

HIDROGEOLOGIA

2ª EDIÇÃO

pH-Eh

CONCEITOS E
APLICAÇÕES



$$V = K \frac{dh}{dL}$$



COORDENAÇÃO
FERNANDO A. C. FEITOSA
JOÃO MANOEL FILHO



 **CPRM**
Serviço Geológico do Brasil

CPRM
Serviço Geológico do Brasil

LABHID
Laboratório de Hidrogeologia da UFPE

HIDROGEOLOGIA

CONCEITOS E APLICAÇÕES

2ª Edição

Coordenação

*Fernando A. C. Feitosa
João Manoel Filho*

2000

Coordenação Editorial do Centro de Informática e
Geoprocessamento da Residência de Fortaleza - REFO
Capa: Divisão de Marketing - DIMARK - SUREG/BH
Diretoria de Relações Institucionais e Desenvolvimento
CPRM - Serviço Geológico do Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA

H632 Hidrogeologia - Conceitos e Aplicações 2ª Edição /
[Coordenado por] Fernando A. C. Feitosa [e] João Manoel
Filho.- Fortaleza: CPRM/REFO, LABHID-UFPE, 2000.
391 p il

1. Hidrogeologia - Metodologia I. Feitosa, Fernando. A. C.,
Coord. II. Manoel Filho, João, Coord. III. CPRM – Serviço
Geológico do Brasil. IV. Universidade Federal de
Pernambuco. Laboratório de Hidrogeologia. V. Título

Direitos desta edição: CPRM - Serviço Geológico do Brasil.

É vedada a reprodução parcial ou total deste livro por processos
eletrônicos, mecânicos, fotográficos, gravação ou quaisquer outros meios
sem a prévia autorização por escrito da CPRM

APRESENTAÇÃO

A água subterrânea insere-se cada vez mais no cenário nacional como uma das alternativas apropriadas para gestão dos recursos hídricos, compartilhando com outras soluções o propósito de atender plenamente à sociedade brasileira naquilo que se considera ser o mais precioso bem do Terceiro Milênio.

Estamos vislumbrando um modelo de sociedade em que se privilegia o conhecimento como o principal capital humano e, nesse sentido, o Serviço Geológico do Brasil vê-se na obrigação de incentivar a produção da segunda edição de *Hidrogeologia – Conceitos e Aplicações*, que tem servido tanto a pesquisadores como a técnicos diretamente envolvidos nas questões das águas subterrâneas.

Quero crer que um dos maiores desafios a ser enfrentado pelo Brasil nas questões de água é superar o modelo político, institucional, técnico e, sobretudo, educacional vigente, promovendo uma abordagem holística dos problemas de gestão – seja sob a ótica da escassez, como ocorre no semi-árido nordestino, da proteção dos ecossistemas, nas regiões Norte e Centro-Oeste, e dos conflitos de uso e poluição nas regiões Centro, Sul e Sudeste, onde o conhecimento técnico-científico seja absorvido e difundido de forma plena como se pretende que esta nova edição proporcione a todos aqueles que atuam no universo da água.

Thales de Queiroz Sampaio

Diretor de Hidrologia e Gestão Territorial da CPRM

PREFÁCIO

Originalmente restrita às suas raízes geológicas e aos seus experimentos hidráulicos, a Hidrogeologia, nos últimos 150 anos, vem tendo crescente abrangência interdisciplinar e cada vez mais consolida-se como uma ciência ambiental, assumindo por isso importância decisiva, principalmente porque trata de um bem vital - a água.

No mundo globalizado de hoje, o estudo da água subterrânea assume cada dia uma importância maior como instrumento capaz de prover solução para os problemas de suprimento hídrico e de controle de poluição, intrínsecos às atividades humanas.

De fato, tem sido observado nos últimos anos que o crescimento populacional, além de aumentar as necessidades hídricas, responde pelo aumento da poluição ambiental. Nesse contexto, o aproveitamento criterioso da água subterrânea, como fator essencial para o desenvolvimento, enfrenta pelo menos três desafios, no tocante à necessidade de conhecimentos. O primeiro, nos campos hidrogeológicos da **exploração, avaliação e exploração**. O segundo, nos domínios da **proteção** e da **conservação**. Sob esse aspecto, a contaminação da água subterrânea pelo homem, nunca imaginada em tempos mais remotos, começou há cerca de 20 anos nos países mais desenvolvidos e já ocorre em muitos locais do Brasil. Nos últimos 10 anos a literatura hidrogeológica vem tratando e destacando o assunto como algo preocupante, na medida em que nada parece indicar uma redução na tendência de crescimento da poluição dos aquíferos pela atividade humana. Ao contrário, a poluição dos principais aquíferos, isto é, daqueles mais facilmente acessíveis ao homem e por isso mesmo mais utilizados e mais vulneráveis, não cessa de crescer. O terceiro desafio, portanto, está associado com a necessidade de conhecimentos para bem **planejar e administrar**, tanto os diversos usos quanto a proteção da água subterrânea.

No Brasil, o desenvolvimento da Hidrogeologia teve início na década de 60 na região Nordeste, através da atuação da SUDENE, sendo portanto, uma prática relativamente recente. Como reflexo disto, profissionais, técnicos e estudantes ligados ao setor de água subterrânea, indubitavelmente ressentem-se da falta de livros e publicações didáticas editados em português, que orientem suas atuações e aprendizado. Além disto, o Brasil, como país em desenvolvimento, muito rico em águas subterrâneas, certamente clama por soluções práticas, nos diversos campos desta ciência não exata.

Dentro deste panorama e percebendo esta necessidade, a CPRM lança, em parceria com o LABHID - Laboratório de Hidrogeologia da Universidade Federal de Pernambuco, este livro **Hidrogeologia - Conceitos e Aplicações**, como contribuição ao preenchimento desta lacuna e na tentativa de atender a todos que se interessam pelo tema. O seu conteúdo teve como base notas de aula e apostilas, apresentadas por cada autor em três cursos intensivos, a nível de especialização, ministrados pelo LABHID a técnicos da CPRM, nos anos de 1994, 1995 e 1996, e coordenados pelo Dr. Albert Mente.

Conservando a diretriz que norteou os cursos ministrados, esta publicação reflete sobretudo experiências de profissionais brasileiros e neste sentido contempla uma

ampla gama de aspectos práticos da Hidrologia Subterrânea. Nem por isso deixaram de merecer atenção aqueles conceitos e princípios fundamentais, tanto da própria Hidrogeologia, como da Geologia, da Física, da Química e da Matemática, julgados necessários ao entendimento dos temas apresentados. Assim, **Hidrogeologia - Conceitos e Aplicações** é composto de 15 capítulos distribuídos em duas partes, "Princípios e Conceitos Básicos" e "Captação e Gestão de Água Subterrânea", que abrangem praticamente todos os aspectos inerentes ao estudo da água subterrânea, indo desde a sua ocorrência até modelos matemáticos de aquíferos.

Contudo, sendo assim tão abrangente, uma publicação desta natureza há de padecer de limitações, imperfeições etc. e, neste sentido, grande parte do material apresentado deve ser encarado como introdutório aos temas. Por conseguinte, maiores detalhes de um determinado tópico, quando necessários, devem ser procurados nas respectivas referências bibliográficas. Além disto, é importante ressaltar que, quando da realização dos cursos, não existia intenção prévia da elaboração deste livro, sendo esta materializada após a conclusão do último curso, em 1996, a partir do bom nível das apostilas apresentadas pelos docentes. Portanto, não houve um planejamento específico para a elaboração do conteúdo desta publicação, sendo aproveitada a estruturação programática dos cursos, o que levou a uma certa heterogeneidade dos textos quanto ao nível e tipo de abordagem dos temas apresentados, sendo o conteúdo dos capítulos de inteira responsabilidade dos autores.

Enfim, esperamos que esta obra sirva de fonte de informações para cursos de especialização e pós-graduação em Hidrogeologia e sintimo-nos felizes e realizados com este trabalho, na medida em que acreditamos na sua importância e repercussão dentro do panorama atual dos recursos hídricos do país, principalmente em face da realidade mundial no que diz respeito à crescente importância que a **água subterrânea** vem obtendo nos cenários social, político e econômico.

Fernando A. C. Feitosa
João Manoel Filho

Coordenadores

PREFÁCIO À 2ª EDIÇÃO

Hidrogeologia – Conceitos e Aplicações, lançado pela CPRM em parceria com o LABHID-UFPE no final de 1997, respondeu positivamente às expectativas, tendo uma ótima aceitação na comunidade técnico-científica e sendo adotado em diversas universidades como livro-texto para cursos de graduação e pós-graduação. Os 1.000 exemplares da 1ª edição esgotaram-se antes do final de 1998, ficando uma demanda não atendida materializada pelas inúmeras e sistemáticas solicitações de aquisição feitas a CPRM desde então.

Portanto, é com imensa satisfação e certeza de sucesso que é lançada essa 2ª edição, num momento extremamente importante para o setor de água subterrânea brasileiro, que é o I Congresso Mundial Integrado de Águas Subterrâneas.

Esta nova edição, embora sem grandes novidades em relação ao conteúdo, já que não foram acrescentados nem modificados temas de forma significativa, sofreu uma ampla revisão que eliminou uma grande quantidade de erros presentes na versão original.

Resta-nos agradecer às inúmeras pessoas, entre elas estudantes, pelos valiosos subsídios fornecidos e aceitos para correções no texto da primeira edição.

Fernando A. C. Feitosa
João Manoel Filho

Coordenadores

MENSAGEM DA ABAS

Por desconhecimento da reserva hídrica adormecida sob os nossos pés, o expressivo tesouro subterrâneo ficou por muito tempo considerado como reserva estratégica face a inexistência de profissionais geólogos até o final da década de 50, quando a hidrologia de superfície já havia formado o seu lastro técnico para captação de água por barramento.

Somente a partir da década de 60, com a criação da Bacia Escola pela SUDENE, é que surgiu a primeira equipe de hidrogeologia no Brasil realizando o Inventário Hidrogeológico Básico do Nordeste, que ainda hoje forma a base do desenvolvimento da pesquisa das águas subterrâneas em todo o Nordeste do Brasil, com reflexo para todo o país.

A CPRM – Serviço Geológico do Brasil, em 1997, em convênio com o LABHID – Laboratório de Hidrogeologia-UFPE/CTG, cumprindo a sua missão de gerar conhecimento geológico e hídrico para o desenvolvimento sustentável do Brasil, lançou o livro “Hidrogeologia – Conceitos e Aplicações” para atender aos profissionais da pesquisa de água subterrânea face a carência de informações neste tema. A primeira edição esgotou-se rapidamente.

Em virtude da grande procura e sugestões para o lançamento de uma nova tiragem, a ABAS – Núcleo Ceará obteve a autorização da CPRM para editar a 2ª edição desta publicação e que será lançada no FORTALEZA 2000 I Congresso Mundial Integrado de Águas Subterrâneas, que ocorrerá em Fortaleza no período de 31/07 a 04/08/2000. Para tanto, foi solicitada a todos os autores uma revisão em seus textos e contamos com o apoio do Banco do Nordeste.

Como a água está em busca de **talentos** para que as profecias de catástrofes de escassez e poluição não sejam concretizadas, esperamos que este livro seja parte do início da formação de profissionais conscientes e comprometidos com o gerenciamento correto de nossa água.

Clodionor Carvalho de Araújo

Presidente da ABAS – Núcleo Ceará e do Comitê
Executivo do I Congresso Mundial Integrado
de Águas Subterrâneas

AUTORES

- **Aldebani Braz da Silva**
Geólogo Dr. em Hidrogeologia
Professor Titular do IG - UFMG
Capítulo 7 (7.2)
- **Albert Mente**
Geólogo Dr. em Hidrogeologia
Consultor Autônomo
Capítulos 8 e 13
- **Almany Costa Santos**
Geólogo Dr. em Hidrogeologia
Professor Adjunto do LABHID - UFPE
Capítulo 5
- **Edilton Carneiro Feitosa**
Geólogo M. Sc. em Hidrogeologia
Professor Adjunto do LABHID - UFPE
Capítulo 4
- **Fernando Antonio Carneiro Feitosa**
Geólogo M.Sc. em Hidrogeologia
Hidrogeólogo da CPRM - REFO
Capítulo 11
- **Geraldo Girão Nery**
Geólogo M.Sc. em Sedimentologia
HYDROLOG Serviços de Perfilagens Ltda.
Capítulo 10
- **Gilberto Möbus**
Geólogo M.Sc. em Recursos Hídricos
Pesquisador da FUNCEME - CE
Colaborador do capítulo 11 (Autor do Apêndice 11.1)
- **Hélio Paiva Macedo de França**
Geólogo M.Sc. em Hidrogeologia
Hidrogeólogo da COMPESA – PE
Capítulo 12
- **Jaime Joaquim da Silva Pereira Cabral**
Engenheiro Civil Dr. em Recursos Hídricos
Professor Adjunto do GRH - UFPE
Capítulos 3 e 15 (15.6 a 15.10)
- **João Manoel Filho**
Geólogo Dr. em Hidrogeologia
Professor Adjunto do LABHID - UFPE
Capítulos 1, 2, 6 e 9 (9.3 e colaborador do 9.2)
- **José Geilson Alves Demetrio**
Geólogo Dr. em Hidrogeologia
Professor Adjunto do LABHID - UFPE
Capítulos 9 (9.1 e 9.2) e 15 (15.6 a 15.10)
- **Waldir Duarte Costa**
Geólogo Dr. em Hidrogeologia
Professor Titular do LABHID - UFPE
Capítulos 7 (7.1) e 14

REVISÃO TÉCNICA

Carla Maria Salgado Vidal Silva
Física Dra.
Professora Adjunta do Depto. de Física - UFC

João Manoel Filho
Geólogo Dr. em Hidrogeologia
Professor Adjunto do LABHID - UFPE

Edilton Carneiro Feitosa
Geólogo M.Sc. em Hidrogeologia
Professor Adjunto do LABHID - UFPE

José Geilson Alves Demetrio
Geólogo M.Sc. em Hidrogeologia
Professor Adjunto do LABHID - UFPE

Fernando Antonio Carneiro Feitosa
Geólogo M.Sc. em Hidrogeologia
Hidrogeólogo da CPRM - REFO

Maria Marlúcia Freitas Santiago
Física Dra.
Professora Adjunta do Depto. de Física - UFC

REVISÃO DE CITAÇÕES BIBLIOGRÁFICAS

Cícera Carla Pinto Holanda
Biblioteconomista – CPRM - REFO

Tânia Regina B. M. Freire
Biblioteconomista - CPRM - Rio

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA

Coordenação

Francisco Edson M. Gomes
Assistente de Produção DRI – CPRM/REFO

Equipe

Ana Carmen Albuquerque Cavalcante
Eriveldo da Silva Mendonça
Eugenia de Queiroz Nogueira
José Alberto Ribeiro
Maria do Livramento Matos Bezerra
Maria Ednir de Vasconcelos Moura

REVISÃO GRAMATICAL E ORTOGRÁFICA

Homero Coelho Benevides
Geólogo da CPRM – REFO

SUMÁRIO

Parte 1 - CONCEITOS E PRINCÍPIOS BÁSICOS

<i>Capítulo 1 - ÁGUA SUBTERRÂNEA: HISTÓRICO E IMPORTÂNCIA</i>	3
1.1 Histórico	3
1.2 Importância da Água Subterrânea	6
1.2.1 Águas Superficiais e Águas Subterrâneas	7
1.2.2 Características da Água Subterrânea	8
Referências	10
 <i>Capítulo 2 - OCORRÊNCIA DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS</i>	13
2.1 Origem e Circulação: Ciclo Hidrológico	13
2.2 Evapotranspiração Real	13
2.3 Deflúvio	13
2.4 Infiltração	15
2.4.1 Recessão ou Fluxo de Base	15
2.4.2 Formas da Hidrógrafa	16
2.5 Balanço Hídrico	17
2.6 Distribuição Vertical da Água Subterrânea	19
2.6.1 Água na Zona de Aeração	20
2.6.1.1 Conceito de Franja Capilar	21
2.6.1.2 Distribuição Real da Carga de Pressão Capilar	21
2.6.2 Água na Zona Saturada: Aquíferos	22
2.6.2.1 Tipos de Aquíferos	23
2.7 Geologia da Água Subterrânea	23
2.7.1 Água Subterrânea em Sedimentos Inconsolidados	25
2.7.2 Água Subterrânea em Rochas Sedimentares	25
2.7.3 Água Subterrânea em Rochas Ígneas e Metamórficas	28
Referências	32
 <i>Capítulo 3 - MOVIMENTO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS</i>	35
3.1 Introdução	35
3.2 Propriedades Físicas dos Aquíferos	35
3.2.1 Porosidade	35
3.2.2 Lei de Darcy	37
3.2.3 Condutividade Hidráulica	41
3.2.4 Coeficiente de Armazenamento	45

3.3 Equação da Continuidade (Conservação da Massa d'Água)	45
3.4 Equação Geral do Fluxo Subterrâneo	46
3.5 Condição de Dupuit	46
3.6 Modelo Horizontal ou Modelo Regional	46
3.6.1 Aquífero Confinado não Drenante	46
3.6.2 Aquífero Livre ou não Confinado	47
3.6.3 Aquífero Confinado Drenante	47
3.7 Rede de Fluxo	48
3.8 Relações entre Água Superficial e Água Subterrânea	49
3.9 Aquíferos Costeiros	50
Referências	51
Apêndice 3.1 Fatores de Conversão de Unidades	51

Capítulo 4 - PESQUISA DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

4.1 Introdução	53
4.2 Tipos de Estudos na Pesquisa de Água Subterrânea	53
4.2.1 Estudos Preliminares ou de Reconhecimento	54
4.2.2 Estudos Gerais	54
4.2.3 Estudos Detalhados	54
4.3 Métodos Utilizados	55
4.3.1 Métodos Auxiliares ou de Apoio	55
4.3.1.1 Levantamento e Análise das Informações Existentes	55
4.3.1.2 Definição das Demandas	55
4.3.1.3 Métodos Geológicos	56
4.3.1.4 Métodos Geofísicos	57
4.3.1.5 Métodos Hidroclimatológicos	65
4.3.1.6 Métodos da Hidrologia de Superfície	66
4.3.1.7 Métodos Hidroquímicos	68
4.3.2 Métodos Hidrogeológicos Propriamente Ditos	68
4.3.2.1 Obtenção de Dados Básicos	68
4.3.2.2 Síntese Hidrogeológica	72
4.3.3 Técnicas Especiais	73
4.3.3.1 Isótopos	73
4.3.3.2 Sensoriamento Remoto	73
4.3.3.3 Perfis de Temperatura	73
4.3.3.4 Radiestesia ou Rbdomancia	74
4.4 Exemplo no Nordeste do Brasil: A Pesquisa de Mananciais Aluviais	74
4.4.1 Metodologia	74
4.4.1.1 Definição da Demanda	75
4.4.1.2 Levantamento Bibliográfico	75
4.4.1.3 Fotogeologia	75
4.4.1.4 Visita de Campo	75
4.4.1.5 Campanha de Sondagens Exploratórias	76
4.4.1.6 Perfuração de Poços de Pesquisa	76
4.4.1.7 Testes de Aquífero	76

4.4.2 Interpretação dos Resultados	77
4.4.2.1 Parâmetros Hidrodinâmicos	77
4.4.2.2 Vazão de Exploração dos Poços	77
4.4.2.3 Reservas	78
4.4.3 Qualidade Química das Águas	79
4.4.4 Síntese dos Resultados	79
Referências	80
<i>Capítulo 5 - NOÇÕES DE HIDROQUÍMICA</i>	81
5.1 Introdução	81
5.2 Normas Gerais de Amostragem	81
5.3 Técnicas de Coleta	82
5.3.1 Análises Físico-Químicas	82
5.3.2 Análises Bacteriológicas	83
5.3.3 Análises Microbiológicas	83
5.4 Preservação e Armazenamento de Amostras	83
5.5 Unidades Utilizadas	85
5.6 Principais Propriedades e Constituintes das Águas	86
5.6.1 Propriedades Físicas	87
5.6.2 Propriedades Iônicas	88
5.6.3 Constituintes Iônicos Principais	90
5.6.4 Principais Constituintes Secundários	93
5.6.5 Principais Constituintes Tóxicos e Carcinógenos	94
5.6.6 Principais Gases Dissolvidos na Água	94
5.7 Razões Iônicas	95
5.8 Balanço Iônico e Cálculo do Erro Cometido numa Análise Química	96
5.9 Padrões de Qualidade de Água	97
5.9.1 Potabilidade	97
5.9.2 Qualidade Ambiental	97
5.9.3 Irrigação	101
5.9.4 Pecuária	101
5.9.5 Indústria	102
5.9.6 Recreação	102
5.9.7 Piscicultura	103
5.10 Apresentações Gráficas e Classificações	103
Referências	107
<i>Capítulo 6 - CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS</i>	109
6.1 Introdução: Conceitos, Origens e Causas	109
6.1.1 Conceito de Contaminação e Poluição	109
6.1.2 Origens de Contaminação da Água Subterrânea	110

6.1.3 Fontes de Contaminação da Água Subterrânea	110
6.1.4 Modos de Contaminação da Água Subterrânea	111
6.2 Comportamento Hidroquímico de Contaminantes	117
6.2.1 Nitrogênio	117
6.2.2 Traços de Metais	118
6.2.3 Traços de Não-Metais	118
6.2.4 Substâncias Orgânicas	119
6.3 Transporte de Massa	119
6.3.1 Dispersão Hidrodinâmica	119
6.3.2 Fluxos Advectivo, Dispersivo e Difusivo	121
6.3.3 Fluxo Total de um Poluente	122
6.3.4 Transporte de Constituintes não Reativos	122
6.3.5 Transporte de Constituintes Reativos	126
6.3.6 Estudo de Caso	130
Referências	131

Capítulo 7 - HIDROGEOLOGIA DOS MEIOS ANISOTRÓPICOS

7.1 Hidrogeologia dos Aquíferos Fissurais	133
7.1.1 Análise da Fissura Elementar	133
7.1.2 Características do Meio	135
7.1.3 Fatores que Atuam na Capacidade do Aquífero Fissural e na Qualidade da Água	137
7.1.3.1 Identificação e Participação dos Fatores	137
7.1.3.2 Efeitos dos Fatores Exógenos	137
7.1.3.3 Efeitos dos Fatores Endógenos	140
7.1.4 Origem e Mecânica da Deformação Ruptural	142
7.1.5 Fluxo Através do Meio Fissurado	148
7.1.6 Locação e Dimensionamento do Poço	154
7.1.6.1 Elementos a Considerar na Locação	154
7.1.6.2 Quantidade X Qualidade da Água	158
7.1.6.3 Técnicas de Locação: Metodologia e Sistemática	158
7.1.6.4 Falhas mais Frequentes na Locação de Poços	160
7.1.6.5 Relação Rebaixamento X Tempo X Vazão	161
7.1.6.6 A Profundidade Ideal	162
7.1.6.7 Avaliação da Vazão de Exploração	163
7.2 Hidrogeologia dos Meios Cársticos	164
7.2.1 Introdução	164
7.2.2 Caracterização do Aquífero Cárstico	164
7.2.3 Estudo Hidrogeológico em Aquífero Cárstico	166
7.2.3.1 Levantamentos Básicos	166
7.2.3.2 Estudo com Técnicas Convencionais	168
7.2.3.3 Processamento dos Dados	169
7.2.3.4 Estudos Especiais	169
7.2.4 Exploração das Águas Subterrâneas em Carste	170
Referências	173

Capítulo 8 - CARTOGRAFIA HIDROGEOLÓGICA (Classificação e Utilização de Mapas Hidrogeológicos)	175
8.1 Introdução	175
8.2 A Gráfica Utilizada na Hidrogeologia	176
8.3 Mapas Hidrogeológicos Sistemáticos Generalizados	179
8.4 Mapas Hidrogeológicos Derivados para Diversos Propósitos	180
8.5 Recomendações	180
Referências	181

Parte 2 - CAPTAÇÃO E GESTÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

Capítulo 9 - PROJETO E CONSTRUÇÃO DE POÇOS	185
9.1 Métodos de Perfuração	185
9.1.1 Percussão	185
9.1.2 Rotativo	186
9.1.3 Rotopneumático	188
9.2 Projeto de Poços Tubulares	188
9.2.1 Profundidade de um Poço	189
9.2.2 Diâmetro de Perfuração	189
9.2.3 Revestimento	190
9.2.4 Filtro	191
9.2.4.1 Tipos de Filtros	191
9.2.5 Pré-Filtro	194
9.2.6 Cimentação	195
9.2.7 Desenvolvimento de Poços	196
9.3 Reabilitação e Manutenção de Poços Tubulares	199
9.3.1 Principais Causas da Deterioração de Poços	200
9.3.2 Incrustações	201
9.3.3 Bactérias de Ferro	201
9.3.4 Corrosão	202
9.3.5 Manutenção da Bomba	202
Referências	202
 Capítulo 10 - PERFILAGEM GEOFÍSICA APLICADA A ÁGUA SUBTERRÂNEA	 203
Apresentação	203
10.1 Introdução	203
10.2 Que é Perfilagem Geofísica de Poço?	204
10.3 Correspondência entre os Perfis e as Propriedades das Rochas	205
10.4 Principais Aplicações dos Perfis Geofísicos de Poços	205

10.5 Principais Limitações dos Perfis Geofísicos	206
10.6 Propriedades Físicas das Rochas	207
10.6.1 Propriedades Elétricas	207
10.6.2 Propriedades Acústicas	210
10.6.3 Propriedades Radioativas	210
10.7 Principais Tipos de Perfis Geofísicos	212
10.7.1 Perfil de Raios Gama Convencional - RG	212
10.7.2 Perfil do Potencial Espontâneo - SP	214
10.7.3 Perfil de Resistência Elétrica	218
10.7.4 Perfis de Resistividade Aparente	219
10.7.5 Perfil de Indução	221
10.7.6 Perfil Sônico ou Acústico	223
10.7.7 Perfil de Calibre do Poço ou Cáliper	225
10.7.8 Perfil de Temperatura	226
10.7.9 Conclusões Preliminares	226
10.8 Interpretação dos Perfis Geofísicos de Poços	227
10.8.1 Qualidade das Águas Intersticiais	228
10.8.2 Relação Sólidos Totais Dissolvidos (<i>STD</i>) e a Resistividade da Água (<i>R_w</i>)	232
10.8.3 Granulometria	232
10.8.4 Permeabilidade	235
10.9 Metodologia para Calibração Rocha X Perfil	235
10.10 Estudo de um Caso de Interpretação de Perfis Geofísicos	236
10.11 Recomendações Finais	240
Referências	240
<i>Capítulo 11 - HIDRÁULICA DE POÇOS</i>	243
11.1 Revisão de Conceitos Básicos	243
11.1.1 Tipos de Aquíferos	243
11.1.1.1 Aquíferos Confinados	243
11.1.1.2 Aquíferos Livres	245
11.1.2 Regime Permanente e Regime Transitório	246
11.2 Testes de Bombeamento	247
11.2.1 Tipos de Testes	247
11.2.2 Equipamentos Utilizados	249
11.2.2.1 Medição e Controle de Vazões	249
11.2.2.2 Medição de Níveis	253
11.2.2.3 Medição do Tempo	254
11.2.3 Planejamento e Dimensionamento	254
11.2.4 Controle de Interferências	256
11.2.5 Condições e Normas de Execução	258
11.2.6 Registro dos Dados	258
11.3 Interpretação de Testes de Aquíferos	259
11.3.1 Modelo Conceitual de Fluxo para Poços	259

11.3.2 Métodos de Interpretação	261
11.3.3 Aquífero Confinado não Drenante - Regime Transitório	261
11.3.3.1 Método de Theis	261
11.3.3.2 Método de Cooper-Jacob	262
11.3.4 Aquífero Confinado não Drenante - Regime Permanente	265
11.3.4.1 Método de Thiem	265
11.3.4.2 Raio de Influência	267
11.3.5 Aquífero Confinado Drenante - Regime Transitório	267
11.3.5.1 Método de Walton	267
11.3.5.2 Método de Hantush - Ponto de Inflexão	269
11.3.6 Aquífero Confinado Drenante - Regime Permanente	275
11.3.6.1 Método de DeGlee	275
11.3.6.2 Método de Hantush-Jacob	276
11.3.7 Aquíferos Livres	278
11.3.7.1 Regime Permanente - Método de Dupuit / Thiem	279
11.3.7.2 Regime Transitório - Correção de Dupuit / Jacob	281
11.3.7.3 Regime Transitório com Drenagem Retardada - Método de Boulton / Pricket	281
Regime Transitório	
11.4 Fatores que Influenciam no Rebaixamento de Poços	285
11.4.1 Penetração Parcial	285
11.4.1.1 Correção da Penetração Parcial – Método de Huisman	285
11.4.2 Interferências Múltiplas entre Poços	286
11.4.3 Fronteiras Hidráulicas - Teoria das Imagens	288
11.4.3.1 Fronteiras Impermeáveis - Aquíferos Limitados	288
Referências	292
Apêndice 11.1 Softwares para Análise e Interpretação de Testes de Aquífero ..	293
Apêndice 11.2 Valores das Funções e^x , $K_0(x)$ e $e^x K_0(x)$	298
Apêndice 11.3 Valores das Funções $K_0(x)$ e $K_1(x)$	300
Capítulo 12 - EFICIÊNCIA HIDRÁULICA DE POÇOS	303
12.1 Aspectos Gerais	303
12.2 Rebaixamento em um Poço Bombeado	303
12.3 Conceito de Raio Crítico	305
12.4 Decomposição das Perdas de Carga em Poços	306
12.4.1 Perdas no Regime Laminar (ΔL)	307
12.4.2 Perdas no Regime Turbulento (ΔT)	308
12.5 Fórmulas para Cálculo dos Rebaixamentos Parciais Componentes do Rebaixamento Total (Δ): Aquífero Confinado	309
12.5.1 Fluxo Laminar	309
12.5.2 Fluxo Turbulento	309
12.6 Eficiência Hidráulica	311
12.6.1 Conceito de Eficiência Relativa	311

12.7	Análise de Sensibilidade dos Fatores Influentes na Eficiência	312
12.7.1	Perdas no Regime Laminar	312
12.7.2	Perdas no Regime Turbulento	313
12.8	Determinação da Equação Característica de Funcionamento do Poço ($BQ + CQ^2$) através de Teste de Bombeamento com Vazões Crescentes ..	314
12.9	Determinação da Perda de Carga Laminar na Zona de Transição do Pré-Filtro (B_2Q)	315
12.9.1	Método do Teste de Interferência	315
12.9.2	Conceito de Raio Efetivo	316
12.9.3	Determinação da Condutividade Hidráulica Equivalente do Pré-Filtro ..	317
12.10	Custo da Água Produzida	318
12.11	Aplicação do Método de Análise	318
	Referências	322
 <i>Capítulo 13 - AS CONDIÇÕES HIDROGEOLÓGICAS DO BRASIL</i>		323
13.1	Mapa Hidrogeológico do Brasil	323
13.1.1	Dados Disponíveis Utilizados	323
13.1.2	Metodologia	323
13.1.3	Geologia, Aspectos Climáticos e Fisiográficos	325
13.2	Síntese dos Sistemas Aquíferos do Brasil	329
13.2.1	Província Escudo Setentrional	333
13.2.2	Província Amazonas	333
13.2.3	Província Escudo Central	333
13.2.4	Província Parnaíba	334
13.2.5	Província São Francisco	334
13.2.6	Província Escudo Oriental	334
13.2.7	Província Paraná	335
13.2.8	Província Escudo Meridional	335
13.2.9	Província Centro-Oeste	335
13.2.10	Província Costeira	335
	Referências	337
	Apêndice 13.1 - Os Sistemas Aquíferos do Brasil	338
 <i>Capítulo 14 - USO E GESTÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA</i>		341
14.1	Uso da Água Subterrânea	341
14.1.1	Potencialidade Hídrica Mundial e Comparação entre o Aproveitamento de Águas Superficiais e Subterrâneas	341
14.1.2	Os Diversos Tipos de Uso	342
14.1.3	Uso da Água Subterrânea no Mundo e no Brasil	343
14.1.4	Reutilização da Água	346
14.1.5	Recarga Artificial	347

14.2 Reservas Hídricas Subterrâneas	349
14.2.1 Conceituação Geral	349
14.2.2 Avaliação de Reservas, Potencialidade e Disponibilidade	352
14.2.2.1 Reservas Permanentes	352
14.2.2.2 Reservas Reguladoras	353
14.2.2.3 Potencialidade	354
14.2.2.4 Disponibilidade Real ou Recursos Explotáveis	354
14.2.2.5 Disponibilidade Instalada	354
14.2.2.6 Disponibilidade Efetiva	355
14.3 Planejamento e Gestão dos Recursos Hídricos Subterrâneos	355
14.3.1 Conceituação Geral	355
14.3.2 Etapas de Trabalho	356
14.3.3 Aspectos Institucionais e Legais	357
14.3.4 Estágios de um Planejamento Hídrico	363
14.3.5 Vulnerabilidade de Aquíferos	364
Referências	366
Capítulo 15 - <i>APLICAÇÃO DE MODELOS EM HIDROGEOLOGIA</i>	369
15.1 Introdução	369
15.2 Tipos de Modelos	369
15.3 Modelo Conceitual	371
15.3.1 Classificação de Modelos Conceituais	372
15.4 Obtenção de Dados	374
15.5 Condições de Contorno	375
15.6 Método das Diferenças Finitas	378
15.6.1 Refinamento da Malha	379
15.6.2 Colocação das Condições de Contorno	379
15.6.3 Representação das Equações Diferenciais	380
15.6.3.1 Variação no Espaço	380
15.6.3.2 Variação no Tempo	380
15.7 Noções de Modelos de Transporte de Poluentes	382
15.7.1 Dispersão	383
15.7.2 Decaimento	383
15.7.3 Retardamento	383
15.7.4 Equação do Transporte de Poluente em um Aquífero	383
15.7.5 Modelo Advectivo	384
15.8 Método de Elementos Finitos	384
15.9 Aplicação - Aquífero Cabeças no Vale do Gurguéia - PI	386
15.10 Comentários Finais	389
Referências	390

NOÇÕES DE HIDROQUÍMICA

Almany Costa Santos

5.1 Introdução

Do ponto de vista hidrogeológico, a qualidade da água subterrânea é tão importante quanto o aspecto quantitativo. A disponibilidade dos recursos hídricos subterrâneos para determinados tipos de uso depende fundamentalmente da qualidade físico-química, biológica e radiológica.

O estudo hidrogeoquímico tem por finalidade identificar e quantificar as principais propriedades e constituintes químicos das águas subterrâneas, procurando estabelecer uma relação com o meio físico.

A qualidade da água é definida por sua composição e pelo conhecimento dos efeitos que podem causar os seus constituintes. O conjunto de todos os elementos que a compõe permite estabelecer padrões de qualidade da água, classificando-a, assim, de acordo com seus limites estudados e seus usos para o consumo humano, agrícola, industrial etc.

Os processos e fatores que influem na evolução da qualidade das águas subterrâneas podem ser intrínsecos e extrínsecos ao aquífero. A princípio, a água subterrânea tende a aumentar concentrações de substâncias dissolvidas à medida que percola os diferentes aquíferos. No entanto muitos outros fatores interferem, tais como: clima, composição da água de recarga, tempo de contato água/meio físico etc., além da contaminação causada pelo homem.

5.2 Normas Gerais de Amostragem

As normas gerais de amostragem de águas subterrâneas, relacionadas abaixo, são aplicáveis na maioria dos casos e podem ser adaptadas sempre que necessárias.

- O objetivo da amostragem é coletar uma porção de água representativa para análise, cujo resultado fornecerá uma imagem mais próxima do universo estudado.
- Quando o aquífero é homogêneo e isotrópico, uma amostra d'água tomada em qualquer ponto é representativa do mesmo.
- O número de amostras, a freqüência da amostragem, o número de pontos de coleta e a es-

colha dos indicadores de qualidade dependem da finalidade do estudo.

Água subterrânea e água de boa qualidade não têm o mesmo significado e, em muitos casos, a água subterrânea pode ser de baixa qualidade, inclusive tóxica para o homem, animais e vegetais. Este capítulo tem como principais objetivos:

- Orientar na escolha de equipamentos para coleta e no armazenamento e preservação de amostras de água subterrânea, de acordo com a finalidade do estudo hidrogeológico;
- Dar noções gerais de Hidroquímica e Hidrogeoquímica;
- Mostrar as razões iônicas mais freqüentemente utilizadas em interpretações hidrogeoquímicas de águas subterrâneas;
- Fornecer padrões que dizem respeito ao uso para o consumo humano, irrigação, pecuária, indústria, recreação e piscicultura a fim de facilitar uma rotina de trabalho, além de fazer com que os resultados das análises físicas, químicas, bacteriológicas e microbiológicas sejam comparáveis;
- Mostrar as formas de apresentação gráfica e as classificações químicas para facilitar a interpretação dos estudos hidroquímicos.

colha dos indicadores de qualidade dependem da finalidade do estudo.

- A coleta de amostras d'água num poço deve ser realizada após o seu bombeamento por alguns minutos, para evitar amostras não representativas do aquífero, estagnadas e/ou contaminadas.
- Na coleta de amostras d'água em sistemas de distribuição, deve-se deixar escoar a água por uns 3 a 5 minutos antes de ser retirada a amostra.
- As amostras devem ser coletadas, acondicionadas, transportadas e manipuladas de maneira a manter suas características inalteradas, preservando seus constituintes e suas propriedades.

- Todos os reagentes a serem utilizados na preservação de amostras e na lavagem de frascos deverão ser de qualidade para análise.
- Cada amostra coletada e devidamente identificada deverá ser acompanhada de uma ficha contendo informações que a caracterize perfeitamente (data da coleta, condições climáticas, nome do coletor, nome do interessado e observações que possam auxiliar tanto a análise como a interpretação do resultado), bem como medidas efetuadas em campo (pH, temperatura da amostra e do ar, vazão de bombeamento, profundidade do nível d'água etc.), equipamentos utilizados (nome, tamanho, capacidade etc.), a finalidade da análise (potabilidade, irrigação, consumo industrial, dessedentação de animais etc.) e parâmetros a serem analisados no laboratório.
- Cuidados especiais devem ser tomados para evitar a contaminação das amostras. Nesse sentido, o amostrador deve manter as mãos limpas, usar luvas e não fumar durante a coleta, pois impurezas, fumaça e cinzas de cigarro podem contaminar fortemente as amostras com metais pesados e fosfatos, entre outras substâncias.
- Amostras em profundidade devem ser coletadas com equipamentos específicos, tipo garrafas de Kemmerer, de Van Dorn e amostrador de Zoebell J-Z, (figuras 5.1, 5.2 e 5.3, respectivamente).



Figura 5.1 - Garrafa de Kemmerer.

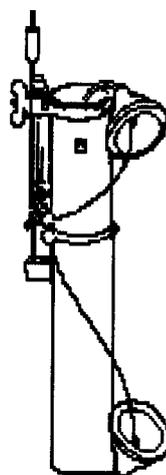


Figura 5.2 - Garrafa de Van Dorn.



Figura 5.3 - Garrafa de Zoebell J-Z.

5.3 Técnicas de Coleta

A coleta de amostras de água é uma etapa das mais importantes para a correta interpretação hidroquímica, pois dela dependem todas as demais etapas subseqüentes (análises laboratoriais, interpretação de dados, elaboração de relatórios e tomadas de decisões), portanto, é essencial que a amostragem seja feita com técnicas e equipamentos adequados para evitar todas as fontes possíveis de contaminação e perdas, devendo ser orientada, preferencialmente, pelo químico responsável pela obtenção dos resultados analíticos ou pelo biólogo responsável pelas determinações e/ou análises.

5.3.1 Análises Físico-Químicas

Na coleta de amostras para a realização de análises físico-químicas os procedimentos mais usuais são os seguintes:

- Usar frasco ou garrafa de vidro neutro, polietileno ou polipropileno, de acordo com o exame a ser realizado;
- Verificar a limpeza dos recipientes e demais materiais a serem utilizados na coleta, evitando que a parte interna deles seja tocada;
- Lavar várias vezes o frasco com a própria água que vai ser coletada;
- Na impossibilidade de se coletar a amostra no próprio frasco, deve-se utilizar um recipiente adequado (aço inox, polietileno ou polipropileno) para efetuar a transposição tendo-se o cuidado de lavá-lo previamente com a mesma água a ser coletada;
- Na coleta d'água em poço tubular, cacimba, poço amazonas e piezômetro deve-se retirar um volume d'água correspondente, no mínimo, a três vezes o volume d'água dentro da obra de captação, porque parte da coluna d'água contém uma mistura de água estagnada e água do aquífero.

Cada determinação física ou química tem suas características, por isso para cada determinação é importante fornecer recomendações específicas, tais como:

- Tipo de frasco, especial ou não, e modo de lavagem apropriada;
- Volume de amostra necessário para análise;
- Preservação da amostra;
- Medida em campo;
- Prazo para análise;
- Observações pertinentes.

Além disto, deve-se registrar todas as informações de campo, preenchendo a ficha de referência da amostra.

5.3.2 Análises Bacteriológicas

A coleta da amostra para exame bacteriológico deve ser sempre realizada em primeiro lugar, antes de qualquer outra coleta, a fim de evitar o risco de contaminação do local de amostragem com frascos ou amostradores não estéreis. A seguir serão especificados os procedimentos básicos que devem ser adotados.

- Usar frasco de vidro neutro (polietileno, polipropileno ou policarbonato), de capacidade de 125 ou 250 mL, com boca larga e tampa esmerilhada (vidro) ou rosqueada (plástico).
- Antes da coleta, deve-se lavar o recipiente com detergente, enxaguar 6 a 12 vezes com água corrente, secar em calor seco (se o frasco for de vidro) e a 121°C em autoclave (se o frasco é de material plástico).
- Amostras não analisadas imediatamente podem ser estocadas por até uma hora sem preservação ou oito horas refrigeradas a temperatura inferior a 10 °C (não congelar).

5.4 Preservação e Armazenamento de Amostras

Este tópico aborda, de maneira resumida, a sistemática de armazenamento de amostras e as técnicas de sua preservação para análises físico-químicas, bacteriológicas, microbiológicas e radiológicas.

No intervalo de tempo entre a coleta de amostras d'água e a realização das análises no laboratório especializado, podem ocorrer modificações físico-químicas, biológicas e radiológicas na amostra, que alteram suas características.

Para evitar, diminuir ou retardar essas modificações, faz-se necessário utilizar técnicas adequadas de preservação e armazenamento.

- No caso de coleta de amostras em sistemas de distribuição, que não procedam de caixas ou cisternas, deve-se deixar escoar a água por uns 3 a 5 minutos, flambar em torno da torneira e da boca do frasco, enchê-lo até 4/5 do seu volume, sem lavá-lo com a própria amostra e fechá-lo, cobrindo-o com papel protetor em redor do gargalo.
- Para coleta em corpos d'água, abrir o frasco (sem tocar no local ou encostar a tampa em qualquer superfície), segurá-lo de boca para baixo a cerca de 15 cm da superfície da água, virar lentamente o frasco para que a boca fique voltada contra a corrente e enchê-lo até 4/5 do seu volume, sem lavá-lo com a própria amostra, fechá-lo imediatamente fixando bem o papel protetor ao redor do gargalo do frasco.

5.3.3 Análises Microbiológicas

Os procedimentos usuais para a realização de análises microbiológicas são:

- Utilizar frasco de vidro neutro, borossilicato ou plástico autoclavável previamente esterilizado contendo os agentes adequados para preservação da amostra;
- Coletar 100 mL para cada determinação, no caso da maioria dos indicadores de poluição;
- Para determinar salmonela, vírus, protozoários e outras análises microbiológicas especiais deve-se consultar o laboratório responsável pela execução da análise quanto ao volume necessário;
- Em poços equipados com bombas manuais ou mecânicas, realiza-se um rápido bombeamento e a desinfecção da saída da bomba, deixando a água escorrer novamente antes da amostragem;
- Para poços sem bomba utiliza-se um recipiente esterilizado evitando tirar amostras da parte superficial.

As principais técnicas de preservação de amostras d'água são o controle de pH, refrigeração e adição química, tendo como efeito o retardamento e/ou redução da:

- Ação biológica;
- Hidrólise dos complexos químicos;
- Hidrólise dos compostos químicos;
- Volatilização dos constituintes;
- Efeitos de absorção e/ou aderência ao material do recipiente armazenador.

A preservação total não é atingida e por isso existe um intervalo de tempo máximo entre a coleta e a realização da análise laboratorial, para cada parâmetro físico-químico, biológico e radiológico, que pode variar desde algumas horas até meses. Os resultados das análises laboratoriais serão mais confiáveis quanto menor for o intervalo de tempo entre a coleta e a análise.

As técnicas de preservação e armazenamento de amostras d'água mais comumente utilizadas para fins de exames físico-químicos, biológicos e radiológicos serão descritas sucintamente a seguir.

Análises Físico-Químicas - as técnicas mais comumente utilizadas para a preservação e armazenamento de amostras d'água, para fins de exames físico-químicos das principais propriedades e constituintes das águas, encontram-se relacionadas na tabela 5.1

Além dos dados dessa tabela, aconselha-se consultar as normas analíticas e os técnicos responsáveis pelas análises para obter maiores informações a respeito dos seguintes aspectos:

- Quantidade de água a ser amostrada, que depende do método de análise;
- Metodologia para a sua preservação;
- Prazo máximo para a sua entrega no laboratório etc.

Convém também evitar variações de temperaturas, agitações, vibrações e deve-se armazenar as amostras de água em local fresco e escuro.

Alguns parâmetros devem ser determinados *in situ*, como a temperatura, condutividade elétrica, dureza, pH, oxigênio dissolvido etc.

A análise deve ser feita o mais breve possível, para evitar que a amostra de água se altere e perca as suas características físico-químicas originais.

Análises Bacteriológicas - as rotinas básicas de preservação e armazenamento de amostras estão descritas abaixo:

- As amostras não analisadas imediatamente após terem sido coletadas podem ser estocadas sem perderem as suas características bacteriológicas por, no máximo, uma hora, sem utilizar preservação;
- Amostras cloradas podem ser armazenadas por até trinta horas, refrigeradas à temperatura de 4 °C;
- Amostras não cloradas ou poluídas podem ser armazenadas por até 8 horas, refrigeradas à temperatura de 4 °C;
- O recipiente mais adequado para o armazenamento de amostra para análises bacteriológicas é o frasco de vidro neutro com capacidade de 250 mL.

Análises Microbiológicas - as técnicas de preservação e armazenamento estão abaixo relacionadas.

- O frasco utilizado para a amostragem pode ser de vidro neutro, de vidro borossilicato ou plástico autoclavável, de preferência com boca larga para facilitar a coleta e a limpeza. Deve ser previamente esterilizado e conter os agentes adequados para a preservação da amostra.
- O frasco precisa ter capacidade suficiente para conter a amostra e deixar um espaço que permita uma boa homogeneização. Normalmente utiliza-se frasco de 125 mL, todavia frascos de 250 mL, 500 mL, 1.000 mL ou acima de 5 litros podem ser necessários quando se realizam análises múltiplas da amostra ou na determinação de vários parâmetros.
- Para as amostras contendo metais pesados é necessário adicionar 0,3 mL de EDTA a 15%, para cada 100 mL da amostra.
- Nas amostras com cloro residual é necessário adicionar 0,1 mL de solução de tiosulfato de sódio a 1,8%, para cada 100 mL da amostra.
- Se a análise tem como objetivo determinar bactérias redutoras do sulfato, não adicionar tiosulfato de sódio ao frasco.
- Os agentes para preservação de amostras devem ser adicionados aos frascos antes de sua esterilização.
- De preferência as amostras devem ser analisadas até 8 horas após sua coleta, podendo esse tempo ser estendido até 24 horas.
- A preservação requer refrigeração de 4 a 10 °C.

Análises Radioativas - as técnicas de preservação e armazenamento de amostras indicadas para radioatividade alfa e beta total, razão Rádio 226/Rádio 228, urânio natural e tório natural são as seguintes:

- Utilizar frasco de polietileno de 2.000 mL (1.000 mL no caso de urânio e tório);
- Preservar a amostra com HNO₃ concentrado até pH < 2;
- O prazo de entrega da amostra deve ser o mais breve possível.

Os recipientes mais utilizados para armazenamento de amostras d'água são os frascos de vidro (borossilicatos) e polietileno, cujas características principais estão descritas a seguir.

Fracos de Vidro (borossilicatos):

- Inerte a todos os constituintes, exceto a forte alcalinidade;

Parâmetro	Frasco	Volume	Preservação	Prazo	Observações
Cor	P, V	200 mL	Refrigerar a 4 °C	24 horas	
Odor	V	1.000 mL	Refrigerar a 4 °C	MBP	Encher completamente o frasco
Turbidez	P, V	200 mL	Refrigerar a 4 °C	24 horas	Evitar exposição à luminosidade
pH	P, V	200 mL	Refrigerar a 4 °C	6 horas	Medida também em campo com potenciômetro
Condutividade	P, V	100 mL	Refrigerar a 4 °C	24 horas	Medida também em campo com condutivímetro
Boro	P	100 mL	Refrigerar a 4 °C	180 dias	-
Brometo	P, V	250 mL	Refrigerar a 4 °C	24 horas	-
Cálcio	P	100 mL	HNO ₃ até pH < 2		Usar 0,7 mL a 65% HNO ₃ para 100 mL
Cianeto	P	500 mL	Refrigerar a 4 °C	MPB	Adicionar NaOH 10N até pH > 12, encher o frasco
Cloreto	P, V	200 mL	Não há	14 dias	-
Cromo Hexavalente	P, V	250 mL	Refrigerar a 4 °C	24 horas	-
DBO	P, V	2.000 mL	Refrigerar a 4 °C	24 horas	-
DQO	P, V	200 mL	Refrigerar a 4 °C	7 dias	Adicionar H ₂ SO ₄ até pH > 2
Dureza	P, V	200 mL	Refrigerar a 4 °C	7 dias	-
Fenóis	V	1.000 mL	Refrigerar a 4 °C	MBP	Adicionar H ₂ SO ₄ ou HCL até pH < 2
Fluoreto	P	100mL	Refrigerar a 4 °C	7 dias	-
Ferro Ferroso	P, V	300 mL	*	MBP	*Adicionar 2 mL HCl conc./cada 100 mL de amostra
Iodeto	P, V	300 mL	Refrigerar a 4 °C	24 horas	-
Magnésio	P	100 mL	HNO ₃ até pH < 2		Usar 0,7 mL a 65% HNO ₃ para 100 mL
Mercurio	P, V	250 mL	0,5 g/L de K ₂ Cr ₂ O ₇ +*	60 dias	* 50 mL/L de HNO ₃ P.A. de baixo teor de mercúrio
Metais	P, V	1.000 mL	HNO ₃ até pH < 2	180 dias	Metais solúveis consultar normas analíticas
Nitrogênio Albuminóide	P, V	1.000 mL	Refrigerar a 4 °C	24 horas	Adicionar H ₂ SO ₄ até pH < 2
Nitrogênio Amoniacal	P, V	1.000 mL	Refrigerar a 4 °C	24 horas	Adicionar H ₂ SO ₄ até pH < 2
Nitrogênio Nitrato	P, V	200 mL	Refrigerar a 4 °C	24 horas	Adicionar H ₂ SO ₄ até pH < 2
Nitrogênio Nitrito	P, V	200 mL	Refrigerar a 4 °C	48 horas	-
Oxigênio Consumido	P, V	150 mL	Refrigerar a 4 °C	24 horas	-
Oxigênio Dissolvido	V	300 mL	Consultar o técnico	4 a 8 horas	Consultar normas de coleta
Pesticidas Organoclorados	V	2.000 mL	Refrigerar a 4 °C	7 dias	Frasco com tampa de vidro ou teflon
PCB's	V	2.000 mL	Refrigerar a 4 °C	7 dias	Frasco com tampa de vidro ou teflon
Potássio	P	100 mL	HNO ₃ até pH < 2		Usar 0,7 mL a 65% HNO ₃ para 100 mL
Prata	P, V	250 mL	HNO ₃ até pH < 2	10 dias	-
Silica	P	200 mL	Refrigerar a 4 °C	7 dias	Usar 1,4 mL a 65% HNO ₃ para 200 mL
Sódio	P	100 mL	HNO ₃ até pH < 2		Usar 0,7 mL a 65% HNO ₃ para 100 mL
Sulfato	P, V	200 mL	Refrigerar a 4 °C	7 dias	Processar o mais rápido amostras com matéria orgânica
Sulfeto	V	300 mL	Refrigerar; pH 6 - 9	24 horas	Processar o mais rápido amostras com matéria orgânica
Surfatante	P, V	250 mL	Refrigerar a 4 °C	24 horas	-

P = polietileno; V = vidro neutro ou borossilicato; MBP = o mais breve possível

Tabela - 5.1 - Técnicas de preservação e armazenamento de amostras de águas para análises físico-químicas (CETESB, 1988; Appelo & Postma, 1993).

- Pesado;
- Muito frágil à ruptura;
- De fácil limpeza;
- Pode ser esterilizado.

Frascos de Polietileno:

- Inerte a todos os constituintes, exceto a pestici-

das, óleos e graxas;

- Leve;
- Durável, resistente à ruptura;
- Dificuldade na remoção de componentes adsorvíveis;
- Esterilizado apenas por técnicas de uso pouco comum no Brasil, como óxido de etileno e radiação gama. Alguns tipos são autoclaváveis.

5.5 Unidades Utilizadas

Os resultados das análises de concentração são expressos nas seguintes unidades:

Miligrama por litro (mg/L) - relação peso-volume, isto é, o peso de determinado elemento ou composto

dissolvido num litro de solução.

Partes por milhão (ppm) - relação peso-a-peso. Correspondente a 1 miligrama de soluto dissolvido em 1 quilograma da solução. Para águas com até

10.000 mg/L de sólidos totais dissolvidos, esta unidade é equivalente ao mg/L.

Miliequivalente por litro (meq/L) ou Peso Equivalente - leva em consideração não somente a concentração do soluto iônico em peso, mas também a equivalência química. O uso dessa unidade permite avaliar a precisão de uma análise pois, numa solução, as somas dos equivalentes químicos dos cátions e dos ânions devem ser iguais para que a mesma esteja equilibrada.

Molaridade (mol/L) - É a razão da quantidade de soluto em moles por volume da solução em litros. A molaridade é representada pela letra "M" maiúscula, onde o número de moles é igual ao peso da substância dividido pelo peso molecular.

Exemplo 5.1 - Determinar o número de meq/L e a molaridade de uma solução que contém 150 ppm de SO_4^{2-} . O peso molecular do íon $\text{SO}_4^{2-} = 32 + 4(16) = 96$. O peso equivalente deste íon, que é o peso molecular dividido pela valência, (valência 2) = $96/2 = 48$.

$$150 \text{ ppm} = 150 \text{ mg/L}$$

$$M = 150/96 = 1,56 \text{ milimoles/litro (mmol/L)}$$

$$\text{N}^\circ \text{ de meq/L} = 150/48 = 3,12 \text{ miliequivalente/litro (meq/L)}$$

Na tabela 5.2 são dados os fatores para transformação de mg/L em meq/L e mg/L em mmol/L ou vice-versa. Para converter mg/L em meq/L ou mmol/L, multiplicar pelo fator K_1 ou K_2 respectivamente. Para transformar meq/L ou mmol/L em mg/L, dividir por K_1 ou K_2 respectivamente.

Cátions	K_1	K_2	Cátions	K_1	K_2	Ânions	K_1	K_2
Ca^{+2}	0,04990	0,02495	Fe^{+3}	0,05372	0,01791	HCO_3^-	0,01639	0,01639
Mg^{+2}	0,08224	0,04112	H^+	0,09921	0,09921	CO_3^{2-}	0,03333	0,01666
Na^+	0,04350	0,04350	Li^+	0,14411	0,14411	SO_4^{2-}	0,02082	0,01041
K^+	0,02558	0,02558	Mg^{+2}	0,08226	0,04113	Cl^-	0,02821	0,02821
Al^{+3}	0,11119	0,03706	Mn^{+2}	0,03640	0,01820	NO_3^-	0,01613	0,01613
Ba^{+2}	0,01456	0,00728	NH_4^+	0,05543	0,05543	Br^-	0,01251	0,01251
Be^{+3}	0,33228	0,11096	Rb^+	0,01170	0,01170	F^-	0,05264	0,05264
Cd^{+2}	0,01770	0,00885	Pb^{+2}	0,00965	0,00482	I^-	0,00788	0,00788
Co^{+2}	0,03394	0,01697	Sr^{+2}	0,02283	0,01141	NO_2^-	0,02174	0,02174
Cu^{+2}	0,03148	0,01574	Zn^{+2}	0,03060	0,01530	OH^-	0,05880	0,05880
Fe^{+2}	0,03581	0,01791	S^{2-}	0,06238	0,03119	PO_4^{3-}	0,03159	0,01053

Tabela 5.2 - Fatores de conversão de unidades químicas.

5.6 Principais Propriedades e Constituintes das Águas

A água pura não existe na natureza, porque pela sua definição teórica como combinação química de oxigênio e hidrogênio só se encontra em laboratórios avançados, necessitando de sofisticadas técnicas para a sua preparação e conservação.

Sem dúvida nenhuma, a água é o solvente mais abundante, sendo capaz de incorporar grandes quantidades de substâncias ao entrar em contato com os minerais constituintes dos solos e rochas, nos quais circula.

A água é uma substância quimicamente muito ativa, que tem grande facilidade de dissolver e reagir com outras substâncias orgânicas ou inorgânicas.

As substâncias dissolvidas podem estar sob a forma molecular ou iônica porém, nas águas subterrâneas, esta última é predominante.

A água subterrânea, ao lixiviar os solos e as rochas, enriquece-se em sais minerais em solução, provenientes da dissolução dos seus minerais. Essas reações são favorecidas pelas baixas velocidades de circulação das águas subterrâneas, maiores pres-

sões e temperaturas a que estão submetidas e facilidades de dissolver CO_2 ao percolar o solo não saturado. Por estas razões, as águas subterrâneas têm concentrações de sais superiores às das águas superficiais em geral.

A composição das rochas ígneas é muito variada, entretanto sabe-se que os silicatos são predominantes. Íons como Ca^{+2} , Na^+ , Mg^{+2} e K^+ estão ligados fracamente à estrutura silicatada de forma que podem passar facilmente para a água. O processo de dissolução é influenciado pelo pH, pela temperatura e pelo grau de saturação de cada elemento. Em geral, a dissolução é mais rápida em ambientes ácidos do que em ambientes alcalinos. Os produtos da dissolução podem reagir entre si formando compostos insolúveis, principalmente argilas, que ficam na água em estado coloidal e tendem a fixar irreversivelmente o íon potássio, sendo explicado assim os baixos teores de K^+ nas águas subterrâneas.

Dependendo da composição da rocha a água pode

dissolver uma quantidade apreciável de Fe, que normalmente é precipitada na forma de hidróxido $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e portanto suas concentrações finais são normalmente baixas.

O conteúdo de Cl^- e SO_4^{2-} nas rochas ígneas é em geral muito baixo e, conseqüentemente, também é baixo nas águas dessas rochas. Em casos particulares, na presença de pirita (S_2Fe), e em meio oxidante os cristais de pirita podem gerar uma quantidade substancial do íon sulfato.

Segundo Costa (1965) os minerais que mais contribuem na salinização das águas subterrâneas de aquíferos fissurais e os íons por eles liberados estão relacionados na tabela 5.3.

Mineral	Íons	Mineral	Íons
Plagioclásio	Na^+ e Ca^{+2}	Microclina	K^+
Hornblenda	Na^+ , Ca^{+2} e Mg^{+2}	Apatita	Cl^- e Ca^{+2}
Calcita	Ca^{+2}	Alanita	Na^+ , Ca^{+2} e Mg^{+2}
Moscovita	K^+	Epidoto	Ca^{+2}
Biotita	K^+ e Mg^{+2}	Titanita	Ca^{+2}
Granada	Ca^{+2} e Mg^{+2}	Clorita	Mg^{+2}

Tabela 5.3 - Principais minerais de rochas cristalinas e os íons por eles liberados (Costa, 1965).

Nas rochas sedimentares, para que se possa definir idéias gerais de um comportamento na geração de sais solúveis é necessário fazer a seguinte classificação:

- Sedimentos clásticos (granulares resistentes e partículas hidrolizadas);
- Sedimentos químicos (por precipitação e por evaporação).

Sedimentos Clásticos - os sedimentos granulares resistentes são formados por materiais que não se dissolveram durante os processos que lhe deram origem. Podem ser formados por materiais realmente insolúveis, como o quartzo, zircão etc., e/ou por materiais mais ou menos solúveis, onde o processo de hidrólise não se completou, como por exemplo alguns silicatos resistentes, algumas micas etc. Como representantes deste grupo destacam-se os arenitos, cascalhos etc. Em geral estão parcial ou totalmente cimentadas por materiais que apresentam um certo grau de solubilidade. Normalmente os sais provenientes dessas rochas são oriundos desse cimento, que muitas vezes é **carbonato de cálcio**. A água em contato com essas rochas terá uma composição similar à do material que causa a cimentação ou da água original que participou de sua formação. Os sedimentos hidrolizados são formados em sua maior parte por partículas provenientes da hidrólise de outras rochas, como por exemplo as argilas. Em sua formação absorve uma grande

quantidade de água que vai sendo expulsa lentamente durante os processos de compactação e litificação. A água liberada pode ter uma grande quantidade de sais, principalmente se a argila for de origem marinha. Em geral, apresentam um conteúdo elevado de Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} e sílica.

Sedimentos Químicos - os sedimentos químicos por precipitação são representados principalmente pelos calcários e dolomitas. São rochas muito solúveis em presença de água com elevado teor de CO_2 e produzem, devido a sua composição, os seguintes íons: HCO_3^- , Ca^{+2} e Mg^{+2} . Os sedimentos químicos por evaporação são formados pela evaporação da água e denominados de evaporitos, sendo portanto sais bastante solúveis. Os mais comuns são anidrita (CaSO), gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e halita (NaCl). As águas em contatos com essas rochas absorvem uma grande quantidade de sais, principalmente em formações de halita onde podem se originar salmouras. As formações de anidrita e gesso podem dar concentrações elevadas de SO_4^{2-} e Ca^{+2} .

5.6.1 Propriedades Físicas

As propriedades físicas são características de ordem estética e elevados valores de algumas delas podem causar certa repugnância a consumidores mais exigentes.

As águas subterrâneas raramente são portadoras de características estéticas perceptíveis, a não ser o sabor decorrente de sais dissolvidos em quantidade excessiva.

Enquadram-se nas características de propriedades físicas os seguintes aspectos: temperatura, cor, odor, sabor, turbidez e sólidos em suspensão.

Temperatura - a amplitude térmica anual das águas subterrâneas em geral é baixa (de 1 a 2 °C) e independe da temperatura atmosférica, a não ser nos aquíferos freáticos pouco profundos, onde a temperatura é um pouco superior à da superfície. Em profundidade, depende do grau geotérmico (1 °C / 30 m em média), podendo sofrer maiores elevações provocadas por gêiser, vulcanismo, radioatividade etc. A medida de temperatura deve ser feita no local de amostragem com um termômetro apropriado. É preciso assegurar-se de que a amostra representa a temperatura da água do aquífero e não da água do interior do poço, tubulação, depósito etc.

Cor - a cor é o resultado das substâncias dissolvidas na água, provenientes principalmente da lixiviação da matéria orgânica.

A água, em geral, apresenta uma coloração azulada quando pura e com grandes espessuras, arroxeadada

quando rica em ferro, negra quando rica em manganês e amarelada quando rica em ácidos húmicos.

A medida faz-se através da comparação com uma solução padrão de Pt-Co ou disco colorido, sendo a unidade mais utilizada ppm de Pt-Co ou simplesmente ppm de Pt.

Comumente as águas subterrâneas apresentam valores de coloração inferiores a 5 ppm de Pt, mas de forma anômala podem atingir até 100 ppm de Pt.

Geralmente para ser potável, uma água não deve apresentar nenhuma cor de considerável intensidade.

Odor e Sabor - o odor e o sabor estão intimamente relacionados e, freqüentemente, o que se chama de gosto é realmente percebido como odor.

O sabor depende do teor e do tipo de sais dissolvidos além de outras substâncias em solução ou suspensão.

Existem casos em que uma água com valor elevado de sólidos totais dissolvidos (STD) tem melhor sabor que uma água com baixo teor de STD, porque esta última pode conter um sal que exerça maior influência sobre o sabor do que os sais que existam na água de elevado teor de STD.

O odor e o sabor são determinações organolépticas subjetivas e seletivas do uso das águas potáveis para abastecimento humano. As águas com mais de 300 mg/L de Cl⁻ (cloretos) têm sabor salgado, com mais de 400 mg/L de SO₄⁻² (sulfatos) têm gosto salgado e amargo etc. Na tabela 5.4, a seguir, estão descritos os principais sais e gases que dão sabor à água subterrânea.

Sais e Gases	Fórmula Química	Sabor
Cloreto de sódio	ClNa	Salgado
Sulfato de Sódio	SO ₄ Na ₂	Ligeiramente Salgado
Bicarbonato de Sódio	CO ₃ HNa	Ligeiramente Salgado a Doce
Carbonato de Sódio	CO ₃ Na ₂	Amargo e Salgado
Cloreto de Cálcio	Cl ₂ Ca	Fortemente Amargo
Sulfato de Cálcio	SO ₄ Ca	Ligeiramente Amargo
Sulfato de Magnésio	SO ₄ Mg	Ligeiramente Amargo em Saturação
Cloreto de Magnésio	Cl ₂ Mg	Amargo e Doce
Gás Carbônico	CO ₂ livre	Picante

Tabela 5.4 - Principais sais e gases que dão sabor à água subterrânea.

5.6.2 Propriedades Iônicas

Condutividade Elétrica (CE) - é a medida da facilidade de uma água conduzir a corrente elétrica, estando diretamente ligada com o teor de sais dissolvidos sob a forma de íons.

A unidade de medida da condutância é o Mho, inverso do Ohm, unidade de resistência elétrica. Os valores da condutividade para as águas subterrâneas são referidos ao milionésimo do Mho/cm, ou seja, microMho/cm (µMho/cm a uma temperatura padrão de 25 °C).

A condutividade aumenta com a elevação da temperatura, por isso é necessário anotar a temperatura de referência da água amostrada.

Para medir o odor, dilui-se a água amostrada com água destilada até que nenhum odor seja perceptível. O resultado é expresso pelo número de maior diluição que ainda dá um odor.

A medida do sabor é feita diluindo-se a água amostrada com água destilada e experimenta-se até que nenhum sabor seja perceptível. Expressa-se o resultado em número de maior diluição que ainda dá um sabor.

Turbidez - é a dificuldade da água para transmitir a luz, provocada pelos sólidos em suspensão (silte, argila, matéria orgânica etc.) que sujam a água, dificultando a passagem da luz.

Mede-se com o turbidímetro e os valores são dados em FTU (*Formazin Turbidity Unit*), ou em UNT (Unidade Nefelométrica de Turbidez). Esta última é mais utilizada no Brasil.

Sólidos em suspensão - corresponde à carga sólida em suspensão (silte, argila, matéria orgânica) depois de seca e pesada, sendo medida em termos de mg/L. A carga sólida em suspensão pode ser separada por simples filtração.

Segundo Logan (1965) o termo sólidos filtráveis seria mais apropriado, em vista de não ser separado o material coloidal durante a filtração da água.

As águas subterrâneas, na sua maioria, praticamente não têm sólidos em suspensão, excetuando-se as águas que circulam em aquíferos cárstico-fissurais ou em poços mal desenvolvidos com produção de argila, silte e areias.

A condutividade elétrica da água mede-se com o condutivímetro portátil no local de amostragem, com erro menor que 5%. Nos modernos condutivímetros, os valores da CE já estão corrigidos de acordo com a temperatura. Se não houver correção automática deverão ser corrigidos de acordo com a tabela 5.5, usada internacionalmente.

Dureza - é definida como o poder de consumo de sabão por determinada área ou a capacidade da água neutralizar o sabão pelo efeito do cálcio, magnésio ou outros elementos como Fe, Mn, Cu, Ba etc. Em geral usa-se o teor de cálcio e magnésio de uma água, expresso em teores de carbonato de cálcio, para definir a dureza.

°C	f										
3,0	1,709	18,6	1,147	22,2	1,060	25,8	0,983	29,4	0,918	33,0	0,858
4,0	1,660	18,8	1,142	22,4	1,055	26,0	0,979	29,6	0,914	34,0	0,843
5,0	1,613	19,0	1,136	22,6	1,051	26,2	0,975	29,8	0,911	35,0	0,829
6,0	1,569	19,2	1,131	22,8	1,047	26,4	0,971	30,0	0,907	36,0	0,815
7,0	1,528	19,4	1,127	23,0	1,043	26,6	0,967	30,2	0,904	37,0	0,801
8,0	1,488	19,6	1,122	23,2	1,038	26,8	0,964	30,4	0,901	38,0	0,788
9,0	1,448	19,8	1,117	23,4	1,034	27,0	0,960	30,6	0,897	39,0	0,775
10,0	1,411	20,0	1,112	23,6	1,029	27,2	0,956	30,8	0,894	40,0	0,763
11,0	1,375	20,2	1,107	23,8	1,025	27,4	0,953	31,0	0,890	41,0	0,750
12,0	1,341	20,4	1,102	24,0	1,020	27,6	0,950	31,2	0,887	42,0	0,739
13,0	1,309	20,6	1,097	24,2	1,016	27,8	0,947	31,4	0,884	43,0	0,727
14,0	1,277	20,8	1,092	24,4	1,012	28,0	0,943	31,6	0,880	44,0	0,716
15,0	1,247	21,0	1,087	24,6	1,008	28,2	0,940	31,8	0,877	45,0	0,705
16,0	1,218	21,2	1,082	24,8	1,004	28,4	0,936	32,0	0,873	46,0	0,694
17,0	1,189	21,4	1,078	25,0	1,000	28,6	0,932	32,2	0,870	47,0	0,683
18,0	1,163	21,6	1,073	25,2	0,996	28,8	0,929	32,4	0,867		
18,2	1,157	21,8	1,068	25,4	0,992	29,0	0,925	32,6	0,864		
18,4	1,152	22,0	1,064	25,6	0,988	29,2	0,921	32,8	0,861		

Tabela 5.5 - Fatores de temperatura para a correção de medições da condutividade elétrica (Logan, 1965).

A dureza pode ser expressa como dureza temporária, dureza permanente e dureza total.

A dureza temporária ou dureza de carbonatos é causada pelos íons de cálcio e de magnésio que se combinam com o bicarbonato e o carbonato, podendo ser eliminada com a ebulição da água.

A dureza permanente ou dureza de não carbonatos (cloretos e sulfatos) é a dureza que persiste após a fervura (ebulição) da água. É produzida pelos íons de cálcio e de magnésio que se combinam com os íons de sulfato, cloreto, nitrato e outros.

A dureza total é a soma da dureza temporária com a dureza permanente.

É simples separar a dureza de carbonatos e a de não carbonatos, se a alcalinidade e a dureza tiverem sido determinadas, pois a alcalinidade mede a dureza de carbonatos. A porção da dureza que excede a alcalinidade é a de não carbonatos.

As durezas são expressas em mg/L de CaCO₃, mesmo que seja devido ao sulfato de magnésio. Se uma água tem uma dureza de 210 mg/L de CaCO₃, equivale a dizer que essa água tem uma dureza equivalente àquela de uma solução que contenha 210 mg/L de CaCO₃, como se toda a dureza fosse causada apenas pela presença de carbonato de cálcio.

Os valores de dureza são expressos em graus:

- 1° francês (°F) = 10,00 mg/L de CaCO₃
- 1° americano = 17,16 mg/L de CaCO₃
- 1° russo = 2,50 mg/L de CaCO₃
- 1° alemão = 17,86 mg/L de CaCO₃

As águas duras são incrustantes e produzem grandes

consumos de sabão, além de dificultar o cozimento dos alimentos.

No Brasil, há algum tempo atrás, a unidade mais utilizada para medir a dureza era o grau francês. Atualmente os valores de dureza são expressos em miligrama por litro (mg/L) ou miliequivalente por litro (meq/L) da concentração em CaCO₃. As tabelas 5.6 e 5.7 mostram as classificações da água quanto à dureza, com base em duas referências distintas (Logan, 1965; Custódio & Llamas, 1983).

TIPO	TEOR DE CaCO ₃ (mg/L)
Mole	0 -100
Intermediária	100-200
Dura	Acima de 200

Tabela 5.6 - Classificação das águas segundo a dureza em mg/L de CaCO₃ (Logan, 1965).

TIPO	TEOR DE CaCO ₃ (mg/L)
Branda	< 50
Pouco Dura	50-100
Dura	100-200
Muito Dura	> 200

Tabela 5.7 - Classificação das águas segundo a dureza em mg/L de CaCO₃ (Custódio & Llamas, 1983).

Alcalinidade - é definida como a capacidade de uma água neutralizar ácidos, sendo uma consequência direta da presença e/ou ausência de carbonatos e bicarbonatos. A alcalinidade pode ser determinada por:

- TA (titulação alcalimétrica) = OH⁻ + CO₃⁻²
- TAC (titulação alcalimétrica completa) = OH⁻ + CO₃⁻² + HCO₃⁻

As alcalinidades TA e TAC são expressas em grau francês (°F) ou em CaCO₃ (mg/L).

pH - é a medida da concentração hidrogeniônica da água ou solução, sendo controlado pelas reações químicas e pelo equilíbrio entre os íons presentes.

O pH é essencialmente uma função do gás carbônico dissolvido e da alcalinidade da água. Varia de 1 a 14, sendo neutro com o valor 7, ácido com valores inferiores a 7 e alcalino ou básico com valores superiores a 7. A escala dos valores do pH é tal que a mudança de uma unidade significa um aumento de 10 vezes na concentração do íon hidrogênio.

A molécula de água (H₂O) tem uma leve tendência de romper-se em dois íons do mesmo modo que os sais (NaCl, Ca(HCO₃)₂, CaSO₄) dissolvidos na água. Tendo a água a estrutura H.OH, quando se ioniza, divide-se em cátion H⁺ e ânion OH⁻, chamado de íon hidroxila ou oxidrila.

A maioria das águas subterrâneas tem pH entre 5,5 e 8,5. Em casos excepcionais pode variar entre 3 e 11. Mede-se o pH com o pHmetro portátil (precisão 0,1 a 0,2) ou colorimetricamente (precisão 0,5 que é muitas vezes insuficiente para a pesquisa), no local da coleta da amostra.

Os valores de pH determinados em laboratórios estão sempre alterados, em geral mais altos que a realidade, em função de fugas de gases, oxidações e/ou reduções e variações de temperaturas a que estão sujeitas as amostras de água durante a sua coleta, armazenamento e transporte.

Resíduo Seco (RS) - é o peso dos sais resultantes da evaporação de um litro d'água, após a filtração para a remoção de materiais em suspensão. Os resultados, comumente, são expressos em mg/L.

Em uma análise química a soma de todos os cátions, ânions e colóides subtraídos de metade do bicarbonato deve ser aproximadamente igual ao resíduo seco (RS), segundo a expressão:

$$\Sigma \text{cátions} + \Sigma \text{ânions} + \Sigma \text{colóides} - \frac{1}{2} \text{HCO}_3^- \cong \text{RS}$$

Sólidos Totais Dissolvidos (STD) - é o peso total dos constituintes minerais presentes na água, por unidade de volume. Representa a concentração de todo o material dissolvido na água, seja ou não volátil. Comumente os sólidos totais dissolvidos são um pouco superior ao resíduo seco, em função do HCO₃⁻ (bicarbonato), que em altas temperaturas (> 100 °C) se decompõe em parte como CO₃⁻² e em parte como CO₂, que se volatiliza e evapora da amostra.

A medida dos sólidos totais dissolvidos é aproximadamente igual ao resíduo seco mais ½ de HCO₃⁻ em mg/L (STD \cong RS + ½ HCO₃⁻).

Na maioria das águas subterrâneas naturais, a condutividade elétrica da água multiplicada por um fator,

que varia entre 0,55 e 0,75, gera uma boa estimativa dos sólidos totais dissolvidos na água. Para as águas salinas, o fator é comumente maior que 0,75, porém para as águas ácidas pode ser menor que 0,55.

Nas águas dos mares, o STD varia em torno de 35.000 mg/L.

Demanda Química de Oxigênio (DQO) - mede a capacidade de uma água consumir oxigênio durante processos químicos. É indicada para medir o teor de matéria orgânica oxidável e de substâncias capazes de consumir oxigênio (Fe⁺², Mg⁺², NH₄⁺ etc.).

Nas águas subterrâneas, os valores comumente situam-se na faixa de 1 a 5 mg/L de O₂. Os valores acima de 10 mg/L de O₂ podem ser um claro indicio de contaminação.

Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) - é a medida da quantidade de oxigênio necessária para consumir a matéria orgânica contida na água, mediante processos biológicos aeróbicos. É uma medida muito importante de contaminação da água e deve referir-se a um certo tempo (24 horas, 5 dias etc.). O tempo de referência mais usual é 5 dias.

Nas águas subterrâneas, em geral, o DBO é inferior a 1 mg/L de O₂. Valores mais elevados indicam contaminação.

5.6.3 Constituintes Iônicos Principais

Nas águas subterrâneas, a grande maioria das substâncias dissolvidas encontra-se no estado iônico. Alguns destes constituintes iônicos, os principais, estão presentes em quase todas as águas subterrâneas e a sua soma representa a quase totalidade dos íons presentes. A breve descrição das principais características desses íons é feita a seguir, baseada fundamentalmente em Custódio & Llamas (1983).

Cátions:

Sódio (Na⁺) - é um dos metais alcalinos mais importantes e abundantes nas águas subterrâneas. Está presente em todas as águas, predominando em algumas, devido as suas características como:

- Distribuição ampla nos minerais-fonte;
- Baixa estabilidade química dos minerais que o contém;
- Solubilidade elevada e difícil precipitação da maioria dos seus compostos químicos em solução.

Ocorre principalmente sob a forma de cloretos nas águas subterrâneas e seus minerais-fonte em rochas ígneas são essencialmente os feldspatos plagioclásios, feldspatóides (nefelina e sodalita), anfíbios e piroxênios.

O sódio é o principal responsável pelo aumento constante da salinidade das águas naturais do ponto de vista catiônico. Há, em geral, um aumento gradativo dos teores de sódio das águas subterrâneas a partir da zona de recarga do aquífero em direção às suas porções mais confinadas ou dos seus exutórios.

A concentração do sódio varia, em geral, entre 0,1 e 100 mg/L nas águas subterrâneas e entre 1 e 150 mg/L em águas naturais doces, atingindo 11.100 mg/L nas águas do oceano Atlântico, em média, e podendo chegar a 100.000 mg/L nas salmouras naturais.

As águas naturais com elevados teores de Na^+ geralmente possuem elevadas concentrações de F^- .

As águas com concentrações elevadas de sódio são prejudiciais às plantas por reduzir a permeabilidade do solo, sendo especialmente nocivas quando as concentrações de Ca e Mg são baixas.

Potássio (K^+) - apesar do potássio e do sódio pertencerem ao mesmo grupo dos metais alcalinos, seus comportamentos nos processos de solubilização são diferentes.

O potássio é o sexto colocado na escala de abundância dos metais nas rochas ígneas. Ocorre em pequenas quantidades ou está ausente nas águas subterrâneas, devido à sua participação intensa em processos de troca iônica, além da facilidade de ser adsorvido pelos minerais de argila e de seus sais serem bastante utilizados pelos vegetais.

Ocorre principalmente nos feldspatos potássicos, micas e leucitas, em rochas ígneas e metamórficas. Altas concentrações de potássio podem ser encontradas nos minerais de carnalita e silvinita, em evaporitos.

Nas águas meteóricas os teores de potássio estão geralmente no intervalo de 0,1 a 4 mg/L, enquanto as águas do oceano Atlântico apresentam, em média, 400 mg/L.

Os teores de potássio nas águas subterrâneas são inferiores a 10 mg/L, sendo mais freqüentes valores entre 1 e 5 mg/L.

No corpo humano, o potássio além de regular os batimentos cardíacos controla os impulsos nervosos e as contrações musculares. Sua carência pode provocar fadiga, baixa de açúcar no sangue e insônia, enquanto seu excesso pode causar câimbra, fadiga, paralisia muscular e diarreia.

O potássio é muito importante para o desenvolvimento dos vegetais e é comumente adicionado ao solo como fertilizante.

Cálcio (Ca^{+2}) - é o elemento mais abundante existente na maioria das águas e rochas do planeta Terra.

Os sais de cálcio possuem moderada a elevada solubilidade, sendo muito comum precipitar como

carbonato de cálcio (CaCO_3). É um dos principais constituintes da água e o principal responsável pela dureza. Apresenta-se, em geral, sob a forma de bicarbonato e raramente como carbonato.

Ocorre principalmente nos minerais calcita, aragonita e dolomita, em rochas calcárias, sendo o plagioclásio e a apatita as maiores fontes de cálcio das rochas ígneas para as águas subterrâneas.

A solubilidade do bicarbonato de cálcio (CaCO_3) aumenta em presença de sais de Na^+ e K^+ .

Nas águas meteóricas os teores de cálcio variam no intervalo 0,1 a 10 mg/L e nas águas do oceano Atlântico os valores oscilam em torno de 480 mg/L.

Nas águas subterrâneas, os teores de cálcio variam, em geral, entre 10 e 100 mg/L.

No corpo humano o cálcio tem a função de manter os ossos saudáveis, além de atuar no mecanismo de coagulação do sangue, controlar os impulsos nervosos e as contrações musculares. Sua carência provoca raquitismo e osteoporose e seu excesso provoca dores musculares, fraqueza, sede, desidratação, enjôo e pedras nos rins. Segundo os médicos ortomoleculares, sua ingestão em demasia pode causar o envelhecimento da célula.

É benéfico à agricultura sendo essencial para o crescimento dos vegetais e a sua abundância em águas para irrigação tende a favorecer a redução dos perigos da alta concentração de sódio no solo.

Magnésio (Mg^{+2}) - o magnésio apresenta propriedades similares ao cálcio, porém é mais solúvel e mais difícil de precipitar. Quando em solução, tem a tendência de nela permanecer, daí o enriquecimento dos seus sais nas águas dos oceanos.

Os minerais fontes de magnésio mais freqüentes são: magnesita, biotita, granada, hornblenda, clorita, alanita e olivina. O magnésio ocorre principalmente em rochas carbonatadas.

Juntamente com o cálcio é o responsável pela dureza e produz gosto salobro nas águas. Ocorre sob a forma geral de bicarbonato.

As águas meteóricas apresentam teores de magnésio entre 0,4 e 1,6 mg/L e a água do oceano Atlântico tem valor médio de aproximadamente 1.410 mg/L.

As águas subterrâneas apresentam teores mais freqüentes de magnésio no intervalo de 1 a 40 mg/L.

No corpo humano, o magnésio tem a função de converter o açúcar em energia, além de ser necessário para o bom funcionamento dos nervos e músculos. Sua deficiência causa nervosismo e tremores e seu excesso é maléfico para a saúde humana provocando distúrbios intestinais (atua como laxante).

É benéfico à agricultura, pois é um dos principais componentes da clorofila, porém em teores mais elevados é maléfico.

Ferro (Fe) - pode estar presente com baixos teores ($< 0,3$ mg/L) em quase todas as águas. Ocorre sob diversas formas químicas e, freqüentemente, aparece associado ao manganês. Geralmente o ferro analisado é expresso em termos de ferro total em mg/L. Ocorre principalmente sob a forma de Fe^{+3} (hidróxido férrico) podendo também ocorrer como Fe^{+2} (hidróxido ferroso). O ferro, no estado ferroso, é instável na presença do oxigênio do ar, mudando para o estado férrico. Quando a água que o contém é exposta ao oxigênio do ar, os íons ferrosos oxidam-se tornando-se férricos.

Os minerais ferromagnesianos, componentes dos diversos litotipos ou de solos lateríticos, tais como piroxênios, olivinas e biotita são os principais minerais portadores de ferro. Nos arenitos e nos folhelhos os óxidos, os carbonatos e os hidróxidos de ferro constituem muitas vezes o material de cimentação.

Alto teor de ferro na água subterrânea pode estar ligado à ocorrência de ferrobactérias ou mesmo à corrosão do revestimento ou filtro do poço.

No corpo humano, o ferro atua na formação da hemoglobina (pigmento do glóbulo vermelho que transporta o oxigênio dos pulmões para os tecidos). A sua carência pode causar anemia e seu excesso pode aumentar a incidência de problemas cardíacos e diabetes.

A avaliação do ferro nas águas subterrâneas, para o consumo humano, dá-se em função das suas propriedades organolépticas. Segundo Monmaney (1992), estudos recentes reavaliaram a ocorrência da intoxicação por ferro (hemocromatose), originada por distúrbios genéticos, e agravada pela ingestão de compostos de ferro, observando-se uma freqüência de casos muito superior à suspeitada anteriormente.

A sua presença causa problemas ao abastecimento doméstico e industrial.

Ânions:

Cloreto (Cl⁻) - está presente em todas as águas naturais, com valores situados entre 10 e 250 mg/L nas águas doces. O cloreto, em geral, é muito solúvel e muito estável em solução, logo, dificilmente precipita. Não oxida e nem se reduz em águas naturais.

É proveniente da lixiviação de minerais ferromagnesianos de rochas ígneas e de rochas evaporíticas tal como o sal-gema. As rochas ígneas são pobres em cloretos.

A alta solubilidade e o lento movimento das águas no aquífero vão provocando aumentos gradativos e constantes dos teores de cloretos nas águas subterrâneas na direção do fluxo.

As águas subterrâneas apresentam geralmente teores de cloretos inferiores a 100 mg/L. Já nas águas dos mares são abundantes com valores entre 18.000 e 21.000 mg/L, podendo chegar a 220.000 mg/L nas salmouras naturais (saturação).

O cloreto é um bom indicador de poluição para aterros sanitários e lixões. Altas quantidades de cloretos são tóxicos para a maioria dos vegetais, inibindo o seu crescimento.

Sulfato (SO_4^{2-}) - são sais moderadamente solúveis a muito solúveis, exceto os sulfatos de estrôncio ($SrSO_4$) e os de bário ($BaSO_4$). Em água doce o sulfato de cálcio ($CaSO_4$) satura a 1.500 mg/L e pode chegar até 7.200 mg/L em águas salinas. Em meio redutor, com abundante matéria orgânica, pode sofrer uma redução bacteriana a S ou S^{2-} , porém em geral é estável.

Origina-se da oxidação do enxofre presente nas rochas e da lixiviação de compostos sulfatados (gipsita e anidrita).

As águas subterrâneas apresentam geralmente teores de sulfatos inferiores a 100 mg/L, principalmente na forma de SO_4^{2-} e HSO_4^- . Segundo Hem (1985), este último predomina nas águas muito ácidas ($pH < 2$), devido à dissociação incompleta do ácido sulfúrico.

A água do oceano Atlântico apresenta, em média, 2.810 mg/L de sulfatos. As águas subterrâneas com excesso de sulfato (> 400 mg/L) podem causar efeitos laxativos (Batalha & Parlato, 1977) e na presença de íons de magnésio e sódio pode provocar distúrbios gastrointestinais.

O sulfato ferroso é de alta periculosidade se consumido na forma pura, podendo ser fatal se ingerido por crianças em quantidades superiores a 7,8 g. O sulfato aumenta a salinidade dos solos.

Bicarbonato (HCO_3^-) - este íon não se oxida nem se reduz em águas naturais, porém pode precipitar com muita facilidade como bicarbonato de cálcio ($CaCO_3$). Varia entre 50 e 350 mg/L em águas doces, podendo chegar a 800 mg/L. A água do mar possui teores da ordem de 100 mg/L.

É benéfico aos vegetais, principalmente na forma de bicarbonato de cálcio.

Carbonato (CO_3^{2-}) - a quantidade relativa de íons de carbonato é função do pH e do conteúdo de gás carbônico. Em águas naturais doces, a quantidade de carbonato será muito baixa em comparação com a de bicarbonato.

Segundo Logan (1965), o carbonato somente excederá o bicarbonato quando o pH for igual ou superior a 10.

O carbonato é indesejável em águas para a irrigação, pois sua presença na forma de carbonato de sódio é altamente tóxico para os vegetais.

Nitrato (NO_3^-) - ocorre em geral com pequeno teor. É muito móvel e pode ser removido das camadas superiores do solo para a água (Bower, 1978).

O nitrato representa o estágio final da oxidação da matéria orgânica e teores acima de 5 mg/L podem

ser indicativos de contaminação da água subterrânea por atividade humana (esgotos, fossas sépticas, depósitos de lixo, cemitérios, adubos nitrogenados, resíduos de animais etc.).

Os resíduos de produtos protéicos provenientes de esgotos, fezes etc. são ricos em nitrogênio e se decompõem em nitratos na presença de oxigênio, de acordo com o ciclo do nitrogênio (nitrogênio orgânico, amônia, nitrito e nitrato). A oxidação do amoníaco (NH_3) para nitrito (NO_2^-) ocorre com a participação de bactérias especializadas do grupo nitrosomonas. A oxidação do nitrito para nitrato (NO_3^-) requer a participação de bactérias autótrofas do grupo nitrobactérias. A presença de nitrito (NO_2^-) na água subterrânea é um indicativo de poluição recente.

As águas subterrâneas apresentam geralmente teores de nitrato no intervalo de 0,1 a 10 mg/L porém, em águas poluídas, os teores podem chegar a 1.000 mg/L. A água do mar possui em torno de 1 mg/L.

Altas concentrações de nitrato podem produzir intoxicação em criança ou até levá-la à morte por metahemoglobinemia (cianose) em casos extremos. O nitrato também tem ação na produção de nitrosaminas no estômago do homem, substâncias essas conhecidas como carcinógenas. Hill *et al.* (1973) mostraram correlações positivas entre câncer gástrico e populações que ingeriam águas com altas taxas de nitrato.

É prejudicial à saúde humana, porém trata-se de um composto favorável para a agricultura.

5.6.4 Principais Constituintes Secundários

Os constituintes iônicos secundários são inúmeros e em concentrações inferiores a 1% em relação aos anteriormente descritos, porém alguns são freqüentemente encontrados nas águas subterrâneas, como boro, brometos, sílica etc., enquanto outros (os traços) são raros e estão presentes em quantidades dificilmente mensuráveis por meios químicos usuais, mas nem por isso deixam de ser importantes para a potabilidade da água.

A análise dos constituintes secundários deve ser solicitada quando há indícios de sua presença na água por alguma circunstância especial, como o meio geológico das formações aquíferas, proximidade de qualquer atividade industrial, comercial e/ou presença de focos de contaminações potenciais (lixões, aterro sanitário, depósitos de rejeitos de mineração, lagoas de contenção de rejeito industrial etc.). Em águas contaminadas os constituintes secundários e os traços podem atingir concentrações compatíveis com as dos constituintes principais. Suas determinações oneram bastante o custo final da análise química, porque a maioria desses elementos é de difícil detecção, exigindo técnicas e equipamentos sofisticados e caros.

A seguir, são apresentados os principais constituintes secundários.

Boro (B^{+3}) - encontra-se dissolvido como H_3BO_3 parcialmente dissociado como H_2BO_3^- . As águas subterrâneas apresentam geralmente teores inferiores a 0,1 mg/L, podendo chegar a 10 mg/L. A água do mar possui em torno de 4,6 mg/L. É pouco prejudicial à saúde do homem e em concentrações elevadas é relativamente tóxico aos vegetais.

Brometo (Br) - seu comportamento químico é similar ao do íon cloreto (Cl^-) e seu estudo tem interesse para o entendimento da origem das águas salgadas. Ocorre em geral com concentrações inferiores a 0,01 mg/L em águas doces e nas águas marinhas seus teores variam em torno de 65 mg/L. Nas águas doces e marinhas a razão de $r\text{Cl}/r\text{Br}$ é de aproximadamente 675 ($r = \text{meq/L}$).

Compostos Fenólicos - os compostos fenólicos mais freqüentemente encontrados nas águas subterrâneas são os hidróxidos derivados do benzeno. Esses são agentes poluentes provenientes de rejeitos de águas industriais, oxidação de pesticidas, degradação microbiana de herbicidas etc.

Fosfato (PO_4^{3-}) - segundo Mathess & Harvey (1982), devido a ação dos microrganismos, a concentração de fosfato deve ser baixa ($< 0,5 \text{ mg/L}$) em águas naturais. Valores acima de 1,0 mg/L geralmente são indicativos de águas poluídas. O fósforo por via antropogênica pode ser acrescido às águas subterrâneas por derivados de detergentes, efluentes domésticos, inseticidas e pesticidas.

A presença de Ca^{+2} limita a concentração do fosfato e a ocorrência do CO_2 dissolvido a favorece.

O fosfato apresenta uma nítida tendência para formar compostos com vários íons e coligações fortes com os minerais de argila. Sua concentração varia geralmente entre 0,01 e 1 mg/L, podendo chegar a 10 mg/L.

Manganês (Mn) - assemelha-se ao ferro quimicamente em termos de ocorrência nas águas subterrâneas. É menos abundante que o ferro nas rochas, conseqüentemente sua presença nas águas naturais é menos comum e a sua concentração, em geral, é muito menor que a do ferro.

Ocorre principalmente sob a forma de Mn^{+2} podendo também ocorrer como Mn^{+3} . O manganês, no estado Mn^{+2} , é instável em presença do ar, mudando para o estado MnO_2 quando a água que o contém é exposta ao ar, pois oxida-se facilmente.

O bicarbonato manganoso decompõe-se da mesma forma que o bicarbonato ferroso, deixando a água sob a forma de um depósito de cor negra e de aspecto fuliginoso, ao desprender-se o gás carbônico. O manganês, bem como o ferro, pode ser conservado em solução mediante a adição de um pouco de hexametáfosfato à água.

O manganês freqüentemente está presente com baixos

teores ($< 0,2 \text{ mg/L}$) em quase todas as águas naturais.

Silica (SiO_2) - o silício, embora seja o elemento mais largamente encontrado nas rochas, não ocorre em quantidades significativas nas águas subterrâneas. Aparece freqüentemente sob a forma de partículas coloidais (SiO_4H_4), devido principalmente a sua alta estabilidade química na maioria dos minerais, além da baixa solubilidade dos compostos que forma no intemperismo das rochas. A combinação do oxigênio com o silício forma o óxido chamado sílica (SiO_2).

O intemperismo de minerais de argila e os feldspatos constituem as principais fontes de sílica para as águas subterrâneas. Outra importante fonte de liberação do silício é o quartzo (SiO_2), que é um dos mais resistentes minerais ao ataque físico-químico. Teores de 20 mg/L , nas águas subterrâneas, não são raros. Nos oceanos, os teores de sílica (SiO_2) variam entre 1 e 30 mg/L . Nas águas bicarbonatadas sódicas, os teores de sílica podem chegar a 100 mg/L .

Sua presença nas águas não prejudica a saúde nem a agricultura, porém é prejudicial quando as águas são utilizadas para fins industriais porque a sílica forma incrustações resistentes, principalmente em caldeiras.

Zinco (Zn^{+2}) e Cobre (Cu^+) - o zinco, entre os metais pesados, é o mais solúvel. A sua concentração geralmente é inferior a $10 \text{ } \mu\text{g/L}$ nas águas subterrâneas (Mathess, 1973).

O cobre tem baixa solubilidade e ocorre nas águas subterrâneas com teores inferiores a $1 \text{ } \mu\text{g/L}$. Maiores concentrações ocorrem em águas que percolam jazidas de cobre. Segundo Hem (1985), nos Estados Unidos foram encontradas águas subterrâneas com teores de 312 mg/L de Cu^+ .

Estes metais são tolerados para o consumo humano até os limites de 5 mg/L e $1,0 \text{ mg/L}$, respectivamente.

5.6.5 Principais Constituintes Tóxicos e Carcinógenos

Arsênico (As) - as fontes naturais de arsênio são, principalmente, jazidas de metais, onde o elemento se encontra na forma de arsenita (AsO_4^{-3}). As principais fontes antrópicas são inseticidas, herbicidas e resíduos industriais à base de arsênio.

Nas águas subterrâneas, as concentrações de arsênio são comumente abaixo de $0,1 \text{ mg/L}$ porém, em águas de poços petrolíferos e em águas minerais, pode ocorrer concentrações de até 4 mg/L .

Muito perigoso à saúde pública, a ingestão de 100 mg envenena seriamente o organismo humano. É carcinógeno, sendo o seu limite de aceitação de $0,05 \text{ mg/L}$.

Bário (Ba^{+2}) - o consumo de 550 a 600 mg de bário pelo homem é fatal. O seu excesso causa bloqueio nervoso e/ou aumento da pressão sanguínea por vasoconstrição.

Cádmio (Cd^{+2}) - as águas subterrâneas em contato com minerais de chumbo e zinco podem ter teores em torno de $20 \text{ } \mu\text{g/L}$.

É altamente tóxico para a saúde humana. Seu excesso pode provocar hipertensão arterial, anemia, retardamento de crescimento e morte.

Chumbo (Pb) - o chumbo, segundo Hem (1985), ocorre com concentrações médias de 16 ppm em rochas ígneas, 14 ppm em arenitos e 80 ppm em folhelhos. Segundo Mathess (1973), as águas subterrâneas têm quantidades médias em torno de $20 \text{ } \mu\text{g/L}$.

Esse metal é tolerado para o consumo humano até o limite de $0,5 \text{ mg/L}$. Teores acima deste podem provocar uma intoxicação variável, em função da quantidade acumulada no organismo do homem, e podem causar danos cerebrais ou levar à morte em casos extremos.

Fluoretos (F^-) - os fluoretos, freqüentemente, são encontrados em pequenas concentrações nas águas subterrâneas. A principal fonte de fluoretos em rochas ígneas é a fluorita.

Possui solubilidade limitada e pouco contribui para a alcalinidade da água, pois se hidroliza rapidamente.

Freqüentemente ocorre com concentrações entre $0,1$ e $1,5 \text{ mg/L}$ nas águas naturais, podendo chegar, às vezes, até 10 mg/L e, raramente, a 50 mg/L em águas muito sódicas com pouco cálcio. Nas águas dos oceanos seus valores estão situados entre $0,6$ a $0,7 \text{ mg/L}$.

Em regiões áridas, os fluoretos podem aparecer com quantidades elevadas. A presença do cálcio limita a concentração do flúor.

O flúor, em baixos teores, até $1,5 \text{ mg/L}$ é benéfico à saúde na prevenção de cáries dentárias de crianças em fase de crescimento. Acima deste teor já é prejudicial, causando manchas nos dentes (fluorose dental) e deformação dos ossos. Doses excessivas levam o homem à morte. É muito tóxico para os vegetais.

Selênio (Se) - o selênio é muito raro na natureza e seu comportamento químico é semelhante ao do enxofre. Nas águas subterrâneas, sua concentração varia em torno de $1 \text{ } \mu\text{g/L}$.

É tóxico para homens e animais em concentrações acima de $0,01 \text{ mg/L}$. O seu excesso provoca aumento de incidência de cárie dentária e é carcinógeno.

5.6.6 Principais Gases Dissolvidos na Água

Os gases dissolvidos na água subterrânea não são comumente determinados nas análises químicas, sendo o oxigênio, o gás sulfídrico e o gás carbônico os de maior interesse para os estudos da água subterrânea.

Como a solubilidade dos gases varia no sentido inverso da temperatura e aumenta proporcionalmente com a pressão, os gases dissolvidos influem

nos problemas de corrosão de revestimentos e filtros metálicos de poços tubulares, bem como na deposição de materiais incrustantes.

Oxigênio Dissolvido (O_2) - o oxigênio pode estar dissolvido em pequena quantidade na água subterrânea e sua concentração é função da temperatura, pressão e do total de sais dissolvidos na água.

A maior parte do ar dissolvido na água que infiltra no solo é consumido na oxidação da matéria orgânica durante a percolação da água na zona de aeração.

O oxigênio dissolvido corrói o ferro, o aço e o latão. Se há um aumento na temperatura, o ataque corrosivo tende a se acelerar e a quantidade de oxigênio dissolvido a diminuir. A maioria das

águas subterrâneas tem concentrações de O_2 entre 0 e 5 mg/L.

Gás Carbônico (CO_2) - a sua presença deve-se principalmente à decomposição da matéria orgânica contida no subsolo. Frequentemente sua concentração varia no intervalo de 1 a 30 mg/L.

A presença de gás carbônico na água subterrânea é significativa quando ocorre cálcio e bicarbonato em solução.

Gás Sulfídrico (H_2S) - a água subterrânea que contém gás sulfídrico é reconhecida pelo seu cheiro de "ovo podre".

É suficiente apenas um teor de 0,5 mg/L deste gás na água fria para o odor ser percebido.

O gás sulfídrico na água forma um ácido fraco, tornando-a corrosiva.

5.7 Razões Iônicas

As razões iônicas são as relações entre os íons dissolvidos em uma água. Estas relações podem indicar um certo relacionamento com o litotipo do qual a água se origina, indicar a ação de fenômenos modificadores ou indicar uma característica específica da água considerada.

Pode-se estabelecer vários tipos de razões cujo objetivo é função do problema a estudar. É comum designar estas razões com o nome de índices hidrogeoquímicos.

As razões iônicas mais frequentemente utilizadas no estudo hidrogeoquímico, segundo Custódio & Llamas (1983), estão a seguir descritas e seus valores são expressos em meq/L (como indica o símbolo r).

Razão rMg^{+2}/rCa^{+2} - nas águas continentais, esta razão varia frequentemente entre 0,3 e 1,5. Os valores próximo de 1 indicam uma provável influência de terrenos dolomíticos ou com serpentina e valores superiores a 1 sugerem, em geral, relações com litotipos ricos em silicatos magnesianos, como gabros e basaltos. Entretanto, é preciso observar que quando ocorre precipitação de $CaCO_3$ em uma água, aumenta a razão rMg^{+2}/rCa^{+2} sem que seja indicação dos litotipos atravessados. No caso da dissolução do calcário, ocorre uma diminuição desta razão.

A água do mar tem razão rMg^{+2}/rCa^{+2} em torno de 5 e, por isso, as águas que circulam em litologias de origem marinha ou que tenham sofrido mistura com a água do mar têm também esta razão elevada. O aumento do conteúdo de cloretos e da razão rMg^{+2}/rCa^{+2} pode ser um bom indicio de contaminação por água de origem marinha.

Nos processos de troca iônica que produzem abrandamento da água, o Ca^{+2} fixa-se mais do que o Mg^{+2} , conseqüentemente haverá um aumento da razão rMg^{+2}/rCa^{+2} na água. Esta regra não é geral,

pois o processo depende dos teores iniciais destes íons. Os processos de redução dos sulfatos provocam um crescimento da razão rMg^{+2}/rCa^{+2} , mas a presença simultânea de troca iônica $Mg^{+2} \leftrightarrow Ca^{+2}$ pode provocar a precipitação de $CaCO_3$ às custas do Mg^{+2} .

Razão rK^+/rNa^+ - nas águas doces, esta razão pode variar entre 0,001 e 1, sendo mais freqüente entre 0,004 e 0,3 (Schoeller, 1955), enquanto que, para a água do mar, fica no intervalo de 0,02 a 0,025.

Devido a fixação preferencial de K^+ no terreno, esta razão é menor na água que na rocha mãe e é tanto menor quanto mais concentrada em sais é a água.

Os trabalhos realizados na ilha vulcânica de Lanzarote (Custódio, 1974) indicam uma tendência a decrescer a razão rK^+/rNa^+ conforme aumenta a salinidade, passando desde valores de 0,05, para águas com um resíduo seco em torno de 1.000 mg/L, a valores de 0,02, para águas com um resíduo seco de mais de 4.000 mg/L. No geral, esta razão tende a diminuir, conforme aumenta a salinidade.

Se existem aportes artificiais de K^+ , pode-se seguir sua diminuição no sentido do fluxo e então esta relação pode ser interessante (Custódio, 1965).

Razão rNa^+/rCa^{+2} e $rNa^+/r(Ca^{+2}+Mg^{+2})$ - o interesse destas razões é o de indicar possíveis processos de troca de bases. No entanto, a precipitação ou dissolução de sais de cálcio altera essas relações sem que tenha havido troca de bases.

Razão $rCl^-/rHCO_3^-$ - como o conteúdo em HCO_3^- é relativamente constante nas águas subterrâneas, esta razão presta-se para seguir o processo de concentração de sais no sentido do fluxo subterrâneo. Ainda que essa concentração faça crescer ligeiramente o denominador, um aumento na razão

$rCl/rHCO_3^-$ indica um avanço no processo de concentração. Se existem fenômenos de redução de sulfatos ou aportes exteriores de CO_2 , pode haver aumento do conteúdo em HCO_3^- e, neste caso, não convém utilizar esta razão se não forem tomadas as devidas precauções. A precipitação de $CaCO_3$ também pode influir nesta razão. A razão $rCl/rHCO_3^-$ é muito útil para caracterizar a intrusão marinha, já que as águas continentais têm normalmente valores entre 0,1 e 5 e na água do mar os valores variam entre 20 e 50. Se o aumento de cloretos é devido à concentração de sais nas zonas de recarga, a razão $rCl/rHCO_3^-$ cresce muito menos para igual aumento de cloretos quando ocorre uma intrusão marinha.

Índice de Troca de Bases - Índice de Troca de Bases (*itb*) ou Índice de Desequilíbrio entre Cloretos e Alcalinos é a troca de bases que afeta principalmente os cátions Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} e também o H^+ , Li^+ e Sr^{+2} enquanto que o K^+ e o NH_4^+ tendem a ser fixados irreversivelmente. Geralmente esta troca também modifica as relações entre cátions, tais como rK^+/rNa^+ , rNa^+/rCa^{+2} , rNa^+/rMg^{+2} , rMg^{+2}/rCa^{+2} , $rNa^+/r(Mg^{+2}+Ca^{+2})$, $\%rNa^{+2}$, rCa^{+2}/rCl^- , rMg^{+2}/rCl^- , rNa^+/rCl^- etc. Por definição (Schoeller, 1962), o Índice de Troca de Base é dado por:

$$itb = \frac{rCl^- - r(Na^+ + K^+)}{rCl^-} \quad (5.1)$$

Nas águas subterrâneas o *itb* pode assumir um valor positivo ou negativo, mas em geral, próximo de zero. Quando há abrandamento através de troca de Ca^{+2} e Mg^{+2} por Na^+ , seu valor tende a diminuir enquanto que, se existe endurecimento, tende a crescer. Em águas onde são dominantes os íons Cl^- e Na^+ , pode existir um notável abrandamento sem que o valor do *itb* se altere, pois o Ca^{+2} e Mg^{+2} estão em quantida-

des bem inferiores em relação ao Na^+ . Neste caso, é melhor adotar a seguinte razão para expressar o *itb*:

$$itb = \frac{rCl^- - r(Na^+ + K^+)}{r(SO_4^{-2} + HCO_3^- + NO_3^-)} \quad (5.2)$$

Esta razão é utilizada, via de regra, para valores negativos que estão relacionados com águas em terrenos plutônicos, em especial em áreas de granitóides. A água do mar tem valores na faixa de 1,2 a 1,3 (positivo) e as salmouras com $rCl^- > 500$ têm valores sempre positivos. Para águas pouco salinas, podem ser tanto positivos quanto negativos.

Um aumento no valor do *itb* indica uma troca de bases com endurecimento da água e uma diminuição indica troca de base com abrandamento.

Quando ocorre uma redução de sulfatos, o valor do *itb* determinado através da expressão (5.1) não é afetado, porém o valor determinado através da equação (5.2) sofre alteração. O mesmo acontece quando se dissolve ou precipita $CaCO_3$ ou $CaSO_4$.

O valor do *itb* tende a crescer lentamente com o aumento da salinidade da água (Schoeller, 1955).

Razão de Adsorção de Sódio (RAS) - esta razão conhecida na literatura da língua inglesa como *SAR* (*sodium adsorption ratio*) é utilizada, juntamente com a condutividade elétrica, para a classificação da água para fins de irrigação, indicando se a água é apropriada ou não para tais fins. Quanto maior o *RAS* menos apropriada ela será para fins de irrigação.

O *RAS* é uma razão que indica a percentagem de sódio contido numa água que pode ser adsorvido pelo solo e é calculado através da seguinte equação:

$$RAS = \frac{rNa^+}{\sqrt{\frac{r(Ca^{+2} + Mg^{+2})}{2}}} \quad (5.3)$$

5.8 Balanço Iônico e Cálculo do Erro Cometido numa Análise Química

Feitas as etapas de amostragem, preservação e armazenamento de acordo com as técnicas apropriadas descritas nos tópicos anteriores, podemos considerar as amostras de água, remetidas às análises laboratoriais, como representativas do meio amostrado. Sendo assim, o resultado da análise passa a ser o único meio de caracterização da água subterrânea.

É vital para os resultados da pesquisa hidroquímica, avaliar as informações das análises fornecidas pelos laboratórios especializados. Essa avaliação é feita através do cálculo do erro da análise.

Numa análise hidroquímica completa, a concentração total dos íons positivos (cátions) deve ser aproximadamente igual à concentração total dos íons negativos (ânions). O desvio percentual desta igualdade é determinado pelo coeficiente de erro da análise

(*e%*) da seguinte maneira:

$$e\% = \left| \frac{r\sum p - r\sum n}{r\sum p + r\sum n} \right| \times 100 \quad (5.4)$$

onde:

- $r\sum p$ = concentração total dos cátions em miliequivalente por litro (meq/L)
- $r\sum n$ = concentração total dos ânions em miliequivalente por litro (meq/L)

Para um coeficiente de erro (*e%*) não superior a 10, a análise pode ser considerada como correta. Altos

valores de e% podem indicar:

- Um erro analítico;
- Um erro de cálculo;
- A presença de certos íons não analisados na água em concentrações apreciáveis;
- Águas muito pouco mineralizadas, tais como águas de chuva etc.

Os métodos analíticos padrões são menos precisos para baixas concentrações iônicas, podendo assim levar a valores elevados de e%, sem que isso indique necessariamente um erro de análise ou de cálculo.

Cálculo dos Erros Prático e Teórico - o erro prático foi definido por Custódio & Llamas (1983) como:

$$\text{Erro prático} = Ep(\%) = \frac{r\sum n - r\sum p}{\frac{1}{2}(r\sum p + r\sum n)} \times 100 \quad (5.5)$$

O erro teórico é o erro prático máximo permitido, levando-se em consideração os valores da condutividade elétrica da água (CE), conforme mostrado a seguir:

CE (μS/cm)	50	200	500	2.000	>2.000
Erro Permitido (%)	30	10	8	4	<4

O erro prático também foi definido por Logan (1965), como:

$$\text{Erro prático} = Ep(\%) = \frac{r\sum n - r\sum p}{(r\sum p + r\sum n)} \times 100$$

(5.6)

Neste caso, o erro teórico é o erro prático máximo permitido levando-se em consideração os valores dos ânions ou cátions, conforme mostrado abaixo:

Σn ou Σp (meq/L)	<1	1	2	6	10	30	>30
Erro Permitido (%)	15	10	6	4	3	2	1

onde:

- $r\sum p$ = concentração total dos cátions em miliequivalente por litro (meq/L)
- $r\sum n$ = concentração total dos ânions em miliequivalente por litro (meq/L)

Schoeller (1962) admite simplesmente que o erro do balanço iônico não pode ser superior a 5% para que a análise seja aceita como correta.

5.9 Padrões de Qualidade de Água

5.9.1 Potabilidade

As características que delimitam o modelo de água destinada ao abastecimento doméstico, denominadas **padrões de potabilidade**, compreendem critérios essenciais e critérios complementares. Os primeiros dizem respeito, principalmente, à proteção contra a contaminação por microorganismos patogênicos e contra a poluição por substâncias tóxicas ou venenosas.

Os critérios complementares visam o controle da qualidade no que diz respeito ao aperfeiçoamento da água em aspectos estéticos, organolépticos, econômicos etc., que embora desejáveis, não são essenciais à proteção da saúde pública (cor, sabor, odor, turbidez, dureza, corrosividade etc.).

As águas geralmente são consideradas potáveis quando podem ser consumidas pelo homem sem ocasionar prejuízos a sua saúde. Os órgãos responsáveis apresentam padrões de potabilidade para o consumo humano que variam em cada região, em função das peculiaridades locais. Entretanto há uma tendência mundial de padronização das normas existentes da Organização Mundial de Saúde (OMS). Em épocas passadas, os padrões de potabilidade da água eram apenas em função da avaliação dos sentidos da visão, gustação e olfato.

A evolução das técnicas de análises químicas, físico-químicas, biológicas e radiológicas permitiu o aprimoramento dos padrões de potabilidade da água para consumo humano.

Existem, nas águas, constituintes químicos de natureza inorgânica e orgânica, sendo estes últimos ainda pouco estudados em termos de avaliações e normas de potabilidade.

A tabela 5.8 mostra uma compilação de padrões de potabilidade vigentes de várias fontes nacionais e internacionais, obtida da CETESB (1990).

5.9.2 Qualidade Ambiental

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

Os exames de controle ambiental das águas são físicos, químicos, microbiológicos e bacteriológicos. Os limites máximos admissíveis para os parâmetros físicos, químicos, microbiológicos e bacteriológicos, em geral, são aperfeiçoados à medida em que as pesquisas e técnicas analíticas permitam que sejam estabelecidas formas mais precisas de controle ambiental.

	Parâmetro	Unid.	Fonte de Referência					
			1	2	3	4	5	6
I	Cor	Pt/L	15	20	5 ^(*)	15	15	-
	Odor	-	INOFENSIVO	N.O.	N.O.	INOFENSIVO	3 ^(**)	2 A 12°C ^(**)
	Sabor	-	INOFENSIVO	N.O.	N.O.	-	-	-
	Turbidez	UNT	5	5	1	5	1-5	-
	Temperatura	°C	-	-	-	15	-	25
	pH	-	6,5 - 8,5	-	-	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5	6,5 - 9,5
II	Arsênio	mg/L As	0,05	0,1	0,05	0,05	0,05	0,04
	Bário	mg/L Ba	-	1,0	1,0	1,0	1,0	-
	Cádmio	mg/L Cd	0,005	0,01	0,005	0,005	0,01	0,005
	Chumbo	mg/L Pb	0,05	0,1	0,05	0,05	0,05	0,04
	Cianetos	mg/L CN	0,1	-	0,1	0,2	-	0,05
	Cromo	mg/L Cr	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	Fluoretos	mg/L F	1,5	0,6-1,7	0,6-1,7	1,5	4,0	1,5
	Mercúrio	mg/L Hg	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001
	Nitratos	mg/L N	10	10	10	10	10	50
	Nitritos	mg/L N	-	-	-	1,0	-	0,1
	Prata	mg/L Ag	-	0,05	0,05	0,05	0,05	0,01
	Selênio	mg/L Se	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
III	Aldrin e Dieldrin	µg/L	0,03	1,0	0,03	0,7	-	-
	Benzeno	µg/L	10	-	10	5,0	-	0,2
	Benzo-a-pireno	µg/L	0,01	-	0,01	0,01	-	0,2
	Clordano	µg/L	0,3	3,0	0,3	7,0	-	-
	Clorobenzenos	µg/L	0,1-1,0	-	0,1-3,0	5-200	-	-
	Clorofenóis	µg/L	0,1-1,0	-	0,1	0,3-900	-	-
	DDT	µg/L	1,0	50	1,0	30	-	-
	Eldrin	µg/L	-	0,2	0,2	0,2	0,2	-
	Fenol	µg/L	-	1,0	0,1	2,0	1,0	-
	Heptacloro + * ³	µg/L	0,1	0,1	0,1	3,0	-	-
	Hexaclorobenzeno	µg/L	0,01	-	0,1	-	-	-
	Lindano	µg/L	3,0	4,0	3,0	4,0	4,0	-
	Metoxicloro	µg/L	30	100	30	100	100	-
	Pentaclorofenol	µg/L	10	-	10	60	-	-
	Tetracloroeto de Carbono	µg/L	3,0 * ⁴	-	3,0	5,0	-	3,0
	Tetracloroetano	µg/L	10 * ⁴	-	10	-	-	25
	Toxafeno	µg/L	-	5,0	5,0	5,0	5,0	-
	Tricloroetenos	µg/L	30 * ⁴	-	30	-	-	25
	Trihalometanos	µg/L	-	-	100 * ⁴	350	100	-
	1,1 Dicloroetano	µg/L	0,3	-	0,3	-	-	-
1,2 Dicloroetano	µg/L	10	-	10	-	-	-	
2,4 D	µg/L	100	20	100	100	100	-	
2,4,6 Triclorofenol	µg/L	10	-	10	100	-	-	
IV	Alumínio	mg/L Al	0,2	0,1	0,2 * ⁴	-	-	0,2
	Surfactantes	mg/L LAS	-	0,5	0,2	-	0,5	0,2
	Cloretos	mg/L Cl	250	600	250	250	250	-
	Cobre	mg/L Cu	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	-
	Dureza Total	mg/L	500	-	500	-	-	-
	Ferro Total	mg/L Fe	0,3	1,0	0,3	0,3	0,3	0,2
	Manganês	mg/L Mn	0,1	0,5	0,1	0,05	0,05	0,05
	Sódio	mg/L Na	200	-	-	-	-	150
	STD	mg/L	1000	1000	1000	500	500	-
	ST	mg/L	-	1500	-	-	-	-
	Sulfatos	mg/L SO ₄	400	-	400	500	-	240
	Sulfeto de H	mg/L S	N.D.	-	0,025-0,25	0,05	-	-
Zinco	mg/L Zn	5,0	5,0	5,0	5,0	-	-	
V	Alfa Total	Bq/L	0,1	-	0,1	-	15 * ⁵	-
	Beta Total	Bq/L	1,0	-	1,0	-	-	-
	Césio 137	Bq/L	-	-	-	50	-	-
	Rádio 226	Bq/L	-	-	-	0,1	5,0 * ⁶	-
	Estrôncio 90	Bq/L	-	-	-	10	-	-
Tritium 3	Bq/L	-	-	-	40.000	-	-	
VI	Coliformes Fecais	n°/100mL	0	-	0	0	-	-
	Coliformes Totais	n°/100mL	0	-	0	10	-	-

Notas :

- I - Parâmetros físicos e organolépticos.
- II - Parâmetros químicos inorgânicos.
- III - Parâmetros químicos orgânicos.
- IV - Parâmetros químicos que afetam a qualidade organoléptica.
- V - Parâmetros radioativos.
- VI - Parâmetros microbiológicos.
- 1 - Organização Mundial da Saúde (OMS) - Recomendado.
- 2 - Decreto federal nº 79637 de 09/03/77, Portaria 56, BSB-13/03/77.
- 3 - Portaria 36 do Ministério da Saúde de 19/01/90.
- 4 - Canadá.
- 5 - EUA.
- 6 - Alemanha.
- *1 - Cor aparente.
- *2 - Taxa de diluição.
- *3 - Heptacloro epóxido.
- *4 - Valor experimental.
- *5 - Expresso em unidades pCi/L.
- *6 - Soma de Ra⁽²²⁶⁾ e Ra⁽²²⁸⁾, expresso em Unidades pCi/L.
- UNT - Unidade nefelométrica de turbidez.
- N.O. - Não objetável.
- N.D. - Não detectável. PC - Presença deve ser controlada.
- Bq/L - Becquerel/Litro.
- pCi/L - Pico Curie/L.

Tabela 5.8 - Resumo dos diversos padrões de potabilidade nacionais e internacionais (CESTESB, 1990).

A legislação brasileira de controle ambiental da qualidade da água baseia-se em usos da água e seus correspondentes limites de aceitação de poluição e/ou contaminação. Estes limites foram estabelecidos, na sua maioria, em países de características ambientais bem diferentes do nosso, o que pode levar a avaliações equivocadas para alguns elementos em certos casos.

A tabela 5.9 mostra padrões de potabilidade no Brasil, de acordo com a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 20, de 18/06/86, 102, decreto nº 79.367, de 09/03/77, 120; Portaria nº 56-BSB, de 14/03/77, 122; NTA 60, 129. Resolução nº 25, de 1976, 132.

Segundo a resolução do CONAMA, as águas são divididas em doces, salobras e salinas, e segundo seus usos preponderantes, são classificadas em nove classes relacionadas a seguir.

Destinação das Águas Doces

I - Classe Especial:

- Abastecimento doméstico, sem prévia ou com simples desinfecção;
- Preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.

II - Classe 1

- Abastecimento doméstico após tratamento simplificado;
- Proteção das comunidades aquáticas;
- Recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho);
- Irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rente ao solo e que sejam ingeridas cruas, sem remoção de película;
- Criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

III - Classe 2

- Abastecimento doméstico após tratamento convencional;
- Proteção das comunidades aquáticas;
- Recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho);
- Irrigação de hortaliças e plantas frutíferas;
- Criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

IV - Classe 3

- Abastecimento doméstico após tratamento convencional;

- Irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- Dessedentação de animais.

V - Classe 4

- Navegação;
- Harmonia paisagística;
- Usos menos exigentes.

Águas Salinas

VI - Classe 5

- Recreação de contato primário;
- Proteção das comunidades aquáticas;
- Criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

VII - Classe 6

- Navegação comercial;
- Harmonia paisagística;
- Recreação de contato secundário.

Águas Salobras

VIII - Classe 7

- Recreação de contato primário;
- Proteção das comunidades aquáticas;
- Criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

IX - Classe 8

- Navegação comercial;
- Harmonia paisagística;
- Recreação de contato secundário.

Para efeito desta resolução, são adotadas as seguintes definições:

- Águas Doces - águas com salinidade igual ou inferior a 0,5 ;
- Águas Salobras - águas com salinidade variando entre 0,5 e 30 ;
- Águas Salinas - águas com salinidade igual ou superior a 30 .

Art. 3º. No caso das águas da Classe Especial, o uso para abastecimento sem prévia desinfecção ficará vinculado à ausência de coliformes totais em qualquer amostra realizada.

Para as demais classes estão estabelecidos os limites e/ou condições especificados na tabela 5.9.

Parâmetro	Unidade	Classes							
		1	2	3	4	5	6	7	8
pH	-	6,0-9,0	6,0-9,0	6,0-9,0	6,0-9,0	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-8,5	5,0-9,0
OD	mg/L O ²	≥ 6	≥ 5	≥ 4	≥ 2	≥ 6	≥ 4	≥ 5	≥ 3
DBO	mg/L O ²	≤ 3	≤ 5	≤ 10	-	≤ 5	≤ 10	≤ 5	-
Turbidez	UNT	≤ 40	≤ 100	≤ 100	-	-	-	-	-
Cor	Pt/L	Natural	≤ 75	≤ 75	-	-	-	-	-
Alumínio	mg/L Al	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	-
Amônia Não Ionizável	mg/L NH ₃	0,02	0,02	-	-	0,4	-	0,4	-
Arsênio	mg/L As	0,05	0,05	0,05	-	0,05	-	0,05	-
Bário	mg/L Ba	1,0	1,0	1,0	-	1,0	-	-	-
Berílio	mg/L Be	0,1	0,1	0,1	-	1,5	-	-	-
Boro	mg/L B	0,75	0,75	0,75	-	5,0	-	-	-
Benzeno	mg/L	0,01	0,01	0,01	-	-	-	-	-
Cádmio	mg/L Cd	0,001	0,001	0,01	-	0,005	-	0,005	-
Cianetos	mg/L CN	0,01	0,01	0,2	-	0,005	-	0,005	-
Chumbo	mg/L Pb	0,03	0,03	0,05	-	0,01	-	0,01	-
Cloretos	mg/L Cl	250	250	250	-	-	-	-	-
Cloro Residual	mg/L Cl ₂	0,01	0,01	-	-	0,01	-	-	-
Cobalto	mg/L Co	0,2	0,2	0,2	-	-	-	-	-
Cobre	mg/L Cu	0,02	0,02	0,5	-	0,05	-	0,05	-
Cromo Hexavalente	mg/L Cr	0,05	0,05	0,05	-	0,05	-	0,05	-
Cromo Trivalente	mg/L Cr	0,5	0,5	0,5	-	-	-	-	-
1,1 Dicloroetano	mg/L	0,0003	0,0003	0,0003	-	-	-	-	-
1,2 Dicloroetano	mg/L	0,01	0,01	0,01	-	-	-	-	-
Estanho	mg/L Sn	2,0	2,0	2,0	-	2,0	-	-	-
Índice Fenol	mg/L	0,001	0,001	0,3	1,0	0,001	-	0,001	-
Ferro Solúvel	mg/L Fe	0,3	0,3	5,0	-	-	-	-	-
Fluoretos	mg/L F	1,4	1,4	1,4	-	1,4	-	1,4	-
Fosfato Total	mg/L P	0,025	0,025	0,025	-	-	-	-	-
Lítio	mg/L Li	2,5	2,5	2,5	-	-	-	-	-
Manganês	mg/L Mn	0,1	0,1	0,5	-	0,1	-	-	-
Mercurio	mg/L Hg	0,0002	0,0002	0,002	-	0,0001	-	0,0001	-
Níquel	mg/L Ni	0,025	0,025	0,025	-	0,1	-	0,1	-
Nitrato	mg/L N	10	10	10	-	10	-	-	-
Nitrito	mg/L N	1,0	1,0	1,0	-	1,0	-	-	-
Prata	mg/L Ag	0,01	0,01	0,05	-	0,005	-	-	-
Pentaclorofenol	mg/L	0,01	0,01	0,01	-	-	-	-	-
Selênio	mg/L Se	0,01	0,01	0,01	-	0,01	-	-	-
STD	mg/L	500	500	500	-	-	-	-	-
Surfactantes	mg/L LAS	0,5	0,5	0,5	-	0,5	-	-	-
Sulfatos	mg/L SO ₄	250	250	250	-	-	-	-	-
Sulfetos	mg/L S	0,002	0,002	0,3	-	0,002	-	0,002	-
Tetracloroetano	mg/L	0,01	0,01	0,01	-	-	-	-	-
Tricloreto Carbono	mg/L	0,03	0,03	0,03	-	-	-	-	-
Tetracloroetano	mg/L	0,003	0,003	0,003	-	-	-	-	-
2,4,6 Triclorofenol	mg/L	0,01	0,01	0,01	-	-	-	-	-
Urânio Total	mg/L U	0,02	0,02	0,02	-	0,5	-	-	-
Vanádio	mg/L V	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	-
Zinco	mg/L Zn	0,18	0,18	5,0	-	0,17	-	0,17	-
Aldrin	µg/L	0,01	0,01	0,03	-	0,003	-	0,003	-
Clordano	µg/L	0,04	0,04	0,3	-	0,004	-	0,004	-
DDT	µg/L	0,002	0,002	1,0	-	0,001	-	0,001	-
Dieldrin	µg/L	0,005	0,005	0,03	-	0,003	-	0,003	-
Endrin	µg/L	0,004	0,004	0,2	-	0,004	-	0,004	-
Endosulfan	µg/L	0,056	0,056	150	-	0,034	-	0,034	-
Epóxidoheptacloro	µg/L	0,01	0,01	0,1	-	0,001	-	0,001	-
Heptacloro	µg/L	0,01	0,01	0,1	-	0,001	-	0,001	-
Lindano	µg/L	0,02	0,02	3,0	-	0,004	-	0,004	-
Metoxicloro	µg/L	0,03	0,03	30	-	0,03	-	0,03	-
Dodecaclorononaci	µg/L	0,001	0,001	0,001	-	0,001	-	0,001	-
PCB's	µg/L	0,001	0,001	0,001	-	-	-	-	-
Toxafeno	µg/L	0,01	0,01	5,0	-	0,005	-	0,005	-
Demeton	µg/L	0,1	0,1	14,0	-	0,1	-	0,1	-
Gusation	µg/L	0,005	0,005	0,005	-	0,01	-	0,01	-
Malation	µg/L	0,1	0,1	100	-	0,1	-	0,1	-
Paration	µg/L	0,04	0,04	35	-	0,04	-	0,04	-
Org. Fosfarados	µg/L	10	10	10	-	10	-	10	-
2,4 D	µg/L	4,0	4,0	20	-	10	-	10	-
2,4,5 - TP	µg/L	10	10	10	-	10	-	10	-
2,4,5 - T	µg/L	2,0	2,0	2,0	-	10	-	10	-
Coliformes Fecais	n°/100mL	200	1000	4000	-	1000	4000	1000	4000

Tabela 5.9 - Padrões de qualidade ambiental no Brasil (CETESB, 1990 - Compilação de Padrões Ambientais).

5.9.3 Irrigação

Os padrões da água para uso na irrigação são mais simples, porque o número de parâmetros a serem considerados são menores. A classificação das águas para fins agrícolas é determinada pela concentração de alguns íons tais como o sódio, potássio, cloreto, sulfato e borato, e parâmetros como os sais dissolvidos, condutividade elétrica e a concentração total de cátions, que influenciam de maneira diferenciada, no crescimento de cada espécie vegetal.

Os efeitos dos tipos de água sobre os vegetais levam em consideração não só sua composição físico-química, mas também as características da espécie vegetal (tolerância à salinidade, seu ciclo de vida etc.) e do solo (permeabilidade, porosidade, textura, composição mineral etc.).

A maioria das águas utilizadas mundialmente para uso na agricultura possui condutividade elétrica inferior a 2.000 $\mu\text{Mho/cm}$. Os resultados das colheitas que utilizaram águas com condutividade elétrica maior que 2.000 $\mu\text{Mho/cm}$, em geral, não foram satisfatórias para o desenvolvimento adequado dos vegetais.

Existem alguns critérios para classificar a água para agricultura, sendo atualmente mais aceito e utilizado a classificação do *United States Salinity Laboratory* (USSL). Essa classificação baseia-se na razão de adsorção de sódio (*RAS*), calculada pela equação (5.3), e na condutividade elétrica da água. As categorias de águas da classificação do USSL estão relacionadas a seguir:

C₀ - águas de muito baixa salinidade, que podem ser utilizadas sem restrição para irrigação.

C₁ - águas de baixa salinidade, condutividade elétrica compreendida entre 100 e 250 $\mu\text{Mho/cm}$ a 25 °C (sólidos dissolvidos: 64 a 160 mg/L). Podem ser utilizadas para irrigar a maioria das culturas, na maioria dos solos, com pequeno risco de incidentes quanto à salinização do solo, salvo se a permeabilidade deste último for extremamente baixa.

C₂ - águas de salinidade média, condutividade compreendida entre 250 e 750 $\mu\text{Mho/cm}$ a 25 °C (sólidos dissolvidos: 160 a 480 mg/L). Devem ser usadas com precaução e de preferência em solos silto-arenosos, siltosos ou areno-argilosos quando houver uma lixiviação moderada do solo. Os vegetais de fraca tolerância salina podem ser cultivados, na maioria dos casos, sem perigo.

C₃ - águas de alta salinidade, condutividade compreendida entre 750 e 2250 $\mu\text{Mho/cm}$ a 25 °C (sólidos dissolvidos: 480 a 1440 mg/L). Só podem ser utilizadas em solos bem drenados. Mesmo quando o solo é bem cuidado, devem ser tomadas precauções especiais de luta contra a salinização

e apenas os vegetais de alta tolerância salina devem ser cultivados.

C₄ - águas de salinidade muito alta, condutividade compreendida entre 2.250 e 5.000 $\mu\text{Mho/cm}$ a 25 °C (sólidos dissolvidos: 1.440 a 3.200 mg/L). Geralmente não servem para irrigação, todavia podem ser excepcionalmente utilizadas em solos arenosos permeáveis, bem cuidados e abundantemente irrigados. Apenas os vegetais de altíssima tolerância salina podem ser cultivados.

C₅ - águas de salinidade extremamente alta, condutividade compreendida entre 5.000 e 20.000 $\mu\text{Mho/cm}$ a 25 °C (sólidos dissolvidos: 3.200 a 12.800 mg/L). São águas utilizáveis apenas em solos excessivamente permeáveis e muito bem cuidados, salvo exceções, unicamente para palmeiras, sobretudo com condutividade acima de 10.000 $\mu\text{Mho/cm}$ a 25 °C.

S₁ - águas fracamente sódicas, podem ser utilizadas para quase todos os solos com fraco risco de formação de teores nocivos de sódio susceptível de troca. Prestam-se ao cultivo de quase todos os vegetais.

S₂ - águas medianamente sódicas, apresentam perigo de sódio para os solos de textura fina e forte capacidade de troca de cátions. Podem ser utilizadas para solos de textura grosseira ou ricos em matéria orgânica e com boa permeabilidade.

S₃ - águas altamente sódicas. Há perigo de formação de teores nocivos de sódio na maioria dos solos, salvo nos solos gipsíferos. Exigem tratamento especial do solo (boa drenagem, lixiviação e presença de matéria orgânica) e podem ser utilizadas em vegetais com alta tolerância ao sódio.

S₄ - águas extremamente sódicas, geralmente imprestáveis para a irrigação, salvo se a salinidade global é fraca ou pelo menos média. Podem ser aplicadas em solos altamente drenáveis, ricos em carbonatos.

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

5.9.4 Pecuária

Os padrões para o consumo animal não são genericamente adotados, em consequência da diversidade das espécies de animais e suas variedades de raças, além de serem influenciados pelo clima, cadeia alimentar, tamanho, sexo etc.

A água para o consumo animal, antes de ser fornecida, deverá ser avaliada nos aspectos químico,

físico-químico, biológico e radiológico, para evitar contaminações, intoxicações e até a morte do animal.

Segundo Logan (1965), de uma maneira geral, o gado deve consumir água com menos de 5.000 mg/L de sais dissolvidos (STD).

Nas tabelas 5.10, 5.11 e 5.12 são apresentados alguns padrões para consumo animal, elaborados por Logan (1965), Bateman *apud* Costa (1979) e Mackee & Wolf (1966).

Classe	STD (mg/L)
Boa	≤ 2.500
Satisfatória	2.500 - 3.500
Pobre	3.500 - 4.500
Insatisfatória	≥ 4.500

Tabela 5.10 - Classificação das águas para consumo animal (Logan, 1965).

Resíduo Seco (mg/L)	Consumo Animal
5.000 - 6.250	Cavalos bebem bem
6.250 - 7.800	Suportável por cavalos
7.800 - 9.375	Suportável pelo gado
9.375 - 15.605	Suportável por ovelhas
≥ 15.605	Nenhum herbívoro bebe

Tabela 5.11 - Classificação das águas para consumo animal (Bateman *apud* Costa, 1979).

STD (mg/L)	Animal
2.860	Aves
4.220	Porcos
6.435	Cavalos
7.180	Gado (leite)
10.000	Gado (corte)
12.900	Carneiro

Tabela 5.12- Classificação das águas para consumo animal (Mackee & Wolf, 1966).

5.9.5 Indústria

Os padrões da água para fins industriais são complexos em função da diversidade de uso da água, pois dependem do tipo da indústria e dos processos de industrialização, gerando necessidades diferentes de qualidade de água para cada uso.

Atualmente existem técnicas modernas de tratamento de água que permitem, na maioria das vezes, que águas de composições diferentes sejam utilizadas para qualquer uso industrial. Porém os custos de tratamento da água podem ser bastante onerosos, inviabilizando o seu uso no processo industrial.

Dentre os vários parâmetros analisados nas águas para fins industriais, o que mais afeta a maioria das indústrias é a capacidade de ataque químico, que revela o seu caráter de agressividade, neutralidade ou incrustabilidade. Sob este ponto, as tabelas 5.13 e 5.14 apresentam os valores dos

índices de estabilidade do carbonato de cálcio e de saturação, conforme definição de Ryznar (1944), que fornece indicações sobre a capacidade de ataque químico das águas em condições naturais.

O índice de estabilidade do carbonato de cálcio (*IE*) foi definido por Ryznar (*op. cit.*), pela equação:

$$IE = 2 pH_s - pH \quad (5.7)$$

onde:

IE = índice de estabilidade do carbonato de cálcio.

pH = potencial hidrogeniônico da água amostrada.

pH_s = potencial hidrogeniônico de saturação teórica (*pH* de saturação ou *pH* de equilíbrio do carbonato de cálcio)

O índice de saturação (*I*) foi definido por Langelier como:

$$I = pH - pH_s \quad (5.8)$$

onde:

I = índice de saturação.

pH = potencial hidrogeniônico da água amostrada.

pH_s = potencial hidrogeniônico de saturação teórica (*pH* de saturação ou *pH* de equilíbrio do carbonato de cálcio)

IE	Classificação
4,0 - 5,0	Muito Incrustante
5,0 - 6,0	Moderadamente Incrustante
6,0 - 7,0	Pouco Incrustante ou Agressiva
7,0 - 7,5	Agressiva
7,5 - 9,0	Francamente Agressiva
> 9,0	Muito Agressiva

Tabela 5.13 - Índice de Estabilidade de Ryznar (Custódio & Llamas, 1983).

I	Classificação
> 0	Incrustante
= 0	Neutra
< 0	Agressiva

Tabela 5.14 - Índice de Langelier (Szikszay, 1993).

Alguns padrões para uso industrial são apresentados na tabela 5.15.

5.9.6 Recreação

A água utilizada para recreação de contato direto ou primário (natação, hidroginástica etc.) exige um controle constante na sua qualidade química, físico-

Parâmetro	Unid.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH	-	-	-	7,5	-	6,5-7	-	8	-	-
Dureza	mg/L de CaCO ₃	50	180	50-80	30-100	50-75	25	50	50	100
Alcalinidade	mg/L de CaCO ₃	-	-	80-150	-	-	128	135	-	-
Cálcio	mg/L Ca	-	-	500	20	200	-	-	10	-
Cloretos	mg/L Cl	-	30	-	20	100	250	-	100	75
Ferro	mg/L Fe	0,5	0,3	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,25	0,10
Manganês	mg/L Mn	0,5	0,1	0,2	-	0,1	0,2	0,2	0,25	0,05
R.S.	mg/L	-	500	850	-	1000	850	-	-	200
Nitrato	mg/L N	-	30	15	-	10	-	-	-	-
Amônia	mg/L NH ₃	-	traços	0,5	-	-	-	-	-	-
Sulfatos	mg/L SO ₄	-	60	-	20	-	250	-	100	-
Fluoretos	mg/L F	-	-	1,0	-	1,0	1,0	-	-	-
Magnésio	mg/L Mg	-	-	-	10	30	-	-	-	-

Notas:

1 - Águas de Refrigeração	6 - Ind. de bebidas e Suco de Frutas
2 - Ind. de Laticínios	7 - Curtume
3 - Ind. de Conservas Alimentícias	8 - Ind. Têxtil
4 - Ind. Açucareira	9 - Ind. de Papel
5 - Cervejaria	

Tabela 5.15 - Critério de qualidade da água para indústrias. (Mathess, 1982; Szikszay, 1993; Driscoll, 1986).

química, biológica e radiológica, pois oferece risco à saúde humana, principalmente quando contém organismos patogênicos e metais pesados. Neste caso, é usual adotar-se os seguintes padrões:

- Bactérias coliformes : limite - NMP 200/100 mL de água
- pH : 7
- Piscinas com tratamento de cloro: Cloro Residual 0,4 - 1,0 mg/L

5.9.7 Piscicultura

Os padrões para o uso em piscicultura estão apresentados na tabela 5.16 a seguir:

Parâmetros	Unidade	Limites de Tolerância
Oxigênio Dissolvido	mg/L	> 3
pH	-	7
Condutividade Elétrica	µmho/cm	3.000
STD	mg/L	1.500
Amônio	mg/L	10
Fenóis	mg/L	1,0
Detergentes	mg/L	3,0
Inseticidas	µg/L	Ausência
Cromo Total	mg/L	1,0
Fluoreto	mg/L	2,3 - 125
Chumbo	mg/L	4,0
Ferro	mg/L	50
Cobre	mg/L	0,5
Bactérias Coliformes	NMP/100 mL	70-100
Vírus	Hepatite	Ausência

Tabela 5.16 - Normas Para Piscicultura (Szikszay, 1993).

5.10 Apresentações Gráficas e Classificações

O manejo e o estudo de análises químicas podem ser simplificados através da utilização de gráficos e diagramas, em especial quando se trata de fazer comparações entre várias análises de água de um mesmo ponto em épocas diferentes ou de diferentes lugares. Esses gráficos e diagramas podem ressaltar relações entre íons de uma mesma amostra e variações temporais e espaciais existentes.

A seguir serão mostrados os diagramas e as formas gráficas de apresentação e estudo dos resultados de análises químicas, mais usualmente utilizados.

Diagramas Colunares

A altura das colunas representa a concentração ou % dos íons em miliequivalente por litro ou miligrama por litro. São utilizados principalmente para com-

par as proporções dos constituintes iônicos principais de várias análises químicas de águas (figura 5.4).

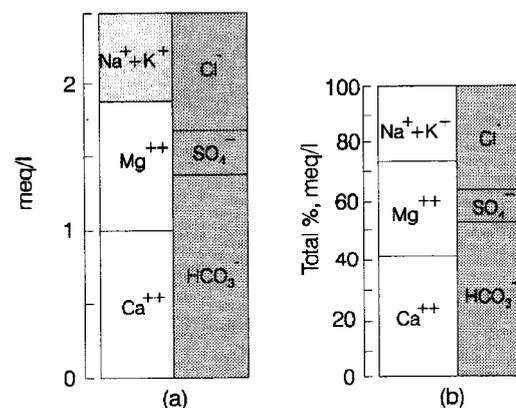


Figura 5.4 - Diagramas colunares.

Diagramas Circulares

São compostos por um círculo de raio proporcional aos Sólidos Totais Dissolvidos em meq/L, subdividido em partes proporcionais às concentrações, em meq/L, dos seus constituintes iônicos (figura 5.5).

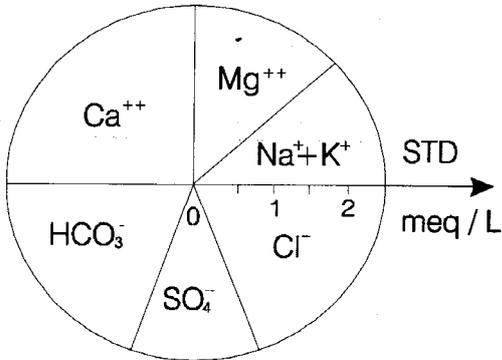


Figura 5.5 - Diagrama circular simples.

Diagrama Circular de Carlé

Todos os íons analisados são apresentados sob formas de círculos, cujas superfícies (em mm²) são proporcionais às concentrações respectivas em mg/L ou µg/L (figura 5.6).

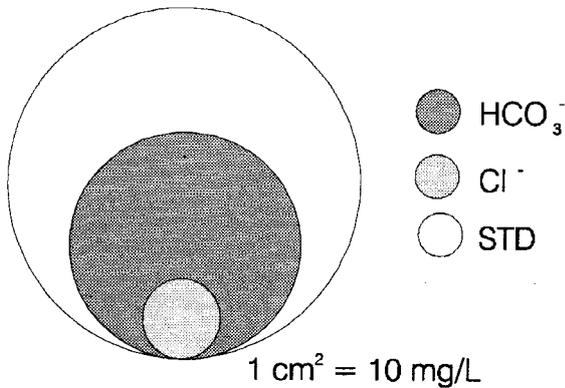


Figura 5.6 - Diagrama de Carlé.

Diagrama Circular de Udluft

O valor do raio do círculo é proporcional à concentração dos íons dissolvidos, em meq/L. A cada concentração iônica corresponde uma parte proporcional do círculo. Teores inferiores a 0,05 mg/L são representados por linhas concêntricas, de comprimento proporcional às concentrações. Elementos não dissociados como SiO₂, CO₂ etc. são representados por círculos concêntricos de superfícies proporcionais às respectivas concentrações. Águas termais são caracterizadas por um círculo secundário e os elementos radioativos são representados por arcos proporcionais às suas radioatividades (figura 5.7).

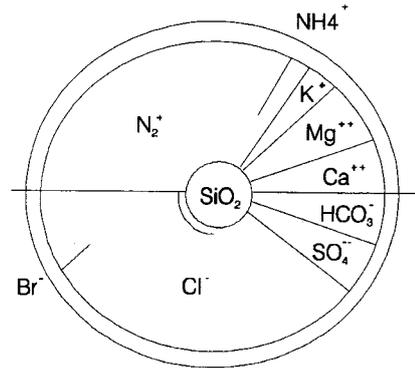


Figura 5.7 - Diagrama de Udluft.

Diagrama Radial de Tichel

É um diagrama radial, onde os íons são representados por pontos proporcionais às suas respectivas concentrações em %meq/L. Localizados em cinco eixos do diagrama, os pontos são ligados formando um hexágono característico para cada análise. O ponto P representa a concentração total da amostra em meq/L (figura 5.8).

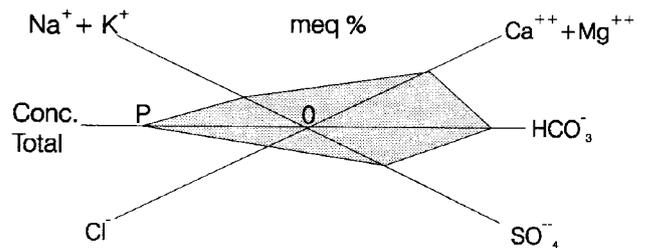


Figura 5.8 - Diagrama de Tichel.

Diagrama Radial de Girard

É um diagrama radial representado por um sistema de coordenadas, onde cada eixo corresponde a um cátion e um ânion de um mesmo composto. Os pontos são ligados e a forma da figura obtida caracteriza a água analisada (figura 5.9).

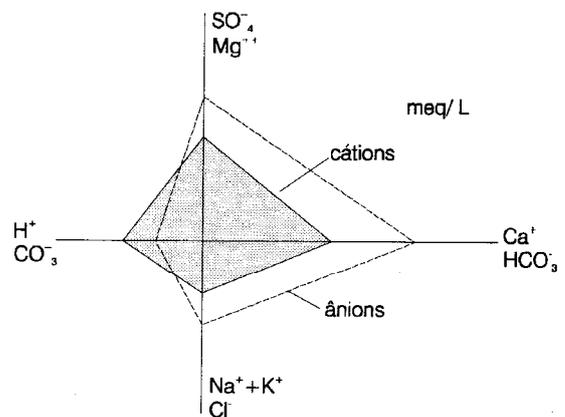


Figura 5.9 - Diagrama de Girard.

Diagrama Triangular Simples

O gráfico é constituído por um triângulo equilátero ABC, cujo vértice representa um componente (A,B ou C) com 100% do elemento analisado e seus lados estão subdivididos em 100 partes iguais. A água é caracterizada por dois pontos (representando os ânions e os cátions) ligados por uma reta (figura 5.10).

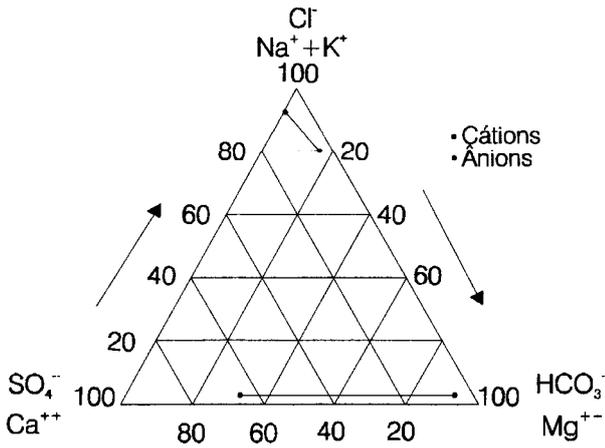


Figura 5.10 - Diagrama Triangular.

Diagrama Semi-logarítmico de Schoeller

As concentrações, em meq/L, da amostra são plotadas em papel semi-logarítmico. Esta forma de apresentação dos dados hidroquímicos é bastante flexível e permite aumentar ou reduzir o número de elementos representados, de acordo com as necessidades e os objetivos da interpretação (figura 5.11).

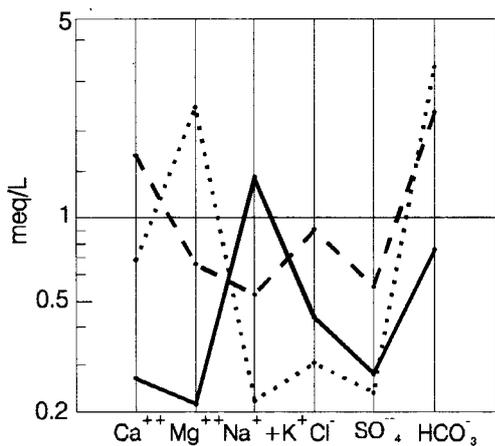


Figura 5.11 - Diagrama Semi-logarítmico de Schoeller.

Diagrama Triangular de Piper

O diagrama de Piper é utilizado freqüentemente quando se trabalha com grande número de análises químicas de água, servindo para classificar e

comparar os distintos grupos de águas quanto aos íons dominantes, em cloretada, sódica, carbonatada, magnesiana etc. Para plotar no diagrama, transforma-se os valores de cada íon expressos em meq/L, em percentagem do total de ânions e do total de cátions, separadamente (figura 5.12).

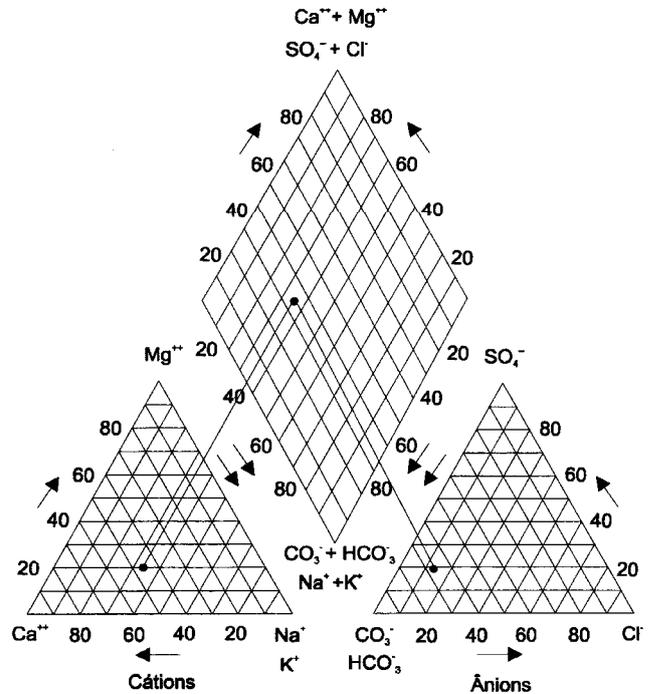


Figura 5.12 - Diagrama de Piper.

Diagrama Triangular de Durov

Baseia-se no mesmo princípio de Piper. Os pontos que representam as concentrações dos cátions e dos ânions são projetados no quadrado formado pelas bases dos triângulos (Fenzl, 1988). O ponto obtido caracteriza a água analisada (figura 5.13).

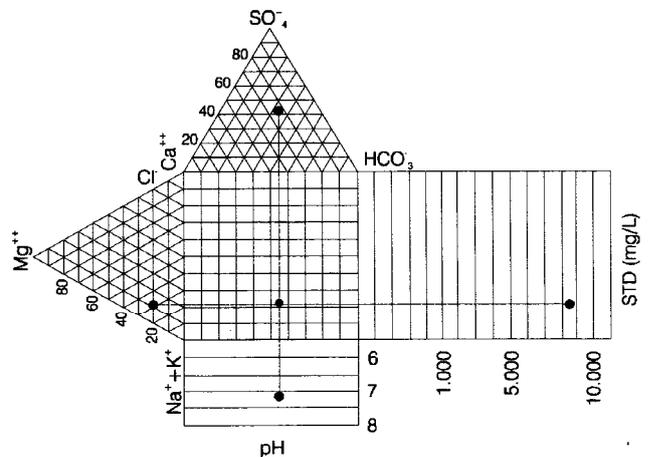


Figura 5.13 - Diagrama de Durov.

Diagrama de Stiff

Todas as concentrações iônicas em meq/L ou % meq/L são representadas sobre linhas paralelas horizontais. Ligando todos os pontos respectivos obtém-se uma figura geométrica característica para a água analisada (figura 5.14).

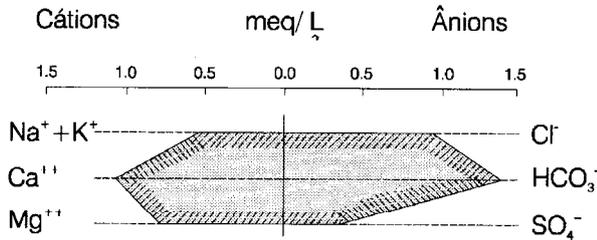


Figura 5.14 - Diagrama de Stiff.

Hidrogramas

São gráficos que mostram a variação de uma certa característica em função do tempo. É a forma mais clara de se visualizar as variações de composição da

água subterrânea com o tempo. Normalmente representam-se várias características num mesmo hidrograma. Na figura 5.15 é apresentado um exemplo típico de um hidrograma.

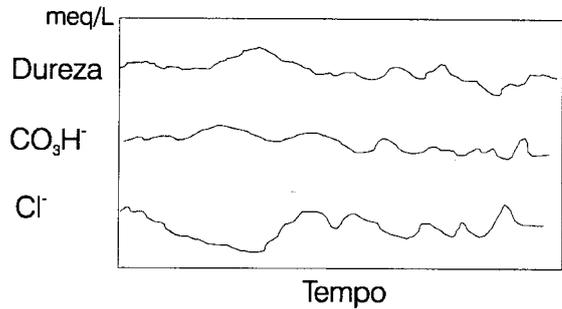


Figura 5.15 - Hidrograma.

Diagrama para Classificação da Água para Irrigação

Este diagrama apresentado na figura 5.16 é utilizado para classificar e comparar as águas para irrigação com base na condutividade elétrica e na razão de adsorção de sódio (SAR).

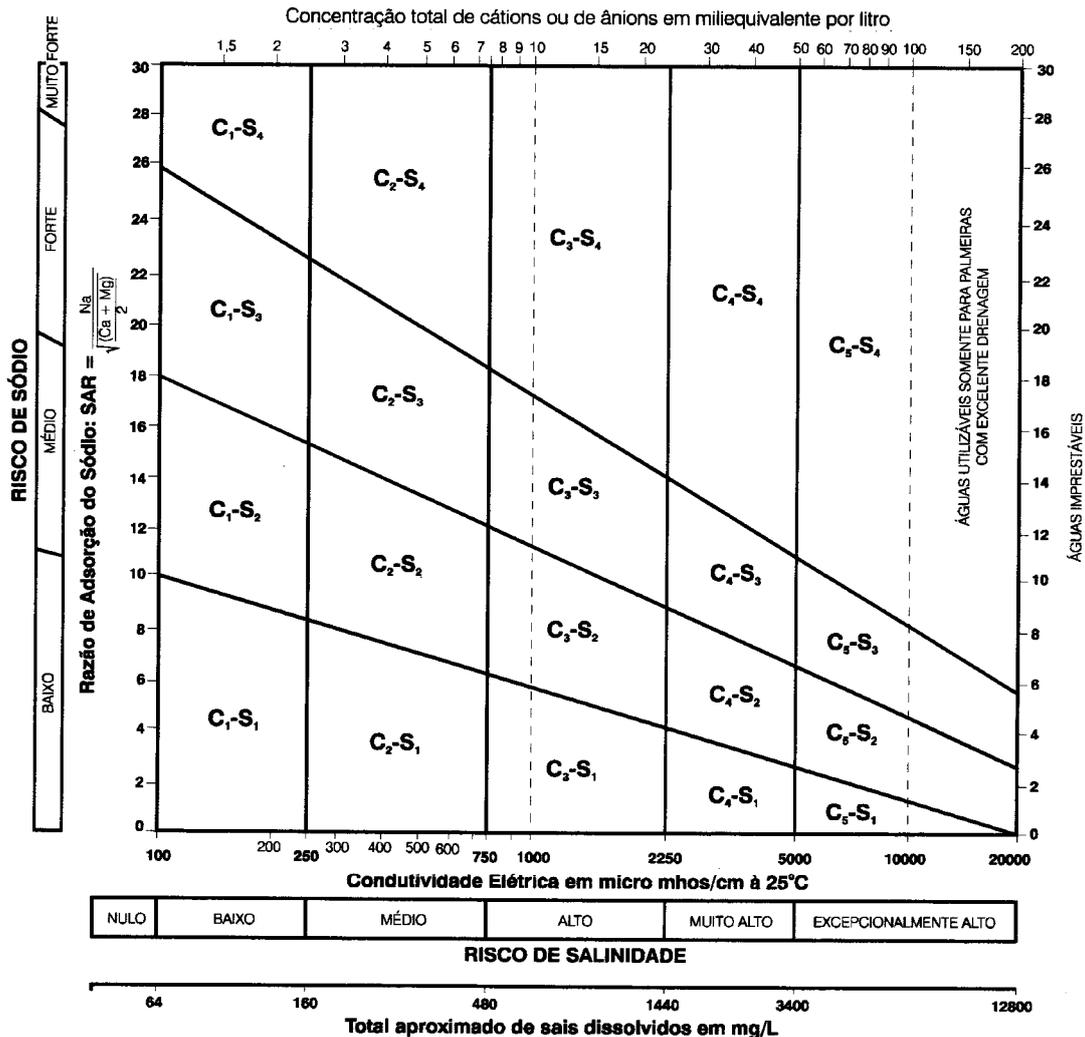


Figura 5.16 - Diagrama da US Dept. of Agriculture.

Perfis Hidroquímicos

Os perfis hidroquímicos podem ser verticais e horizontais. Os perfis verticais, em geral mais utilizados, são construídos a partir de análises químicas feitas em amostras de água recolhidas ao longo de uma linha vertical (poço), representando-se os valores das características químicas em função da profundidade. Estes perfis permitem estudar e ressaltar a existência de estratificações na água subterrânea. Os perfis horizontais são construídos a partir de amostras de água coletadas ao longo da extensão do aquífero, normalmente para uma mesma profundidade, e ressaltam variações laterais na composição da água subterrânea.

Mapas Hidroquímicos

Na hidroquímica, normalmente os resultados são apresentados sob a forma de mapas de isotores (mapa de isotor de cálcio, RS, cloretos etc.).

Esses mapas caracterizam-se pela presença de isolinhas que correspondem a linhas de mesmo teor do *background* acrescido de alguns desvios padrões, dependendo da amplitude da população analisada. Permitem, no caso de água subterrânea, a visualização rápida das variações espaciais das características químicas de um aquífero (meios contínuos).

Outros mapas hidroquímicos consistem em representar sobre um mapa geológico ou topográfico, gráficos, símbolos ou figuras que representem a composição química da água.

Os mapas hidroquímicos também podem ser constituídos por diagramas, sendo mais utilizados os de Collins, Stiff e os circulares.

A partir de algumas características específicas, detectadas nas análises químicas, existem diversas classificações para a água, das quais as mais utilizadas são apresentadas a seguir.

Referências

- APPELO, C. A. J., POSTMA, D. *Geochemistry, Ground-water and Pollution*. Rotterdam : Brookfield, 1993. 536 p.
- BATALHA, B. L., PARLATORE, A. C. *Controle de Qualidade da Água para Consumo Humano*: Bases Conceituais e Operacionais. São Paulo : CETESB, 1977. 198 p.
- BOWER, H. *Ground water hidrology*. New York : McGraw-Hill Book Company, 1978. 480 p.
- BRASIL. Resolução CONAMA, n. 20, de junho de 1986. Brasília. SEMA, 1986. 92 p.
- CETESB. *Água, Qualidade, Padrões de Potabilidade e Poluição*. São Paulo, 1974. 208 p.
- _____. *Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água*. São Paulo, 1988. 150 p.
- _____. Secretaria do Meio Ambiente de São Paulo. *Compilação de padrões ambientais*. São Paulo, 1990.
- CONAMA. Resolução CONAMA n° 20 de junho de 1986. Resolução do CONAMA 1984/86, Brasília: SEMA, 1986. 92 p. p. 72-79.
- COSTA, W. D. *Análise dos fatores que influenciam na hidrogeologia do cristalino*. São Paulo : CONESP, Recife : SUDENE, 1965.
- _____. *Análise dos fatores que atuam no aquífero fissural: área piloto dos Estados da Paraíba e Rio Grande do Norte*. São Paulo, 1986. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, USP.
- CUSTÓDIO, E. *Notas sobre hidroquímica. Comisaría de aguas del Pirineo Oriental y Servicio Geológico de Obras Públicas*. Barcelona : [s.n.], 1965. 103 p.
- _____. Contribuciones al conocimiento geohidroquímico de la Isla de Lanzarote (Islas Canarias, España) In: *SIMPOSIO INTERNACIONAL SOBRE HIDROLOGÍA DE TERRENOS VOLCÁNICOS*. Gobierno español. - UNESCO-PNUD. Arrecife de Lanzarote. 1974

Classificação pelo Resíduo Seco - esta classificação foi proposta por Custódio (Custódio & Llamas 1983) e está apresentada na tabela 5.17.

Tipos de Água	RS (mg/L)
Doce	0 - 2.000
Salobra	2.000 a 5.000
Salgada	5.000 a 40.000
Salmoura	> 40.000 até a saturação

Tabela 5.17 - Classificação pelo resíduo seco (Custódio & Llamas, 1983).

Classificação pela Dureza Total - esta classificação também foi proposta por Custódio (Custódio & Llamas, 1983) e está apresentada na tabela 5.18.

Tipos de Água	Dureza Total (mg/CaCO ₃)
Branda	0 - 50
Pouco Dura	50 - 100
Dura	100 - 200
Muito Dura	200 até a saturação

Tabela 5.18 - Classificação pela dureza total (Custódio & Llamas, 1983).

Classificação pelos Íons Dominantes - este sistema de classificação é baseado sobretudo na sobrepujança de determinados íons sobre outros. A água é denominada quanto ao ânion ou cátion, cuja concentração, expressa em miliequivalentes por litro, ultrapassa em 50% suas respectivas somas. Se nenhum deles ultrapassa este valor, a água é denominada de acordo com os dois ânions ou cátions mais abundantes.

A representação dessa classificação pode ser visualizada no diagrama proposto por Piper que se encontra exposto na figura 5.12.

- CUSTÓDIO, E., LLAMAS, M.R. *Hidrología subterránea*. 2. ed. Barcelona : Omega, 1983. 2 v.
- DRISCOLL, F. G. *Groundwater and Wells*. 2 ed. Minnesota : H. N. Smyth Comp. Inc., 1986. p. 796-820.
- FENZL, N. *Introdução à Hidrogeoquímica*. Belém : Universidade Federal do Pará, 1988. 188 p.
- FETTER, C.W. *Applied hydrogeology*. 3 ed. Oshkosh : University of Wisconsin, 1994. p. 389.
- HEM, J. D. *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. 3. ed. [S.l.] : U. S., 1985.
- HILL, M. J., HAWKSWORTH, G., TATTERSAL, G. Bacteria nitrosamines and cancer of the stomach. *Br. J. Cancer*. n. 28, p. 562-567.1973.
- LOGAN, J. *Interpretação de análises químicas de água*. Recife : U.S. Agency for International Development, 1965. 67 p.
- MATHESS, G. *Die Beschaffenheit des Grundwassers* *Lehrbuch der Hydrogeologie*. Berlin : Borntraeger, 1973. v. 2.
- _____. *The Properties of Groundwater*. 1. ed. USA : John Willey & Sons, 1982. 406 p.
- MATHESS, G., HARVEY A. *The Properties of Groundwater*. 1. ed. [S.l. : s.n.], 1982.
- MONMANEY, T. Atração Pelo Ferro. *Rev. Nova Ciência*, v. 3, n. 4, ago/set. 1992.
- RYZNAR, J. W. A new Index for Determining Amount of Calcium Carbonate Scale Formed by a Water. *Journal American Water Works Association*, n. 36, p. 472-486. 1944.
- SCHOELLER, H. Geochemie des eaux Souterraines. *Revue de L'Institute Francais du Petrole*. n. 10, p. 230 - 244. 1955.
- _____. *Les eaux Souterraines*. Paris : Mason et Cie, 1962. cap. 7.
- SZIKSZAY, M. Geoquímica das Águas. *Boletim IG*, São Paulo n. 5 1993.

CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

João Manoel Filho

6.1 Introdução: Conceitos, Origens e Causas

A importância da água para a vida na Terra e para as atividades humanas pode ser avaliada pelas principais funções e usos dessa substância, mostrados a seguir.

Funções :

- Compõe **70%** do corpo humano;
- É um **ambiente** para a vida aquática;
- É um **elemento vital** para os seres vivos;
- Desempenha **funções fisiológicas** (regula a temperatura do corpo e dilui componentes solúveis).

Usos:

- Regular processos biológicos;
- Navegação;
- Geração de energia elétrica;
- Refrigeração de máquinas;
- Processos químicos industriais;
- Limpeza e transporte de dejetos em geral.

6.1.1 Conceito de Contaminação e Poluição

Os conceitos e definições apresentados a seguir fazem parte da linguagem dos profissionais nas áreas de Recursos Hídricos e pesquisadores em geral.

Água subterrânea - é uma solução diluída de inúmeros elementos e compostos sólidos, líquidos ou gasosos em proporções diversas, provenientes do ar (durante o processo de condensação e precipitação), dos solos e das rochas (nas quais circula ou é armazenada) e do contato com as atividades humanas.

Poluir (do latim *polluere* = sujar) - a poluição pode ser definida como uma alteração artificial da qualidade físico-química da água, suficiente para superar os limites ou padrões preestabelecidos para determinado fim. Por exemplo, o aumento da temperatura de uma água, além dos limites tolerados por uma determinada espécie de peixes, representa uma poluição da água para a finalidade a que se destina.

Poluente - é toda e qualquer substância que ameaça a saúde, a segurança e o bem-estar (questões econômicas), traz prejuízo para a vida aquática, altera as características de águas receptoras para determinados fins ou modifica normas de qualidade preestabelecidas.

Água poluída - o conceito de água poluída depende do ponto de vista do qual se encara o problema, ou seja, uma água pode ser considerada poluída para um determinado fim e não para outro. Por exemplo:

- **Em piscicultura** - para um piscicultor, uma água com temperatura muito elevada para uma determinada espécie de peixe pode ser considerada como poluída, na medida em que compromete a sobrevivência da espécie de seu interesse;
- **Em agricultura** - para um agricultor, uma água pode ser considerada poluída, se apresentar um teor excessivo de sódio e/ou uma salinidade elevada o bastante para afetar o desenvolvimento da cultura que estiver desenvolvendo;
- **Em ecologia** - uma água cuja qualidade comprometa a vida silvestre, reduzindo o desenvolvimento de uma determinada espécie animal predadora (por exemplo, pássaros que se alimentam de insetos), pode trazer como consequência, a longo prazo, o desenvolvimento acelerado da espécie presa, causando um **desequilíbrio ecológico**. O desenvolvimento excessivo dos insetos, no caso, poderia afetar as culturas, prejudicando o homem, e assim criando uma cadeia de consequências alterando o ambiente natural. A presença de zinco, por exemplo, mesmo em concentrações da ordem 0,02 mg/L é considerada tóxica para os peixes. O limite recomendado para água potável é de 5 mg/L, admitindo-se como toleráveis concentrações de até 40 mg/L;
- **Na engenharia sanitária** - diz-se que uma água é poluída se ameaçar a saúde pública.

Água contaminada - é uma água que possui organismos patogênicos, substâncias tóxicas e/ou radioativas, em teores prejudiciais à saúde do homem. Assim, toda água contaminada é poluída, mas nem toda água poluída (desde que não afete a saúde do homem) é contaminada.

Quanto à distribuição espacial, a poluição (e a contaminação que pode originar) pode ser:

- **Pontual**, quando a fonte está concentrada numa pequena superfície, como por exemplo um poço tubular, ou escavado;
- **Difusa**, quando a fonte de contaminação se estende, mesmo com baixa concentração, sobre uma grande superfície, como é o caso de áreas de irrigação ou áreas urbanas, ou do transporte por via atmosférica;
- **Linear**, quando a fonte de contaminação é um rio ou canal.

Em geral as contaminações pontuais dão origem a concentrações elevadas, localizadas em plumas que podem permanecer estratificadas em um aquífero. As contaminações difusas tendem a criar uma estratificação regionalizada e os mananciais de superfície e poços produzem uma mistura contaminada e não contaminada, em proporções crescentes com o tempo.

6.1.2 Origens de Contaminação da Água Subterrânea

As contaminações das águas subterrâneas podem ter origem diversas, sendo atualmente mais comuns aquelas relacionadas diretamente com atividades industriais, domésticas e agrícolas.

Atividades Industriais - as indústrias podem produzir contaminação subterrânea através de:

- Águas usadas contendo compostos químicos, metais e/ou com alta temperatura;
- Elementos radioativos;
- Chorumes (infiltrações através de aterros sanitários);
- Acidentes com produtos químicos.

Atividades Domésticas - a atividade doméstica pode contaminar a água subterrânea das seguintes maneiras:

- Chorumes de aterros sanitários;
- Acidentes com rompimentos de fossas sépticas ou de redes de esgotos.

Atividades Agrícolas - a agricultura pode contaminar a água subterrânea através de:

- Solutos dissolvidos por chuva ou irrigação;

- Fertilizantes minerais, naturais etc.;
- Sais, herbicidas, pesticidas etc.

6.1.3 Fontes de Contaminação da Água Subterrânea

De acordo com a classificação estabelecida pelo *Office of Technology Assessment* (OTA) do Congresso dos Estados Unidos, modificada por Fetter (1993), é possível distinguir as seguintes fontes de contaminação:

Fontes projetadas para recepção de substâncias:

- Fossas sépticas (águas residuais e esgotos domésticos);
- Poços de injeção (resíduos perigosos, *run-off* urbano, esgotos municipais);
- Aplicações no solo como fertilizantes (lodos de estações de tratamento, esterco de animais (currais, aviários etc.);
- Nitrogênio, fósforo e metais pesados podem originar-se dessas fontes e contaminar as águas subterrâneas.

Fontes projetadas para armazenar, tratar ou receber substâncias:

- Aterros sanitários (lixões urbanos, restos de demolições, lodos de estações de tratamento, materiais tóxicos e resíduos perigosos de fundições ou indústrias);
- Valas clandestinas abertas (lixo doméstico queimado, cujas cinzas diluídas pelas chuvas, podem produzir contaminações da água subterrânea);
- Resíduos de mineração;
- Vazamentos de tanques de armazenamento (produtos de petróleo, químicos agrícolas e outros químicos).

Fontes projetadas para reter substâncias durante transporte:

- Vazamentos de oleodutos, gasodutos, coletores de esgotos;
- Acidentes com caminhões e trens condutores de produtos químicos.

Fontes produtoras de substâncias em virtude de outras atividades:

- Irrigação (percolação do excesso de água de irrigação até o nível freático, levando pesticidas e fertilizantes dissolvidos);
- Aplicações de pesticidas para controle de pragas (ervas daninhas, insetos, fungos etc.);
- Aplicações de fertilizantes (nitrogênio, fósforo,

potássio) dos quais apenas o nitrogênio pode se constituir em contaminante;

- *Run-off* urbano (sólidos dissolvidos e em suspensão, oriundos das emissões dos veículos automotores, resíduos de óleos e graxas, fezes humanas e de animais);
- Percolação de poluentes atmosféricos (emissões de automóveis, fumaças de indústrias, incinerações etc.). Os poluentes incluem hidrocarbonetos, químicos orgânicos sintéticos e naturais, metais pesados e compostos de enxofre e de nitrogênio.

Fontes que podem atuar como condutoras da água contaminada:

- Poços produtores (óleo, gás, energia geotérmica e água), nos quais os contaminantes podem ser introduzidos durante a perfuração;
- Poços mal construídos, com cimentação deficiente e/ou com revestimento corroído, podem constituir-se em vias de contaminação de um aquífero por outro;
- Poços escavados (tipo amazonas), abandonados, podem ser usados como receptores de lixo.

Fontes naturais cuja descarga é criada pela atividade humana:

- Interações entre água superficial e subterrânea (indução da água de um rio contaminado em um aquífero);
- Lixiviação natural (minerais dissolvidos de rochas e solos em níveis que podem atingir de 10 a 100 g/L de sólidos totais dissolvidos);
- Intrusão de água do mar em aquíferos costeiros (avanço regional e ascensão do cone de água salgada pela base das estruturas de captação).

6.1.4 Modos de Contaminação da Água Subterrânea

Nos aquíferos, devido à lenta circulação das águas subterrâneas, capacidade de adsorção dos terrenos e pequeno tamanho dos canalículos, uma contaminação pode levar muito tempo até manifestar-se claramente. O notável poder de depuração dos aquíferos, em relação a muitos contaminantes, e o grande volume de água que armazenam, fazem com que as contaminações extensas se manifestem muito lentamente e as contaminações localizadas somente apareçam depois de algum tempo e mesmo assim quando deslocadas para captações em exploração.

Em outras palavras, os aquíferos são muito menos vulneráveis à poluição do que as águas superficiais. Mas, uma vez produzida a contaminação, a recuperação, dependendo do tipo de contaminante, pode

levar muitos anos e até mesmo tornar-se economicamente inviável.

De um modo geral, as águas subterrâneas podem sofrer **contaminação direta**, sem diluição, quando o poluente atinge diretamente o aquífero através de poços negros ou poços abandonados e/ou com deficiências construtivas, e **contaminação indireta**, com diluição, quando o poluente atinge o aquífero depois de passar por alterações a partir do ponto de origem. A seguir serão discutidas as formas mais usuais de contaminação da água subterrânea.

Deposição de resíduos sólidos na superfície do solo - as atividades industriais e municipais das grandes cidades produzem diariamente grandes quantidades de resíduos sólidos que são armazenados em aterros ou simplesmente lançados na superfície do terreno. Estimativas feitas por Yen & Scanlon (1975) indicam que uma cidade de 1 milhão de habitantes pode gerar um volume anual capaz de cobrir uma área de 80 ha com profundidade média de 5 m. Embora parte desse volume possa ser reduzida por meio de **reciclagem de materiais** e por **incineração**, o método básico de armazenagem desses resíduos continua sendo os **aterros sanitários**.

Mantell (1975) apresenta uma discussão sobre o projeto, construção e operação de locais para armazenamento de resíduos. Nos aterros sanitários, o resíduo sólido é reduzido em volume por compactação e em seguida coberto com terra. Em condições ideais, os projetos recomendam que o recobrimento com terra, do resíduo compactado, seja feito diariamente, mas na prática isso acontece com menor frequência. O aterro, constituído de uma sucessão de camadas de lixo compactado e terra, pode ser construído na superfície do solo ou em escavações.

Principalmente nas regiões úmidas, o lixo enterrado em aterros sanitários está sujeito a produzir, sob o efeito das percolações dos excessos da água de chuva, um líquido contaminante que se denomina **chorume**. O TDS (Total de Sólidos Dissolvidos) do chorume além de ser bastante alto, pode ainda conter muitos contaminantes inorgânicos e orgânicos (tabela 6.1).

Robertson *et al.* (1974) identificaram mais de 40 compostos orgânicos em águas subterrâneas contaminadas por chorumes oriundos de plásticos e outros materiais sólidos industriais, em um aquífero arenoso nos Estados Unidos. Muitos chorumes contêm substâncias tóxicas provenientes de resíduos industriais líquidos jogados em aterros sanitários. São muitos os exemplos de contaminações de aquíferos por aterros sanitários. Entre eles pode-se destacar os trabalhos de Garland & Mosher (1975), Apgar & Satherthwaite (1975), Mackay *et al.* (1986), Freyberg (1986) e Roberts *et al.* (1986).

Em aterros sanitários ou em lixões situados sobre materiais permeáveis, como por exemplo, areias, cascalhos ou rochas fissuradas, a migração do chorume pode produzir, após algumas décadas,

Parâmetro	Faixa de Variação (mg/L)
K ⁺	200-1000
Na ⁺	200-1200
Ca ²⁺	100-3000
Mg ²⁺	100-1500
Cl ⁻	300-3000
SO ₄ ²⁻	10-1000
Alcalinidade	500-10000
Fe (total)	1-1000
Mn	0,01-100
Cu	<10
Ni	0,01-1
Zn	0,1-100
Pb	<5
Hg	<0,2
NO ₃ ⁻	0,1-10
NH ₄ ⁺	10-1000
Carbono orgânico total dissolvido (COTD)	200-30000
Demanda química de oxigênio (DQO)	1000-90000
Sólidos totais dissolvidos (STD)	5000-40000
pH	4-8

Tabela 6.1 - Faixas de variação dos teores de substâncias contaminantes dissolvidas no chorume de aterros sanitários (Freeze & Cherry, 1979; Griffin *et al.*, 1976; Leckie *et al.*, 1975).

contaminação das águas subterrâneas ao longo de áreas muito maiores do que a ocupada pelos resíduos. Nos Estados Unidos, Kimmel & Braid (1974) mapearam uma pluma de chorume com extensão superior a 3 km e mais de 50 m de profundidade. Os processos físicos e químicos nem sempre são capazes de produzir uma redução significativa das substâncias tóxicas existentes nas plumas de chorumes. Em geral, a escolha de locais com características hidrogeológicas ideais para a deposição de lixo urbano ou de resíduos perigosos não é fácil. São principalmente problemas estéticos e de custo de transporte que tornam certas áreas impróprias para a construção de aterros sanitários. Por essas e outras razões é que muitos locais de deposição de lixo são encontrados em terrenos que apresentam no mínimo algumas características hidrogeológicas desfavoráveis. Já está comprovado que em regiões úmidas, as infiltrações de água de chuva nos aterros sanitários produzem chorume pelo menos durante os primeiros 30 ou 40 anos de sua existência. Sabe-se muito pouco sobre a capacidade de produção de chorume em períodos muito longos (Freeze & Cherry, 1979). Foi observado, por exemplo, que alguns aterros sanitários da época do Império Romano ainda estão produzindo chorume. Por outro lado, a conclusão de muitos pesquisadores é que nos dias de hoje existem pouquíssimas ocorrências de aquíferos contaminados por chorumes. Resta saber, de agora em diante, se essa conclusão será a mesma nos próximos séculos.

Em locais planejados e devidamente operados, os resíduos sólidos podem ser enterrados sem oferecer praticamente nenhum risco para as águas subterrâneas. Antes de mais nada, um estudo hidrogeológico prévio para a escolha do local é essencial. O chorume jamais deve ser deixado escoar sem controle, mas sim coletado e tratado como resíduo líquido (Farvolden & Hughes, 1976). Uma das maneiras preconizadas para garantir que o chorume não vai escapar da área do aterro sanitário é criar um gradiente hidráulico local mediante bombeamento de poços ou construir um dreno. Esses métodos todavia, implicam na necessidade de tratamento do chorume.

Além de chorume, a infiltração de água de chuva em depósitos de resíduos produz vários tipos de gases por decomposição bioquímica de matéria orgânica. Os mais comuns são: dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), gás sulfídrico (H₂S), hidrogênio gasoso (H₂) e nitrogênio gasoso (N₂). A migração de gases de aterros sanitários, além do perigo representado pela eventual explosão de metano, pode causar danos à vegetação e criar problemas estéticos pelo mau odor. Estudos de casos de migração de gases são descritos por Flower (1976) e Mohsen (1975).

Lançamentos de esgotos - os esgotos são lançados sobre ou abaixo da superfície do solo de várias maneiras. O uso generalizado de fossas sépticas e drenos, não somente contribui para que o esgoto filtrado alcance a superfície do terreno, como se

constitui provavelmente numa das principais causas de contaminação da água subterrânea no mundo. Nos países industrializados, a porcentagem de esgotos municipais submetidos a tratamento primário e secundário está aumentando e contribuindo para reduzir a poluição das águas superficiais. Não obstante, esses tratamentos produzem grandes volumes de matéria sólida residual conhecida como **lodo de esgoto**. Em muitas áreas tanto esse lodo quanto o esgoto líquido, que contém substâncias nutrientes como nitrogênio e fósforo, além de metais pesados, são lançados na superfície do terreno em zonas florestais e de cultivo. Essas substâncias representam o adubo que estimula o crescimento da vegetação e das culturas agrícolas, tornando férteis até mesmo terras consideradas não férteis. Mas, um dos impactos negativos dessa prática é o perigo potencial de degradação da qualidade das águas subterrâneas. Em algumas situações, efluentes de esgotos intensamente tratados são usados na recarga artificial de aquíferos, seja para fins de abastecimento urbano de água, seja para controle da intrusão de água salgada em aquíferos costeiros.

Segundo Freeze & Cherry (1979) uma das mais sérias conseqüências do lançamento de esgotos no solo, através de fossas sépticas, foi a contaminação da água subterrânea por alkyl benzeno sulfonatos (ABS), que são substâncias **não-biodegradáveis** e que até meados dos anos 1960 eram os principais componentes dos detergentes de uso doméstico. Vários casos de contaminação de aquíferos freáticos pouco profundos nos Estados Unidos foram descritos por Perlmutter *et al.* (1964).

A partir de 1965 a indústria de detergentes substituiu o ABS pelo LAS (*linear alkyl sulfonato*), composto **biodegradável** em ambiente aeróbico. Daí em diante, os casos de contaminação de poços por detergentes praticamente desapareceram, o que foi até certo ponto considerado surpreendente porque muitos sistemas sépticos drenam para ambientes anaeróbicos de água subterrânea, nos quais os efeitos da biodegradação provavelmente são mínimos. O LAS pode sofrer retardamento por adsorção.

Outro contaminante oriundo de sistemas sépticos e presente na água subterrânea é o **nitrato**, considerado como um dos mais freqüentes. Geralmente é transportado com a água subterrânea e não sofre completa redução bioquímica para nitrogênio gasoso (N_2).

Outro problema associado com o lançamento de esgotos, tratados ou não, na superfície do terreno ou a pequena profundidade, é o de saber a que **distância** e a que **velocidade** bactérias patogênicas e vírus podem se mover em sistemas de fluxo subterrâneo. Esse problema é também crucial na delimitação de áreas de proteção de poços que exploram água subterrânea para abastecimento humano nas proximidades de rios contaminados. Quando as bactérias são transportadas com a água subterrânea no meio

poroso, elas são removidas por filtração e adsorção, de maneira que o seu avanço é muito retardado em relação à velocidade do fluxo advectivo. Em areias médias ou em materiais mais finos, organismos patogênicos e coliformes somente conseguem penetrar alguns metros (Krone *et al.*, 1958). Estudos de campo todavia, mostraram que em aquíferos heterogêneos de areia ou cascalho, bactérias oriundas de esgotos podem ser transportadas por dezenas ou centenas de metros na água subterrânea (Krone *et al.*, 1957; Wesner & Baier, 1970).

Os **vírus** são partículas orgânicas muito pequenas (0,07-0,7 μm) e relativamente imóveis em materiais geológicos granulares (Drewry & Eliassen, 1968; Robeck, 1969; Gerba *et al.*, 1975; Lance *et al.*, 1977). Em depósitos granulares muito permeáveis a adsorção é um mecanismo de retardamento mais importante do que a filtração. Em campo, o comportamento dos vírus em aquíferos é pouco compreendido por conta das dificuldades de amostragem e identificação dos mesmos.

Ao contrário do que acontece nos meios porosos granulares, onde vírus e bactérias de esgotos penetram pequenas distâncias quando transportados pela água subterrânea, nos meios fraturados as distâncias alcançadas podem ser bastante grandes. Isto porque esses microorganismos podem viver por muitos dias ou até mesmo por meses abaixo do nível freático. Como nas fraturas a velocidade da água subterrânea pode ser bem elevada, o tempo é suficiente para produzir distâncias de transporte de vários quilômetros.

Atividades agrícolas - o uso de fertilizantes e pesticidas nas atividades agrícolas é responsável pela degradação da qualidade da água subterrânea em muitas áreas de cultivo intenso. Nos países industrializados é mais freqüente o uso de fertilizantes inorgânicos, quimicamente manufaturados, enquanto que nos países em desenvolvimento geralmente empregam-se dejetos humanos ou de animais como fertilizantes orgânicos.

Os três principais nutrientes exigidos pelas culturas são: nitrogênio (N), potássio (K) e fósforo (P). As quantidades anuais aplicadas desses elementos variam muito de um lugar para outro, de acordo com as colheitas. Para o nitrogênio as aplicações variam na faixa de 100 a 500 kg/ha.ano (Freeze & Cherry, 1979). Como os fertilizantes são usados todos os anos, é de se esperar que em muitas áreas os excessos se infiltrem e alcancem o nível freático contaminando os aquíferos.

Dentre os fertilizantes, o principal contaminante é o nitrogênio (N) na forma de nitrato (NO_3^-), que se move com a água subterrânea e pode atingir extensas áreas. Concentrações superiores aos limites permissíveis para água potável são encontradas em muitas regiões agrícolas do mundo, como por exemplo na Inglaterra (Foster & Crease, 1972), Ale-

manha (Groba & Hahn, 1972) e Estados Unidos (Ayers & Branson, 1973; Spalding *et al.*, 1978; Hill, 1982; Flipse *et al.*, 1984). Em áreas onde existem componentes verticais de fluxo a contaminação por nitrato pode atingir grandes profundidades. Por exemplo, a presença de nitratos em poços profundos (240 a 400 m) na Califórnia, aumentou aproximadamente de 1 mg/L em 1950, para uma faixa de 10-17 mg/L em 1962 (Broadbent, 1971).

Derramamento e vazamento de petróleo - nos países industrializados e sobretudo nas grandes cidades, existem centenas de milhares de tanques de aço enterrados, armazenando derivados de hidrocarbonetos em postos de gasolina. Produtos de petróleo são transportados ao longo de milhares de quilômetros de oleodutos subterrâneos através dos continentes. Caminhões tanques, transportando óleo e gasolina, estão permanentemente circulando. Não é de admirar portanto, que essas fontes estejam quase sempre produzindo vazamentos e/ou derramamentos e ameaçando deteriorar a qualidade das águas subterrâneas. Em muitos países são comuns os problemas de vazamento de combustíveis através de tanques muito velhos. Esses vazamentos tendem a contaminar as águas subterrâneas quando os níveis freáticos são muito altos e as infiltrações de água de chuva são freqüentes.

A contaminação por **produtos de petróleo**, seja a partir de vazamento de tanques, de oleodutos ou de derramamentos na superfície do terreno, é um tipo de poluição muito diferente daquela produzida por outros produtos. A principal diferença é que óleo e gasolina são menos densos do que a água e **imiscíveis** nela. Por isso, óleo ou gasolina oriundos de vazamentos ou derramamentos, só migram na zona não saturada. Tratam do assunto Schwille (1967), Van Dam (1967), Dietz (1971), Egberg & Sunada (1984) e Abdul (1988).

A zona não saturada tem o seu espaço vazio ocupado por água e ar. Um derramamento de óleo (ou derivado de petróleo) na superfície do solo, gera uma terceira fase fluida que sob o efeito da força gravitacional e de forças capilares, vai competir pelo espaço poroso disponível. Por exemplo, para água, ar e óleo vão existir permeabilidades não saturadas k_w , k_a e k_o , respectivamente, chamadas de **permeabilidades efetivas** dos respectivos fluidos. Como a área da seção transversal do espaço poroso disponível para cada fluido é menor do que a área total de vazios, introduz-se o conceito de **permeabilidade relativa**, definido, para cada fluido, como a relação entre a permeabilidade efetiva e a permeabilidade total (ou intrínseca) da rocha. A permeabilidade efetiva de cada uma das fases é função do grau de saturação.

Na superfície de contato entre um líquido e outra substância (por exemplo, outro líquido imiscível, um

gás ou um sólido), existe uma energia interfacial livre, denominada **tensão interfacial** entre as duas fases. Essa energia resulta da diferença no grau de atração das moléculas de uma substância em relação à outra. A tensão interfacial σ_{ik} , para duas substâncias, i e k , resulta da diferença no grau de atração (na superfície de contato) das moléculas m_i , em comparação com o grau de atração das moléculas m_k . Essa tensão (dinas/cm) é definida como o trabalho necessário para separar por unidade de área, uma substância da outra.

A figura 6.1 mostra a tensão interfacial entre dois líquidos, G e L, e uma superfície sólida. O ângulo θ , formado pela interface entre os dois líquidos e a superfície sólida, medido no líquido mais denso, é chamado **ângulo de contato**, que é dado pela equação (6.1). Essa equação relaciona o ângulo de contato com as tensões interfaciais para as três interfaces: líquido G / sólido, líquido L / sólido e líquido G / líquido L.

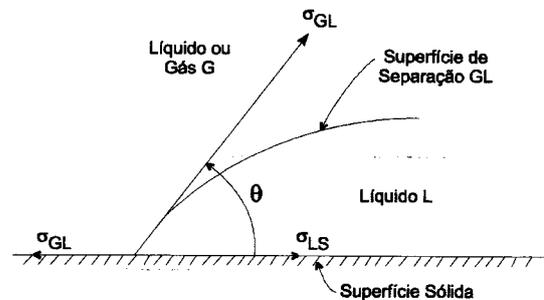


Figura 6.1 - Representação esquemática da distribuição de tensão interfacial entre dois líquidos e uma superfície sólida.

$$\cos(\theta) = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{GL}} \quad (6.1)$$

Em geral um ou outro dos fluidos preferencialmente espalha-se e adere à superfície do sólido, isto é, molha o sólido. Este é o chamado conceito de **molhabilidade**. Se $\theta > 90^\circ$ o líquido L preferencialmente molha a superfície. Se $\theta < 90^\circ$ o líquido G preferencialmente molha a superfície sólida. Ou seja, se temos dois líquidos competindo por uma superfície, um domina e adere à superfície sólida. Em sistemas óleo-água, a água tende preferencialmente a molhar a superfície sólida. Todavia, se a superfície é seca, e fica inicialmente molhada pelo óleo, então o óleo é o líquido que molha o sistema. Um carro que foi encerado é um exemplo de uma superfície "molhada pelo óleo". Sobre ela a água forma bolhas isoladas que não conseguem se espalhar como fazem sobre a superfície de um carro não encerado.

Daí já pode-se concluir que a zona não saturada pode ser molhada pelo óleo, se o solo é seco, ou pela água, se o solo é úmido. Para graus de saturação muito baixos, a água forma **anéis pendulares** ao longo dos pontos de contato entre os grãos, com um

filme muito fino de água aderindo à superfície restante dos grãos. A água não se move, mas mesmo assim o sistema é molhado pela água.

Quando ocorre um espalhamento de óleo (ou derivado, como a gasolina por exemplo) na superfície do solo, se o terreno estiver seco, produz-se uma zona **molhada pelo óleo**. No primeiro estágio da migração o movimento do óleo é vertical, sob a influência da gravidade e apresenta alguma migração lateral condicionada por forças capilares. O movimento descendente do óleo cessa quando o mesmo atinge a zona saturada. Aí ocorre considerável migração lateral dentro da zona capilar e proximidades da superfície freática. Como o óleo é imiscível na água e menos denso que ela, ele pode deprimir a superfície freática, mas não penetra na zona saturada. Teoricamente a estabilidade acontece quando a migração lateral por forças capilares torna-se muito lenta e ocorre uma condição chamada de **saturação residual de óleo**.

Quando o derrame ou vazamento de óleo é um pequeno volume em relação à superfície disponível para contato, à medida que o óleo se move através da zona não saturada, a zona de migração de óleo pode atingir a saturação residual e permanecer imóvel antes de penetrar até a superfície freática. O volume V , de meio poroso necessário para imobilizar um dado volume V_o de óleo, depende de dois fatores: porosidade (η) do meio e tipo de hidrocarboneto que constitui o óleo, conforme indica a equação (6.2) (Freeze & Cherry, 1979).

$$V = \frac{V_o}{\eta S_o} \quad (6.2)$$

onde:

S_o = saturação residual do óleo.

Na prática, sob condições de campo, em geral não é possível obter os dados necessários para avaliar a distribuição das permeabilidades relativas e por isso fica difícil efetuar quantificações. Modelos de laboratório (Schwille, 1967) comprovaram que pequenas diferenças nas permeabilidades, lateral ou vertical, podem produzir grandes distorções na forma da zona de migração de óleo.

Os derrames acidentais e os vazamentos de produtos de petróleo na superfície da Terra, geralmente não envolvem grandes volumes de fluido e, além disso, a migração é limitada pela saturação residual de óleo. Essas características podem levar a pensar que esses produtos não representam uma séria ameaça à qualidade das águas subterrâneas. Isso não é verdade. O óleo cru e seus derivados são constituídos de hidrocarbonetos de alta solubilidade na água. A gasolina, por exemplo, tem solubilidade de 20 a 80 mg/L. Pode ser detectada pelo gosto e

odor em concentrações inferiores a 0,005 mg/L (Ineson & Packham, 1967).

Lançamento de resíduos radioativos - temida por muitos como uma ameaça para o futuro da espécie humana e por outros considerada como uma solução para os problemas de energia do planeta, a geração nuclear de eletricidade deu lugar a controvérsias em todo o mundo. Atualmente existem muitas incertezas sobre as atividades de geração de energia nuclear. Uma delas é sobre a capacidade do homem isolar com segurança os resíduos radioativos da biosfera por longos períodos de tempo.

O chamado **ciclo do combustível nuclear** envolve todos os estágios da indústria nuclear, nos quais são gerados resíduos radioativos. Esses estágios incluem a mineração, trituração, refinamento e enriquecimento de urânio, fabricação de combustível, consumo de combustível em reatores, reprocessamento de combustível, solidificação de resíduos e armazenagem de resíduos em repositórios geológicos profundos. Um subproduto indesejável dessas atividades é a produção de grandes volumes (centenas de milhões de m³/ano nos Estados Unidos) de rejeitos de mineração, que ficam acumulados na superfície do solo ou preenchendo depressões topográficas confinadas por diques de terra. Como esses rejeitos contêm isótopos de urânio, tório e rádio, os rejeitos de mineração são considerados de baixo nível radioativo. O rádio ²²⁶Ra, com uma meia-vida de 1.620 anos é o elemento que apresenta o maior perigo ambiental. A sua concentração máxima permitida na água potável é de 3 picos Currie por litro (3 pCi/L), equivalente a 10⁻⁹ mg/L.

A refinação do urânio gera pequenas quantidades de resíduos sólidos ou semi-sólidos de baixo nível radioativo, que geralmente contêm ²²⁶Ra, ²³⁰Th e ²³⁸U em concentrações pequenas, mas significativas. Esses rejeitos são enterrados próximo às refinarias, a pouca profundidade. Na refinaria de Port Hope, Ontário, depois de mais de 20 anos de enterrado, um rejeito ainda produzia chorume contendo ²²⁶Ra, além de outros contaminantes não radioativos.

A operação de reatores nucleares para produção de energia e de armas ou para pesquisa, gera resíduos de baixo nível radioativo na forma de equipamentos descartados ou de refugos ligeiramente radioativos oriundos da descontaminação de locais de trabalho. Os rejeitos de reatores contêm diversas espécies de nuclídeos com meias-vidas variando de segundos até dezenas de anos ou mais. Dentre esses, o céσιο 137 (¹³⁷Cs), o estrôncio 90 (⁹⁰Sr) e o cobalto 60 (⁶⁰Co), com meias-vidas de 28, 33 e 6 anos respectivamente, são os mais perigosos para o ambiente. Rejeitos com esses nuclídeos precisam de centenas de anos para decair até níveis muito baixos de radioatividade (Freeze & Cherry, 1979).

Esses resíduos radioativos enterrados a pequena profundidade podem ser considerados como uma

fonte potencial de contaminação das águas subterrâneas e de outros ambientes. Para evitar problemas de migração de resíduos nucleares enterrados, os pesquisadores recomendam que os repositórios fiquem situados em ambientes hidrogeológicos capazes de garantir isolamento a longo prazo. O local precisa:

- Ter estabilidade geomorfológica e estrutural;
- Estar isolado de superfícies rochosas fraturadas e de zonas em que o regime de fluxo subterrâneo seja complexo demais para permitir uma avaliação confiável do fluxo (ou seja, o local deve apresentar um padrão hidrogeológico simples);
- Não apresentar linhas de fluxo subterrâneo que conduzam diretamente à biosfera ou a zonas de exploração de água potável;
- Reunir condições favoráveis de baixa velocidade da água subterrânea e de retardamento químico;
- Ter um nível freático profundo o bastante para que o rejeito possa ser enterrado na zona não saturada.

A experiência revela que essas são condições ideais nem sempre fáceis de reunir em um mesmo local.

Exemplos de contaminações indiretas de aquíferos e poços - serão apresentados a seguir alguns possíveis modelos de contaminação da água subterrânea:

- Filtração vertical descendente, através de uma camada semipermeável, de água contaminada de um aquífero livre superior de maior carga potenciométrica (figura 6.2);
- Contaminação produzida por deficiência construtiva em poços ou por efeitos de corrosão no revestimento (figuras 6.3, 6.4 e 6.5);
- Intrusão de água salgada por ascensão de cone salino em poços produtores (figura 6.6);
- Infiltrações através da zona não saturada a partir de fossas sépticas ou a partir de irrigações praticadas com águas residuais (figura 6.7);
- Infiltrações através da zona não saturada a partir de águas de chuvas penetrantes em depósitos de lixo, ou em depósitos de rejeitos de exploração mineral (figura 6.8).

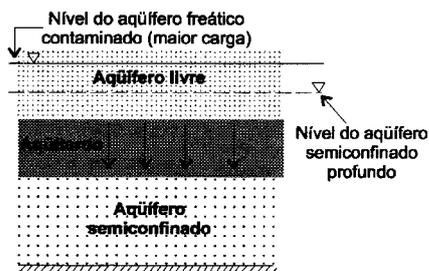


Figura 6.2 - Lento processo de contaminação de um aquífero confinado drenante profundo, por filtração vertical descendente de água contaminada de um aquífero freático de maior carga potenciométrica.

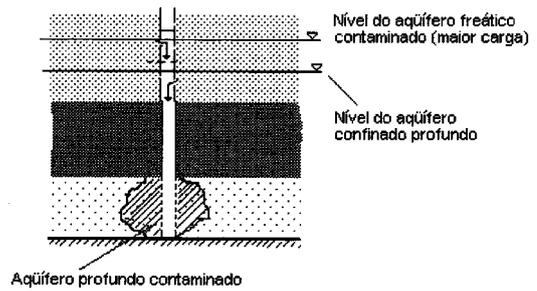


Figura 6.3 - Freático contaminado (de maior carga) poluindo um aquífero confinado profundo através de um poço abandonado com rupturas no revestimento na zona contaminada.

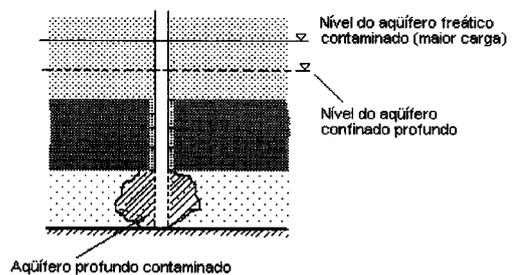


Figura 6.4 - Freático contaminado (de maior carga) poluindo um aquífero confinado profundo através de um poço com defeito de cimentação permitindo filtração vertical descendente pelo espaço anelar.

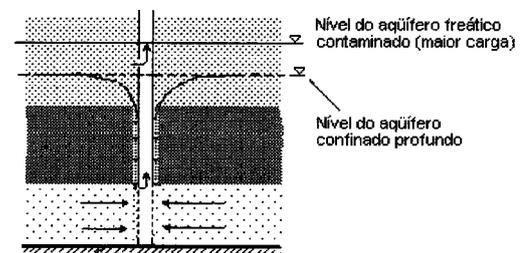


Figura 6.5 - Freático contaminado (de maior carga) poluindo a água bombeada de um aquífero confinado profundo através de um poço com rupturas no revestimento, que permitem a entrada direta de água contaminada e com defeito de cimentação, que permite filtração vertical descendente de água contaminada pelo espaço anelar e entrada na captação pelos filtros.

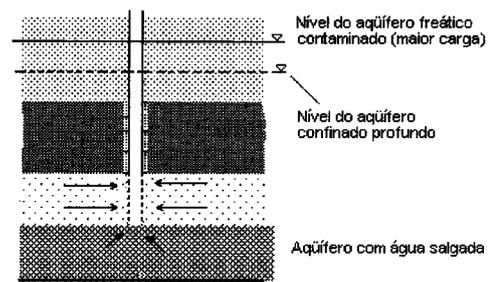


Figura 6.6 - Poço sobre um aquífero com água salgada, que se contamina por ascensão do cone salino.

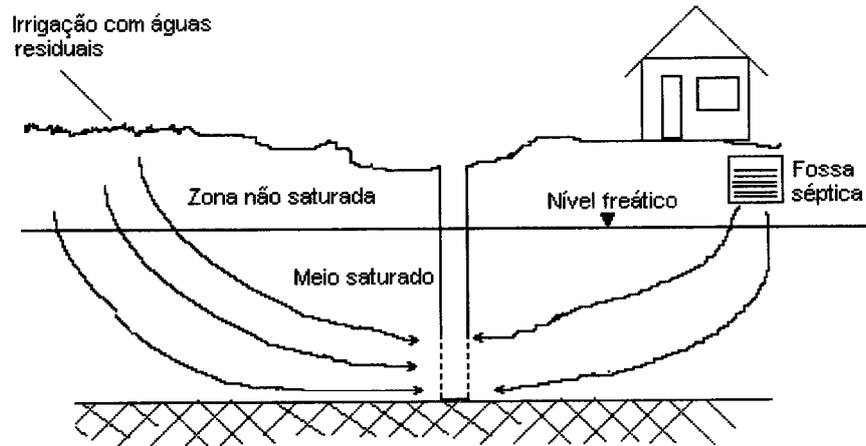


Figura 6.7 - Contaminação de um poço em um aquífero livre, por uma fossa séptica e por infiltrações a partir de uma área irrigada com águas residuais.

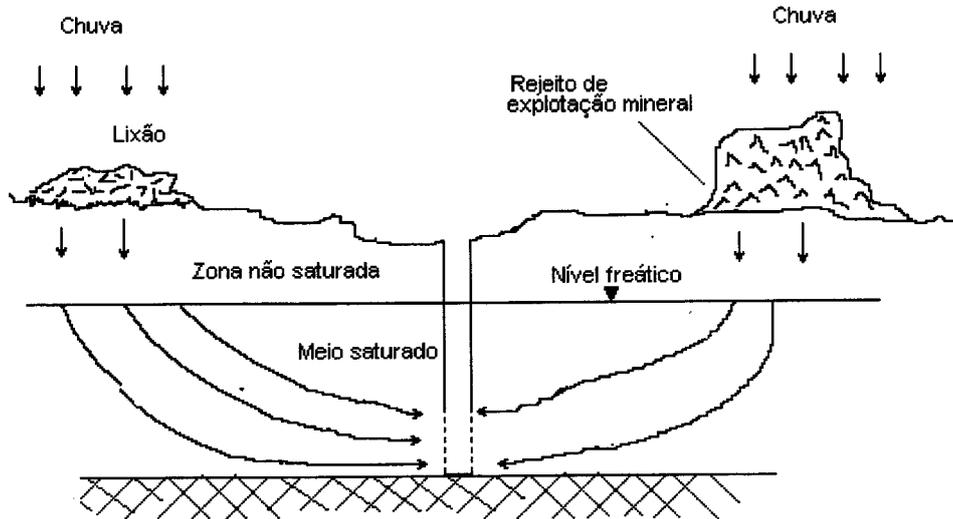


Figura 6.8 - Contaminação de um aquífero freático e de um poço, por infiltrações de águas de chuva sobre um lixão e sobre um depósito de rejeitos de mineração.

6.2 Comportamento Hidroquímico de Contaminantes

São inúmeros os processos hidroquímicos que afetam as substâncias contaminantes das águas subterrâneas. Aqui, todavia, com base em Freeze & Cherry (1979), serão abordados apenas alguns dos mais importantes desses processos, ou seja, aqueles associados com o nitrogênio e com certos grupos de substâncias metálicas, não metálicas e orgânicas.

6.2.1 Nitrogênio

O nitrogênio dissolvido na forma de íon nitrato (NO_3^-) é o contaminante mais comum encontrado na água subterrânea. A sua presença em concentrações excessivas é cada dia maior e está se ampliando e amea-

çando muitos sistemas aquíferos em muitas partes do mundo. Isto é consequência das atividades agrícolas e do lançamento indiscriminado de esgotos sobre e abaixo da superfície do solo. Além da forma iônica de nitrato, que é a principal, o nitrogênio também ocorre na forma de amônio (NH_4^+), amônia (NH_3), nitrito (NO_2^-), nitrogênio gasoso (N_2), óxido nitroso (N_2O) e nitrogênio orgânico (N), ou seja, aquele existente nas substâncias orgânicas.

Fertilizantes minerais, esgotos e resíduos de plantas encontrados na superfície do solo, no próprio solo ou em zonas pouco profundas do subsolo são as principais fontes diretas do nitrato presente nas águas subterrâneas. O nitrato também pode ser

gerado por fontes indiretas, isto é, por conversão do nitrogênio orgânico (N) através de dois processos:

- **amonificação**, pelo qual o N é convertido em amoníum (NH_4^+);
- **nitrificação**, pelo qual o amoníum (NH_4^+) é transformado em nitrito (NO_2^-), e daí em nitrato (NO_3^-).

Devido à sua forma aniônica, o NO_3^- move-se na água subterrânea praticamente sem retardamento, motivo pelo qual pode ser considerado como a forma estável do nitrogênio dissolvido. Isto acontece principalmente em ambientes fortemente oxidantes, como é o caso das águas subterrâneas muito pouco profundas, em sedimentos de alta permeabilidade ou em rochas fraturadas, que possuem altos teores de oxigênio gasoso (O_2) dissolvido.

Existem duas formas isotópicas do nitrogênio: ^{14}N e ^{15}N , das quais o ^{14}N é o mais abundante na atmosfera. A abundância relativa do ^{15}N , isto é, a razão isotópica $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, em nitrato, pode ser utilizada para distinguir o nitrato proveniente de dejetos humanos e animais do nitrato oriundo de fertilizantes minerais (Flipse *et al.*, 1984).

A razão isotópica $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ é expressa geralmente em relação a um padrão como um valor $\delta^{15}\text{N}$, em partes por mil, definido por:

$$\delta^{15}\text{N}(\text{‰}) = \frac{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{amostra}} - (^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{padrao}}}{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{padrao}}} \times 1000 \quad (6.3)$$

O padrão para o nitrogênio é a composição da atmosfera. Se o valor de $\delta^{15}\text{N}$ é positivo, então o nitrato da amostra sofreu um enriquecimento de ^{15}N em relação ao padrão atmosférico. Tipicamente, o nitrato oriundo de dejetos humanos e animais apresenta um $\delta^{15}\text{N}$ de $+10\text{‰}$ acima do padrão.

6.2.2 Traços de Metais

A presença de metais na água subterrânea apresenta especial interesse sobretudo para aqueles elementos cujos limites máximos permissíveis são fixados pelos padrões de água potável. Dentre estes, encontram-se prata, cádmio, cromo, cobre, mercúrio, ferro, manganês e zinco. Com exceção do ferro, todos esses metais, quando ocorrem em águas subterrâneas naturais e não contaminadas, apresentam concentrações muito baixas, inferiores a 1 mg/L. A química ambiental dos traços de metais é complexa, sendo muito difícil prever o comportamento do transporte desses elementos nos sistemas de água subterrânea. Em muitos ambientes subterrâneos fenômenos de adsorção e reações químicas de pre-

cipitação são responsáveis por uma movimentação muito lenta dos metais em relação à velocidade da água subterrânea. Não surpreende, portanto, que os casos de contaminação por traços de metais sejam relativamente raros (Kaufman, 1974). Mas, nos casos em que realmente ocorre uma contaminação por traços de metais, as conseqüências podem ser sérias (Freze & Cherry, 1979).

6.2.3 Traços de Não-Metais

Dentre os elementos não metálicos conhecidos, apenas alguns receberam maior atenção nos estudos de água subterrânea. É o caso do carbono, cloro, enxofre, nitrogênio, flúor, selênio, arsênio, fósforo e boro. As formas dissolvidas de carbono (HCO_3^- , CO_3^{2-} , CO_2 , H_2CO_3), de cloreto (Cl) e de enxofre (SO_4^{2-} , HS^- , H_2S) estão presentes em teores elevados em muitas águas subterrâneas naturais e contaminadas. Dos elementos não metálicos citados serão aqui considerados, pela sua importância como contaminantes ou como constituintes tóxicos naturais: arsênio, flúor, selênio e fósforo.

O arsênio é um elemento venenoso, liberado para o ambiente pela queima de carvão e pela fundição de minérios. No passado era usado na composição de inseticidas e como um dos ingredientes da composição de fluidos usados no embalsamamento de corpos. Tem alguns usos industriais modernos. Ocorre em estados de valência +5, +3, +1, 0, -3. Todavia, os estados importantes de arsênio dissolvido na água são o arsenato $\text{H}_n\text{AsO}_4^{3-n}$, com um estado de valência de +5 e o arsenito $\text{H}_n\text{AsO}_3^{2-n}$, com um estado de valência de +3. Os compostos sintéticos orgânicos substituíram o arsênio em muitos dos seus usos. Mas, devido ao seu uso no passado, à sua presença em resíduos de processamento de minérios e às contribuições de fontes naturais, o arsênio ainda é um elemento de interesse em termos de qualidade ambiental.

Selênio e flúor apresentam interesse devido aos limites permissíveis estabelecidos para a água potável. Esse interesse manifesta-se muito mais pelas contribuições oriundas de fontes naturais, que podem ocorrer em níveis tóxicos, do que de fontes produzidas pelo homem.

O selênio pode existir em estados de oxidação +6, +4 e -2, e em concentrações significativas em rochas tais como xistos, carvão, minérios de urânio e em alguns solos (Lewis, 1976). Em forma dissolvida na água subterrânea, o selênio está presente sobretudo como íons, SeO_3^{2-} e SeO_4^{4-} . As concentrações de selênio dissolvido na água subterrânea podem ser controladas por adsorção, por exemplo em partículas coloidais de óxido de ferro hidratado (Moran, 1976).

O flúor, devido aos seus efeitos benéficos para a saúde dos dentes, é adicionado à água de abaste-

cimento público em muitas cidades. Por isso, sempre recebeu muita atenção. É um constituinte natural da água subterrânea em concentrações que variam de menos de 0,1 mg/L até cerca de 10 a 20 mg/L. Os limites máximos permitidos para a água potável variam de 1,2 a 2,4 mg/L, dependendo da temperatura da região.

O fósforo não apresenta risco para a saúde quando ocorre na água potável. Todavia, tem importante significado ambiental. Isto porque a sua presença em corpos de água superficial, mesmo em pequenas quantidades, produz um crescimento acelerado de algas e da vegetação aquática, ou seja, produz uma eutroficação do sistema aquático. Por isso, o fósforo é considerado como um poluente quando atinge lagos, represas e rios. A sua ocorrência nas águas subterrâneas é importante em situações onde existem conexões dos aquíferos com as águas superficiais. O uso extensivo de fertilizantes e o lançamento de esgotos na superfície do solo contribui para aumentar o risco da presença de fósforo nas águas de superfície.

6.2.4 Substâncias Orgânicas

As substâncias orgânicas de origem natural, como por exemplo os ácidos húmicos e fúlvicos, não apresentam problema do ponto de vista da qualidade da água. As que realmente preocupam são as substâncias orgânicas produzidas pelo homem, que segundo Giger & Roberts (1977) seriam da ordem de 2 milhões em 1977 e esse número crescia a uma taxa da ordem de 250.000 novas formulações por ano, das quais 300 a 500 atingiriam produção comercial. Muitas dessas substâncias não são biodegradáveis e muitas outras não podem ser removidas em estações de tratamento de esgoto. Esses compostos orgânicos atingem a superfície dos solos através do uso de

pesticidas, do lançamento de esgotos na superfície do terreno e ainda através dos aterros sanitários, dos contêineres enterrados com produtos orgânicos, dos derrames acidentais durante o transporte e outras vias.

Felizmente nos meios porosos existem vários mecanismos que tendem a evitar ou retardar a migração de muitas substâncias orgânicas da superfície do solo ou do interior do próprio solo para zonas mais profundas do subsolo. Esses mecanismos incluem precipitação química, degradação química, volatilização, degradação biológica, consumo biológico e adsorção.

Em termos de contaminação ambiental, as substâncias que mais preocupam são as não degradáveis por bactérias, seja no solo ou nas estações de tratamento de esgotos. Tais substâncias constituem **compostos refratários**. As substâncias mais perigosas para a qualidade das águas subterrâneas são as relativamente solúveis, não voláteis e refratárias. O principal mecanismo de depuração de muitas dessas componentes é a adsorção, que pode evitar a penetração dos mesmos até os sistemas aquíferos.

O esqueleto sólido dos materiais do solo e subsolo, representado por constituintes minerais e amorfos, orgânicos e inorgânicos fornece as superfícies para a adsorção dos compostos orgânicos. Infelizmente só existem isotermas de adsorção (item 6.3.4) para um número muito pequeno dos produtos químicos orgânicos que estão invadindo a biosfera. Essas isotermas relacionam-se com uns poucos materiais geológicos permeáveis e ainda assim numa faixa muito restrita de condições hidroquímicas. Daí porque fica difícil estabelecer conclusões gerais quanto à magnitude do risco potencial que resulta do uso crescente de compostos orgânicos, para os recursos hídricos.

6.3 Transporte de Massa

Refere-se ao transporte de um **soluto**, isto é, da massa de uma substância que se move com a água nos interstícios do meio poroso. Os mecanismos que atuam no transporte de um poluente em um meio poroso são:

- Os fluxos advectivo, dispersivo e difusivo;
- Interações sólido-soluto;
- Reações químicas;
- Fenômenos de decaimento.

Todos podem ser encarados como fenômenos tipo fonte-sumidouro para o soluto.

6.3.1 Dispersão Hidrodinâmica

Seja uma massa de soluto centrada em um ponto

de um domínio de fluxo em um meio poroso saturado. O referido soluto, também chamado traçador, pode ser caracterizado por sua densidade ρ , concentração C ou qualquer outra propriedade, como cor ou condutividade elétrica. Sabendo que a água subterrânea se move com velocidade média v , façamos algumas experiências.

1ª experiência (dispersão longitudinal) - seja S , uma superfície de separação abrupta da água em um aquífero contendo, de um lado, um soluto com uma concentração $C = 1$ e do outro, uma concentração $C = 0$ de um dado soluto (figura 6.9).

Na base apenas da lei de Darcy essa frente abrupta, movendo-se com velocidade média v , percorreria um espaço $L = v\Delta t$ após um intervalo

de tempo Δt . Na realidade, se após esse intervalo de tempo a concentração for medida em alguns pontos, verifica-se que a frente abrupta simplesmente não existe, havendo em seu lugar uma zona de variação progressiva da concentração entre os valores 1 e 0 (figura 6.9). A experiência mostra ainda que a largura da zona de transição entre esses valores extremos da concentração, tende a ampliar-se com o tempo.

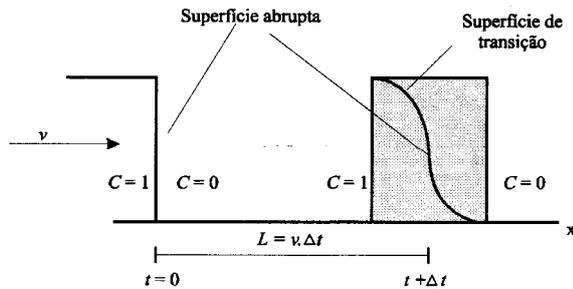


Figura 6.9 - Espalhamento ou dispersão longitudinal de uma frente de soluto inicialmente abrupta

2ª experiência (dispersão hidrodinâmica) - consideremos uma injeção de água contendo um traçador, em um poço localizado em um ponto $x=0$ de um aquífero, em um instante $t=0$. Usando a velocidade média da lei de Darcy, poder-se-ia esperar que as partículas do traçador se movessem como um volume de forma fixa, alcançando a distância $L = v\Delta t$ após o tempo Δt . Mais uma vez a observação vai demonstrar que isso não ocorre e o traçador espalha-se na direção do fluxo e na direção normal ao mesmo, ocupando uma área em forma de elipse. Essa área tende a crescer com o tempo no plano horizontal e as curvas de igual concentração têm a forma de elipses confocais. (figura 6.10). Esse fenômeno de espalhamento do traçador no meio fluido é chamado **dispersão hidrodinâmica**.

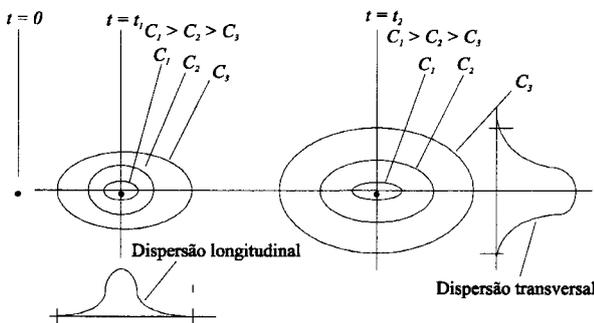


Figura 6.10 - Espalhamento de um traçador a partir de um ponto de injeção

3ª experiência - considerando o fluxo estacionário de água em uma coluna cilíndrica de areia homogênea saturada (figura 6.11).

Injeta-se, num instante $t = 0$, um traçador não reativo (por ex. água com uma concentração C_0 de NaCl

não muito alta para que a densidade não altere o padrão de fluxo). Medindo-se a variação de concentração do sal com o tempo, $C = C(t)$, na base da coluna, pode-se construir a chamada **curva de passagem** (figura 6.11), representando a relação entre a concentração relativa do traçador e o tempo.

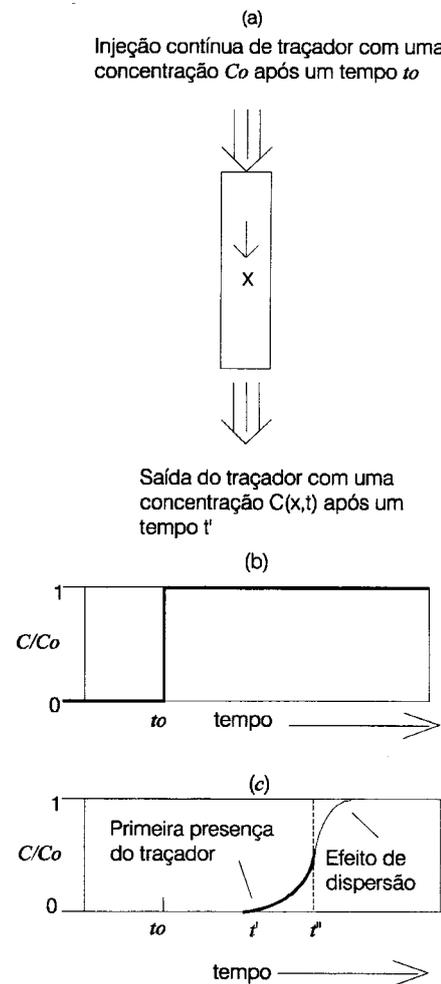


Figura 6.11 - Dispersão longitudinal de um traçador em uma coluna de meio poroso: (a) fluxo estacionário e suprimento contínuo de traçador após um tempo t_0 ; (b) injeção do traçador expressa como uma função degrau; (c) concentração relativa do traçador na saída da coluna.

A curva de passagem supõe que o traçador se move através da coluna sem dispersão hidrodinâmica, como um pistão e sai da coluna como uma função degrau (isso é o que mostra a linha vertical na figura 6.11).

Na realidade, porém, ocorre uma dispersão hidrodinâmica e a curva de passagem espalha-se fazendo com que o traçador apareça na base da coluna (no tempo t') antes da chegada da água que se move à velocidade média v . A dispersão faz com que algumas moléculas do traçador se movam mais depressa e outras mais lentamente, em relação à velocidade média da água. No instante t'' a curva de passagem encontra-se no ponto médio da curva em forma de S.

A dispersão produzida pelas variações de velocidade que ocorrem a nível microscópico, dentro do espaço poroso, é chamada **dispersão mecânica**. A dispersão, notadamente transversal, que ocorre na ausência de movimento ou sob velocidades muito baixas é atribuída à **difusão molecular**, produzida pelo movimento aleatório das moléculas em um fluido, das zonas de alta concentração para as zonas de baixa concentração.

O termo **dispersão hidrodinâmica** é utilizado para descrever a dispersão resultante dos dois fenômenos. O movimento do traçador com velocidade média no meio poroso é chamado **advecção** ou **convecção**. Além da advecção, dispersão mecânica e difusão molecular vários outros fenômenos podem alterar a distribuição de concentração do traçador à medida que ele se move no meio poroso. Por exemplo, os grãos da matriz sólida podem **adsorver** partículas do traçador, ou pode haver reações químicas (por exemplo dissolução da matriz sólida pelo soluto), e ainda trocas iônicas e decaimento radioativo.

Geralmente as variações de concentração do soluto produzem mudanças na densidade e na viscosidade do líquido, afetando portanto o regime de fluxo, isto é, a distribuição de velocidade, que depende desses parâmetros.

Chama-se **traçador ideal**, aquele que não altera o padrão de fluxo ou seja, não modifica a densidade nem a viscosidade do líquido.

6.3.2 Fluxos Advectivo, Dispersivo e Difusivo

Em cada ponto microscópico x , de um EVR (Elemento de Volume Representativo), centrado em x_0 , no domínio de um meio poroso, existe um vetor velocidade do líquido $v(x,t;x_0)$ e uma concentração $C(x,t;x_0)$, de uma dada substância (soluto ou traçador). Essa concentração, expressa a massa da substância por unidade de volume do líquido (por ex. g/m^3). Como os valores de concentração e velocidade da substância não podem ser avaliados a nível microscópico, o que se emprega são valores médios, a nível macroscópico.

Trabalha-se portanto, expressando cada valor pontual desses parâmetros, como a soma do seu valor médio mais um desvio da referida média, isto é:

$$\begin{aligned} v(x,t;x_0) &= v_i = v + \Delta v_i \\ C(x,t;x_0) &= C_i = C + \Delta C_i \end{aligned} \quad (6.4)$$

O fluxo médio de massa (quantidade (g) da substância que passa, com velocidade média, por unidade de área (m^2) de meio poroso, na unidade de tempo), é:

$$\begin{aligned} \overline{C_i v_i} &= (C + \Delta C_i)(v + \Delta v_i) \\ \overline{C_i v_i} &= C v + C \Delta v_i + v \Delta C_i + \Delta C_i \Delta v_i \end{aligned} \quad (6.5)$$

Para os valores médios, os desvios são nulos e portanto $C \Delta v_i = 0$ e $v \Delta C_i = 0$. Logo, resulta que o fluxo médio da substância $\overline{C_i v_i} = C v + \Delta C_i + \Delta v_i$ é igual à soma de dois fluxos macroscópicos, fluxo advectivo ou convectivo e fluxo dispersivo.

Fluxo advectivo ou convectivo - é o fluxo $C v$ da água à velocidade média ($v = q / \eta$) da lei de Darcy.

Fluxo dispersivo - é o fluxo $\Delta C_i \Delta v_i$ resultante das variações (ou desvios) da velocidade nas vizinhanças do ponto considerado dentro do EVR e que produz o espalhamento da substância. Procura-se porém expressar esse fluxo em termos de valores médios de concentração e velocidade. Como resultado do trabalho de muitos pesquisadores, admite-se (Bear, 1972) que o fluxo dispersivo pode ser expresso em função do gradiente de concentração, na forma de uma lei de Fick, ou seja:

$$\Delta C_i \Delta v_i = -D \nabla C \rightarrow \Delta C_i \Delta v_i = -D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \quad (6.6)$$

onde D é um tensor simétrico de 2ª ordem, chamado **coeficiente de dispersão mecânica**.

Fluxo difusivo - a difusão em soluções é o processo pelo qual constituintes iônicos ou moleculares se movem na direção dos seus gradientes de concentração. Ela ocorre em um sistema binário (constituído de um soluto e um solvente) a nível microscópico e é também chamada de **difusão molecular**.

A difusão de uma substância pode ocorrer na ausência de qualquer movimento hidráulico e só deixa de existir quando se anulam os seus gradientes de concentração. Quando a solução está em movimento, a difusão também contribui, juntamente com a dispersão mecânica, para o espalhamento do traçador. A massa de substância difusiva que atravessa uma seção transversal na unidade de tempo é proporcional ao gradiente de concentração. Este é o enunciado da chamada **1ª lei de Fick**, expressa por:

$$q^* = -D^* \nabla C \quad (6.7)$$

onde:

- q^* = é o fluxo difusivo de massa, isto é, a massa de soluto por unidade de área na unidade de tempo ($M / L^2 T$)
- D^* = é o coeficiente de difusão molecular (L^2 / T)
- ∇C = é o gradiente de concentração do soluto, que é uma quantidade decrescente na direção da difusão

Coefficiente de dispersão mecânica - em meio poroso isotrópico o coeficiente de dispersão é relacionado com dois parâmetros: a_L , chamado **dispersividade**

de longitudinal (L), e a_T , chamado **dispersividade transversal** (L). Experiências de laboratório em colunas de areia, indicam que a dispersividade longitudinal é cerca de 10 a 20 vezes maior do que a dispersividade transversal.

$$D_{ij} = a_T v \delta_{ij} + (a_L - a_T) \frac{v_i v_j}{v} \quad (6.8)$$

onde:

$$\delta_{ij} = \text{delta de Kronecker} = \begin{cases} 0 & \text{se } i \neq j \\ 1 & \text{se } i = j \end{cases}$$

Se um dos eixos coordenados é orientado na direção do vetor velocidade média, o coeficiente (ou tensor) de dispersão tem a forma de uma matriz diagonal. Em duas dimensões, por exemplo, onde $v^2 = v_x^2 + v_y^2$, supondo um alinhamento com o eixo x ($v_y=0$), da equação (6.8) obtém-se:

$$D = \begin{bmatrix} a_L v & 0 \\ 0 & a_T v \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_L & 0 \\ 0 & D_T \end{bmatrix} \quad (6.9)$$

onde:

D_L = coeficiente de dispersão longitudinal
 D_T = coeficiente de dispersão transversal

Em um sistema de coordenadas arbitrariamente orientado, tem-se:

$$D = \begin{bmatrix} D_{xx} & D_{xy} \\ D_{yx} & D_{yy} \end{bmatrix} \quad (6.10)$$

onde:

$$D_{xx} = a_L \frac{v_x^2}{v} + a_T \frac{v_y^2}{v}$$

$$D_{yy} = a_T \frac{v_x^2}{v} + a_L \frac{v_y^2}{v}$$

$$D_{xy} = D_{yx} = (a_L - a_T) \frac{v_x v_y}{v}$$

Coefficiente de dispersão hidrodinâmica - é expresso pela soma dos coeficientes de dispersão mecânica e difusão molecular e representa o coeficiente conjunto dos dois fluxos: dispersivo e difusivo.

$$\Delta C_i \Delta v_i + q^* = -D \nabla C - D^* \nabla C$$

$$\Delta C_i \Delta v_i + q^* = -(D + D^*) \nabla C = -D_h \nabla C \quad (6.11)$$

6.3.3 Fluxo Total de um Poluente

O fluxo total de um poluente (soluto) é a soma dos

fluxos advectivo, dispersivo e difusivo. Em meio não saturado, com teor de umidade θ_w , o fluxo total é dado por:

$$q_c = \theta_w C v + \theta_w (-D_h \nabla C) \quad (6.12)$$

Em meio saturado θ_w é substituído pela porosidade η , na equação (6.12).

6.3.4 Transporte de Constituintes não Reativos

As descrições matemáticas da dispersão restringem-se a materiais que são isotrópicos, com relação às propriedades da dispersão do meio poroso. A equação diferencial que descreve o transporte de constituintes dissolvidos em meio isotrópico saturado é conhecida como **equação da advecção-dispersão**.

Modelo 1: Avanço de uma frente abrupta de concentração - neste caso para avaliar o transporte de constituintes não reativos são considerados os seguintes pontos.

- Avanço de uma frente abrupta de concentração (função degrau) em uma coluna infinita.
- Existe dispersão mecânica e difusão molecular.
- Inicialmente a coluna é saturada com dois fluidos miscíveis, com diferentes concentrações de traçador e uma interface abrupta em $x = 0$ (figura 6.12).

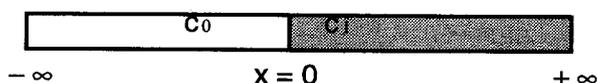


Figura. 6.12 - Coluna infinita inicialmente saturada com dois fluidos miscíveis, com diferentes concentrações de traçador e uma interface abrupta em $x = 0$.

- O EDP da distribuição do traçador é dado por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{hx} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x}$$

- condições iniciais:

$$t \leq 0 \begin{cases} -\infty < x < 0 & C = C_0 \\ 0 \leq x < +\infty & C = C_1 \end{cases}$$

- condições de contorno:

$$t > 0 \begin{cases} x = \pm\infty & \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \\ x = +\infty & C = C_1 \\ x = -\infty & C = C_0 \end{cases}$$

A solução apresentada por Bear e Todd (1960) é expressa pela equação abaixo representada na figura 6.13.

$$\varepsilon(x,t) = \frac{C(x,t) - C_0}{C_1 - C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[-\frac{x - vt}{\sqrt{4(a_x v + D^*)t}} \right] \quad (6.13)$$

Na equação (6.13) $\operatorname{erfc}(\bullet)$ é a função erro complementar, x é a distância e v é a velocidade média. O ponto $\varepsilon = 0,5$ move-se com a velocidade média do fluxo, enquanto que o espalhamento, expresso pelo quadrado dos desvios, é proporcional ao caminho total percorrido.

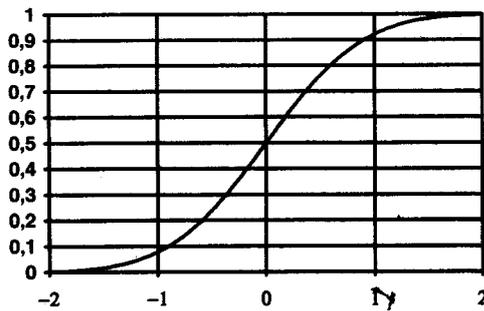


Figura 6.13 - Gráfico da equação (6.13) com $(x - vt) / (\sqrt{4D_h t})$ na abcissa e $\varepsilon(x,t)$ na ordenada, $D_h = a_x v + D^*$

Modelo 2: Injeção instantânea de um soluto - neste caso considera-se os aspectos relacionados abaixo.

- O fluxo é estacionário na direção x .
- Um pequeno volume de fluido contendo um traçador é injetado em $x=0$ no instante $t=0$ (figura 6.14).

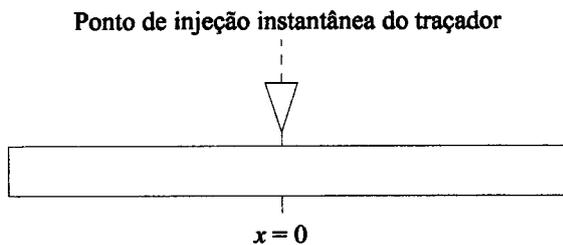


Figura 6.14 - Coluna infinita de meio poroso com injeção instantânea de um traçador no ponto $x=0$

- EDP da distribuição do traçador é dado por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{hx} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x}$$

- Condições iniciais: como se trata de uma injeção instantânea, são expressas na forma de uma função Delta de Dirac $\delta(x)$, que é uma função de pulso.

$$C(x,0) = (M/\eta)\delta(x)$$

onde :

- M = massa de soluto no volume injetado
- η = porosidade

A distribuição de Dirac é descrita por:

$$\begin{cases} \delta_m(x) = \frac{1}{m} & \text{no intervalo } 0 < x < m \\ \delta_m(x) = 0 & \text{no restante do domínio} \end{cases}$$

onde m é um pequeno número positivo. Portanto:

$$\delta(x) = \lim_{m \rightarrow 0} \delta_m(x)$$

- Condições de contorno para a concentração, com $x' = x - vt$:

$$\lim_{|x'| \rightarrow \infty} C(x',t) = 0; \int_{-\infty}^{+\infty} C(x',t) dx' = \frac{M}{\eta}$$

A solução apresentada por Crank (1956) é expressa pela equação abaixo e representada na figura 6.15.

$$C(x,t) = \frac{M/\eta}{\sqrt{4\pi D_h t}} \exp \left[-\frac{(x - vt)^2}{4D_h t} \right] \quad (6.14)$$

$$C(x,t) = \frac{M/\eta}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp \left[-\frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma} \right]$$

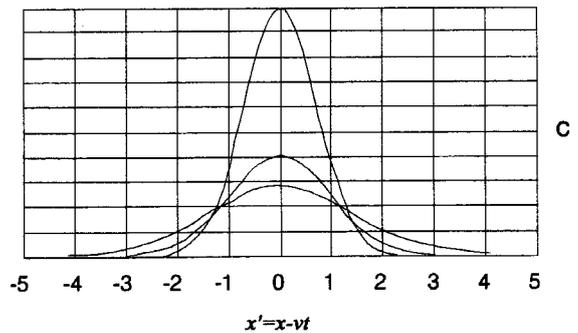


Figura 6.15 - Avanço de um volume de líquido marcado com traçador e injetado em um meio poroso.

Modelo 3: Injeção contínua de um traçador - neste modelo considera-se condições especificadas abaixo.

- Fluxo estacionário na direção x .
- Coluna infinita com injeção contínua de traçador em $x = 0$.
- O EDP da distribuição do traçador é dada por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{hx} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x}$$

- Condições iniciais:

$$C(x,0) = 0 \quad x \geq 0$$

- Condições de contorno:

$$C(0,t) = C_0 \quad t \geq 0$$

$$C(\infty,t) = 0 \quad t \geq 0$$

A solução apresentada por Ogata (1970) é a seguinte:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x-vt}{\sqrt{4D_h t}} \right) + \exp \left(\frac{vx}{D_h} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x+vt}{\sqrt{4D_h t}} \right) \right] \quad (6.15)$$

Se as variações da concentração relativa do traçador em um ponto x , durante um experimento, são registradas em função do tempo, obtemos a chamada curva de passagem $\varepsilon = \varepsilon(t)$, mostrada na figura 6.11c, na qual o volume de injeção $U = Qt$. A declividade i dessa curva no ponto $x = \bar{x} = L$ (onde \bar{x} é a distância "longitudinal", percorrida pelo traçador com velocidade média $v = q/n$ e onde $C/C_0 = 0,50$), é dada por:

$$i = \frac{v}{L} \sqrt{\frac{L}{4\pi a_L}} \Rightarrow a_L = \frac{v^2}{4\pi Li^2} \quad (6.16)$$

A equação (6.16) pode ser usada para determinação da dispersividade longitudinal $a_x \equiv a_L$ a partir de um experimento em uma coluna.

Exemplo 6.1: Em um experimento, um traçador não reagente foi introduzido como uma função degrau numa coluna cilíndrica de 10 cm de diâmetro e 30 cm de comprimento, constituída de areia relativamente homogênea. A porosidade da areia é de 35%, o fluxo estacionário é de 1 litro/hora e o gradiente hidráulico é igual a 0,1. O ponto correspondente à concentração relativa $C/C_0 = 0,5$, na curva de passagem, foi alcançado 0,8 hora depois da introdução do traçador, enquanto que os pontos $C/C_0 = 0,25$ e $C/C_0 = 0,75$, da referida curva, foram registrados respectivamente após 0,7 e 0,9 hora. Estimar a dispersividade da areia.

Dados do problema:

Diâmetro da coluna: $2r$	=	0,10 m
Comprimento da coluna: L	=	0,30 m
Porosidade da areia: n	=	0,35
Descarga estacionária: Q	=	1 L/h
Gradiente hidráulico: dh/dL	=	0,1
 $C/C_0(t)$	=	$\varepsilon(t)$
 $\varepsilon(0,7)$	=	0,25
 $\varepsilon(0,8)$	=	0,50
 $\varepsilon(0,9)$	=	0,75

Solução:

Área da seção transversal: $A = \pi r^2 = (3,14)(0,05^2) = 0,00785 \text{ m}^2$
 Velocidade linear média de fluxo:

$$v = \frac{Q}{\eta A} = \frac{10^{-3}}{(0,35)(0,00785)} \left(\frac{\text{m}^3/\text{h}}{\text{m}^2} \right) = 0,364 \text{ m/h}$$

Declividade da curva de passagem:

$$i = \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t} = \frac{0,5 - 0,25}{0,8 - 0,7} = 2,5 \left(\frac{1}{\text{h}} \right)$$

Dispersividade longitudinal:

$$a_L = \frac{v^2}{4\pi Li^2} = \frac{0,364^2}{4(3,14)(0,3)(2,5)^2}$$

$$a_L = \left(\frac{\text{m}^2/\text{h}^2}{\text{m} \cdot 1/\text{h}^2} \right) = 0,00562 \text{ m}$$

Influência dos Parâmetros da Dispersão Hidrodinâmica - em condições estáticas ou sob baixas velocidades a difusão molecular é o processo dominante na dispersão do traçador e neste caso $D_h = D^*$. Para velocidades mais altas a dispersão mecânica produzida pelas variações de velocidade é o processo dominante no espalhamento do soluto.

Experimentos de laboratório com migração de traçadores em meios porosos granulares, conduzidos por muitos pesquisadores (Bear, 1972 p. 605), levaram à obtenção de relações que permitem avaliar a influência da difusão e da dispersão mecânica na dispersão hidrodinâmica. Usa-se, neste sentido, o parâmetro adimensional $P_e = vd/D^*$, chamado **número de Peclet**, onde d é diâmetro médio dos grãos e D^* substitui o coeficiente de condutividade térmica empregado em estudos de condução do calor. No transporte de solutos, valores de $P_e < 1$ indicam influência dominante do processo de difusão e valores de $P_e > 10$ revelam predomínio da dispersão mecânica.

Exemplo 6.2: Uma zona contaminada está migrando através de um aquífero composto de uma areia com diâmetro médio de 0,5 mm. O gradiente hidráulico médio é de 1% e a condutividade hidráulica da areia da ordem de 10^{-5} m/s. Qual dos três processos de transporte (advecção, dispersão mecânica ou difusão molecular) é mais influente no movimento do contaminante não reativo? Explique.

Dados do problema:

Diâmetro médio da areia:	$0,5 \text{ mm} = 5 \times 10^{-4} \text{ m}$
Condutividade hidráulica:	$K = 10^{-5} \text{ m/s}$
Gradiente hidráulico:	$dh/dl = 0,01$

Solução:

A velocidade de fluxo é dada por:

$$v = \frac{q}{\eta} = \frac{K \frac{dh}{dl}}{\eta} = \frac{10^{-5} \times 10^{-2}}{\eta} = \frac{10^{-7}}{\eta} \text{ m/s}$$

onde:

η = porosidade

O gradiente hidráulico é muito forte (10m/km), porém a condutividade hidráulica é baixa, sugerindo que a areia média deve ser argilosa, o que permite inferir um valor $10^{-11} \leq D^* \leq 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. A influência da advecção deduz-se da velocidade média linear de fluxo, da qual se pode ter uma idéia usando valores inferidos de porosidade. Para avaliar a influência da difusão e dispersão é preciso conhecer o número de Peclet $P_e = v d_s / D^*$. Por isso, supondo $D^* = 5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ julga-se conveniente compor o quadro:

Porosidade - η (%)	Velocidade - v (cm/dia)	Número de Peclet (adimensional)
10	8,64	10,0
20	4,32	5,0
30	2,88	3,3
40	2,16	2,5
50	1,73	2,0

Os valores do número de Peclet (compreendidos entre 2 e 10) sugerem que não existe predomínio de difusão nem de dispersão mecânica e portanto pode-se dizer que o processo mais influente é o de advecção, apesar da baixa velocidade. Difusão predomina quando $P_e < 1$ e dispersão mecânica quando $P_e < 10$. Pelas características da areia pode-se esperar uma porosidade da ordem de 30 a 40 % e portanto números de Peclet na faixa de 2,5 a 3,3.

Em laboratório, o experimento mais comum é representado pela introdução de um fluido de concentração constante na extremidade de uma coluna de areia de comprimento L , sob condições de fluxo estacionário Q . A concentração do líquido efluente é registrada com o tempo e construída uma curva de variação da concentração relativa versus volume $U = Qt$ (figura 6.16).

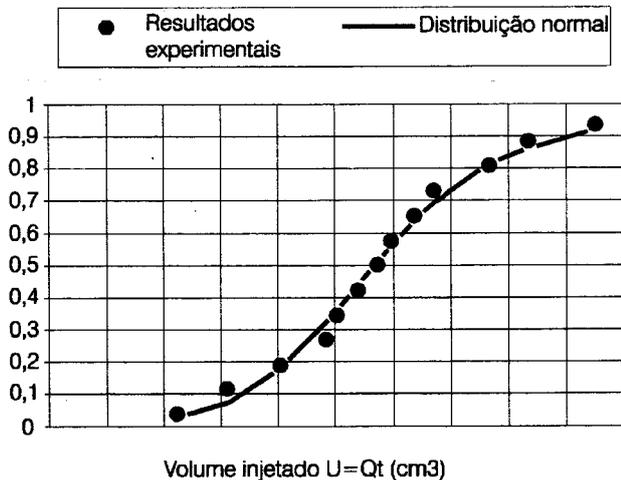


Figura. 6.16 - Cálculo do coeficiente de dispersão hidrodinâmica a partir de um experimento com fluxo unidimensional.

Da curva de passagem e da solução unidimensional do modelo de transporte correspondente, obtém-se $D_{HL} = (1/2)\sigma^2 v_L$, onde o índice L (de longitudinal) indica que o coeficiente foi obtido de resultados experimentais sob fluxo unidimensional.

O desvio padrão do volume injetado é obtido da expressão:

$$\sigma = \frac{U_{84,1\%} - U_{15,9\%}}{\bar{U}_i} \quad (6.17)$$

Para velocidades muito baixas da água subterrânea, o transporte de poluente, a partir de uma fonte, faz-se apenas por difusão molecular. Para valores de $1 \times 10^{-11} \leq D^* \leq 1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ verifica-se, usando a equação $C/C_0 = \text{erfc}\left\{x/\sqrt{4D^*t}\right\}$, que a posição da frente de contaminação (unidimensional), para períodos de tempo de 100 e 10.000 anos, atinge distâncias da ordem de 1 e 10 m, respectivamente. Os valores de D^* considerados, são representativos de uma faixa típica de constituintes químicos não reativos em sedimentos pelíticos. Para clásticos grosseiros em depósitos inconsolidados, os valores mais altos são inferiores a $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (Freeze & Cherry, 1979).

As expressões unidimensionais para o transporte de um soluto são úteis na interpretação de experimentos efetuados em colunas no laboratório. Em problemas de campo, a dispersão ocorre nas direções longitudinal e transversal.

Supondo P uma fonte poluidora, de origem instantânea, em um ponto do espaço tridimensional $(x,y,z)=(0,0,0)$, a massa do poluente afasta-se de P, movendo-se através de um campo de fluxo estacionário uniforme, na direção x , em um meio homogêneo e isotrópico.

À medida que a massa do poluente é transportada através do sistema de fluxo, a sua distribuição de concentração com o tempo é dada por:

$$C(x, y, z, t) = \frac{M}{8(\pi t)^{3/2} \sqrt{D_x D_y D_z}} \exp\left(-\frac{X^2}{4D_x t} - \frac{Y^2}{4D_y t} - \frac{Z^2}{4D_z t}\right) \quad (6.18)$$

onde:

- M = massa de poluente introduzida no ponto considerado
- D_x, D_y, D_z = coeficientes de dispersão nas direções x, y, z
- X, Y, Z = distâncias nas direções x, y, z , a partir do centro de gravidade da massa poluidora

Como a massa se move na direção x , a posição do seu centro de gravidade no instante t é dada pelas coordenadas (x_t, y_t, z_t) , onde $y_t = z_t = 0$ e $x_t = vt = (q/\eta)t$. Além disso, $X = x - vt$, $Y = y$ e $Z = z$. Examinando o argumento da função exponencial na equação (6.18),

conclui-se que a máxima concentração se localiza no centro de massa da nuvem de poluente, isto é:

$$X = 0, Y = 0, Z = 0$$

A massa de poluente introduzida na fonte (Freeze & Cherry, 1979) é igual a C_0V_0 , onde C_0 é a concentração inicial e V_0 é o volume inicial. Na formulação matemática das condições iniciais, a introdução do poluente ocorre em um ponto, e portanto tem massa mas não tem volume. Na prática porém a massa introduzida expressa-se por C_0V_0 e a concentração máxima, que ocorre no centro de gravidade da nuvem de poluente, é dada por:

$$C_{\max} = \frac{C_0V_0}{8(\pi)^{3/2} \sqrt{D_x D_y D_z}} \quad (6.19)$$

Exemplo 6.3: Em consequência da ruptura de um tanque de armazenamento, 10 m³ de um líquido residual contendo 100 kg de arsênio dissolvido infiltraram-se em um aquífero livre, pouco profundo, arenoso e com fluxo horizontal. Estudos revelaram que a velocidade média da água subterrânea no aquífero é de 0,5 m/dia, a dispersividade é 0,1 m e o coeficiente de difusão molecular é igual a 2×10^{-10} m²/s. À medida que a zona contaminada se move pelo aquífero, o arsênio não sofre influência significativa de adsorção ou precipitação.

Supondo que a infiltração a partir do tanque pode ser aproximada por uma fonte pontual e que o aquífero pode ser tratado como um meio homogêneo com fluxo uniforme, estime a concentração máxima de arsênio quando a zona de contaminação tiver atingido uma distância de 500 m.

Dados do problema:

Volume do líquido poluente: $V_0 = 10 \text{ m}^3$

Concentração inicial: $C_0 = 10 \text{ kg/m}^3$

Velocidade média linear: $v = 0,5 \text{ m/dia}$

Dispersividade longitudinal: $\alpha_L = 0,1 \text{ m}$

Coefficiente de difusão molecular: $D^* = 2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

Solução:

Para o fluxo na direção longitudinal a equação (6.19), que fornece a concentração máxima no centro da pluma, pode ser expressa em função do coeficiente de dispersão hidrodinâmica por:

$$C_{\max} = \frac{C_0V_0}{8(\pi)^{3/2} \sqrt{D_h}}$$

$$D_h = \alpha_L v + D^* = (0,1\text{m})(0,5\text{m/dia}) + 0,0000173 \text{ m}^2/\text{dia}$$

$$D_h = 0,050017 \text{ m}^2/\text{dia}$$

Pela velocidade de fluxo, conclui-se que a distância de 500 metros será alcançada após 1.000 dias, tempo esse após o qual a concentração máxima será de:

$$C_{\max} = \frac{(10\text{kg/m}^3)(10\text{m}^3)}{8(1000\pi)^{3/2} \text{dia}^{3/2} \sqrt{0,0500173 (\text{m}^6/\text{dia}^3)}}$$

$$C_{\max} = 6,35 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3 \text{ ou } \text{gr/L} = 6,35 \text{ mg/L}$$

6.3.5 Transporte de Constituintes Reativos

O conjunto de reações químicas e bioquímicas que pode alterar as concentrações de um soluto em sistemas de fluxo de água subterrânea, pode ser

agrupado em 6 categorias:

- Adsorção-desorção;
- Ácido-base;
- Solução-precipitação;
- Oxidação-redução;
- Associação iônica (complexação);
- Síntese celular microbiana. No caso de poluentes radioativos, ocorrem fenômenos de decaimento e processos não radiogênicos.

Retardamento e atenuação de solutos - os solutos dissolvidos na água subterrânea estão sujeitos a vários processos naturais, através dos quais eles podem ser removidos. Podem, por exemplo, sofrer sorção para as superfícies dos grãos sólidos do aquífero, sorção para o carbono orgânico eventualmente presente no aquífero, sofrer precipitação química, biodegradação e participar de reações de oxidação e redução. Nos processos de sorção alguns solutos movem-se mais lentamente do que a própria água subterrânea que os transporta. Esse efeito é conhecido como **retardamento**. Os outros processos, embora reduzam a concentração do soluto na pluma, não reduzem o seu movimento.

A equação unidimensional da advecção-dispersão, incluindo sorção e decaimento, escreve-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho_s}{\theta} \frac{\partial C^*}{\partial t} + \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{rxn} \quad (6.20)$$

(1) (2) (3) (4)

onde:

- C = concentração do soluto na fase líquida
- t = tempo
- D_L = coeficiente de dispersão longitudinal
- v_x = velocidade média linear da água subterrânea
- ρ_s = densidade da matriz sólida do aquífero
- θ = teor volumétrico de umidade (em meio não saturado) ou porosidade (em meio saturado)
- C^* = quantidade de soluto sorvida por unidade de peso da fase sólida
- rxn = subscrito indicativo de uma reação química ou biológica do soluto (excluída sorção)
- (1) = dispersão
- (2) = advecção
- (3) = sorção
- (4) = reação

Processos de Sorção - os processos de sorção incluem adsorção, trocas iônicas, quimisorção e absorção. **Adsorção** é o processo pelo qual uma substância sólida atrai à sua superfície partículas de uma subs-

tância dissolvida (soluto).

As **trocas iônicas** são divididas em catiônicas e aniônicas. O processo pelo qual cátions são atraídos para a região próxima à superfície de minerais de argila carregados negativamente, e aí permanecem retidos por forças eletrostáticas, é chamado **troca catiônica**. A **troca aniônica** ocorre em locais positivamente carregados em óxidos de ferro e alumínio nas arestas de minerais de argila.

A **quimisorção** ocorre quando o soluto é incorporado à superfície de um sedimento, de um solo ou de uma rocha por uma reação química.

A **absorção** ocorre quando as partículas do aquífero são porosas, de modo que o soluto pode se difundir dentro da partícula e sofrer sorção nas suas superfícies interiores.

Partição ou distribuição - é o processo pelo qual um contaminante, que se encontrava originalmente em solução, sofre um fracionamento distribuído entre a solução e a fase sólida.

A sorção é determinada experimentalmente medindo-se a quantidade de soluto que pode ser sorvida por um dado tipo de sedimento, solo ou rocha. Essa quantidade é função da concentração do soluto. Os resultados de medições através de experimentos de laboratório são plotados em um gráfico que mostra a relação entre a concentração *versus* quantidade sorvida na superfície do sólido. A expressão matemática que representa a referida relação é chamada **isoterma de sorção**.

Quando o processo de sorção é muito rápido, em relação à velocidade de fluxo, o soluto atinge uma condição de equilíbrio com a fase sorvida e a relação entre eles é chamada **isoterma de equilíbrio de sorção**. Quando o processo de sorção é muito lento, em relação à velocidade de fluxo da água no meio poroso, o soluto pode não atingir o equilíbrio com a fase sorvida e a relação entre eles é chamada **isoterma cinética de sorção**.

Transporte com Adsorção - para fluxo estacionário unidimensional em meio saturado homogêneo, a equação da advecção-dispersão incluindo adsorção, escreve-se da seguinte forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\rho_s}{\eta} \frac{\partial F}{\partial t} \quad (6.21)$$

onde:

- ρ_s = densidade da matriz sólida do meio poroso [M/L³]
- η = porosidade
- F = massa de poluente adsorvida por unidade de massa de sólido

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial t} &= \text{taxa de adsorção do poluente} \\ & \quad \text{[M/MT]} \\ (\rho_s/\eta) \frac{\partial F}{\partial t} &= \text{variação na concentração do} \\ & \quad \text{poluente produzida por ad-} \\ & \quad \text{sorção ou desorção} \\ & \quad \text{[M/L}^3\text{][M/MT]} = \text{[M/L}^3\text{T]} \end{aligned}$$

As reações de adsorção de poluentes na água subterrânea são consideradas rápidas em relação à velocidade do fluxo. A quantidade de soluto adsorvida pela matriz sólida ou grau de adsorção é função da concentração, isto é $F = f(C)$, de modo que se pode escrever:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial F}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (6.22)$$

$$\frac{\rho_s}{\eta} \frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\rho_s}{\eta} \frac{\partial F}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (6.23)$$

onde:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial C} \right) = \text{fracionamento ou partição do poluente entre a solução e a superfície do sólido}$$

A partição de solutos entre a fase líquida e a superfície sólida em um meio poroso é geralmente feita em laboratório, utilizando gráficos que expressam a variação da massa adsorvida por unidade de massa de sólido seco (F) *versus* concentração de soluto (C). Essas relações gráficas e suas respectivas expressões matemáticas são conhecidas como **isotermas**, pelo fato dos experimentos de adsorção realizarem-se a temperatura constante. Em geral as escalas utilizadas são do tipo log-log, o que permite obter, para concentrações baixas ou moderadas de solutos, relações gráficas retilíneas que matematicamente se expressam por:

$$\log F = b \log C + \log K_d \quad \text{ou} \quad F = K_d C^b \quad (6.24)$$

onde:

- F = massa de soluto adsorvida ou precipitada na superfície da matriz sólida por unidade de massa do esqueleto sólido do meio poroso
- C = concentração do soluto
- K_d e b = coeficientes que dependem da espécie soluta, da natureza do meio poroso

A equação (6.24) é conhecida como **isoterma de Freundlich** e representa uma relação isotérmica não linear. Como o coeficiente b é obtido da declividade da relação log-log entre F e C , quando $b=1$ o gráfico da equação (6.24) também é retilíneo

em papel aritmético e a isoterma é linear. Neste caso:

$$\frac{dF}{dC} = K_d \quad (6.25)$$

K_d é chamado **coeficiente de distribuição** e indica a partição da massa total do poluente, por unidade de volume do meio poroso, entre a quantidade adsorvida na superfície dos grãos e a quantidade que permanece em solução na fase fluida. É expresso por:

$$K_d = \frac{\text{massa de soluto na superfície sólida por unidade de massa da fase sólida}}{\text{concentração do soluto na fase fluida}}$$

As dimensões desse coeficiente reduzem-se a L³/M e os seus valores são normalmente medidos em mililitros por grama. Para solutos reativos varia de valores quase nulos até 1.000 mL/g.

O fenômeno de adsorção produz um atraso no avanço da frente poluidora. Isto pode ser comprovado experimentalmente numa coluna fazendo passar pela mesma dois traçadores, um dos quais sofrendo adsorção. O traçador que não sofre adsorção move-se com a água enquanto que parte da massa do outro fica retida na superfície dos grãos do meio poroso, reduzindo assim a sua concentração na fase fluida. O gráfico de concentração relativa dos dois traçadores (figura 6.17) ilustra a defasagem que ocorre no avanço das frentes dos dois solutos.

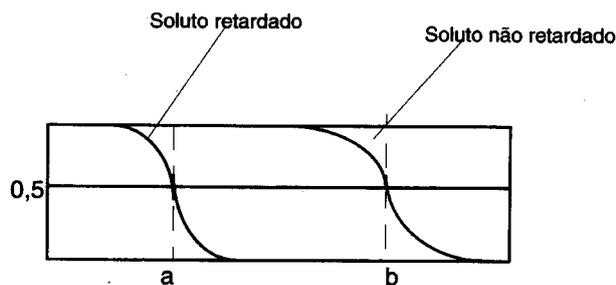


Figura 6.17 - Avanço de solutos com adsorção e sem adsorção em uma coluna de material poroso

As distâncias percorridas pelo ponto de concentração relativa 0,50 são dadas respectivamente por:

$$x_a = vt \quad \text{para o soluto não retardado}$$

$$x_b = \frac{vt}{1 + \frac{\rho_s}{\eta} K_d} \quad \text{para o soluto retardado}$$

O coeficiente $1 + (\rho_s / \eta) K_d = R_d > 1$ é chamado **fator de retardamento**.

Isotermas de equilíbrio - quando existe uma relação direta entre a quantidade de soluto sorvido na superfície do sólido, C^* , e a concentração do soluto C , o gráfico da isoterma de adsorção de C , em função de C^* , é uma linha reta dada pela equação:

$$C^* = K_d C \quad (6.26)$$

onde:

C^* = massa de soluto sorvida por kg de sólido (mg/kg)

C = concentração de soluto em solução, em equilíbrio com a massa de soluto sorvida na superfície do sólido (mg/L)

K_d = coeficiente de partição ou distribuição (L/kg), igual à declividade da isoterma de adsorção linear (figura 6.18)

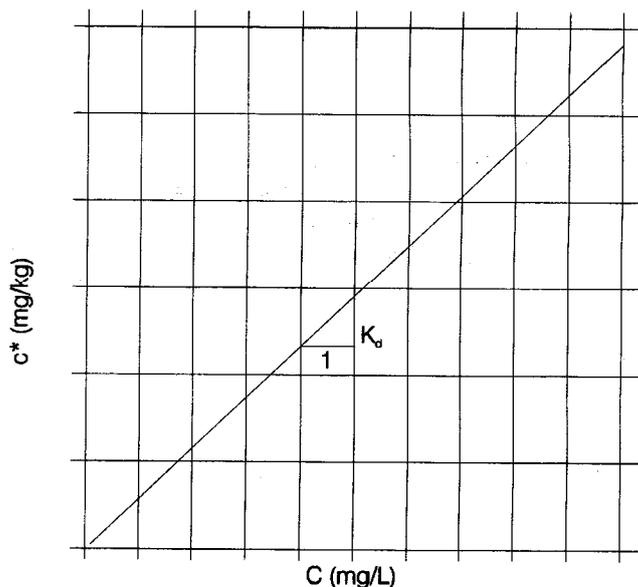


Figura 6.18 - Ilustração da isoterma de adsorção linear, mostrando como se calcula, no gráfico, o coeficiente de distribuição K_d .

Outras isotermas de equilíbrio bastante conhecidas são:

Isoterma de sorção de Freundlich - esta isoterma é dada pela relação não linear:

$$C^* = K C^n \quad (6.27)$$

Em papel bilog o gráfico dessa isoterma é uma reta (figura 6.19), na qual se podem identificar os coeficientes K e n .

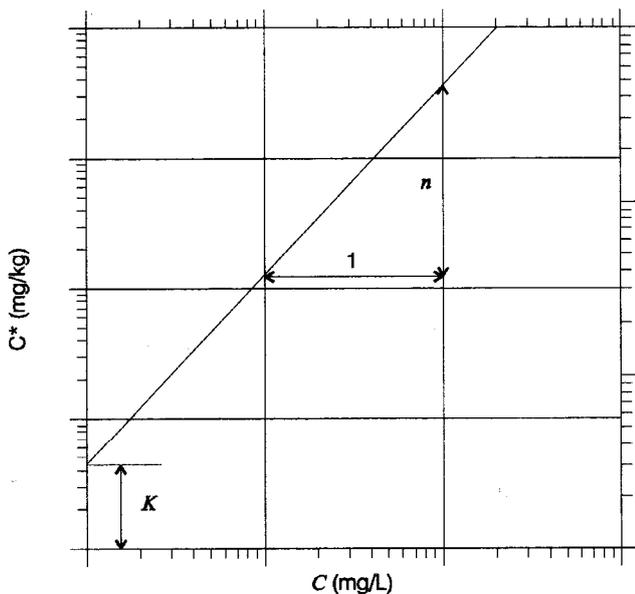


Figura 6.19 - Isotherma não linear de Freundlich, linearizada pela transformação logarítmica e mostrando como se determinam, no gráfico, os parâmetros K e n .

Isotherma de sorção de Langmuir - foi concebida considerando que uma superfície sólida possui um número finito de locais de sorção, que depois de preenchidos não mais sorvem solutos da solução. É dada pela expressão:

$$\frac{C}{C^*} = \frac{1}{\alpha\beta} + \frac{C}{\beta} \quad (6.28)$$

onde:

- α = constante de absorção associada com a energia de ligação (L/mg)
- β = quantidade máxima de soluto que pode ser absorvida pelo sólido (mg/kg)

Isothermas de não equilíbrio - todos os modelos de equilíbrio partem do princípio de que a variação de concentração do soluto produzida pela sorção é muito maior do que a variação produzida por outras causas e que a taxa de fluxo é suficientemente baixa para que o equilíbrio seja atingido. Quando isto não acontece, tem-se que considerar a isoterma de não equilíbrio ou cinética de sorção.

A condição mais simples de não equilíbrio estabelece que a taxa de sorção é função da concentração de soluto que permanece em solução e que uma vez sorvido, o soluto não pode mais retornar à solução, ou seja, não pode ser desorvido. Isso conduz a um modelo de sorção cinética de primeira ordem irreversível. Quando a taxa de sorção de soluto é relacionada à quantidade que já foi sorvida e a reação é reversível, então emprega-se um modelo de sorção cinética linear reversível. Para ambos os modelos existem equações que descrevem os processos de

sorção (Fetter, 1993).

Decaimento radioativo - quando o sistema de água subterrânea é atingido por radionuclídeos, os que são cátions estão sujeitos a retardamento nas superfícies da matriz sólida dos terrenos. Além disso, eles sofrem decaimento radioativo, que reduz a concentração de radionuclídeos tanto na fase sorvida quanto na dissolvida. Neste caso, o último termo na equação (6.20) pode ser substituído por um fator de decaimento radioativo com a seguinte forma:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = -\frac{\ln 2}{T} C \quad (6.29)$$

onde:

T = meia-vida do radionuclídeo

Biodegradação - a biodegradação de moléculas orgânicas dissolvidas na água subterrânea é de grande interesse prático para os hidrogeólogos que lidam com problemas de contaminação de aquíferos. Grande parte da contaminação da água subterrânea é causada por produtos químicos orgânicos, inclusive hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos formam um substrato para o crescimento microbológico, ou seja eles constituem-se na fonte de energia para os micróbios que formam um **biofilme** nas superfícies da matriz sólida do aquífero. Quando os micróbios utilizam oxigênio no seu metabolismo, então o processo é denominado **biodegradação aeróbica**.

Transporte coloidal - colóides são partículas com diâmetros menores que 1 micrão. Incluem macromoléculas orgânicas dissolvidas, tais como substâncias húmicas, microorganismos, gotículas de líquidos orgânicos insolúveis e matéria mineral. (McCarthy & Zachara, 1989). Alguns colóides podem ser tão pequenos que podem fluir através dos poros de um aquífero. Os colóides podem apresentar movimento se possuírem superfícies químicas tais que as partículas individuais se repelem e permanecem desagregadas, sem condições de serem atraídas para formar partículas maiores. Quando substâncias dissolvidas sofrem partição em colóides, isso pode criar uma segunda fase móvel. O soluto nesse caso, encontra-se em três regiões: dissolvido, sorvido em colóides móveis e sorvido nas superfícies imóveis do esqueleto do aquífero.

O estudo dos colóides na água subterrânea é muito complicado pelo fato de que a instalação de sistemas de monitoramento, como poços e piezômetros, pode introduzir colóides que originalmente não existiam no aquífero. Os processos de amostragem também podem introduzir colói-

des, como por exemplo a precipitação de ferro coloidal devido à oxigenação da água. Segundo Keswick *et al.* (1982) colóides de bactérias migraram até 900 metros e vírus até 920 metros em um aquífero. Argilas superficiais migraram centenas de metros para poços (Nightingale & Bianchi, 1977). Fibras de amianto foram encontradas em um aquífero recarregado com água superficial contendo esse mineral.

6.3.6 Estudo de Caso

Um experimento sobre transporte de solutos reativos e não reativos em um aquífero de areia, sob gradientes naturais da água subterrânea, relatado por Fetter (1993), foi realizado em 1982 na área de *Borden*, Canadá. O trabalho foi iniciado com a injeção através de 9 poços, de 12 m³ de água contendo alguns solutos. No aquífero já haviam sido previamente instalados 275 amostradores multi-nível de água subterrânea (Mackay *et al.*, 1986; Freyberg, 1986; Roberts *et al.*, 1986). Cada amostrador multi-nível tinha de 14 a 18 pontos separados verticalmente por cerca de 0,2 a 0,3 metro. A areia apresenta porosidade de 0,33 e média geométrica de condutividade hidráulica estimada em $7,2 \cdot 10^{-5}$ m/s. O gradiente hidráulico médio anual é de 0,0043 e a velocidade média linear estimada a partir desses parâmetros, é 29,6 m/dia. A água foi injetada com os seguintes solutos:

Soluto	Concentração (mg/L)	Massa (gramas)
Íon cloro	892	10.700
Íon bromo	324	3.780
Bromofórmio	0,032	0,38
Tetracloroetileno	0,030	0,36
Tetracloroeto de carbono	0,031	0,37
1,2 -diclorobenzeno	0,332	4,00
Hexacloroetano	0,020	0,23

Durante dois anos foi feito um monitoramento com coleta de amostras de água dos piezômetros e poços multi-nível para análise dos traçadores iônicos e orgânicos com o objetivo de definir o movimento da pluma. Globalmente foram feitas mais de 14.000 análises.

A figura 6.20 mostra as curvas de chegada de cloreto, tetracloroeto de carbono e tetracloroetileno em um ponto de monitoramento no centro da pluma,

situado a 5 m dos poços de injeção. Aos 100 dias, o cloreto estava quase acabando de passar pelo ponto de observação, o tetracloroeto de carbono estava quase atingindo o pico e o tetracloroetileno ainda não havia chegado. Depois de 200 dias tanto a pluma de cloreto quanto a de tetracloroeto de carbono, já tinham passado do ponto de monitoramento enquanto que a de tetracloroetileno estava próxima do seu valor de pico. O comportamento do bromofórmio foi muito semelhante ao do tetracloroeto de carbono, entretanto não é mostrado.

Ainda na figura 6.20, observam-se os efeitos do retardamento. O íon cloreto praticamente não é afetado durante o trajeto através do aquífero, já o tetracloroeto de carbono e o tetracloroetileno deslocaram-se com taxas menores e refletem atrasos. O resultado é uma separação dos componentes da pluma, fenômeno conhecido como **efeito cromatográfico**.

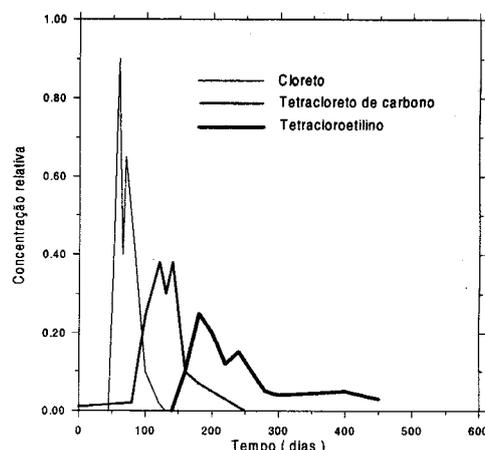


Figura 6.20 - Tempos de chegada de cloreto, tetracloroeto de carbono e tetracloroetileno em um ponto de medida situado 5,0 m a jusante do poço de injeção em um experimento com traçadores no Canadá (modificado de Fetter, 1993).

A duração total do experimento foi de 633 dias para os orgânicos e 647 dias para o cloreto. O cloreto moveu-se muito mais do que os orgânicos e o tetracloroeto de carbono moveu-se muito mais do que o tetracloroetileno. As velocidades relativas foram indicadas pelas posições dos centros de massa das plumas no final do experimento e são mostradas no quadro que segue:

Composto	Distância do Centro de Massa (m)	Velocidade média (cm/dia)
Íon cloro	58.21	9,00
Íon bromo	24.82	3,92
Tetracloroeto de carbono	21.51	3,40
Tetracloroetileno	12.33	1,95
1,2 -diclorobenzeno	8.09	1,28
Hexacloroetano	Não foi detectado depois de 633 dias	

Referências

- ABDUL, A. S. 1988. Migration of petroleum products through sandy hydrogeologic systems. *Ground Water Monitoring Review*, v.8, n.4, p. 73-81.
- APGAR, M. A., SATHERTHWAITE, W. B. Jr. 1975. Ground water contamination associated with the Llangollen landfill, New Castle County, Delaware. In: RES. SYMP. GAS AND LEACHATE FROM LANDFILLS, 1975, New Brunswick, Proc...EPA - NERC, Cincinnati, Ohio.
- AYERS, R. S., BRANSON, R. C. Nitrates in the upper Santa Anna River Basin in relation to ground water pollution. *Calif. Agr. Exp. Sta. Bull.* 861, p.60. 1973.
- BROADBENT, F. E. Nitrogen in soil and water. In: SYMP. NITROGEN SOIL WATER, 1971. Guelph: University of Guelph, p. 56.
- CRANK, J. *The mathematics of diffusion*. Oxford: Oxford University Press, 1956. 347p.
- CUSTÓDIO, E., LLAMAS, M.R. *Hidrología subterránea*. Barcelona: Ed. Omega, v. 2, p. 1883-1959, 1976.
- DIETZ, D. N. Pollution of permeable strata by oil components. In: *Water Pollution by Oil*. Amsterdam: Elsevier, 1971. p. 128-142.
- DREWRY, W. A., ELIASSEN, R. E. Virus movement in groundwater. *J. Water Pollution Control Fed.*, 40, p. 257-271, 1968.
- ECKBERG, D. K., SUNADA, D. K. Nonsteady three phase immiscible fluid distribution in porous media. *Water Resour. Res.* v. 20, n. 12, p. 1891-1897, 1984.
- FARVOLDEN, R. N., HUGHES, G. M. Hydrogeological implications in solid waste disposal. *Bull. Intern. Assoc. Sci. Hydrol.*, p. 146-158, 1976.
- FETTER, C.W. *Contaminant hydrogeology*. New York: McMillan, 1993.
- FLIPSE, W. J. Jr., KATZ, B. G., LINDER, J. B., MARKEL, R. Sources of nitrate in ground water in a sewerage housing development, central Long Island, New York. *Ground Water*, v. 22, n. 4, p. 418-425. 1984.
- FLOWER, F. B. Case history of landfill gas movement through soils. In: *Gas and leachate from landfills*. U.S. EPA, Cincinnati, Ohio, 600/9-76-004, 1976. p. 177-189.
- FOSTER, M. D., CREASE, R. I. Nitrate pollution of chalk ground water in east Yorkshire: a hydrogeological appraisal. In: *Nitrate pollution in Europe*. New York : Water Information Center, Port Washington, 1972. p. 269-271.
- FREEZE, A., CHERRY, J. A. *Groundwater*. New Jersey : Prentice-Hall, 1979. 604 p.
- FREYBERG, D. L. A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer, 2. Spatial movements and the advection and dispersion of nonreactive tracers. *Water Resour. Res.*, v. 22, n. 13, p. 2031-2047. 1986.
- GARLAND, G. A., MOSHER, D. C. Leachate effects from improper land disposal. *J. Wasteage*, n. 6, p. 42-48. 1975.
- GERBA, C. P., WALLIS, C., MELNICK, J. L. The fate of wastewater bacteria and viruses in soil. *J. Irr. Drainage Div., Proc. Amer. Soc. Civil Engrs.*, v. 101, p. 157-174. 1975.
- GIGER, W., ROBERTS, P. V. Characterization of refractory organic carbon. In: *Water Pollution Microbiology*. New York : Wiley Interscience. 1977. v. 2
- GRIFFIN, R. A., CARTWRIGHT, K., SHIMP, N. F et al. Alteration of pollutants in municipal landfill leachate by clay minerals: Part I. Column leaching and field verification. *Illinois State Geol. Surv. Bull.* 78. 1976.
- GROBA, F., HAHN, J. Variations of groundwater chemistry by anthropogenic factors in northwest Germany. In: INTERN. GEOL. CONGR., 24.1972, Montreal. *Proc... Montreal:IGC*, sec. 11, *Hydrogeology*, p. 270-281.
- HILL, A. R. Nitrate distribution in the ground water of the Alliston region of Ontario, Canada. *Ground Water*, v. 20, n. 6, p. 696-702. 1982.
- INESON, J., PACKHAM, R. F. Contamination of water by petroleum products. In: *The joint problems of the oil and water industry*. SYMP. BRIGHTON, ENGLAND, 1967. *Proc... INST. PETROL.*, 1967. p. 97-116.
- KAUFMAN, W. J. Chemical pollution of ground water. *Water Technol./Quality*, p. 152-158. 1974.
- KESWICK, B. H., WANG, D. S., GERBA, C. P. The use of microorganisms as ground water tracers : A review. *Ground Water*, v. 20, n. 2, p. 142-149. 1982
- KIMMEL, G. E., BRAIDS, O. C. Leachate plumes in a highly permeable aquifer. *Ground Water*, v. 12, p. 388-393. 1974.
- KRONE, R. B., MCGAUHEY, P. H., GOTAAS, H. B. Direct discharge of groundwater with sewage effluents. *J. Sanit. Eng. Div., Amer. Soc. Civil Engrs.*, 83 (SA4), p. 1-25. 1957.
- KRONE, R. B., ORLAB, G. T., HODGKINSON, C. Movement of coliform bacteria through porous media. *Sewage Industrial Wastes*, v. 30, p. 1-13. 1958.
- LANCE, J. C., GERBA, C. P., MELNICK, J. L. Virus movement in soil columns flooded with secondary sewage effluent. *Appl. J. Environ. Microbiol.* 1977.
- LECKIE, J. O., PACE, J. G., HALVADAKIS, C. *Accelerated refuse stabilization through controlled moisture application*. California : Dep. Environm. Eng., Stanford University, 1975. (Inédito).
- LEWIS, B. A. Selenium in biological systems and pathways for its volatilization in higher plants. In: NRIAGIR, J. O. ed. *Environmental Biogeochemistry*. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan., 1976. p. 1.
- MCCARTHY, J. F., ZACHARA, J. M. Subsurface transport of contaminants. *Environmental Science and Technology*, v. 23, n. 5, p. 496-502. 1989.
- MACKAY, D. M., FREYBERG, D. L., ROBERTS, P. V., CHERRY, J. A. A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer, 1. Approach and overview of plume movement. *Water Resource. Res.* v. 22, n. 13, p. 2017-2030. 1986.
- MANTELL, C. L. *Solid Wastes: Origin, collection, processing and disposal*. New York:Wiley-Interscience, 1975. 1127p.
- MOHSEN, M. F. N. Gas migration from sanitary landfills and associated problems. Canada, 1975. Tese (Doutorado) - University of Waterloo. (Inédito).
- MORAN, R. E. Geochemistry of selenium in ground water near Golden, Jefferson County, Colorado. In: GEOL. SOC. AMER. ANNUAL MEETING, 8., 1976. *Abst... [S.I.]* : GSA, 1976. n. 6, 1018 p.
- NIGHTINGALE, H. I., BIANCHI, W. C. Ground water turbidity resulting from artificial recharge. *Ground Water*, v. 15, n. 2, p. 146-152. 1977.
- OGATA, A. Theory of dispersion in a granular medium. *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, n. 411-I. 1970.
- PERLMUTTER, N. M., LIEBER, M., FRAUENTHAL, H. L. Contamination of ground water by detergents in a suburban environment: south Farmingdale area, Long Island. *New York. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, n. 501-C,

- p. 170-175. 1964.
- ROBECK, G. G. Microbial problems in groundwater. *Ground Water*, n. 7, p. 33-35. 1969.
- ROBERTS, P. V., GOLTZ, M. N., MACKAY, D. A. A natural gradient experiment on solute transport, 3. Retardation estimates and mass balances for organic solutes. *Water Resource Res.* v. 22, n. 132, p. 2047-2059. 1986.
- ROBERTSON, J. M., TOUSSAINT, C. R., JORQUE, M. A. Organic compounds entering ground water from a landfill. *Environ. Protect. Technol. Ser.* EPA 660/2-74-077. 1974.
- SCHWILLE, F. Petroleum contamination of the subsoil: a hydrological problem. In: THE JOINT PROBLEMS OF THE OIL AND WATER INDUSTRIES. Amsterdam : Elsevier, 1967. p. 23-53.
- SPALDING, R. F., GORMLY, J. R. CURTIS, B. H., EXNER, M. E. Nonpoint nitrate contamination of groundwater in Merrick Country, Nebraska. *Ground Water*, n. 16, p. 86-95. 1978.
- VAN DAM, J. The migration of hydrocarbons in a water bearing stratum. In: THE JOINT PROBLEMS OF THE OIL AND WATER INDUSTRIES. London : Institute of Petroleum, 1967.
- WESNER, G. M., BAIER, D. C. Injection of reclaimed wastewater into confined aquifers. *J. Amer. Water Works Assoc.*, n. 62, p. 203-210. 1970.
- YEN, B. C., SCANLON, B. Sanitary landfill settlement rates. *J. Geotech. Div. Proc. Amer. Soc. Civ. Eng.*, 101(GTS), p. 475-487. 1975.