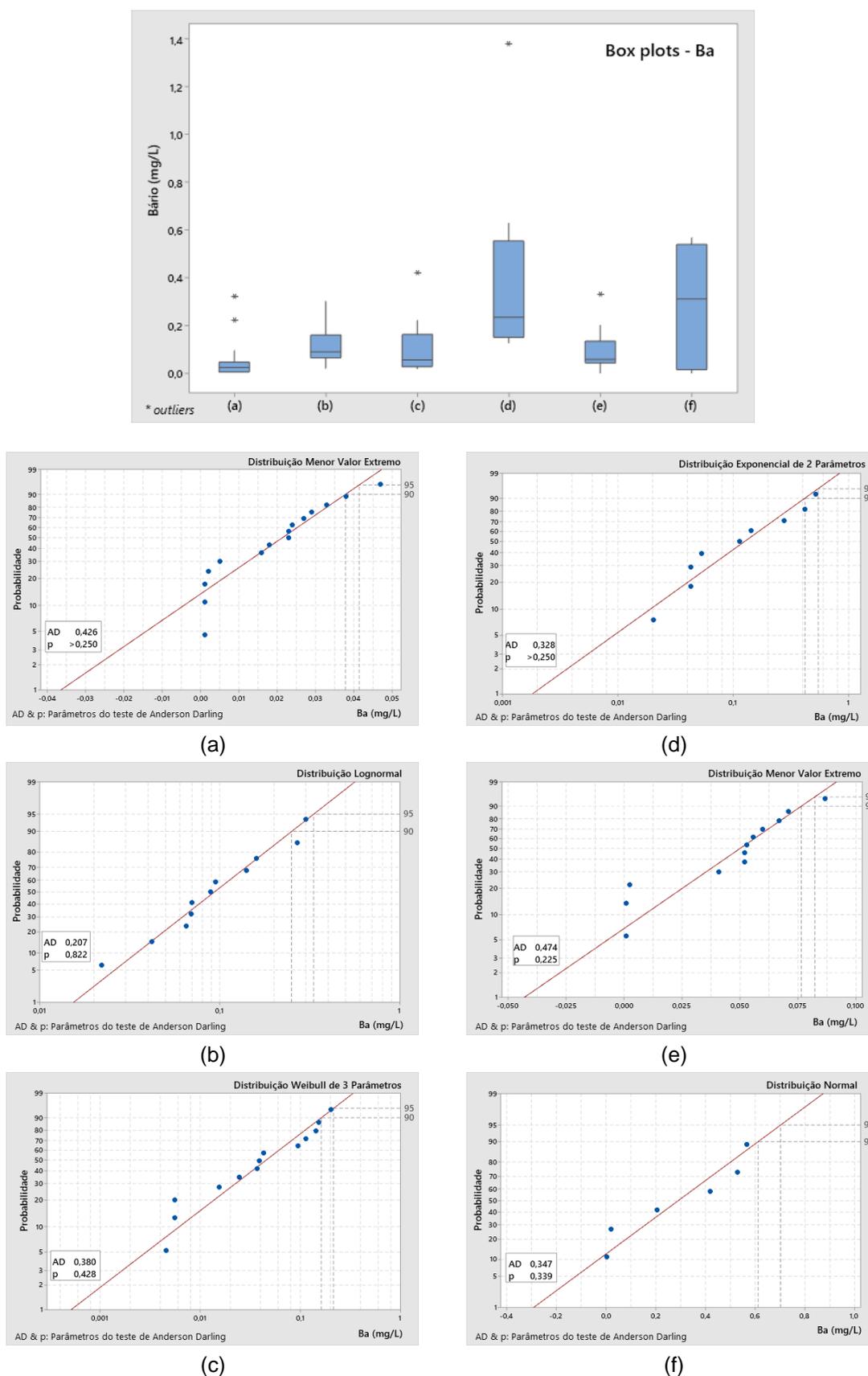


Figura 36. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de bário para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

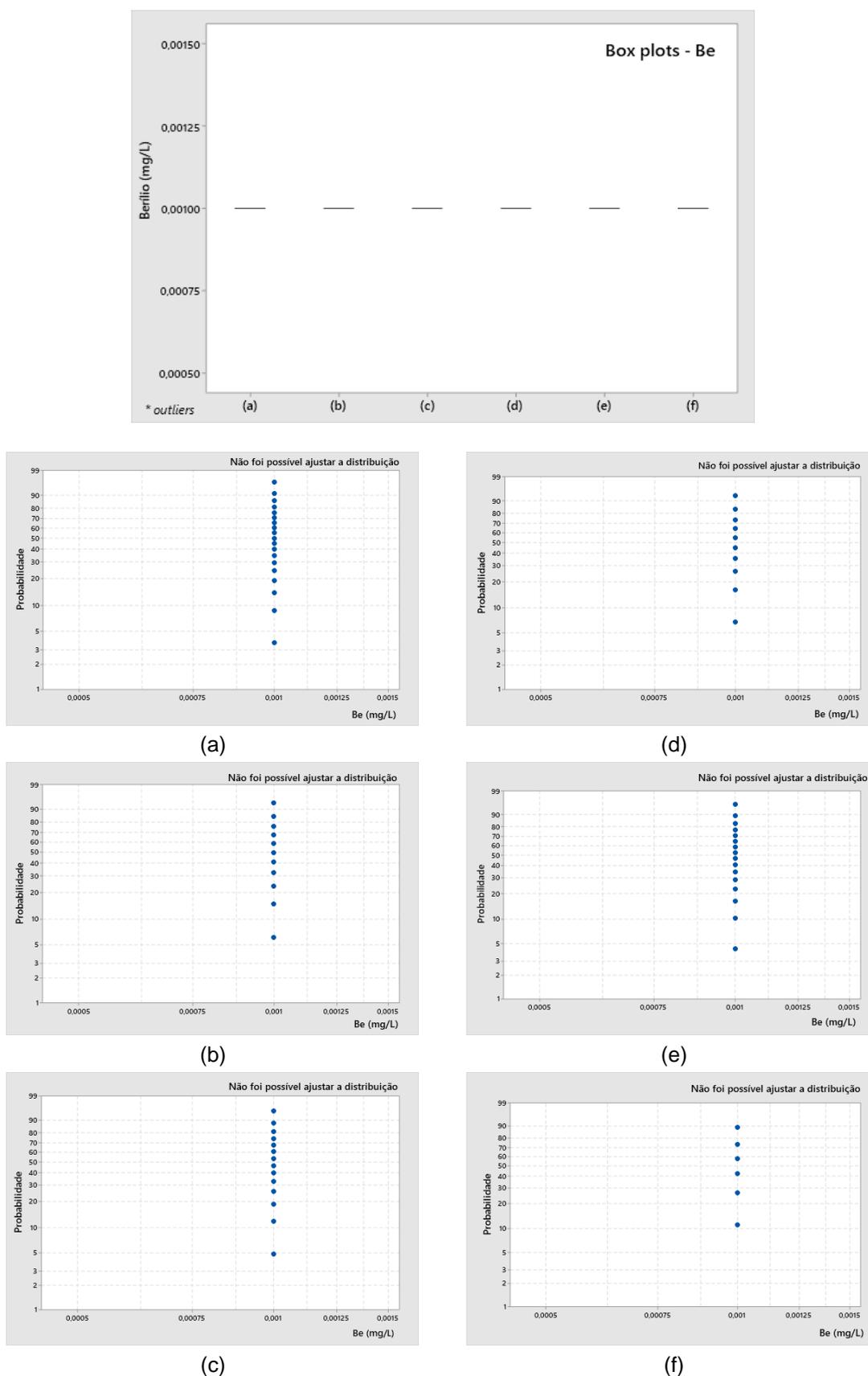
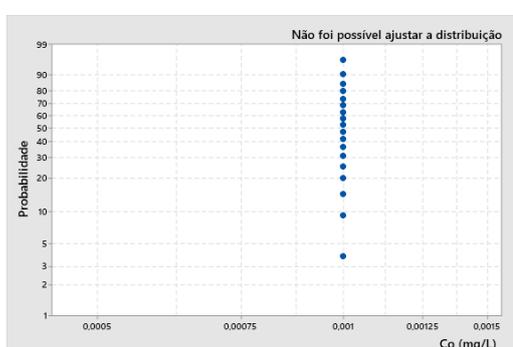
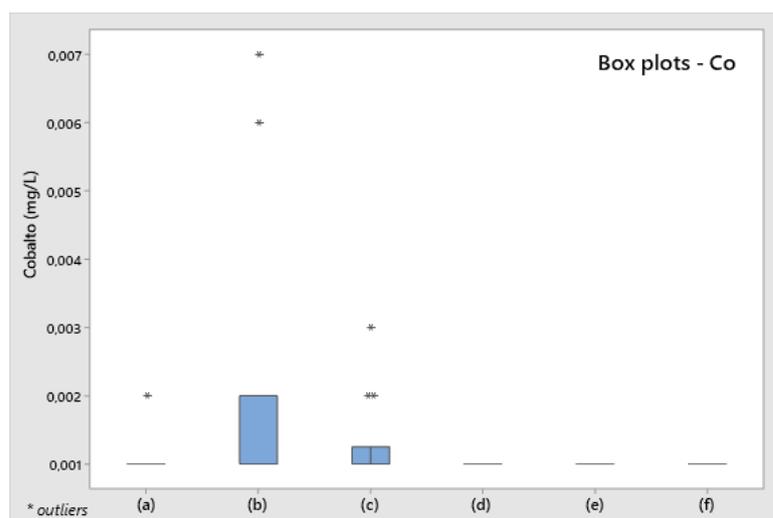
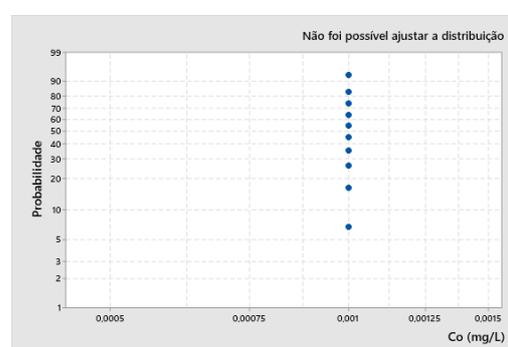


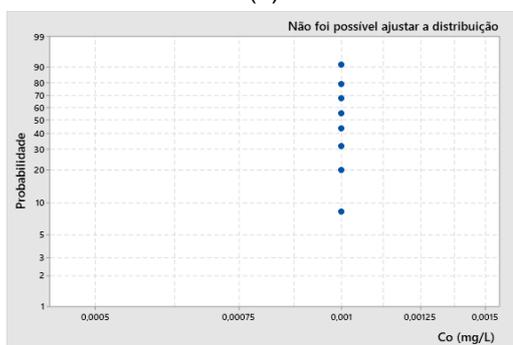
Figura 37. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de berílio para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.



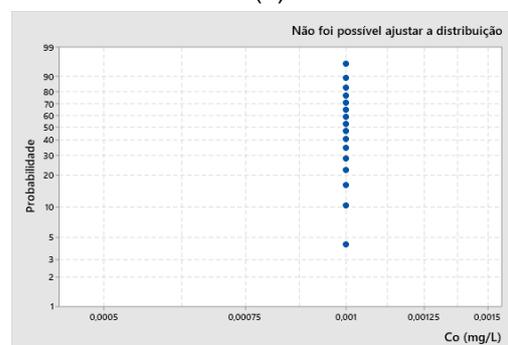
(a)



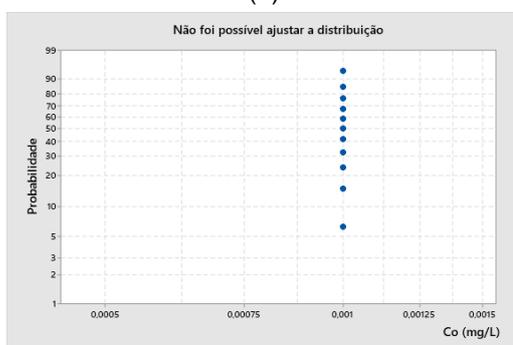
(d)



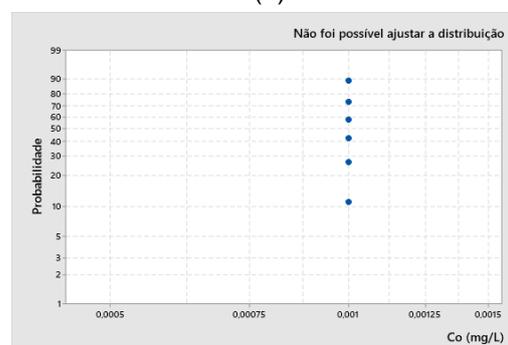
(b)



(e)



(c)



(f)

Figura 38. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de cobalto para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

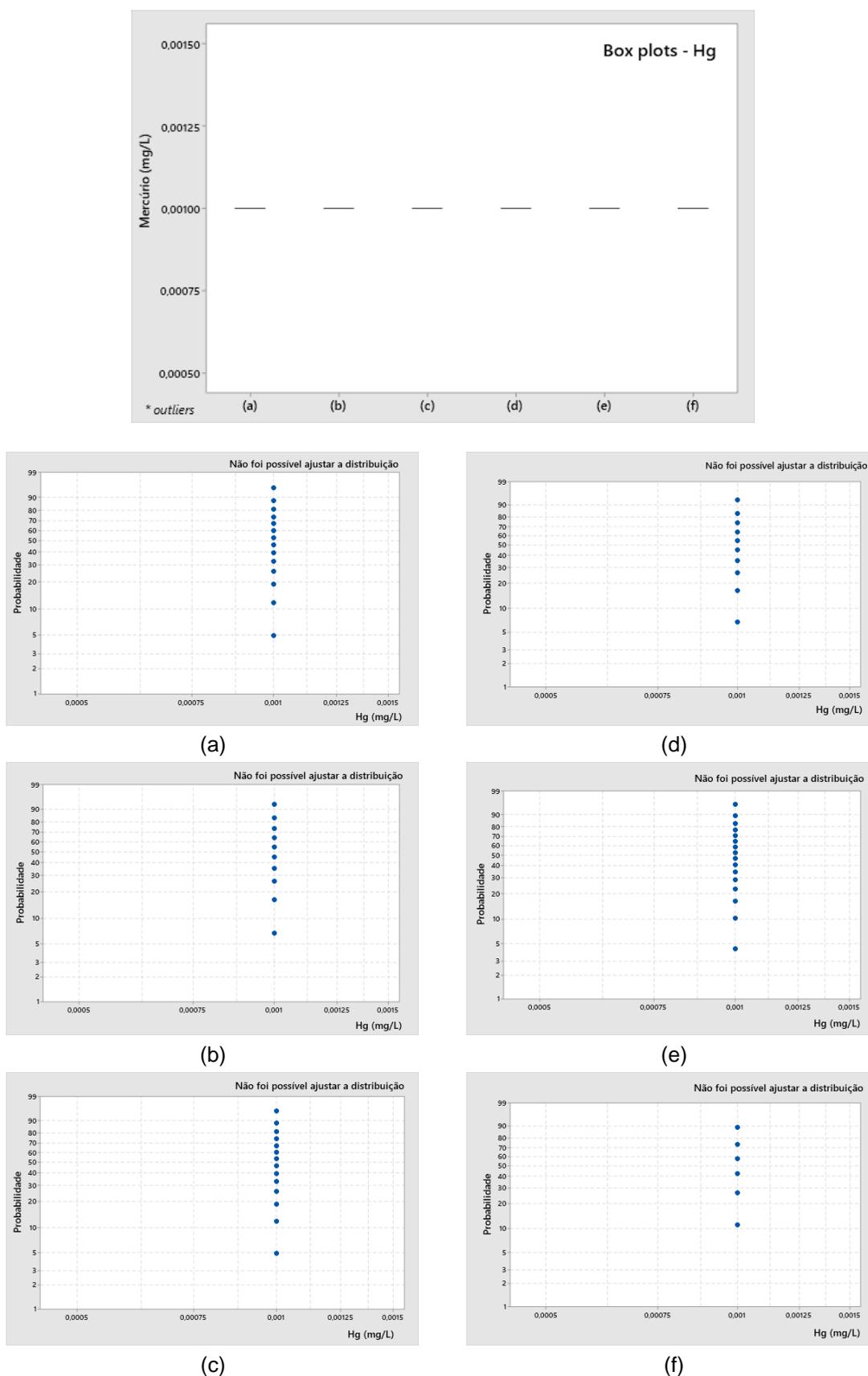


Figura 40. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de mercúrio para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

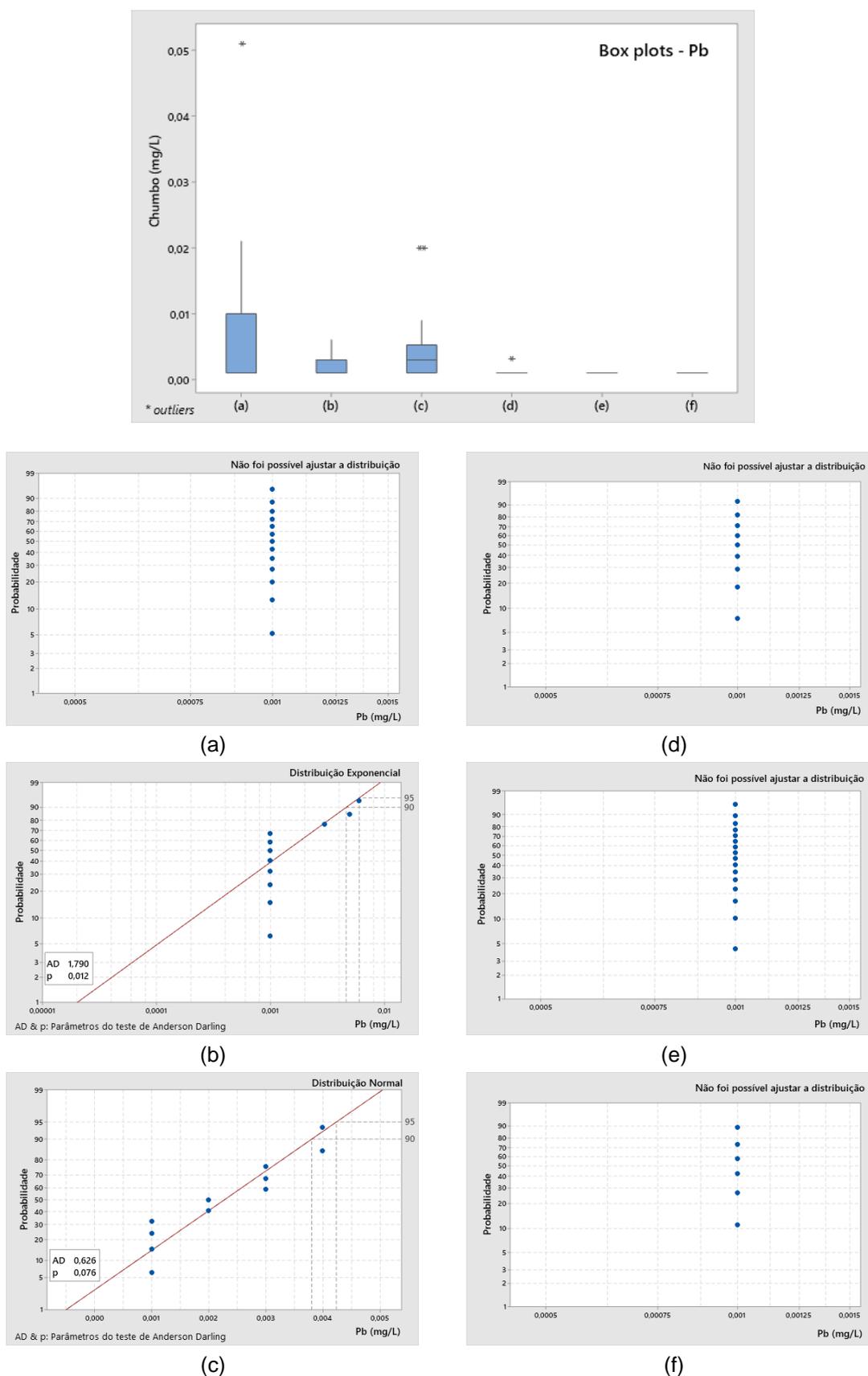
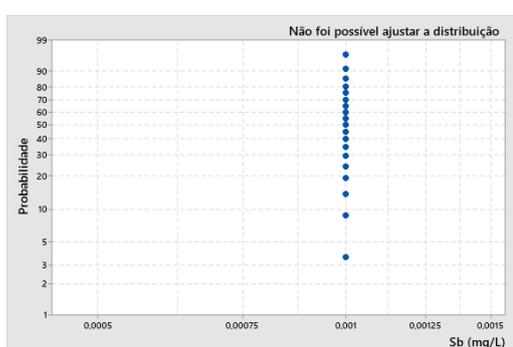
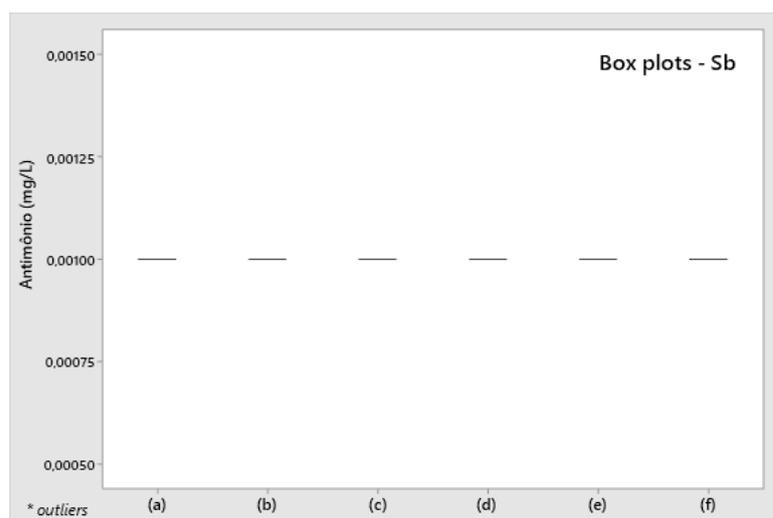
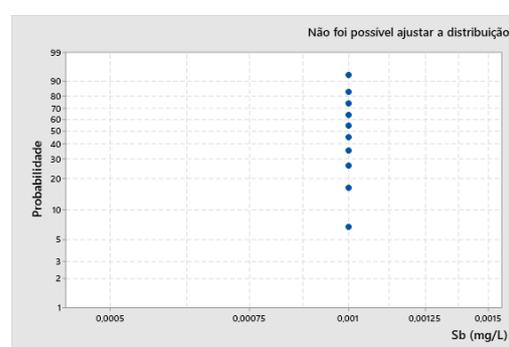


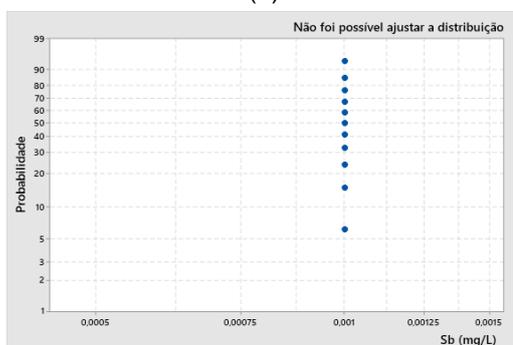
Figura 41. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de chumbo para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.



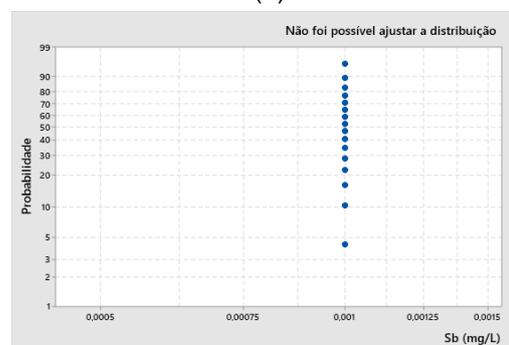
(a)



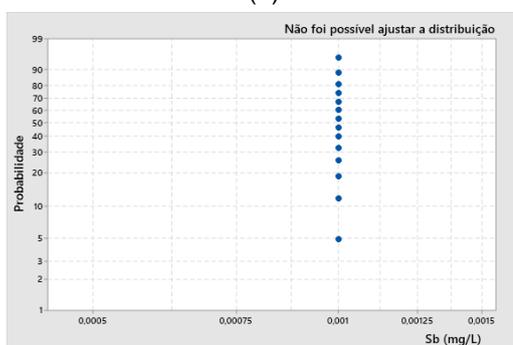
(d)



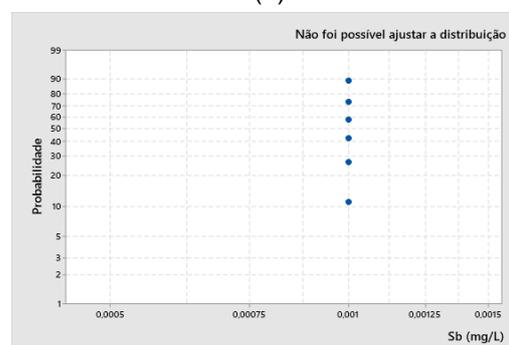
(b)



(e)



(c)



(f)

Figura 42. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de antimônio para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

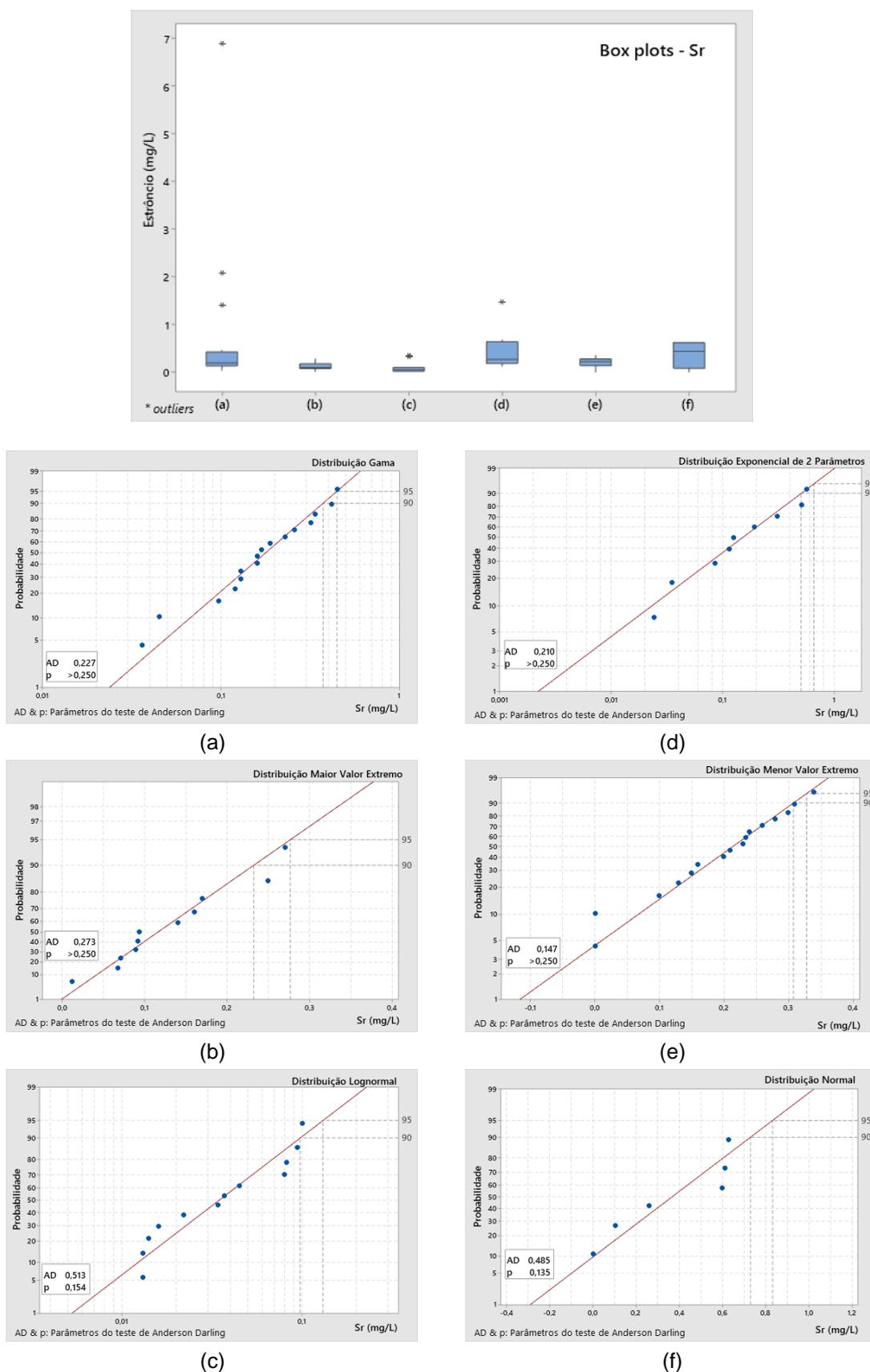


Figura 43. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de estrôncio para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.

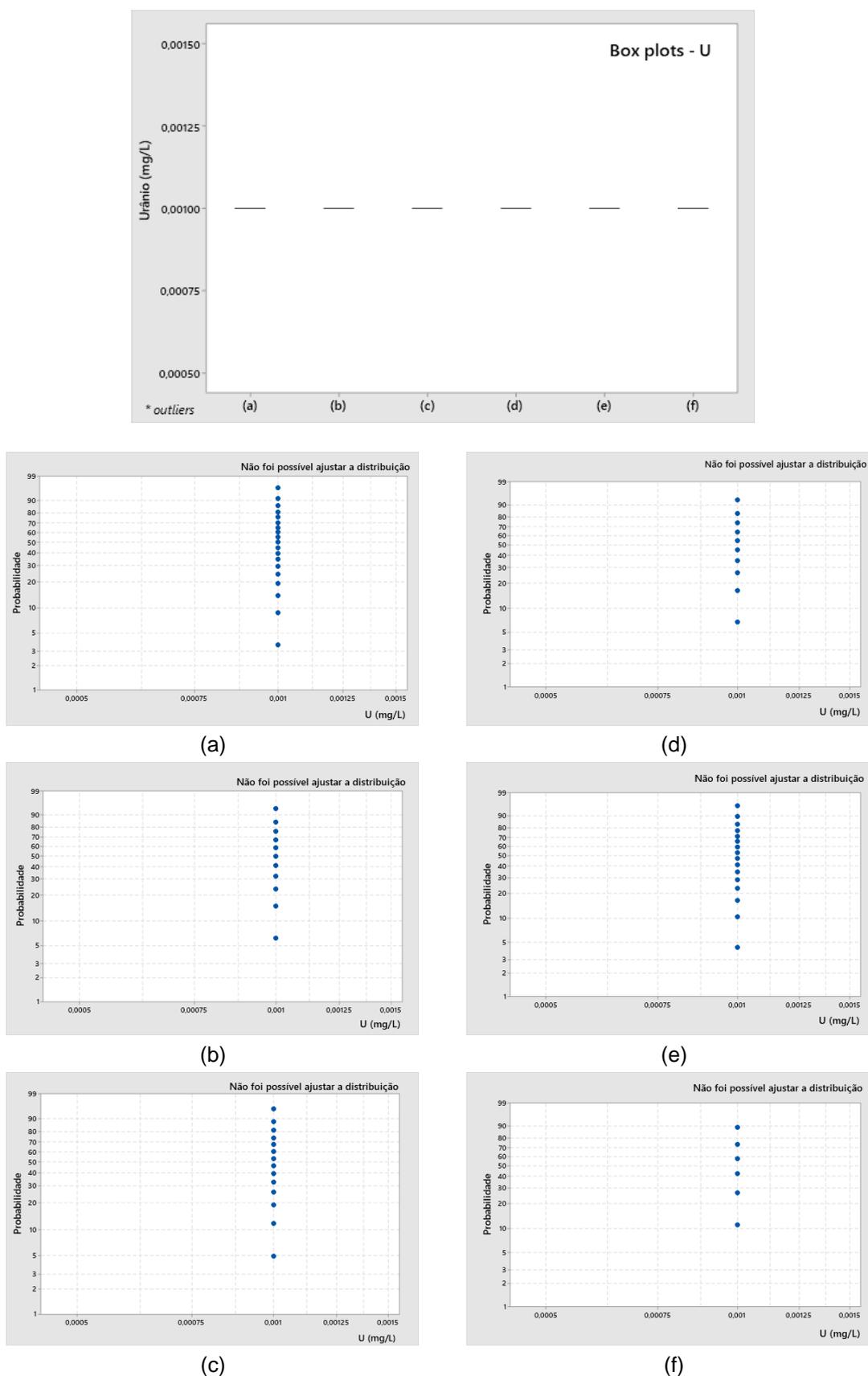


Figura 44. Boxplots e gráficos de probabilidades referentes a concentração de urânio para as amostras: (a) areias marinhas litorâneas; (b) sedimentos continentais indiferenciados; (c) aquífero Barreiras; (d) aquífero Emborê fácies Emborê; (e) aquífero Emborê fácies São Tomé e; (f) aquífero Fluviodeltaico.