



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA

ZULENE ALMADA TEIXEIRA

PROCESSOS DETERMINANTES DA QUALIDADE DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS
DA FORMAÇÃO JANDAÍRA NA CHAPADA DO APODI/CE

FORTALEZA

2015

ZULENE ALMADA TEIXEIRA

**PROCESSOS DETERMINANTES DA QUALIDADE DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS
DA FORMAÇÃO JANDAÍRA NA CHAPADA DO APODI/CE**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Geologia do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Geologia. Área de concentração: Hidrogeologia.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Marlúcia Freitas Santiago.

Coorientadora: Profa. Dra. Sônia Maria Silva Vasconcelos.

FORTALEZA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

-
- T27p Teixeira, Zulene Almada.
Processos determinantes da qualidade das águas subterrâneas da Formação Jandaíra na Chapada do Apodi/CE/ Zulene Almada Teixeira. – 2015.
144f.: il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Geologia, Programa de Pós-Graduação em Geologia, Fortaleza, 2015.
Área de Concentração: Hidrogeologia.
Orientação: Profa. Dra. Maria Marlúcia Freitas Santiago.
Coorientação: Profa. Dra. Sônia Maria Silva Vasconcelos
1. Hidroquímica. 2. Modelagem geoquímica. 3. Água - Qualidade. I. Título.

ZULENE ALMADA TEIXEIRA

**PROCESSOS DETERMINANTES DA QUALIDADE DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS
DA FORMAÇÃO JANDAÍRA NA CHAPADA DO APODI/CE**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Geologia do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Geologia. Área de concentração: Hidrogeologia.

Aprovada em: 16 / 01 / 2015

BANCA EXAMINADORA



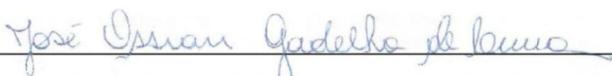
Profª. Dra. Maria Marlúcia Freitas Santiago (Orientadora)

Universidade Federal do Ceará (UFC)



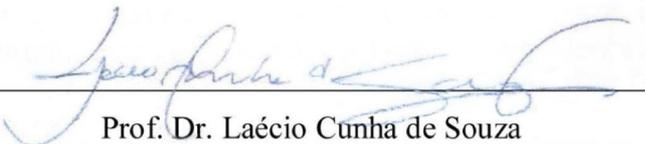
Prof. Dr. Enéas de Oliveira Lousada

Universidade Federal do Ceará (UFC)



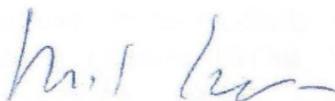
Prof. Dr. José Ossian Gadelha de Lima

Universidade Estadual do Ceará (UECE)



Prof. Dr. Laécio Cunha de Souza

Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)



Prof. Dr. Horst Frischkorn

Universidade Federal do Ceará (UFC)

A meus irmãos e em especial à minha mãe,
Zoraide Almada e a Sra. Dalva Rodrigues
pelos preciosos ensinamentos de vida e
retidão.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Maria Marlúcia Freitas Santiago, que tive a oportunidade de conviver duas vezes sob sua orientação, mestrado e doutorado, pela orientação e respeito que sempre me dispensou.

À Profa. Dra. Sônia Maria de Vasconcelos Silva, pelo incentivo, colaboração e importantes sugestões dadas durante a pesquisa.

À Cogerh, nas pessoas do Diretor de Planejamento João Lúcio Farias de Oliveira, ex-Diretor-Presidente Francisco José Coelho Teixeira e do Diretor-Presidente Antônio Treze de Melo pelo apoio no desenvolvimento desta pesquisa, sem o qual eu não teria concluído; aos amigos e colegas de trabalho Francimeyre Avelino, Davi Martins, Ana Lúcia Maia, Alves Neto, Fernanda Benevides, Lucrecia Nogueira e Paulo Miranda pelas dicas e apoio nas horas difíceis do trabalho (Cogerh) e na pesquisa, pessoas que pude e posso, creio, compartilhar os momentos difíceis. A todos os colegas da Gerência Regional da Cogerh de Limoeiro do Norte pelo carinho e apoio durante as viagens de campo.

Ao amigo, Prof. Dr. Enéas Lousada, pessoa de grande potencial e presteza, pelas importantes sugestões. Ao meu irmão de fé, camarada, amigo Geólogo Msc. Irabson Mota, pelo apoio e estímulo profissional.

Ao amigo Marcelo Franklin Rios pelas análises químicas do calcário cedidas para compor o estudo.

Ao Departamento de Física, nas pessoas do Prof. Dr. Josué Mendes, Profa. Dra. Carla Vidal, Maria do Carmo Germano de Souza (Carminha) e Bruno Alves de Mesquita pelas colaborações e compartilharem comigo o ambiente harmônico do Laboratório de Carbono 14.

Aos professores do DEGEO Zeca, César, e ao secretário Júnior pelo pronto atendimento.

Registro, aqui, a felicidade de mais um êxito em minha vida que compartilho com meus amigos e irmãos, a todos MUITO OBRIGADA.

“Enches d'água os seus sulcos, regulando a sua altura; amolecê-la com a muita chuva; abençoa as suas novidades.” (SALMO, 65-10)

RESUMO

O Aquífero Jandaíra, localizado na Chapada do Apodi, em Quixeré, Ceará é utilizado, predominantemente, para a agricultura irrigada, sendo o mesmo de natureza cárstica e livre. Na área foi constatada contaminação por atividades antrópicas e por possuir elevada heterogeneidade e anisotropia da permeabilidade, a infiltração da chuva difere de um ponto a outro, resultando em concentrações distintas no mesmo aquífero. Foi realizado monitoramento do nível estático e volume explotado em 11 poços utilizando datalogger. Seis campanhas foram realizadas para coletas de amostras em 17 poços para análises dos íons maiores e medidas de condutividade elétrica e pH, e em 15 poços para medida da presença de agrotóxicos. Modelagem geoquímica foi realizada com o PHREEQC para determinação dos índices de saturação e transferência molar com o intuito de identificar os processos que ocorrem na interação água e rocha. Os resultados indicaram: i) os níveis estáticos, em geral acompanhando a sazonalidade, e tendo comportamentos distintos de um local a outro com relação à recarga, em função das características heterogêneas do aquífero; ii) que as análises hidroquímicas mostram a predominância das relações $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$ e $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ (íons de origem natural); iii) que o NO_3^- é de origem antrópica, assim como parte do K^+ ; iv) que foram identificados 12 tipos diferentes de agrotóxicos, a maioria amostrados nos meses de maio, julho, setembro e novembro/11, em poços situados em área de descarga; v) que a relação Ca^{2+} versus HCO_3^- depende da dissolução de minerais carbonatados; vi) que a modelagem geoquímica mostrou índices de saturação negativos para os minerais anidrita, gesso e halita, sugerindo solução subsaturada em todas as águas dos poços amostrados. A aragonita e a calcita tiveram comportamento similares, variando de subsaturados a saturados. A dolomita apresentou maior tendência à precipitação, principalmente no segundo semestre, favorecida pela estiagem; vii) que o aumento da concentração de Na^+ é decorrente do processo de troca catiônica diminuindo os índices de saturação dos minerais carbonatados; viii) que as transferências molares da calcita e da dolomita em nove simulações indicaram em cinco delas, condição de dissolução; anidrita e a halita mostraram evidência de dissolução em duas simulações; ix) que o sentido do fluxo é um dos fatores dominantes nos processos de dissolução e nas trocas catiônicas e gasosas.

Palavras-chave: Hidroquímica. Modelagem geoquímica. Água - Qualidade.

ABSTRACT

The Jandaíra Aquifer, located in the Apodi Plateau in Quixeré, Ceará, is used predominantly for irrigated agriculture and is an aquifer of nature karst and is unconfined. In the area was found contamination by human activities and due to high heterogeneity and anisotropy of permeability, rain infiltration differs from one point to another, resulting in different concentrations in the same aquifer. Was realized monitoring of the static level and the volume produced in 11 wells using datalogger. Six campaigns were realized for sampling 17 wells for analysis of major ions and measurements of electrical conductivity and pH; and 15 wells for measuring the presence of pesticides. Geochemical modelling was performed using PHREEQC to determine the molar ratios and saturation transfer to identify the processes which occur in the interaction of water and rock. The results indicate: i) static levels usually accompany seasonality and have different behaviors location to another with respect to recharge, due to the heterogeneous characteristics of the aquifer; ii) the hydrochemical analyzes show that predominate the relations $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$ and $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, ions of natural origin; iii) NO_3^- is of anthropic origin, as well as part of K^+ ; iv) 12 different types of pesticides were identified, mostly in the months of May, July, September and November/11, mostly in wells located in the discharge area; v) the Ca^{2+} ratio versus HCO_3^- indicates dissolution of carbonate minerals; vi) the geochemical modeling showed negative saturation indices of anhydrite minerals, gypsum and halite, indicating subsaturation solution in all waters of the sampled wells; aragonite and calcite had similar behavior, ranging from subsaturated to saturated; dolomite had a higher tendency to precipitation, especially in the second half, helped by the weather; vii) the increasing concentration of Na^+ is due to the cation exchange process which reduces the saturation levels of carbonate minerals; viii) the molar transfers of calcite and dolomite in nine of the simulations indicate in five of them, dissolving condition; anhydrite and halite show evidence of dissolution in two simulations; ix) the simulated results show that the direction of flow is one of the dominant factors in the dissolution process and the cationic and gas exchange.

Keywords: Hydrochemistry. Geochemical modeling. Water - Quality.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Localização da área da pesquisa.....	27
Figura 2 - Coluna estratigráfica da bacia Potiguar	29
Figura 3 - Arenito da Formação Açu mostrando estratificação plano-paralela sub- horizontal, em Quixeré (9437986N / 611023E).....	31
Figura 4 - Formação Quebradas composta por arenitos e siltitos avermelhados com estratificação sub-horizontal, em Quixeré (9441841N/ 618226E).....	31
Figura 5 - Afloramento do calcário da Formação Jandaíra, em Quixeré (9441758N / 618487E).....	32
Figura 6 - Estrutura rúpteis no calcário Jandaíra. Pedreira Bom Sucesso (9441433N/ 638136E).....	33
Figura 7 - Fratura com direção 165 Az, Chapada do Apodi, em Quixeré. a) 9422768N/ 626791E; b) (9422768N/ 626791E)	34
Figura 8 - Média pluviométrica de 1981 a 2012, posto Quixeré.....	35
Figura 9 - Calcário da Formação Jandaíra exibindo estruturas lapiás, em Quixeré (9436094N/ 638686E)	38
Figura 10 - Sumidouro causado pela dissolução do calcário da Formação Jandaíra, Quixeré (9422731N/ 626739E)	38
Figura 11 - Dolina formada pela dissolução do Calcário Jandaíra, preenchida por água no período chuvoso (9426829N/ 618855E).....	39
Figura 12 - Precipitações mensais ocorridas nos anos de 2007 a 2011	57
Figura 13 - Distribuição espacial dos poços monitorados com <i>datalogger</i> e dos sumidouros	59
Figura 14 - Média mensal do nível estático do P2 e precipitação	61
Figura 15 - Média mensal do nível estático do P2 e volume mensal explotado	61
Figura 16 - Média mensal do nível estático do P3 e precipitação	62
Figura 17 - Média mensal do nível estático do P3 e volume explotado	62
Figura 18 - Média mensal do nível estático no P4 e precipitação	63
Figura 19 - Média mensal do nível estático do P4 e volume explotado	63
Figura 20 - Média mensal do nível estático do P8 e precipitação	64
Figura 21 - Média mensal do nível estático do P8 e volume explotado	64
Figura 22 - Média mensal do nível estático do P11 e precipitação	65
Figura 23 - Mensal do nível estático do P11 e volume explotado.....	65

Figura 24 - Média mensal do nível estático do P13 e precipitação	66
Figura 25 - Média mensal do nível estático do P13 e volume explotado	66
Figura 26 - Média mensal do nível estático do P15 e precipitação	67
Figura 27 - Média mensal do nível estático do P15 e volume explotado	67
Figura 28 - Média mensal do nível estático do P17 e precipitação	68
Figura 29 - Média mensal do nível estático do P17 e volume explotado	68
Figura 30 - Média mensal do nível estático do P21 e precipitação	69
Figura 31 - Média mensal do nível estático do P21 e volume explotado	69
Figura 32 - Média mensal do nível estático do P22 e precipitação	70
Figura 33 - Média mensal do nível estático do P22 e volume explotado	70
Figura 34 - Localização dos poços amostrados para hidroquímica e sumidouros	74
Figura 35 - Precipitação mensal em dezembro/2010 e de janeiro a dezembro/2011	75
Figura 36 - Concentrações de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P2.....	76
Figura 37 - Concentrações de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P3.....	77
Figura 38 - Concentrações de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P4.....	77
Figura 39 - Concentrações de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P5.....	78
Figura 40 - Concentrações de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P6.....	78
Figura 41 - Concentrações de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P7.....	79
Figura 42 - Concentrações de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P8.....	79
Figura 43 - Concentrações de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P9.....	80
Figura 44 - Concentrações de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P10.....	80
Figura 45 - Concentrações de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P11.....	81
Figura 46 - Concentração de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P12.....	81
Figura 47 - Concentração de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P13.....	82
Figura 48 - Concentração de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P14.....	82
Figura 49 - Concentração de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P15.....	83
Figura 50 - Concentração de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P17.....	83
Figura 51 - Concentração de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P20.....	84
Figura 52 - Concentração de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P22.....	84
Figura 53 - Variação da CE com o tempo em todos os poços.....	85
Figura 54 - Zoneamento da CE de todos os poços em março de 2011.....	86
Figura 55 - Zoneamento da CE de todos os poços em novembro de 2011.....	87
Figura 56 - Variação do pH com o tempo em todos os poços.....	88
Figura 57 - Zoneamento da dureza em março de 2011.....	89

Figura 58 - Zoneamento da dureza em novembro de 2011.....	89
Figura 59 - Zoneamento do cloreto em março de 2011	90
Figura 60 - Zoneamento do cloreto em novembro de 2011	91
Figura 61 - Concentração do nitrato com o tempo em todos os poços.....	92
Figura 62 - Zoneamento do nitrato em março de 2011.....	92
Figura 63 - Zoneamento do nitrato em novembro de 2011.....	93
Figura 64 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P2.....	94
Figura 65 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P2.....	94
Figura 66 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P3.....	95
Figura 67 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P3.....	95
Figura 68 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P4.....	96
Figura 69 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P4.....	96
Figura 70- Variação das concentrações de cátions em amostras do P5.....	97
Figura 71 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P5.....	97
Figura 72 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P6.....	98
Figura 73 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P6.....	98
Figura 74 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P7.....	99
Figura 75 - Variação das concentrações dos ânions em amostras do P7.....	99
Figura 76 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P8.....	100
Figura 77 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P8.....	100
Figura 78 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P9.....	101
Figura 79 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P9.....	101
Figura 80 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P10.....	102
Figura 81 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P10.....	102
Figura 82 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P11.....	103
Figura 83 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P11.....	103
Figura 84 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P12.....	104
Figura 85 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P12.....	104
Figura 86 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P13.....	105
Figura 87 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P13.....	105
Figura 88 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P14.....	106
Figura 89 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P14.....	106
Figura 90 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P15.....	107
Figura 91 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P15.....	107

Figura 92 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P17	108
Figura 93 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P17	108
Figura 94 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P20	109
Figura 95 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P20	109
Figura 96 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P22	110
Figura 97 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P22	110
Figura 98 - Diagramas de dissimilaridades de amostras coletadas em quatro campanhas	111
Figura 99 - Relação HCO_3^- versus Ca^{2+} dos dois Grupos principais de amostras coletadas em: a) dez/10; b) mar/11; c) jul/11 e d) nov/11	112
Figura 100 - Relação HCO_3^- versus $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ dos Grupos principais de amostras coletadas em: a) dez/10; b) mar/11; c) jul/11 e d) nov/11	113
Figura 101 - Relação Cl^- versus Ca^{2+} dos dois Grupos principais de amostras coletadas em: a) dez/10; b) mar/11; c) jul/11 e d) nov/11	114
Figura 102 - Poços com presença de agrotóxicos e sumidouros na área do estudo	116
Figura 103 - Tipos de agrotóxicos <i>versus</i> N° de amostras	117
Figura 104 - Poços <i>versus</i> N° de amostras com agrotóxicos	118
Figura 105 - Nível estático <i>versus</i> precipitação dos poços, P17, P13 e P6 em 2010	119
Figura 106 - Nível estático <i>versus</i> precipitação dos poços, P17, P13 e P6 em 2011	119
Figura 107 - Fluxo da área de pesquisa destacando predominância dos sentidos de fluxo para N, NE e SW	125
Figura 108 - IS em diferentes poços em função da coleta	129
Figura 109 - Variação do IS (a) calcita, (b) aragonita, (c) dolomita, (d) pluviometria.....	130
Figura 110 - Histograma da condutividade elétrica em amostras.....	131
Figura 111 - Índice de saturação <i>versus</i> condutividade elétrica.....	132
Figura 112 - Índice de saturação <i>versus</i> concentração de Na^+	133
Figura 113 - Histograma da dureza em amostras de água	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Totais e médias mensais e anuais da precipitação de 1981 a 2012, em Quixeré....	36
Tabela 2 - Sumidouros mapeados na área de estudo	39
Tabela 3 - Limites para consumo humano	48
Tabela 4 - Dados dos poços utilizados na pesquisa.....	58
Tabela 5 - Nível estático e variações dos níveis estáticos e volumes explotados dos 11 poços monitorados com <i>datalogger</i>	60
Tabela 6 - Concentrações dos ânions e cátions identificados em poços do Aquífero Jandaíra	71
Tabela 7 - Relações entre os cátions e entre os ânions dos poços amostrados.....	84
Tabela 8 - Quantidade de amostras analisadas e identificadas com agrotóxicos	115
Tabela 9 - Resultados das análises de agrotóxicos em poços de Quixeré.....	120
Tabela 10 - Agrotóxicos com principais propriedades	122
Tabela 11 - Coordenadas e carga hidráulica (H)	126
Tabela 12 - Resultados das análises químicas de amostras do calcário da Formação Jandaíra.....	128
Tabela 13 - Condutividade elétrica e índice de saturação nas águas subterrâneas dos poços monitorados no Aquífero Jandaíra.....	128

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APA	Área de Proteção Ambiental
Az	Azimute
BR	Brasil Rodovias
CE	Condutividade Elétrica
Cogerh	Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CPRM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
DNOCS	Departamento Nacional de Obras Contra a Seca
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
ESRI	<i>Environmental Systems Research Institute</i>
Funasa	Fundação Nacional de Saúde
IBGE	Instituto Brasileira de Geografia e Estatística
IS	Índice de Saturação
SAD-69	<i>South American Datum</i>
SIG	Sistema de Informação Geográfica
SOHIDRA	Superintendência de Obras Hidráulicas
SRH	Secretária de Recursos Hídricos
STD	Sólidos Totais Dissolvidos
SUDENE	Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste
UFC	Universidade Federal do Ceará
UNESP	Universidade Estadual Paulista
UTM	Universal Transversal de Mercator
VMP	Valor máximo permitido

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	PESQUISA BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1	Aquíferos Cársticos.....	21
2.2	Aplicabilidade do PHREEQC.....	22
3	ASPECTOS GERAIS DA ÁREA PESQUISADA.....	26
3.1	Localização.....	26
3.2	Geologia regional.....	28
3.2.1	<i>Fase Rifte</i>	29
3.2.2	<i>Fase Pós-Rifte</i>	30
3.2.3	<i>Fase Drifte</i>	30
3.3	Geologia local.....	32
3.3.1	<i>Geologia estrutural</i>	32
3.3.2	<i>Estruturas rúpteis</i>	33
3.4	Geomorfologia.....	34
3.5	Pedologia.....	35
3.6	Clima.....	35
3.7	Hidrogeologia.....	36
3.7.1	<i>Fluxo subterrâneo</i>	36
3.7.2	<i>Estruturas cársticas</i>	37
4	PARÂMETROS HIDROQUÍMICOS.....	39
4.1	Condutividade elétrica.....	39
4.2	Temperatura.....	41
4.3	pH.....	41
4.4	Íon Sódio.....	41
4.5	Dureza.....	41
4.6	Íon Potássio.....	42
4.7	Bicarbonato.....	42
4.8	Sulfatos.....	42
4.9	Cloreto.....	42
4.10	Nitrato.....	42
4.11	Íon Ferro.....	43

5	Agrotóxicos.....	43
5.1	Agrotóxicos no meio ambiente.....	43
5.2	Formulação.....	44
5.3	Meia Vida de um agrotóxico.....	45
6	METODOLOGIA.....	46
6.1	Monitoramento com datalogger.....	46
6.2	Análises de campo e laboratório.....	46
6.3	Softwares Aplicados.....	48
6.4	Potabilidade.....	48
6.5	Modelagem Geoquímica: O PHREEQC.....	49
6.5.1	<i>Lei de ação da massa.....</i>	<i>51</i>
6.5.2	<i>Índice de saturação.....</i>	<i>53</i>
6.6	Fases utilizadas na Modelagem Geoquímica.....	54
7	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
7.1	Monitoramento com <i>Datalogger</i>.....	56
7.2	Hidroquímica.....	71
7.2.1	<i>Parâmetros físicos e químicos.....</i>	<i>85</i>
7.2.1.1	<i>Condutividade elétrica.....</i>	<i>85</i>
7.2.1.2	<i>pH.....</i>	<i>87</i>
7.2.1.3	<i>Dureza.....</i>	<i>88</i>
7.2.1.4	<i>Cloreto.....</i>	<i>90</i>
7.2.1.5	<i>Nitrato.....</i>	<i>91</i>
7.2.1.6	<i>Cátions e ânions maiores.....</i>	<i>93</i>
7.3	Correlações Iônicas.....	110
7.4	Agrotóxicos.....	114
7.4.1	<i>Agrotóxicos na área da pesquisa.....</i>	<i>114</i>
7.4.2	<i>Ocorrência e formas de dispersão dos agrotóxicos.....</i>	<i>116</i>
7.5	Fluxo subterrâneo.....	124
7.6	Modelagem hidrogeoquímica com o PHREEQC.....	127
7.6.1	<i>Índice de Saturação.....</i>	<i>127</i>
7.6.2	<i>Transferência molar.....</i>	<i>133</i>
8	CONCLUSÃO.....	136
	REFERÊNCIAS.....	140

1 INTRODUÇÃO

O aquífero Jandaíra é utilizado predominantemente para a agricultura irrigada em grandes extensões de terra na Chapada do Apodi, município de Quixeré, onde estão localizados os maiores irrigantes com água subterrânea no estado do Ceará. Nessa região a água subterrânea também é utilizada para o abastecimento humano, sendo de suma importância identificar os aspectos de qualidade da água e processos geoquímicos associados.

O Aquífero Jandaíra sofre influências de atividade antropogênica de povoados na Chapada do Apodi, indústrias de cimento e, principalmente, da irrigação (fruticulturas) que utiliza agroquímicos para produção em larga escala. A principal fonte de água para irrigação é proveniente dos aquíferos Açú e Jandaíra, sendo este o mais explorado. As áreas planas aflorantes dos aquíferos Jandaíra e Açú no Ceará são respectivamente 1.461,43 Km² e 1.054,88 Km² (COGERH, 2009).

A qualidade da água subterrânea está diretamente ligada, principalmente, ao tempo de interação água-rocha, à taxa de infiltração, à evaporação e ao caminho percorrido pela água. Em terrenos cristalinos, como no caso de 75% da área do estado do Ceará, as águas tendem a ser mais salinas em decorrência do intemperismo sofrido pelos minerais feldspáticos, e da escassez de chuvas não permitindo a renovação suficiente das águas, contribuindo para o enriquecimento em sais. No contexto de rochas sedimentares arenosas, as águas, em geral, apresentam baixo teor em sais. No ambiente cárstico, área de estudo, existe elevada heterogeneidade e anisotropia da permeabilidade, onde a infiltração de águas superficiais difere de um ponto a outro. Deste modo, as águas apresentam concentrações distintas no mesmo aquífero.

O monitoramento quantitativo com medidas sistemáticas do nível da água e do volume explotado é uma ferramenta de extrema importância para conhecer o comportamento temporal de um aquífero com relação às variações climáticas e ao regime de bombeamento, rebaixamento e/ou recuperação, interferências de outros poços, decaimento contínuo e progressivo do nível produzido por retiradas maiores do que a recarga. Somente com esses dados é possível fazer a gestão do recurso hídrico subterrâneo com eficiência.

Considerando que a maior parte da água explotada, na área de estudo, é utilizada para a irrigação, percebeu-se a necessidade de avaliar os parâmetros hidroquímicos e a presença de agrotóxicos. Este último associado ao incremento da produção agrícola.

A contaminação das águas por agrotóxicos ocorre mais frequentemente pela infiltração através do solo após a aplicação, lavagem dos vasilhames e deriva após aplicação

em aérea irrigadas e precipitação pluviométrica. Muitos agrotóxicos são adsorvidos pelas partículas do solo, mas a biodegradação depende muito da microflora. A meia-vida do agrotóxico no solo e a contaminação do lençol freático dependem de vários fatores como, estrutura molecular, intensidade de aplicação, características físicas e microbiológicas do solo e vias de degradação do agrotóxico.

A modelagem matemática tem sido difundida para identificar processos geoquímicos, avaliando a qualidade da água subterrânea com as variações climáticas, com o uso na irrigação e com a intrusão marinha. Permite calcular o índice de saturação com as análises dos elementos maiores, menores e traços na água.

No desenvolvimento da pesquisa foram abordados cinco temas fundamentais: (1) monitoramento em poços realizado com *datalogger*, (2) análise dos íons maiores, (3) presença de agrotóxicos, (4) medida da condutividade elétrica e pH e (5) modelagem com o PHREEQC. O estudo permite observar a variação das concentrações ocorridas em função da sazonalidade das chuvas.

Esta pesquisa teve como objetivo identificar as condições naturais de recarga, a qualidade das águas, o efeito das ações antrópicas e os processos determinantes da qualidade das águas subterrâneas do Calcário Jandaíra, com o auxílio da modelagem geoquímica realizada com o PHREEQC.

2 PESQUISA BIBLIOGRÁFICA

Água é fonte de vida, progresso, saúde e lazer; motivo de disputa e símbolo de riqueza. As águas subterrâneas são utilizadas pelo homem desde a antiguidade. Alguns filósofos gregos, como Homero, Platão e Tales já tentavam compreender a origem das águas subterrâneas. Aristóteles (384-322 a.C.) agregou conhecimento identificando o caráter cíclico da água entre a Terra e o ar, a evaporação e a condensação e sua importância na formação de chuva. Esta contribuiu para as águas superficiais e subterrâneas. Começou, então, com Aristóteles o conhecimento do ciclo hidrológico, sendo o arquiteto romano chamado Vitruvius, que disse ser a infiltração da água de chuva o fenômeno responsável pelo armazenamento de água no subsolo (MANOEL FILHO, 2008).

A partir de então, estudiosos de diversas áreas pesquisam as fases do ciclo hidrológico com o intuito de compreender sua dinâmica. Para isso, são abordadas características específicas das águas subterrâneas, comumente associada à geologia, ao clima e às ações antrópicas, sob o aspecto quantitativo e qualitativo.

Manoel Filho (2008) cita que os experimentos tiveram início no século XVII com o francês Pierre Perrault (1608-1680) o qual mediu pela primeira vez a precipitação pluviométrica na bacia do rio Sena, permitindo demonstrar que as chuvas garantem o fluxo dos rios, as águas para as plantas e a infiltração ultrapassando as raízes das plantas. Outro francês, Edmé Mariotté (1620-1684), comprovou o trabalho realizado por Perrault, sobre a teoria da infiltração. Perrault era advogado e Mariotté, físico. Este último é considerado, por alguns cientistas, o fundador da Hidrologia de águas subterrâneas, enquanto outros atribuem à Perrault. Outra contribuição importante foi dada pelo astrônomo inglês Edmond Halley (1656-1742), que em 1693 provou que a evaporação da água do mar representava as águas das fontes e dos rios.

O pesquisador Manoel Filho (2008) cita que foi o francês Jean-Baptiste de Lamarck quem escreveu sobre o papel da água na morfologia da superfície terrestre, porém o conceito associado à geologia voltado para a água subterrânea foi introduzido pelo inglês Joseph Lucas, em 1877. A França do século XIX se destacou nos estudos de águas subterrâneas, pelo fato de ter obtido resultados positivos na perfuração de poços para abastecimento d'água em comunidades. Uma das maiores contribuições para o conhecimento hidrodinâmico das águas subterrâneas é de Henry Darcy, formulador da Lei de Darcy, constituindo a base de muitos métodos atuais de avaliação quantitativa do potencial de água subterrânea.

Na evolução das pesquisas, o foco se reverteu ao conhecimento da hidráulica subterrânea para entender o fluxo de subsuperfície. Iniciaram-se, então, os processos de modernização da Hidrodinâmica de fluxo. Atualmente, os estudos estão voltados para as simulações numéricas em três dimensões, usando, principalmente, os modelos por diferenças finitas. As modelagens são aplicadas tanto na hidrogeologia física quanto na química. Assim, é possível quantificar a potencialidade de um aquífero e dimensionar uma pluma contaminante. Outro fator importante na pesquisa moderna são os avanços no conhecimento das estruturas geológicas, através da pesquisa geofísica que ajudam na locação adequada para perfuração com sucesso dos poços.

No Nordeste brasileiro foram feitas as primeiras perfurações de poços, por causa do fenômeno da seca, com destaque para os trabalhos de Warming (1913) e Small (1914) e Kegel (1955). De fato, o avanço somente começou com a criação da Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste (Sudene) em 1960, quando foram perfurados poços com acompanhamento especializado, sendo os testes de produção feitos obedecendo a uma metodologia universal. A partir de 1970, a perfuração de poços foi expandida para outras regiões do Brasil. O Inventário Hidrogeológico Básico do Nordeste, escala 1:500.000, realizado pela Sudene foi um trabalho pioneiro no sentido de descrever, de forma sistemática, os aquíferos da região com avaliações das potencialidades e da qualidade prevendo os diversos usos (MANOEL FILHO, 2008).

No Ceará, a gestão dos recursos hídricos e construção de obras hídricas são atribuições da Secretaria de Recursos Hídricos (SRH). No âmbito da gestão são realizados os estudos e os projetos pela Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos (Cogerh), sendo esta também responsável pelo monitoramento, controle da exploração das águas subterrâneas, e vem desenvolvendo esses trabalhos a partir da hierarquização dos aquíferos em uso no Estado. A Superintendência de Obras Hídricas (Sohidra) é responsável pelas construções de poços tubulares profundos.

As ações no setor de recursos hídricos subterrâneos no Ceará, envolvendo estudos e construções de obras de captação hídrica, também são realizadas por meio da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), do Departamento Nacional de Obras Contra as Secas (DNOCS), da Fundação Nacional de Saúde (Funasa) e instituições de ensino e pesquisa como a Universidade Federal do Ceará (UFC).

2.1 Aquíferos Cársticos

Os aquíferos cársticos são complexos em sua natureza, sendo extremamente heterogêneos e anisotrópicos, em termos hidrogeológicos e ambientais. Geologicamente, as rochas carbonáticas são importantes, ocupando cerca de 25 a 35% da crosta terrestre (SILVA, 2008). Existem muitos trabalhos voltados para o entendimento dos aquíferos cársticos, desde a qualidade da água à sua dinâmica, além de sua vulnerabilidade. A evolução do processo de carstificação vai depender da região e, principalmente, do clima.

Utilizando o programa SINTACS como ferramenta aplicada na preservação do meio ambiente, Ayub *et al.* (2001) estudaram a vulnerabilidade dos sistemas cársticos Pérolas-Santana, Grilo e Zezo, localizados no município de Iporanga, a sul-sudoeste do estado de São Paulo, na região do alto curso do rio Ribeira, no distrito espeleológico do Vale do Ribeira (KARMANN; SANCHEZ, 1986; KARMANN, 1994). O programa teve sucesso em região de ambiente tropical e quanto à qualidade da água, o risco foi mínimo, pois boa parte da área está dentro de um parque natural, em uma Área de Proteção Ambiental (APA).

Medeiros *et al.* (2003) estudaram as águas do aquífero Jandaíra do ponto de vista hidroquímico em uma porção da Chapada do Apodi, especificamente de poços utilizados na irrigação. Trabalharam com 45 análises completas (condutividade elétrica, pH e concentrações dos íons sódio, cálcio, magnésio, potássio, cloreto, bicarbonato e carbonato) realizadas em amostras de água de várias localidades dos municípios de Mossoró e Baraúna, e no entorno destes. As coletas foram realizadas em períodos secos. O estudo mostrou que as águas para irrigação estavam com níveis altos de salinidade, teores baixos em íon sódio e elevada alcalinidade. Cada local apresentou concentrações diferentes de sais, composição e riscos de obstrução específicos e diferenciados.

O rebaixamento do lençol freático em muitas regiões é uma grande preocupação de muitos gestores de recursos hídricos. Ramos *et al.* (2007) realizaram o monitoramento do nível freático entre os anos de 2002 e 2004 no aquífero cárstico Irecê-Bahia. A região de Irecê é conhecida pela sua potencialidade agrícola, solos adequados para a irrigação e água em abundância. O maior volume de água é usado na irrigação, e boa parte no abastecimento humano e animal; o uso sem o devido controle provocou o rebaixamento do nível da água. O estudo indicou que o aquífero está sendo superexplorado de forma não sustentável.

2. Aplicabilidade do PHREEQC

O PHREEQC é um programa de computador escrito na linguagem de programação C, projetado para executar uma grande variedade de cálculos de processos geoquímicos à baixa temperatura.

As modelagens geoquímicas tiveram seu início na década de 1970 com o desenvolvimento de programas restritos à pesquisadores. Somente no início da década de 1980 foram desenvolvidos softwares para serem instalados em computadores pessoais (MERKEL; PLANER-FRIEDRICH, 2005). Os programas mais utilizados atualmente são MINTEQA2 (ALLISON *et al.* 1991), WATEQ4F (BALL e NORDSTROM, 1991), PHREEQC (PARKHURST e APPELO, 1999; PARKHURST, 1995; PARKHURST *et al.* 1980) e EQ 3/6 (WOLERY, 1992a e 1992b).

Muitos trabalhos sobre modelagem hidrogeoquímica foram realizados utilizando o PHREEQC. Neste sentido, destacando-se a pesquisa de Xie *et al.* (2013) com o objetivo de encontrar os caminhos de fluxos das águas subterrâneas utilizando hidroquímica e as razões isotópicas do estrôncio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs Sr/Na no sistema aquífero Datong, norte da China. Na área chove, em média de 300 a 400 mm por ano, caracterizando uma região semi-árida, onde a evaporação está em torno de 2000 mm por ano e 80% da precipitação ocorre nos meses de julho e agosto. Em decorrência do clima e da elevação do lençol freático, o solo é salino, ocorrendo em quase toda a região. Minerais evaporíticos como halita (NaCl), mirabilita ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e gipso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se acumulam na superfície do solo, principalmente no centro da bacia. Foram realizadas análises em 28 amostras, entre águas de fonte, poços e rio com o objetivo de identificar o enriquecimento de estrôncio na água subterrânea através do fluxo. As amostras foram coletadas nas margens e centro da bacia. A aplicação do Modelo Inverso pelo PHREEQC mostrou dissolução de gipso, halita e dolomita ao longo do fluxo e a precipitação da calcita ocorrendo em função da evolução hidroquímica. A presença do estrôncio é devido ao fluxo local. A grande contribuição desse estudo foi identificar a ocorrência do arsênio nas águas subterrâneas através do fluxo vertical e horizontal em condições redox.

O PHREEQC foi usado por Younes (2012) para identificar a evolução geoquímica em um sistema aquífero formado por rochas metamórficas e carbonáticas em uma área de aproximadamente 30 km², situada em Meng Xu, China. A área pesquisada é complexa, considerando a geologia, as condições climáticas, o fluxo difuso e concentrado, os diversos usos da terra, incluindo a aplicação de fertilizantes. Por isso, a composição química

da água sofre várias interferências e variações ao longo do tempo e caminho percorrido. Na modelagem inversa foram considerados três casos, (1) a variação litológica da bacia, (2) as diferenças de cota e o (3) efeito da chuva. Foram analisadas 41 amostras, coletadas em julho de 2007, representando as zonas principais de fluxo. O resultado obtido mostrou que a litologia influencia diretamente a qualidade química da água, sendo o CO_2 importante em todos os locais, principalmente, na parte inferior da bacia, onde um total de $2,11 \times 10^{-3}$ mol/kg de H_2O foram transferidos na estação seca. O CO_2 foi mais consumido na porção superior da bacia e não sendo identificada a existência de ambiente favorável para a precipitação de calcita. A modelagem inversa mostrou também que na fase de transferência molar (mol/kg de H_2O), a concentração é alta durante período curto de precipitação, mas os moles transferidos após o período mais intenso de chuvas (verão) são consideravelmente maiores que no inverno e na primavera.

O PHREEQC-2 foi aplicado por Masciopinto *et al.* (2010) para simular o transporte do contaminante fenol e as reações ocorridas ao longo do fluxo em um meio fraturado onde ocorrem fluxos laminares e turbulentos. A área fica em Bari, sul da Itália, anteriormente local de gaseificação de carvão. A metodologia aplicada nesse estudo foi rastrear partículas não reativas injetadas em poços, medindo a velocidade de chegada e as concentrações nas amostras de água ao longo do fluxo. Na simulação, foram aplicados dados de monitoramento de dois períodos, 2002 e 2004. Os dados apresentaram altas concentrações de fenóis até 4 metros abaixo da superfície do nível d'água. A pesquisa mostrou que os modelos de transporte em aquíferos fraturados são difíceis de serem implementados em decorrência do fluxo não laminar e dos processos geoquímicos ocorrerem ao longo do caminho. A incerteza pode chegar até 15% devido à velocidade do fluxo, aos vários processos que ocorrem pelo caminho percorrido pela água e a própria constituição do poluente. No entanto, é uma ferramenta útil a ser aplicada em transportes reativos, fluxo não-laminar com biodegradação.

Almeida *et al.* (2010) empregaram o PHREEQC para identificar processos geoquímicos ocorridos na bacia hidrográfica que inclui os rios Macacu, Caceribu e Guapiaçu no estado do Rio de Janeiro. O trabalho facilitou a compreensão da ocorrência, concentração dos elementos traço nas águas subterrâneas e sua relação com o cátion cálcio e o ânion sulfato.

Santiago *et al.* (2009) utilizaram o PHREEQC para identificar processos geoquímicos responsáveis pela salinização da água em poços que captam água de fraturas em

rochas do cristalino. Os autores observaram que durante o período de estiagem houve enriquecimento de sais pela dissolução de minerais.

Mudanças ocorridas no solo, uso da terra e na qualidade da água subterrânea em áreas de pastagens irrigadas, desde o século XVI, resultante das alterações climáticas foram estudadas por Jan *et al.* (2008) aplicando o PHREEQC com o programa gOcad (*apud* MALLET, 2002; BILE *et al.* 2009). Os resultados mostraram que as variações climáticas e a irrigação alteraram significativamente a qualidade química da água subterrânea.

Os índices de saturação (IS) dos íons ferro, alumínio e manganês nas águas subterrâneas do Alto Cristalino de Salvador, Bahia foram determinados por Nascimento *et al.* (2008) utilizando o PHREEQC. Com o modelo, foi possível observar que as águas das coberturas e do embasamento cristalino são supersaturadas em íons ferro e que a supersaturação das águas com carbonatos só ocorre no embasamento cristalino por causa da grande concentração de bicarbonatos e das condições ambientais favoráveis. Com relação ao íon manganês, não há condições físico-químicas de precipitar na forma de manganita e pirolusita, por se encontrar dissolvido. O íon alumínio se encontra em condições de supersaturação, precipitando na forma de gibsita, somente ao nível da cobertura regolítica.

Kohfahl *et al.* (2008) realizaram um estudo para caracterizar a interação da água subterrânea com a água superficial em uma área da Bacia do Lago de Sal Fuente de Piedra, localizada no sul da Espanha. A pesquisa utilizou dados da hidráulica, da hidrogeoquímica e dos isótopos estáveis, oxigênio 18 e deutério. Amostragem de água e medidas de níveis em piezômetros foram realizadas em fevereiro de 2004. Em fevereiro e outubro de 2005 foram feitas as coletas e analisados os íons maiores e menores. As medidas de nível d'água foram obtidas em quatro piezômetros distribuídos no entorno do lago. Os autores aplicaram o PHREEQC para investigar a evolução hidrogeoquímica e a conexão de águas subterrâneas e superficiais, de diferentes concentrações de sais, em diferentes níveis de água, e em vários cenários. Em todas as simulações, o dióxido de carbono (CO₂) foi considerado.

Na investigação da evolução hidrogeoquímica da água superficial realizada por Kohfahl *et al.* (2008) foram avaliadas as diferentes fases de evaporação no primeiro cenário. No segundo cenário foram incluídas também as fases dos minerais presentes. Os pesquisadores chegaram ao seguinte resultado: a composição da água da Bacia do Lago de Fuente de Piedra varia de bicarbonatada cálcica (água superficial) a concentrações ligeiramente elevadas de cloreto e sulfato (água subterrânea) e altamente concentradas nas margens do lago.

O Índice de Saturação apontou elevadas concentrações de sulfato, supersaturação da calcita e dolomitização, favorecida pela dissolução do gesso. A saturação da água do lago mostrou supersaturação da calcita, dolomita e em parte do gesso. A modelagem inversa indicou que a composição da água do lago evoluiu com a evaporação, atingindo o equilíbrio com a assembleia mineral dos sedimentos do lago. No entanto, a supersaturação da água do lago não pode ser explicada somente pela interação da assembleia de minerais, mas outros processos devem ser considerados, como mistura e troca iônica.

Aplicações do PHREEQC foram realizadas por Lipson *et al.* (2007) para determinar o transporte de soluto em aquíferos fraturados, conceituando como um sistema de fluxo de dupla porosidade, considerando transporte advectivo-dispersivo unidimensional nas fraturas das rochas e transporte difuso na matriz. O objetivo do autor foi mostrar como as características físicas de rochas fraturadas podem ser parametrizadas para ser usadas no PHREEQC, admitindo questões numéricas de dispersão e que modelos de dupla porosidade podem ser utilizados para simular o transporte de soluto e posteriormente comparar as simulações do PHREEQC com os resultados de uma solução analítica.

A intrusão marinha e seus impactos na qualidade da água, em função das litologias e dos mecanismos presentes, também podem ser identificados com o uso desta modelagem. Cruz *et al.* (2007) observaram que o aquífero estudado estava fortemente influenciado pela intrusão marinha sem, no entanto, está completamente comprometido. Com relação aos índices de saturação, os minerais de íons ferro e alumínio mostraram tendência de precipitarem mais do que os minerais carbonatados e sulfatados.

Recentes aplicações do PHREEQC com modelagem inversa foram feitas por Uliana e Sharp (2001) para estudar a evolução das concentrações hidroquímicas na água subterrânea das descargas de fontes e do fluxo de base, ao longo do caminho do fluxo. A área de estudo a Trans-Pecos, no Texas, está a oeste do Rio Pecos, sendo o clima da região subtropical árido com média pluviométrica de 300 mm por ano. A região depende exclusivamente da água subterrânea, para abastecimento humano e agricultura. As águas que fluem para essa região fazem parte de um conjunto de fontes que tem alta concentração de sais, enquanto que o fluxo de base apresenta baixo Sólidos Totais Dissolvidos (STD). Acredita-se que o sistema regional de fluxo que se mantém na primavera é originário da Bacia do Sal e flui através das montanhas em direção as nascentes.

O monitoramento de íons maiores foi realizado durante 50 anos em poços e nascentes para individualizar as fácies hidroquímicas. Com a modelagem, os autores conseguiram identificar três situações: 1) a hidroquímica ao longo do caminho do fluxo

regional é controlada pela dissolução de halita, gesso, dolomita e CO₂, além da precipitação de calcita; 2) a descarga do fluxo de base é derivada, principalmente, de um sistema de fluxo regional; e 3) na primavera, a descarga das fontes depois de grandes tempestades constitui em 72% da recarga local que é posteriormente modificada pela dissolução de calcita, gesso e CO₂ (ULIANA; SHARP JR, 2001).

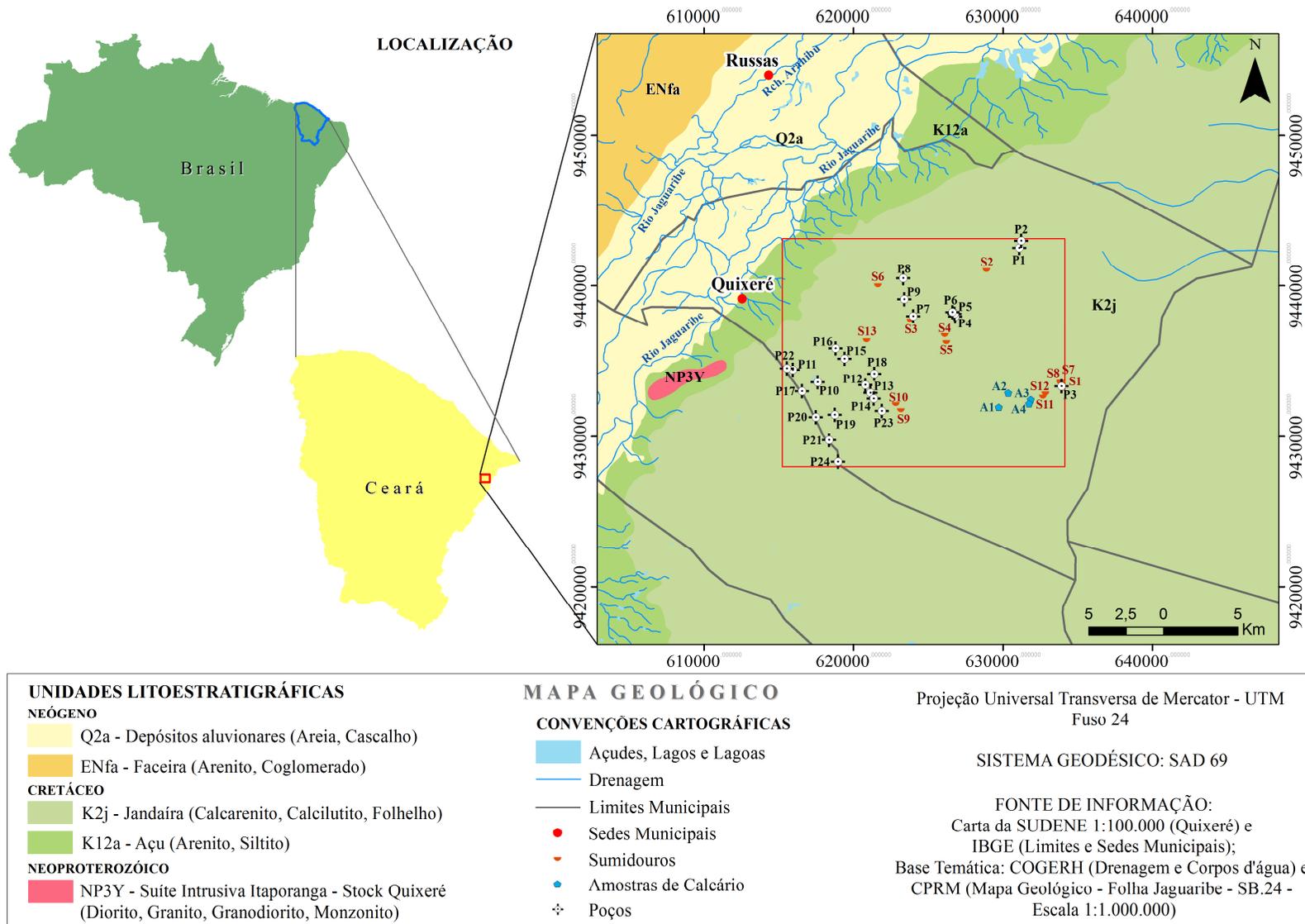
Por permitir calcular índices de saturação a partir de análises da água através de elementos maiores, menores e traços, o PHREEQC foi utilizado por Melo *et al.* (1998) em poços que captam água de um sistema aquífero em Aveiro, Portugal, para identificar processos geoquímicos. O estudo revelou que a reação água-rocha é extremamente lenta, sendo a evolução química da água dependente das fases iniciais e da lixiviação das águas salinas existentes nos minerais argilosos. Nas zonas aquíferas mais próximas do mar, onde os poços captam água de formação carbonatada, ocorrem variações mais significativas da química da água. Foi possível individualizar o aquífero do ponto de vista hidrogeoquímico em duas partes, coincidindo aproximadamente com o limite entre a zona confinada e a não confinada.

3. ASPECTOS GERAIS DA ÁREA PESQUISADA

3.1 Localização

A área de pesquisa faz parte do domínio sedimentar da Bacia Potiguar e está situada na Chapada do Apodi, região do Baixo Jaguaribe, no município de Quixeré. Limita-se a Norte com o município de Jaguaruana, ao Sul com Limoeiro do Norte, a Oeste com o município de Russas e a Leste com o estado do Rio Grande do Norte. Tem aproximadamente 300 km², dos quais 4.614 ha são utilizados para irrigação de fruticultura destinada ao mercado externo e interno. O principal acesso é feito pela BR-116 a partir de Fortaleza, pelos municípios de Russas até Quixeré ou pelo município de Limoeiro do Norte, pela CE-209. A Figura 1 apresenta o mapa geológico destacando a área da pesquisa com os pontos amostrados, sumidouros e pontos das análises químicas do calcário.

Figura 1 - Localização da área da pesquisa



Fonte: Modificada de CEARÀ (2003).

3.2 Geologia regional

A Bacia Potiguar tem aproximadamente 50.000 km², sendo 45% emersos. Suas fases evolutivas compreendem: 1) Fase de quebra ou Rifte, de intensa subsidência associada com processos rúpteis do período Cretáceo Inferior; 2) Fase Pós-Rifte, com predomínio da subsidência térmica, transicional de sedimentos continentais para sedimentos marinhos; 3) Sequência Drifte, de abertura oceânica propriamente dita, com um ciclo transgressivo (Açu-Jandaíra e depósitos congêneres) que ocorreu do Cretáceo Inferior ao Superior; e um longo ciclo regressivo, do final do Cretáceo até aos tempos atuais (Tibau-Guamaré-Ubarana), este em grande parte ocupando a porção *off shore* ou a subsuperfície. O contexto *on shore* é predominantemente marcado pela sequência transgressiva na parte Drifte Inferior, com participação secundária da Formação Tibau e do Grupo Barreiras, este último sendo um produto da história fisiográfica de desnudação erosiva e agradação do período Neógeno (ANA, 2010). A litoestratigrafia da bacia está apresentada na Figura 2.

Estruturalmente, no trabalho citado acima, o arcabouço da Bacia Potiguar é composto por três unidades: grabens, altos internos e plataformas do embasamento. Na porção emersa da bacia os grabens (Boa Vista, Guamaré, Umbuzeiro e Apodi) apresentam direção geral NE-SW, margeados pelas duas “plataformas” rasas denominadas de Aracati (a oeste) e Touros (a leste).

Os altos internos dispõem-se como cristas do embasamento, alongadas subparalelamente ao eixo dos baixos adjacentes, limitando-se a noroeste por falhas antitéticas de grande rejeito e a sudeste por falhas sintéticas que apresentam mergulho suave para a bacia. Os principais altos são os de Quixaba e Macau. As “plataformas” do embasamento de Touros e de Aracati são feições rasas que limitam os baixos, a leste e a oeste, respectivamente. A leste, este limite é feito através dos Sistemas de Falhas de Carnaubais, de direção NE-SW, e a oeste pelo Sistema de Falhas de Areia Branca, NE-SW (BERTANI *et al.* 1990).

As supersequências que representam a litoestratigrafia são apresentadas, de acordo com Pessoa Neto *et al.* (2007).

Berriasiano/Aptiano) e corresponde a maior parte das Formações do Grupo Areia Branca (ANA, 2010).

3.2.2 Fase Pós-Rifte

A fase Pós-Rifte é caracterizada pela deposição de uma sequência flúvio-deltaica compreendendo os primeiros registros de ingressão marinha (Formação Alagamar), final da sedimentação do Grupo Areia Branca, com idades entre o Aptiano/Albiano (ANA, 2010).

3.2.3 Fase Drifte

De acordo com ANA, 2010, a fase Drifte, depositada entre o Albiano e o Recente, é caracterizada por uma sequência flúvio-marinha transgressiva composta pelas Formações Açú, Ponta do Mel, Quebradas e Jandaíra recobertas por uma sequência clástica e carbonática regressiva (Formações Ubarana, Tibau e Guamaré). Esta supersequência compreende os Grupos Apodi (sequências marinhas transgressivas) e Agulha (sequências marinhas regressivas).

A Bacia Potiguar, inserida na porção emersa da “Plataforma Aracati”, é composta por sedimentos flúvio-marinhos transgressivos, pertencentes ao Grupo Apodi com as Formações Açú, Quebrada e Jandaíra, (PESSOA NETO *et al.* 2007). Apresenta uma ampla variação litológica tanto vertical como horizontal sobreposta ao embasamento cristalino, datando do Cretáceo, idade Albiano ao Neocampaniano, formando o Sistema Aquífero Apodi. Este sistema segundo Pessoa Neto e seus colaboradores (2007) é composto das seguintes Formações, da base para o topo:

- a) Formação Açú, composta por espessas camadas de arenitos médios a grossos, esbranquiçados, cinzas, avermelhados, intercalados com folhelho, argilito verde-claro e siltitos castanho-avermelhado, apresentando espessura de até 1.000 m. Sua sedimentação é fluvial e data do Albiano ao Cenomaniano, sendo interdigitada lateralmente nas rochas da Formação Quebradas e sotoposta concordantemente às rochas carbonáticas da Formação Jandaíra (ANA, 2010). A Figura 3 ilustra o afloramento do Arenito na borda oeste da Chapada do Apodi, de média a grosso de matriz predominantemente argilosa.

Figura 3 - Arenito da Formação Açú mostrando estratificação plano-paralela sub-horizontal, em Quixeré (9437986N / 611023E)



Fonte: autor.

- b) Formação Quebrada, constituída por argilitos, folhelhos e siltitos avermelhados, ocorrendo também arenitos finos esbranquiçados com matriz caulinitica. Encontra-se intercalada entre as Formações Açú e Jandaíra, com espessura que varia de 20 a 60 m, formando um aquitarde. Data do Albiano ao Campaniano (ANA, 2010). A Figura 4 mostra um afloramento desta formação na Chapada do Apodi.

Figura 4 - Formação Quebradas composta por arenitos e siltitos avermelhados com estratificação sub-horizontal, em Quixeré (9441841N/ 618226E)



Fonte: autor.

- c) Formação Jandaíra está disposta concordantemente sobre as Formações Quebradas e Açú. Apresenta uma ampla variação litológica tanto horizontal quanto vertical e é composta principalmente por calcários. Data do Turoniano ao Eocampaniano. A Figura 5 mostra o afloramento de calcário da Formação Jandaíra.

Figura 5 - Afloramento do calcário da Formação Jandaíra, em Quixeré (9441758N / 618487E)



Fonte: autor.

3.3 Geologia local

A área de pesquisa está inserida no contexto da Formação Jandaíra que é formada por sedimentos flúvio-marinhos transgressivos, pertencentes ao Grupo Apodi, (PESSOA NETO *et al.* 2007). O ambiente deposicional é descrito como uma planície de maré, laguna rasa, plataforma rasa e mar aberto. É litologicamente composta por calcários cinzas e cremes, margas, siltitos, folhelhos, argilitos e dolomitos. Compõe o mais importante aquífero da região, sendo fortemente carstificado. Apresenta diversas feições cársticas como dolinas e sumidouros, além de estruturas rúpteis, falhas, fraturas, juntas, constituindo o aquífero jandaíra, um aquífero fissural de natureza livre.

3.3.1 Geologia estrutural

As estruturas condicionam o fluxo nos meios cárstico e cristalino e favorecem o armazenamento da água subterrânea. Em ambientes cársticos as estruturas facilitam os processos de dissolução ao longo dos planos de fraqueza, ocasionando as várias cavidades cársticas, através dos quais ocorre a circulação da água no subsolo.

Os planos de acamamento da Formação Jandaíra estão diretamente relacionados com a ocorrência das juntas de alívio de pressão. As camadas se dispõem com direção preferencial NE-SW com mergulho variando entre 1° a 10° tanto para sudeste como para noroeste. Secundariamente, as camadas, que seguem *trend* NW-SE apresentam mergulhos fracos a moderados, variando de 2° a 21°, para nordeste e sudoeste. A variação das direções NE e NW, onde localmente a posição dos estratos da Formação Jandaíra se acha evidenciada

pela topografia, foi condicionada pelo soerguimento da plataforma carbonática. Este fato se observa principalmente na borda ocidental da Chapada do Apodi e se reflete em camadas inclinadas com mergulhos moderados de até 21°. Regionalmente os mergulhos das camadas são fracos, resultando em camadas sub-horizontais (ANA, 2010).

O fluxo das águas subterrâneas no aquífero Jandaíra é condicionado pelas juntas de alívio de pressão, comportando-se como zonas de recarga, de circulação e de armazenamento do aquífero.

3.3.2 Estruturas rúpteis

São estruturas resultantes da deformação em crosta rasa, sendo de extrema importância na recarga de aquíferos, quando, evidentemente não são preenchidas. São representadas pelas fraturas, falhas e juntas. Na Chapada do Apodi as juntas de alívio de pressão ocorrem paralelas ao acamamento da Formação Jandaíra e foram condicionadas pela erosão das rochas sedimentares sobrejacentes do Grupo Agulha e pelo intemperismo e erosão do próprio calcário Jandaíra.

As aberturas das juntas variam de 10 a 15 cm e funcionam na superfície como importantes zonas de recarga para o aquífero. Em subsuperfície favorecem o armazenamento e o fluxo das águas subterrâneas (ANA, 2010). A Figura 6 mostra juntas de alívio de pressão cortadas por fraturas extensivas ortogonalmente formando mullions de interseção no calcário Jandaíra.

Figura 6 - Estrutura rúpteis no calcário Jandaíra. Pedreira Bom Sucesso (9441433N/ 638136E)



Fonte: ANA, 2010.

Fraturas de extensão, comuns na área, são estruturas importantes para a potencialidade do aquífero, apresentando abertura de até 2 m e com grande penetratividade. Possuem *trend* principal WNW, variando de 280 Az a 340 Az com frequência máxima em 300 Az, sendo as estruturas mais comuns encontradas na área (ANA, 2010). Elas são essenciais na avaliação do potencial do aquífero Jandaíra, devido sua natureza cárstico-fissural. A Figura 7 (a e b) mostra a mesma fratura, em períodos diferentes, a primeira no chuvoso, quando se pode visualizar o nível da água no aquífero Jandaíra e a segunda, no período de seca, sem água.

Figura 7 - Fratura com direção 165 Az, Chapada do Apodi, em Quixeré. a) 9422768N/ 626791E; b) (9422768N/ 626791E)



(a) com água

(b) sem água

Fonte: a) ANA, 2010; b) autor.

3.4 Geomorfologia

O relevo da Chapada do Apodi tem cotas de 100 m a 150 m aproximadamente. Apresenta declividade inferior a 2 m/km, formando uma estrutura plana. O mergulho é suave, inclinando-se para NE (ANA, 2010). Como é característico de regiões cársticas, não existe drenagem superficial.

Os *Carstes* são feições de dissoluções subterrâneas e superficiais formadas em rochas calcárias, ocasionadas pela ação das águas de chuva, subterrâneas e superficiais. O termo *Karst* (carste) significa campo de pedras calcárias originados na região de *Rjeka*, ao norte do mar Adriático, na antiga Iugoslávia. Os fatores que também influenciam o nível de dissolução são a pureza do calcário, o clima, a cobertura vegetal e a posição geomorfológica

do pacote rochoso, que deverá conter uma porção acima do nível hidrostático, para que haja a livre circulação da água meteórica que infiltra.

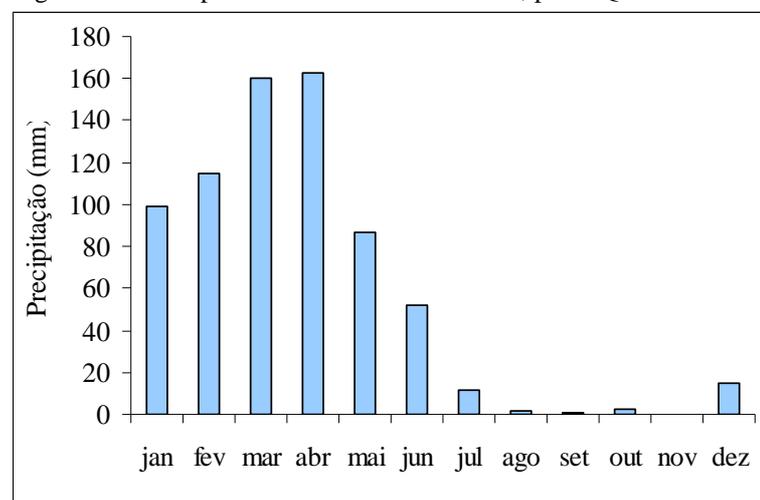
3.5 Pedologia

O solo da região é originado dos calcários da Formação Jandaíra. Apresenta textura predominantemente argilosa, com argila de alta atividade. A cor varia de cinza-clara a creme e profundidade de 0,5 a 1,0 m, sendo classificado como Cambissolo Eutrófico. Em alguns locais a rocha é aflorante. Esse tipo de solo apresenta fertilidade média à alta, adequada para lavouras e culturas de ciclo longo; sendo solos não hidromórficos, com porosidade e permeabilidade de média a alta, tornando-os moderadamente drenados (ANA, 2010).

3.6 Clima

De acordo com dados do Guia Municipal 2009/2010 (FROTA, 2009/2010), a área estudada é caracterizada por um clima tropical quente, semiárido com chuvas de fevereiro a abril e temperaturas variando entre 23 a 29°C. A precipitação pluviométrica anual na região varia de 720,5 a 949,0 mm. A Figura 8 mostra a média pluviométrica de 1981 a 2012 em Quixeré e a Tabela 1 os valores totais (mensal e anual) e médias do local. Percebe-se que março e abril foram os meses mais chuvosos, com a média mensal da série de 162,36 e 159,90 mm, respectivamente. A média anual para o período foi de 686,87 mm, sendo o ano de 2009 o de maior precipitação, com 1.291,5 mm, e o de 1993 o mais seco, com 226 mm.

Figura 8 - Média pluviométrica de 1981 a 2012, posto Quixeré



Fonte: FUNCEME, 2013.

Tabela 1 - Totais e médias mensais e anuais da precipitação de 1981 a 2012, em Quixeré

Ano	jan	fev	mar	abr	mai	jun	jul	ago	set	out	nov	dez	Total
1981	39	60	314,4	28	22	22	0	0	0	0	8	27,3	520,7
1982	32,3	68,6	89,8	165	50,2	23,5	26	6	4	18	0	0	483,4
1983	0	125	102	35	15,5	0	0	0	0	0	0	22,4	299,9
1984	8	43,2	195,9	342,3	192,6	61	16	0	0	0	0	0	859
1985	157,8	347,6	226,8	391,4	230,6	175	0	0	0	0	0	51,8	1581
1986	116	186	461	267	88,2	120,9	30,8	0	0	0	0	4	1273,9
1987	20	77	227,2	92	12	115	16,2	0	0	0	0	0	559,4
1988	28	118,6	238,2	238,4	141,8	104	19,4	0	14	0	0	32	934,4
1989	63	32	158,6	381,8	106	21	15,6	0	0	0	0	70,8	848,8
1990	0	131	77,4	59	129,6	26,6	0	0	0	0	0	0	423,6
1991	72	64,2	143	71	120	14	0	0	0	0	0	0	484,2
1992	175	192	118	62,9	5	16	1,6	0	0	0	0	0	570,5
1993	24	48	70	53	13	8	10	0	0	0	0	0	226
1994	99	155	198	168	29	120	0	0	0	0	0	10	779
1995	22	80	119	235	135	86	35	0	0	0	0	0	712
1996	74	86	203	229	23	0	25	0	0	0	0	0	640
1997	18	43	197	105	120	0	0	0	0	0	0	0	483
1998	98	34	175	21	16	0	9,4	6,2	0	0	9	7,2	375,8
1999	127,3	16,6	118,6	78,2	64	14,2	0	0	0	0	0	118,4	537,3
2000	186,4	176,2	89	202,6	83,4	32	0	0	0	0	0	0	769,6
2001	63	0	45	206	0	22	0	0	0	0	0	0	336
2002	254,5	49,5	61	100	261	13	0	0	0	0	0	0	739
2003	89,8	136,6	170	97	49,6	124,4	0	0	0	0	0	16	683,4
2004	406,5	230,2	161,8	132,6	57,4	83,4	0	0	0	0	0	0	1071,9
2005	46,7	151,8	192,2	122,8	62,2	71,6	0	0	0	0	0	0	647,3
2006	0	159	172,4	206,4	127,2	130,2	0	0	0	0	0	0	795,2
2007	33,8	154,7	159	84,2	51,8	38,8	0	0	0	0	0	0	522,3
2008	95,4	53,6	294,4	138,8	56,2	1,8	4,2	0	0	0	0	0	644,4
2009	129	172,6	148,7	461,4	257	74,6	20	28,2	0	0	0	0	1291,5
2010	143,8	52,4	70,6	200,8	21,2	24,6	0	0	0	13,4	0	101,6	628,4
2011	226,6	88,6	182,6	75,2	180,8	9	147	8,6		45,2	0	4	967,6
2012	23	175,6	15,8	65,9	0	10,4	0	0	0	0	0	0	290,7
Média	89,75	109,64	162,36	159,90	85,04	48,84	11,76	1,53	0,58	2,39	0,53	14,55	686,87

Fonte: Funceme (2013).

3.7 Hidrogeologia

3.7.1 Fluxo subterrâneo

O fluxo subterrâneo em meio cárstico é heterogêneo devido à dissolução aleatória, e estruturas rúpteis descontínuas nas rochas carbonáticas podendo condicionar o

armazenamento e a circulação da água. A evolução das formas é controlada pela circulação e renovação de água ligeiramente ácida. A percolação da água na rocha se dá, inicialmente, através das descontinuidades geológicas/fraturas, com subsequente carstificação.

As feições cársticas são formadas pelos seguintes processos:

a) Água da chuva dissolve gás carbônico (CO_2) da atmosfera e do solo, formando uma solução de ácido carbônico (H_2CO_3), conforme a reação que segue:



b) A água ácida com H_2CO_3 circula ao longo das fendas, ranhuras, acamamentos, juntas e fraturas de rocha calcária, (por exemplo, calcita (CaCO_3)) dissolvendo a rocha e formando bicarbonato de cálcio que é solúvel e sendo transportado pela água, de acordo com a reação que segue:



As feições cársticas estão, em grande parte, intimamente relacionadas aos alinhamentos estruturais, seguindo o *trend* NW-SE, NE-SW das fraturas de extensão e da direção preferencial do acamamento da Formação Jandaíra. O fluxo em meios cársticos é controlado pelas formas de relevo, cavidades ou condutos, responsáveis pela infiltração, circulação e descarga (SILVA, 2008), sendo estas formas assim caracterizadas:

- a) absorção epigênica - durante a infiltração das águas que esculpem a morfologia cárstica em sumidouros e dolinas;
- b) absorção hipogênica – durante a circulação no subsolo em cavernas, condutos, fraturas, juntas e outros condutos subterrâneos;
- c) emissão - constitui o retorno da água da circulação hipogênica à forma epigênica normal através de surgências;

Os aquíferos cársticos apresentam grande variabilidade espacial da permeabilidade, do coeficiente de armazenamento e da transmissividade.

3.7.2 Estruturas cársticas

As principais estruturas cársticas encontradas na área são sumidouros e dolinas. Os sumidouros são feições que têm grande importância para a recarga do aquífero, mas são condutos potenciais de poluição. As lapiás (FIGURA 9) também são encontradas na região.

Figura 9 - Calcário da Formação Jandaíra exibindo estruturas lapíás, em Quixeré (9436094N/ 638686E)



Fonte: autor.

Sumidouros são feições geomorfológicas, em geral abertas, por onde as águas superficiais e de chuva infiltram recarregando o aquífero (FIGURA 10). Na Tabela 2 estão as coordenadas dos sumidouros encontrados na área de estudo.

Dolinas são depressões fechadas e circulares originadas pela dissolução das rochas carbonáticas permitindo a infiltração de água superficial e podendo muitas vezes ser preenchidas por argilas e/ou recobertas pela vegetação. Elas variam de pouco mais de 1 m de diâmetro e pequena profundidade até grandes crateras com centenas de metros de diâmetro.

A Figura 11 mostra uma dolina formada por dissolução no calcário Jandaíra, totalmente preenchida por água durante as chuvas.

Figura 10 - Sumidouro causado pela dissolução do calcário da Formação Jandaíra, Quixeré (9422731N/ 626739E)



Fonte: autor.

Tabela 2 - Sumidouros mapeados na área de estudo

Sumidouro	UTM_E	UTM_N
S1	633959	9433559
S2	628925	9441040
S3	623848	9437682
S4	626138	9436721
S5	626244	9436264
S6	621650	9440028
S7	633867	9433579
S8	633876	9433628
S9	623205	9431750
S10	622846	9432145
S11	632700	9432633
S12	632863	9432853
S13	620894	9436386

Fonte: Cogerh, 2009.

Figura 11 - Dolina formada pela dissolução do Calcário Jandaíra, preenchida por água no período chuvoso (9426829N/ 618855E)



Fonte: ANA, 2010.

4 PARÂMETROS HIDROQUÍMICOS

As águas contêm íons (cátions e ânions) que caracterizam a sua qualidade. Nas regiões cársticas a composição química, das águas, em geral, varia muito em função da circulação e, conseqüentemente, dos processos de dissolução da rocha. Uma breve discussão de alguns parâmetros será realizada conforme Santos, 2008.

4.1 Condutividade elétrica (CE)

A CE é um dos parâmetros mais importantes para se avaliar a concentração de sais em águas naturais. Depende da concentração das substâncias ionizadas dissolvidas na

água, da mobilidade, valência e das concentrações reais e relativas de cada íon, mas não discrimina os tipos de íons presentes na água. Ela é função da temperatura, sendo expressa por:

$$CE = iL / VA \quad (3)$$

Onde:

i: corrente dos íons positivos e negativos;

L: distância entre eletrodos;

V: diferença de potencial;

A: área.

Os fatores relevantes para a CE da água são a geologia e o clima, pois as concentrações variam de acordo com o ambiente e também com o tempo de permanência da água em contato com a rocha. Assim, o enriquecimento dos sais na água é dependente de processos hidrológicos e hidrogeoquímicos.

A importância de monitorar a CE nas águas subterrâneas se deve ao fato desta ser um fator limitante ao uso nas indústrias, irrigação, consumo humano e animal, além de ser um importante indicador de possíveis fontes poluidoras.

A solubilidade de cada elemento na água depende do seu potencial iônico (P), que é definido pela equação (MASON; MOORE, 1985)

$$P = Z/R \quad (4)$$

Onde, Z é a carga iônica e R o raio iônico.

O íon com menor carga e maior raio apresenta menor força de atração e tende a permanecer em solução como espécie iônica simples. O potencial iônico define três faixas que distinguem elementos e substâncias (MESTRINHO, 2008):

$0 < P < 3$, faixa dos cátions móveis (Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+}) que ficam em solução até altos valores de pH;

$3 < P < 12$, faixa dos elementos considerados imóveis (Al^{3+} , Fe^{3+} , Si^{4+} , Mn^{4+}), tendendo a se concentrar no resíduo insolúvel no processo de alteração;

$P > 12$, faixa dos elementos que formam íons complexos e contêm oxigênio (BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , MnO_4^-).

4.2 Temperatura

A velocidade das reações químicas são dependentes da temperatura da água, podendo ser aceleradas com o aumento desta. Além disso, ocorre também redução da solubilidade dos gases, acentuação do sabor e do odor das águas naturais.

4.3 pH

Outro parâmetro importante para indicar condições de possíveis reações é o pH. Por definição é a concentração de hidrogênio na água ou em solução. O pH é função do gás carbônico dissolvido e da alcalinidade da água, sendo controlado pelas reações químicas e pelo equilíbrio entre os íons presentes.

O pH varia de 0 a 14, sendo a água com valores abaixo de 7 ácida, acima de 7 alcalina e neutra igual 7.

Equação do pH:

$$\text{pH} = 1/\log [\text{H}] \quad (5)$$

Onde, [H] é concentração de H^+

4.4 Íon Sódio

O íon sódio é um dos cátions mais importantes e abundantes nas águas subterrâneas. Tem como característica baixa estabilidade química, solubilidade elevada e difícil precipitação.

4.5 Dureza

A dureza da água é um parâmetro definido através do teor de cálcio, e de magnésio, sendo usualmente expressa em teores de carbonato de cálcio (CaCO_3). A dureza é temporária quando os íons cálcio e magnésio se combinam com o bicarbonato e carbonato, e permanente quando se associam a cloreto e sulfato. O íon magnésio contribui com aproximadamente, 1/3 para a dureza total, enquanto o íon cálcio contribui com cerca de 2/3.

4.6 Íon Potássio

Em geral, o íon potássio ocorre em pequenas quantidades nas águas subterrâneas devido às suas características: intensa participação em processos de intensa troca iônica, facilidade de ser adsorvido pelos minerais de argila e de seus sais serem bastante utilizados pelos vegetais.

4.7 Bicarbonato

Não oxida e nem reduz em águas naturais, mas pode precipitar com muita facilidade como bicarbonato de sódio (NaHCO_3), variando de 50 a 350 mg/L em águas doces, podendo chegar a 800 mg/L.

4.8 Sulfatos

São moderadamente solúveis a muito solúveis, em água doce. O sulfato de cálcio (CaSO_4) satura a 1.500 mg/L e pode chegar a 7.200 mg/L em águas salinas. O sulfato provém da oxidação do enxofre presente nas rochas e da lixiviação de compostos sulfatados (gipsita e anidrita).

4.9 Cloreto

Em geral, as águas subterrâneas apresentam teores de cloreto abaixo de 100 mg/L, mas em regiões semiáridas podem ter concentrações muito mais elevadas. Tem como característica principal alta solubilidade, ou seja, dificilmente precipita. Suas principais fontes são os minerais ferromagnesianos e, principalmente, rochas evaporíticas.

4.10 Nitrato

Geralmente, as concentrações de nitrato nas águas subterrâneas são baixas. Altas concentrações indicam poluição, tendo origem antrópica. O nitrato tem como características principais a alta solubilidade e a dificuldade de precipitar. Segundo Bower (1978) é muito móvel e altamente deliquescente, podendo ser removido das camadas superiores do solo para os corpos de água. Representa o estágio final da oxidação da matéria orgânica.

4.11 Íon Ferro

Em geral, o ferro ocorre associado ao manganês e, dependendo da concentração, atribui à água sabor amargo adstringente, coloração amarelada e turva devido a oxidação. Alto teor de ferro na água subterrânea pode estar ligado a ocorrência de ferrobactérias e à correção do revestimento ou filtro do poço. O ferro pode ser encontrado em baixas concentração em águas (< 0,3 mg/L).

5 Agrotóxicos

Agrotóxicos ou pesticidas são, de um modo geral, substâncias orgânicas sintéticas extremamente tóxicas, usadas para destruir, repelir ou controlar insetos e ervas daninhas indesejáveis à economia agrícola (RICHTER; AZEVEDO NETO, 2002). Podem ser classificados em inseticidas, algicidas, fungicidas, herbicidas, nematicidas, bactericidas, dentre outros. A classificação é feita de acordo com a especificação de sua ação tóxica da seguinte maneira: (1) inseticida quando combate as pragas, matando-as por contato ou ingestão; (2) fungicida quando age sobre os fungos impedindo a germinação, colonização ou erradicando o patógeno dos tecidos das plantas; (3) herbicida quando age sobre as ervas daninhas seja como pré-emergência ou como pós-emergência; (4) acaricida quando elimina os acarinos; (5) nematicida quando elimina os nematóides do solo; e (6) bactericida quando controlam as bactérias.

Apesar do avanço da tecnologia e de toda a capacidade técnica existentes é impossível identificar e conhecer todas as substâncias que causam danos ao ser humano e ao meio ambiente. A União Européia fez um levantamento no qual foi estimado que apenas 7% da gama de produtos fabricados/industrializados, como medicamentos, alimentos, plásticos, detergentes, tintas, cosméticos, agrotóxicos, etc., são avaliados com relação à toxicologia (GRISOLIA, 2005).

5.1 Agrotóxicos no meio ambiente

A poluição das águas por agrotóxicos pode acontecer de forma concentrada ou dispersa, principalmente, quando a aplicação é feita por pulverização aérea, contaminando a água, o solo e a atmosfera. Em geral são persistentes no meio ambiente. Como os seus efeitos toxicológicos podem atingir desde uma bactéria até o homem, o seu uso é uma das atividades

antropogênicas mais graves por ter em sua constituição substâncias criadas para eliminar alguma forma de vida, podendo atingir letalmente espécie não-alvo.

Segundo Grisolia (2005), o uso indiscriminado de agrotóxicos em qualquer lugar do planeta, gera efeitos locais e regionais, no entanto, a medida do efeito depende do ecossistema atingido. Os efeitos causados em um ecossistema regional são advindos de:

- 1) aplicação aérea com perdas por deriva que podem atingir de 10 a 70%;
- 2) contaminação de águas superficiais e subterrâneas;
- 3) modificação da vegetação por herbicidas, que são mais de 50% do total de agrotóxicos utilizados;
- 4) efeitos fisiológicos e hormonais, que modificam o ciclo produtivo de diferentes espécies de insetos e aves;
- 5) mortalidade de peixes, aves e mamíferos silvestres;
- 6) eliminação de insetos polinizadores e predadores de pragas;
- 7) alteração das populações de insetos com surgimento de pragas secundárias por eliminação de predadores naturais e;
- 8) desenvolvimento de espécies resistentes, tendo o agrotóxico como agente seletivo.

O comportamento de um agrotóxico no ambiente, desde a sua aplicação até o destino final é identificado através do estudo das propriedades físicas e químicas do meio ambiente. Cada agrotóxico tem sua própria estrutura molecular, individualizando a forma como vai interagir no ambiente.

5.2 Formulação

A eficiência dos agrotóxicos está diretamente ligada à formulação do produto. Os comercializados são produzidos em duas fases de forma sequencial: a manufatura e a formulação. O procedimento de manufatura produz, por síntese química, o ingrediente ativo do agrotóxico, ou seja, a molécula que realmente é eficaz contra a praga ou enfermidade a ser combatida (SILVA; FAY, 2004).

Os autores mencionados relatam que após a manufatura os ingredientes ativos são transformados em produtos formulados pela diluição do ingrediente ativo em solventes, pela pulverização em argila ou pela mistura com outros carreadores.

As formulações são de dois tipos:

- (1) Sólida: pó-seco, pó-molhado, grânulo.

(2) Líquida: solúvel em água, emulsionável.

Os pesquisadores citam ainda que a aplicação de uma determinada formulação depende de vários fatores, como propriedades físicas e químicas, eficiência biológica do ingrediente ativo, inter-relação praga-hospedeiro, do equipamento usado na aplicação, dos fatores econômicos e ambientais. Os agrotóxicos são extremamente complexos.

A solubilidade de um composto orgânico em água é muito importante nos processos ambientais, talvez mais importante do que qualquer outra propriedade, pois afeta o comportamento, transporte e destino desses compostos para as águas subterrâneas e superficiais. Esta propriedade depende da estrutura química do composto, tamanho da molécula, grupos funcionais, estado físico, solvente, pH, força iônica e polaridade e das condições ambientais de temperatura e pressão (CAPEL, 1993).

5.3 Meia Vida de um agrotóxico

Meia Vida é o tempo necessário para que metade da concentração do agrotóxico desapareça, independentemente da sua concentração inicial no solo. De acordo com Jury *et al.* (1987), o tempo de degradação dos agrotóxicos varia muito para os organofosforados, podendo variar desde dias, em alguns herbicidas, a meses e anos para os DDTs e dieldrin (SILVA; FAY, 2004).

De acordo com a literatura, a forma mais comum de contaminação da água subterrânea por agrotóxicos é através da lixiviação. A extensão da contaminação depende, entre outras coisas, das propriedades dos agrotóxicos, das características do solo, da velocidade da drenagem e da profundidade do lençol freático. A concentração dos agrotóxicos na água subterrânea depende do uso do solo, da profundidade do nível da água em relação à superfície do solo, das condições hidrogeológicas do local e da própria geologia do solo (MULLER *et al.* 1995). Cuidados são necessários na aplicação dos agrotóxicos, pois pode ocorrer introdução de compostos na água, afetando sua qualidade.

6 METODOLOGIA

A metodologia adotada consistiu no levantamento de dados geológicos, hidrogeológicos (domínios aquíferos e dados de poços tubulares profundos) que foram tratados e analisados utilizando softwares especializados para elaborar gráficos e mapas. O monitoramento foi realizado em 24 poços, sendo 17 com análise hidroquímica, 11 com informações de *datalogger* e 15 com análise de agrotóxico. Na modelagem hidroquímica foi utilizado o PHREEQC com 13 dados de poços para identificar o índice de saturação e os valores de transferência molar. A simulação foi realizada em poços distintos, como também no próprio poço, tendo como variação o tempo.

As coletas de água foram realizadas nos meses de dez/10, mar/11, mai/11, jul/11, set/11 e nov/11 na porção do aquífero Jandaíra, na Chapada do Apodi, em Quixeré, Ceará. Os poços, sumidouros e os pontos de amostragem para análises química do calcário estão apresentados na Figura 1.

6.1 Monitoramento com *datalogger*

O monitoramento com *datalogger* acumulou dados com periodicidade horária, armazenando medidas dos níveis d'água (estático ou dinâmico), vazão e volume acumulado. Os dados foram extraídos mensalmente em campo e enviados via internet para a sede da Cogerh. Nesta pesquisa, foram utilizados somente os níveis estáticos (NE) e volumes totais explorados para conhecer a variação do nível do lençol freático e comparar a profundidade do nível estático com a presença de agrotóxicos. Esse sistema de monitoramento foi implantado pela Cogerh em agosto de 2009 e continua operando sistematicamente. Os dados de precipitação no posto de Quixeré foram retirados das séries históricas disponibilizadas no site da FUNCEME.

6.2 Análises de campo e laboratório

Em campo foram medidos o pH, a condutividade elétrica (CE) e os sólidos totais dissolvidos (STD) com uma sonda portátil multiparâmetros da marca HACH. As análises hidroquímicas: íon cálcio (Ca^{2+}), íon magnésio (Mg^{2+}), íon potássio (K^+), íon sódio (Na^+), bicarbonato (HCO_3^-), cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}) e ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) foram realizadas no Laboratório de Hidroquímica do Departamento de Física da Universidade

Federal do Ceará e as análises de agrotóxicos foram realizadas no Laboratório de Análises de Resíduos de Agrotóxicos, no Instituto Tecnológico de Pernambuco (ITEP). As metodologias foram aquelas descritas no *Standard Methods* (APHA, 1992).

Os agrotóxicos pesquisados foram os seguintes: acefato, aldrin, aletrina, azinfós etílico, azinofós metílico, aldicarbe (sulfona e sulfóxido), aldicarbe, acetamipride, ametrina, atrazina, azoxistrobina, binfrentina, bioaletrina (1 e 2), bitertanol, boscalide, bromopropilato, bromuconazol, buprofezina, captana, carbaril, carbenzadin (benomil, tiofanato metilo), carbofenotiona, carbofurano, carbosulfano, ciflutrina (1,2,3,4), cimoxanil, cipermetrina (1,2,3,4), ciproconazol, ciromazina, ciprodinil, clordano, clorfenvinfós, clorfenapir, clofentazina, clotianidina, clomazone, clorotalonil, clorpirifós, clorpirifós metílico, cresoxim-metílico, DDT total, dazomete, deltametrina, diazinona, diclovós, dicofol, dieldrin, difenoconazol (1,2), dimetoato, dimetomorfe, dissulfoton, diclofluanida, diniconazol, diurom, dodemorfe, endosulfan (alfa, beta e sulfato), endrim, epoxide, etiprole, esfenvarelato, espinosade (A e D), etiona, etoprofós, etefom, etrinfós, epoxiconazol, espiroxamina, etiofencarbe (sulfona e sulfóxido), etofenproxi, fenamifós, fenarimol, fenitrotiona, fenpropatina, fentiona, fentoato, fenvarelato, fipronil, fluasifope-p-butílico, flutriafol, folpete, forato, furatiocarbe, famoxadona, fenpiroximato, fosalona, fosmete, fenazaquina, fenhexamide, flusilazone, fostiazato, HCB, HCH (alfa, beta e delta), 3-hidroxi-imazalil, heptacloro, hexaconazol, imidacloprido, iporovalicarbe, iprodiona, lambdacialotrina, lindano, linurom, malaoxana, malationa, metamidofós, metidationa, mevinfós (cis e trans), miclobutanil, mirex, monocrotofós, metalaxil, metconazol, metolacloro, metiocarbe (sulfona e sulfóxido), metomilo, nuarimol, l-naftol, ometoato, oxifluorfem, oxadixil, paraoxona metílica, parationa etílica, parationa metílica, paraoxona etílica, permetrina (cis e trans), pirazofós, pirimofós etílico, pirimofós metílico, penconazol, piraclostrobina, piridabem, paclobutrazol, procimidona, procloraz, profenofós, propargito, propiconazol (I e II), pencicuum, pirimicarbe, Pirimicarbe-desmetil, piridafentiona, pirifenox, pirimetanil, piriproxifem, propoxur, quinalfós, quintozeno, tebuconazol, terbufós, tetradifona, tiabendazol, tiametoxam, tiodicarbe, triazofós, triclorfom, trifluralina, triadimefom, triadimenol, triflumizol, tetraconazol, tiaclopride, tiobencarbe, tebufenpirade, tridemorfe, trifloxistrobina, vamidotona (sulfona e sulfóxido) e vinclozolina. O limite de quantificação (LQ) dos organohalogenados é 0,03 µg/L e dos organofosforados 0,1 µg/L.

6.3 Softwares Aplicados

Os *softwares* utilizados na pesquisa foram Excel v. 97-2003 e Origin v.8 para gerar planilhas e gráficos, Surfer v. 8.0 para gerar os mapas de isotores, e PHREEQC v. 3.0.6 para a modelagem hidroquímica.

O mapa geológico, foi elaborado no software ArcGIS 9.3, criado pela ESRI (*Environmental Systems Research Institute*). O sistema de coordenadas utilizado foi o *Universal Transversal de Mercator* (UTM), que se baseia em coordenadas plano-retangulares. Segundo Fitz (2008, p. 38) o sistema UTM é um dos mais utilizados em trabalhos que envolvem SIGs e sua facilidade diz respeito à adoção de uma projeção cartográfica que trabalha com paralelos e meridianos retos e equidistantes. O sistema geodésico de referência utilizado foi o SAD-69 (Sistema Geodésico Sul-Americano de 1969). A base cartográfica é composta de cartas da SUDENE e do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) (escala 1:100.000) e a base temática pertencente a Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM).

6.4 Potabilidade

Para avaliação quanto às condições de potabilidade das águas adotou-se como referência os parâmetros inorgânicos listados na Portaria MS nº. 2914, de 12 de dezembro de 2011 (TABELA 3) que dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas. Nesta resolução, o Valor Máximo Permitido (VMP) para o nitrato (N-NO_3^-) é igual a 10 mg/L que corresponde a 44,28 mg/L de NO_3^- .

Tabela 3 - Limites para consumo humano

Parâmetros inorgânicos	VMP
Cloreto	250
Nitrato (expresso em N)	10
Sólidos Totais Dissolvidos (STD)	1000
Sódio	200
Agrotóxicos	
Atrazina	2
Metolacoloro	10

Fonte: BRASIL, 2011.

6.5 Modelagem Geoquímica: O PHREEQC

Este aplicativo permite estudar o equilíbrio de soluções aquosas de fase simples e múltiplas realizando diversos cálculos para identificar os diferentes processos interação entre água e rocha. O método trata das atividades iônicas em meio aquoso, com trocas relacionadas com o tipo de superfície de contato, sendo definidas pela Lei de Conservação das Massas.

O PHREEQC admite múltiplas trocas, chamadas de “assembleia de trocas”, quando há equilíbrio com a fase aquosa. Este aplicativo emprega a Conservação da Massa com base em semi-reações entre a espécie aquosa e um ambiente desconhecido em cada troca (APPELO; POSTMA, 1993).

O manual elaborado pelos autores MERKEL; PLANER-FRIEDRICH (2005) foi a principal fonte de pesquisa sobre o PHREEQC. O software permite simular com vários tipos de *superfícies*, ou seja, vários caminhos e/ou contatos, chamados de “assembleia de superfície” em equilíbrio com a fase aquosa. No PHREEQC estão disponíveis duas formulações da equação de ação de massa: (1) inclui todos os termos do potencial eletrostático e (2) exclui todos os termos potenciais eletrostáticos.

Existem duas principais diferenças entre as *reações de troca* e as *reações de superfície*. As de troca são formuladas como semi-reações, ou seja, as *espécies principais* não aparecem em qualquer equação de equilíbrio molar, enquanto que nas espécies de troca a neutralidade é esperada.

As reações de superfícies não são semi-reações de modo que a espécie principal é fisicamente real e aparece na equação do balanço molar e as espécies de superfície podem ser aniônicas, catiônicas ou neutras. As reações químicas determinam a ocorrência, distribuição e o comportamento das espécies em soluções aquosas. As espécies podem ter origem orgânica ou inorgânica e estar dissolvida em água.

A modelagem do equilíbrio entre a fase gasosa de multicomponentes e a fase aquosa é feita por equações heterogêneas da ação de massa e uma equação da pressão total dos gases presentes no sistema. A fase gasosa pode conter vários componentes, mas apenas uma fase pode estar em equilíbrio. Se ocorrer variação no volume anteriormente fixado, por causa da extensão da reação, cada componente do gás continuará presente na fase gasosa. Quando for fixada uma pressão para uma fase gasosa, haverá variação de volume com a extensão da reação. Caso a soma das pressões parciais dos componentes gasosos seja menor do que a pressão total, a pressão fixa na fase gasosa não existirá, como também, nenhum dos componentes do gás.

O PHREEQC utiliza equações de dissolução, de forma que o gás fica no lado esquerdo da reação química. Seja como exemplo a equação da dissolução do dióxido de carbono:



As equações no modelo são elaboradas em termo de atividade que é definida como a ação da concentração da solução, refletindo o comportamento real de uma solução. Nos sistemas naturais, as soluções são heterogêneas e, na maioria das vezes, fogem do ideal. A aplicação do conceito é feita no solo, quando a concentração de um elemento presente na solução do solo, pode ser diminuída pela presença de outros íons pelo aumento da força iônica.

Trocas iônicas são incluídas no método, considerando a transferência de íons de uma substância, originando íons positivos ou negativos, pela adição de um solvente ou por aquecimento. A capacidade de substâncias sólidas trocarem cátions ou ânions em uma solução aquosa é conhecida como Capacidade de Troca Iônica (MERKEL; PLANER-FRIEDRICH, 2005).

Os cátions são mais rapidamente trocados que os ânions dentro de um sistema natural. A intensidade de troca vai diminuindo sucessivamente na sequência: $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Be}^{2+}$ e $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Comumente, íons multivalentes são mais fortemente ligados do que íons monovalentes, entretanto a seletividade diminui com o aumento da força iônica (STUMM; MORGAN, 1996). A capacidade de troca depende do pH.

As trocas mais importantes ocorrem em solos ricos em minerais argilosos e com matéria orgânica, enquanto que as menos importantes ocorrem com os óxidos metálicos e hidróxidos (SCHEFFER *et al.* 2002). O equilíbrio nas trocas iônicas é incluído no modelo através de equações heterogêneas para o Balanço Molar e Ação de Massa em locais distintos. O procedimento tem como base semi-reações entre espécies aquosas referentes a trocas que ocorrem em um local fictício (PARKHURST, APPELO, 1999).

São incluídas também as reações de transporte classificadas de acordo com a Termodinâmica, como reações entre o sólido e o agente de transporte, que no caso é a água. O PHREEQC simula o transporte de massa reativa, junto a reações de equilíbrio termodinâmico e processos cinéticos com o transporte convectivo e dispersivo. Assim, é possível modelar com a distribuição espacial associada ao comportamento químico (MERKEL; PLANER-

FRIEDRICH, 2005). A modelagem com o PHREEQC permite incluir processos de advecção, difusão, advecção com difusão, como também advecção com dispersão considerando a difusão em zonas estagnadas no modelo de transporte 1D (PARKHURST; APPELO, 1999).

6.5.1 Lei de ação da massa

A Lei da Ação das Massas descreve os processos de dissolução e precipitação como reações reversíveis e heterogêneas. Normalmente, a solubilidade de um mineral é definida como a massa de um mineral que pode ser dissolvida em um volume padrão do solvente (MERKEL; PLANER-FRIEDRICH, 2005).

No PHREEQC, a inclusão da dissolução e precipitação é feita por meio de reações de equilíbrio entre a fase aquosa e as fases puras, incluindo gases com pressões parciais fixas (PARKHURST; APPELO, 1999), através das equações de ação da massa e do balanço de moles.

As reações químicas são expressas pela Lei de Ação das Massas e pela Termodinâmica Reversível, independentes do tempo, e por processos cinéticos, que são dependentes do tempo. A Lei de Ação das Massas considera que a massa total é conservada, mas os componentes variam. Considera-se que o coeficiente de atividade para uma espécie de troca é 1,0, mas nas equações de Davies, estendida de Debye & Huckel, ou WATEQ Debye e Huckel, o coeficiente de atividade pode ser usado com base na força iônica aquosa e no número de equivalentes de troca. A massa da água no sistema é aproximadamente igual a 1 kg.

A Lei de Ação das Massas enuncia que para um dado sistema em equilíbrio químico a relação entre as concentrações molares dos produtos e reagentes do sistema é sempre constante. Ela pode ser expressa pela equação genérica:



A constante de equilíbrio (K) é definida como:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (8)$$

Onde:

A e B são concentrações dos reagentes;

C e D concentrações do produto final;

a , b , c e d são os respectivos números de moles.

A constante de equilíbrio (K) varia de nome de acordo com o tipo de reação (MERKEL; PLANER-FRIEDRICH, 2005):

K_p : para reações químicas na fase gasosa que usam pressões parciais;

K_w : constante de dissociação da água;

K_a : constante de dissociação de ácidos;

K_b : constante de dissociação de bases;

K_{ps} : produto de solubilidade: solubilidade de precipitados.

O valor da constante de equilíbrio indica a extensão com que a reação química favorece os reagentes ou os produtos no equilíbrio químico. Valores elevados de K (maiores que 10^3) indicam que o equilíbrio favorece fortemente os produtos. Valores intermediários de K (entre 10^{-3} e 10^3) indicam que reagentes e produtos estão presentes em equilíbrio. Valores pequenos de K (menores que 10^{-3}) indicam que o equilíbrio favorece fortemente os reagentes.

As equações, elaboradas a partir da Lei de Conservação das Massas, expressam os moles de cada espécie dentro do sistema aquoso tendo como base os parâmetros: atividade de cada espécie aquosa (a_i), molaridade (m_i) e coeficiente de atividade (γ_i), relacionados pela equação:

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i \quad (9)$$

Esta equação pode ser aplicada para todas as espécies aquosas, exceto aos elétrons em soluções aquosas.

O método numérico reduz para um mínimo, o número de variáveis e de interações utilizando variáveis principais e equações algébricas. Em soluções aquosas as variáveis principais são:

a_{H_2O} : log natural da atividade da água;

μ : força iônica;

W_{aq} : massa de água na solução aquosa;

n_i : moles em solução.

As relações que se aplicam a todas as soluções aquosas são:

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i \quad (10)$$

$$n_i = m_i \cdot W_a \quad (11)$$

O coeficiente de atividade para espécies aquosas é definido pela equação de Debye-Hückel como:

$$\log \gamma_i = - \frac{A z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + B a_i^0 \sqrt{\mu}} \quad (12)$$

Onde:

A e B: dependem de condições experimentais, como temperatura;

Z_i : carga do íon;

μ : força iônica.

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (13)$$

Onde:

c_i : concentração

6.5.2 Índice de saturação

O Índice de Saturação (IS) é um dos parâmetros mais importantes para conhecer a origem dos sais dissolvidos nas águas. A base deste índice são as reações de equilíbrio químico e a atividade dos íons dissolvidos decorrentes das reações, que por sua vez dependem da força iônica, temperatura, pH e das espécies químicas envolvidas (rocha e minerais). Se o índice de saturação apresentar valores positivos, haverá deposição, com valores negativos, haverá dissolução do mineral/rocha. Se os valores forem iguais à zero, significa que está ocorrendo equilíbrio da água com o mineral/rocha. Somente é considerado equilíbrio quando IS estiver entre -0,2 e 0,2. Quando IS for igual a 1,0 significa supersaturação dez vezes mais, e o valor de -2 implica em cem vezes menos saturado em relação a uma determinada fase mineral (MERKEL; PLANER-FRIEDRICH, 2005).

Para identificar as possíveis reações no PHREEQC é preciso conhecer o índice de saturação da reação desejada. Os valores positivos, zero ou negativo vão representar respectivamente, supersaturação, equilíbrio ou baixa saturação do mineral com respeito à solução (PARKHURST; APPELO, 1999).

A equação do índice de saturação (IS) é:

$$IS = \log_{10} (IAP/K_{sp}) \quad (14)$$

Onde:

IAP: produto da atividade iônica;

Kps: constante do produto de solubilidade do mineral.

6.6 Fases utilizadas na Modelagem Hidroquímica

Os calcários têm em sua composição principal o carbonato de cálcio (CaCO_3), cujo mineral nos mais puros é a calcita, com percentual que pode ser superior a 90%. Secundariamente, ocorrem os carbonatos de magnésio, sílica, óxido de ferro e manganês, álcalis, entre outros. Os principais minerais que formam as rochas carbonáticas são calcita, dolomita, gipso, aragonita, anidrita e halita. Outros minerais são formados em função do percentual de cálcio e magnésio.

A maioria das informações dos minerais foram obtidas do museu Heinz Ebert, da Universidade Estadual Paulista (UNESP, 2014).

Calcita é o principal constituinte dos calcários e mármore, sendo constituída 56,0% de CaO e 44,0% de CO_2 .

Dolomita é o carbonato de cálcio e magnésio, sendo formada por 30,4% de CaO, 21,7% de MgO e 47,7% de CO_2 .

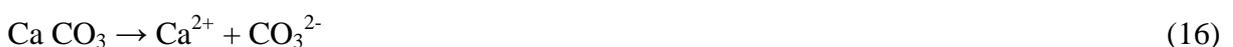
Gipso é o mineral bastante solúvel, sua composição química média apresenta 32,5% de CaO, 46,6% de SO_3 e 20,9% de H_2O , geralmente ocorre associado à anidrita.

Aragonita é um carbonato de cálcio menos estável e mais solúvel em água que a calcita. Possui a mesma composição química da calcita (CaCO_3), porém é formada por 56% de CaO e 44% de CO_2 .

Anidrita é um evaporito composto de 58,8% de SO_3 e 41,2% de CaO. Formado por evaporação, ocorre em bacias sedimentares quando grandes volumes de água do mar evaporam. Normalmente ocorre intercalado com halita, calcita e gipso.

Halita é formada 39,34% de Na e 60,66% de Cl.

A composição química da rocha é importante para entender os processos de enriquecimento dos íons na água. Os íons Ca^{2+} e HCO_3^- são, em regiões de rochas calcárias, efeito do processo de dissolução principalmente de calcita. As constantes de equilíbrio mostradas a seguir foram obtidas de Appelo e Postma (1999).



A constante de ionização desse processo é:

$$K_1 = \frac{[Ca^{2+}] [CO_3^{2-}]}{[CaCO_3]} \quad (17)$$

Outros íons presentes na água, entre eles o Mg^{2+} , podem vir da dissolução da dolomita:



A constante de ionização desse processo é:

$$K_2 = \frac{[Ca^{2+}] [Mg^{2+}] [CO_3^{2-}]^2}{[Ca Mg (CO_3)_2]} \quad (19)$$

A dissolução do $CaSO_4$ é responsável pela presença de Ca^{2+} e SO_4^{2-}



A constante de ionização desse processo é:

$$K_3 = \frac{[Ca^{2+}] [SO_4^{2-}]}{[Ca SO_4]} \quad (21)$$

Outros íons abundantes nas águas são o Cl^- e o Na^+ com origem na dissolução da halita:



A constante de ionização desse processo é:

$$K_4 = \frac{[Na^+] [Cl^-]}{[Na Cl]} \quad (23)$$

Outros minerais serão utilizados na modelagem geoquímica para identificar a origem dos íons nas águas subterrâneas da área.

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados do monitoramento com *datalogger* (item 7.1), apresenta a variação dos níveis estáticos considerando as flutuações que ocorreram ao longo da pesquisa e o volume explotado. No item 7.2 são mostrados os resultados das análises hidroquímicas dos elementos maiores. No item 7.3 são apresentados os resultados das análises dos agrotóxicos identificados no estudo, correlacionando com o nível estático e com períodos de chuva e de escassez; em 7.4 são discutidas as variações na condutividade elétrica, correlacionando-a temporalmente com a concentração dos elementos maiores e em 7.5 são mostrados e discutidos os resultados da modelagem hidroquímica, realizada com o PHREEQC.

7.1 Monitoramento com *Datalogger*

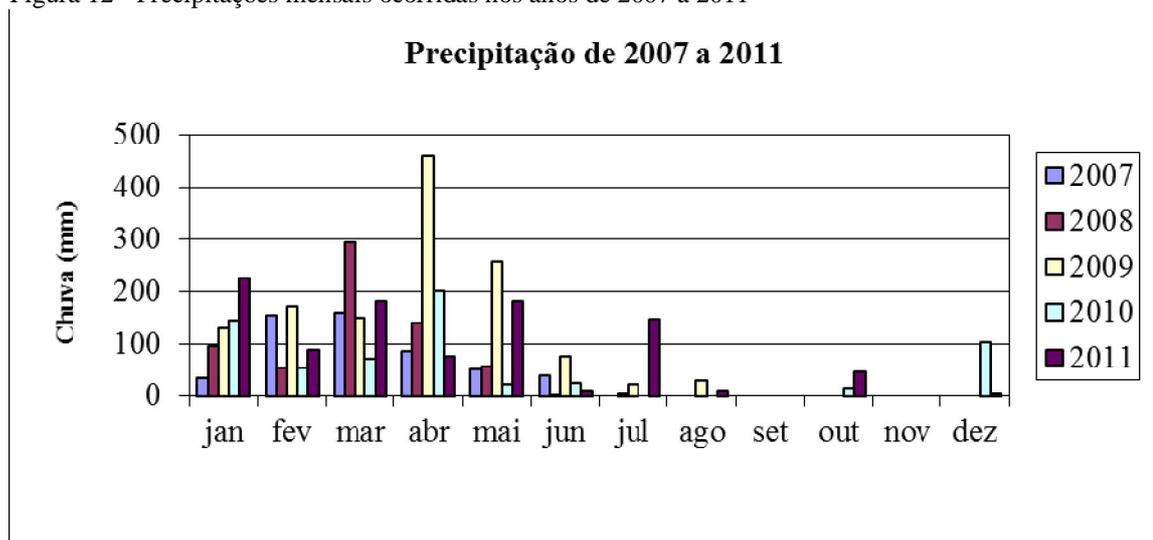
Dos poços da área equipados com *datalogger* foram selecionados, para este trabalho, aqueles com pelo menos 11 meses de leitura, cujos dados de localização, coordenadas, tipo de poço, profundidade, altura de boca, cota, nível estático, nível dinâmico, diâmetro, vazão e uso estão apresentados na Tabela 4. Nesta tabela, também estão os poços onde foram coletadas águas para análises hidroquímicas e de resíduos de agrotóxicos.

A profundidade dos poços amostrados varia de 10 a 75 m com a altura da boca do poço na faixa de 10 a 80 cm. Os níveis estáticos conhecidos estavam na faixa de 1,80 a 17,55 m e os níveis dinâmicos variaram de 7,94 a 22,40 m. A maioria dos poços da área do estudo tem vazões consideradas altas, de 10 a 196 m³/h e o uso preponderante dessas águas é na irrigação.

A distribuição espacial dos poços (P) monitorados está mostrada na Figura 12 com os sumidouros (S) presentes na área.

Quando foram iniciadas as medidas, os níveis estáticos dos poços estavam mais altos em decorrência das elevadas precipitações anuais de 2009, como mostra a Figura 13.

Figura 12 - Precipitações mensais ocorridas nos anos de 2007 a 2011



Fonte: elaborada pelo autor.

Todos os dados de nível estático apresentados nas Figuras 14 a 34 são da média mensal. As medidas foram registradas a cada hora com leitura de nível estático ou dinâmico, da vazão explotada e do volume total mensal retirado. Os níveis dinâmicos não foram utilizados na pesquisa.

A implantação do sistema de monitoramento foi feita em ago/2009, e os resultados apresentados até 2011. Os dados de precipitação na área foram retirados do *site* da FUNCEME, e representam os totais mensais.

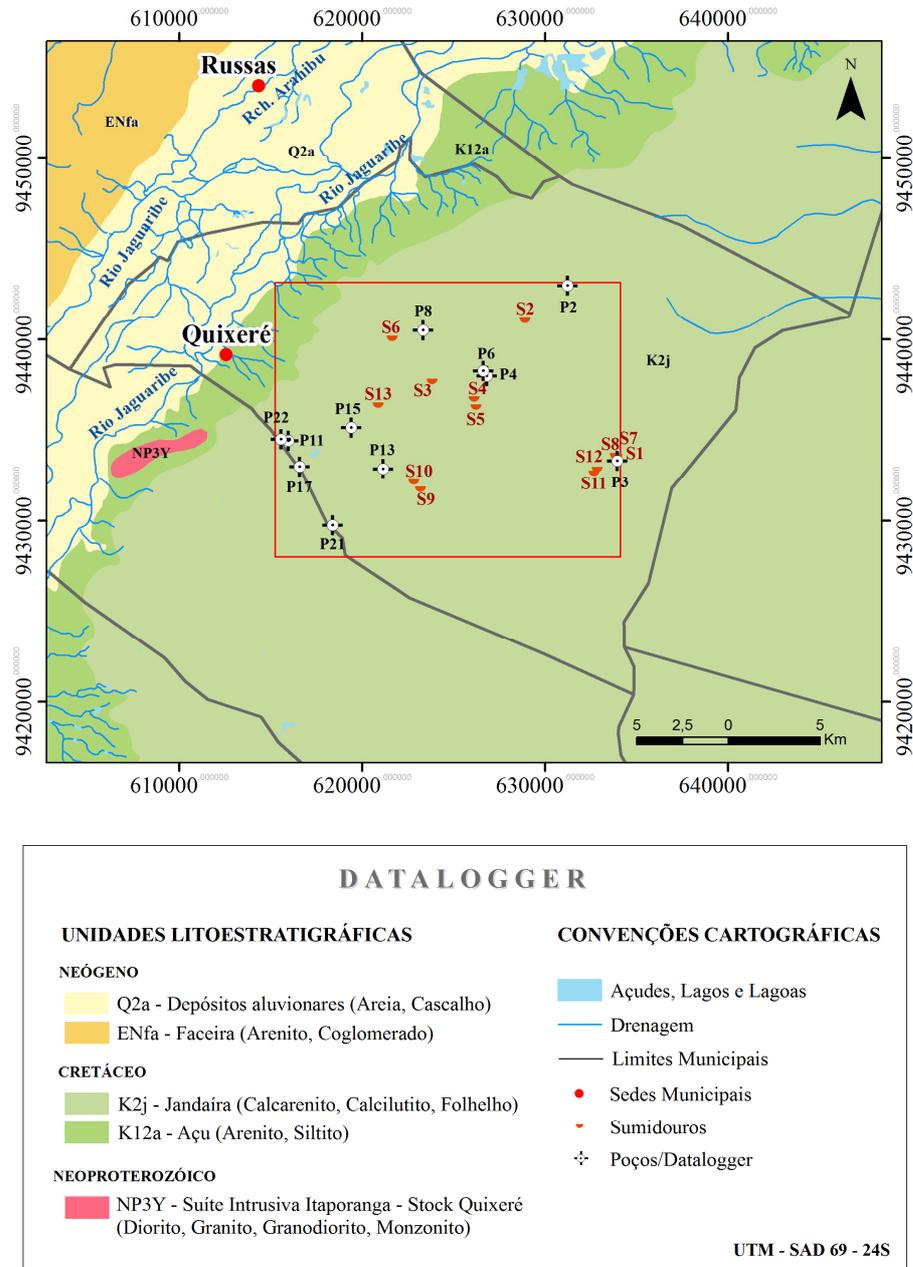
Tabela 4 - Dados dos poços utilizados na pesquisa

Poço	ID	Proprietário/Local	UTM/E	UTM/N	Poço	Prof. (m)	AB (cm)	Cota (m)	NE (m)	ND (m)	D (pol)	Vazão (m ³ /h)	Uso
P1	COG/QUE/0017	Bom Sucesso/Boa Esperança	631119	9442499	PT	30	20	124,00	5,52		8	10	Abastecimento
P2	COG/QUE/0021	15 Boa Esperança	631239	9442973	PT	30	80		6,00	7,94	10	125	Irrigação
P3	COG/QUE/0030	17 Ubaia	633947	9433324	PT	60	50	123,57	8,47	14,63	10	10	Abastecimento
P4	COG/QUE/0044	19 Boa Esperança	626812	9437968	PT	55	10	130,20	11,84	8,71	6	78	Irrigação
P5	COG/QUE/0046	Bessa	626792	9438133	PT	55	20				6	70	Irrigação
P6	COG/QUE/0066	20 Boa Esperança	626631	9438249	PT	55	13	129,37	12,35	13,70	12	196	Irrigação
P7	COG/QUE/0067	João Paulino de Sousa/Maria Preta	624008	9437976	PM	10	20			9,80	65		Irrigação
P8	COG/QUE/0081	21 Balneário Leomar 1/Fazenda Vertente	623342	9440492	PM	30	40	125,69	8,66	8,48	8/8	24	Turismo e lazer
P9	COG/QUE/0100	Maria Preta	623419	9439100	PM	33	15		9,30		7,38	50	Irrigação
P10	COG/QUE/0104	Cercado do Meio B-2	617622	9433590	PT	38	20	131,75	16,0		12		Irrigação
P11	COG/QUE/0105	22 Cercado do Meio	615954	9434420	PT	40	50	135,08	11,22	11,61	8	150	Irrigação
P12	COG/QUE/0131	JS Salout-Sede-Carnaubal B1	620806	9433418	PT	75	25	134,40		14,85	8	100	Irrigação
P13	COG/QUE/0132	23 Sítio das Carnaúbas	621148	9432880	PT	75	10	135,70	17,55	22,40	8	100	Irrigação
P14	COG/QUE/0133	J. S. Sallouti - Pt 03	621369	9432502	PT	75	30	133,61	14,30		8	100	Irrigação
P15	COG/QUE/0141	24 Sítio das Carnaúbas	619405	9435157	PT	75	10		3,29	14,60	10	100	Irrigação
P16	COG/QUE/0144	J. S. Sallouti/St. Carnaubas	618822	9435837	PT	35	30				8	100	Irrigação
P17	COG/QUE/0148	26 Cercado do Meio	616565	9433000	PT	30	54	130,91	7,16	10,00	12	141	Irrigação
P18	COG/QUE/0178	Ramilton Correia/FM Dias Reciclagem	621403	9434163	PM	56				19,80	8	36	Irrigação/reciclagem
P19	COG/QUE/0186	Sítio Jucá	618758	9431443	PT	24	55	134,63	15,53	16,55	8		Irrigação
P20	COG/QUE/0193	W.G. Fruticultura/St Jucá-P2	617484	9431277	PM	60	50		14,50		47,2	40	Irrigação
P21	COG/QUE/0210	29 Tomé	618385	9429760	PT	60	80		14,00	14,79	10	100	Irrigação
P22	COG/QUE/0247	33 Cercado do Meio	615554	9434516	PT	45	10		1,80	10,70	8	40	Abastecimento
P23	COG/QUE/0257	Fábio José B. da Silva/St. São José/Carnaúbas	621907	9431694	PT	43	50				8	60	Irrigação
P24	COG/QUE/0259	Comunidade Macacos	618969	9428315	PM		20		11,00		70,8	7	Irrigação/ animal

Fonte: elaborada pelo autor.

Nota: ID: identificador do *datalogger*; PT: poço tubular; PM: poço misto; AB: altura de boca; NE: nível estático; ND: nível dinâmico; Uso: irrigação; D: diâmetro.

Figura 13 - Distribuição espacial dos poços monitorados com *datalogger* e dos sumidouros



Fonte: elaborada pelo autor.

Os dados na Figura 13 são do Posto Meteorológico de Quixeré. O total anual em 2007, 2008, 2009, 2010 e 2011 foi de 522,3, 644,4, 1291,5, 628,4 e 967,6 mm, respectivamente. Os resultados do monitoramento em 11 poços estão apresentados nas Figuras 14 a 33.

Na Tabela 5 estão os dados de variação dos valores médios dos níveis estáticos de ago/09 a ago/10; de ago/10 a ago/11 e de ago/09 a dez/11. No começo do monitoramento, os níveis estáticos estavam na faixa de 1,36 a 6,22 m em 10 poços; somente o P13 tinha 21,84 m. Após um ano de monitoramento, em ago/10, em oito poços ocorreram rebaixamentos, sendo

maiores nos poços P3 e P11 com média de 11,16 m e o menor rebaixamento observado foi no P4 com 3,71 m. O P13 foi o único que efetivamente foi recarregado em 2010, considerando que o seu nível elevou-se de 7,35 m. Os dados dos poços P2 e P8 não foram coletados porque houve problema nos equipamentos não permitindo as medidas no período.

De ago/10 a ago/11, houve recuperação do nível freático em cinco poços (P3, P4, P6, P11 e P13), e rebaixamento apenas no P22, porém, menor do que no período anterior. Analisando os dados do início do monitoramento a dez/11, verifica-se que o P11 foi o poço com maior rebaixamento e o P13 o único que recuperou.

Com relação aos volumes explorados, as maiores retiradas ocorreram nos poços P6, P11 e P17. O P22 foi o menos bombeado, mas os níveis apresentaram rebaixamento contínuos, certamente por influência dos grandes volumes retirados do P11, considerando a proximidade destes poços. O P6 é um dos poços que mostram grande capacidade de produção. Nele a variação dos níveis é pequena em relação ao regime de bombeamento e aos grandes volumes explorados mensalmente. É importante observar também que P6 e P4 são próximos e apresentaram rebaixamentos da mesma ordem, embora o volume explorado pelo P6 foi muito superior ao do P4.

A sazonalidade é refletida em todos os poços, ou seja, a recarga é feita com a infiltração da chuva e o rebaixamento com as retiradas e ausência de chuvas no período seco. Em parte dos poços a maior variação foi função das retiradas. Os grandes volumes explorados são de poços utilizados na irrigação.

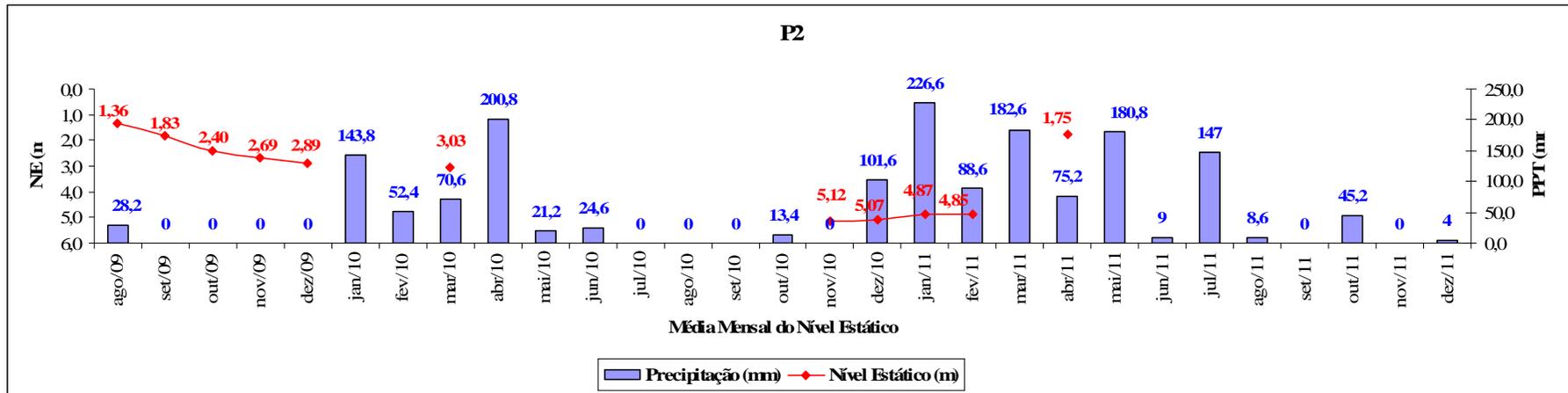
Tabela 5 - Nível estático e variações dos níveis estáticos e volumes explorados dos 11 poços monitorados com *datalogger*

Poço	NE _o (m)	Δ NE ₁ (m)	Δ NE ₂ (m)	Δ NE _T (m)	V ₁ (m ³)	V ₂ (m ³)	V ₃ (m ³)
P2	1,36				127.748	63.484	191.232
P3	5,47	-11,18	8,94	-3,64	19.175	29.019	67.066
P4	5,71	-3,71	2,55		174.569	359.160	580.606
P6	2,58	-4,54	1,4	-3,79	1.117.399	836.066	2.311.313
P8	2,16			-3,87	47.859	24.126	109.182
P11	6,22	-11,14	3,35	-11,13	425.606	689.145	1.607.072
P13	21,84	7,35	6,48	8,84	295.972	218.760	739.869
P15	3,50	-6,22		-5,06	212.397	52.207	268.159
P17	1,57	-6,83			347.678	539.898	1.236.094
P21	3,62	-8,29		-7,04	35.708	128.852	291.264
P22	3,57	-6,37	-1,44	-5,08	17	15	34.768

Fonte: elaborada pelo autor.

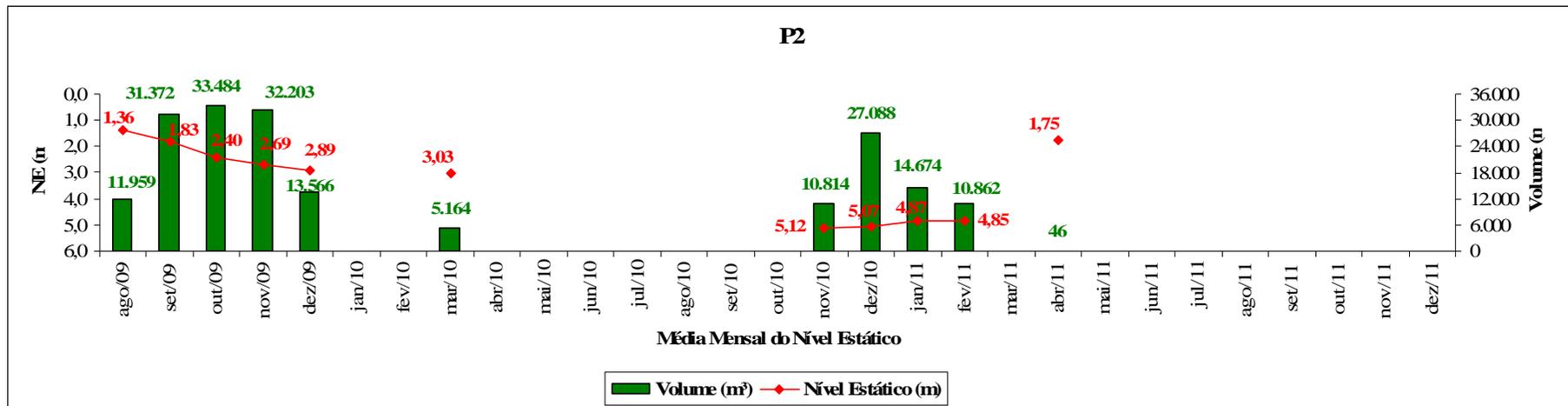
Nota: NE_o: nível estático em ago/09; Δ NE₁: NE ago/10-NE ago/09; Δ NE₂: NE ago/11-NE ago/10; Δ NE_T: NE dez/11-NE ago/09; V₁: volume explorado de ago/09 a jul/10; V₂: volume explorado de ago/10 a jul/11; V₃: volume explorado de ago/09 a nov/11.

Figura 14 - Média mensal do nível estático do P2 e precipitação



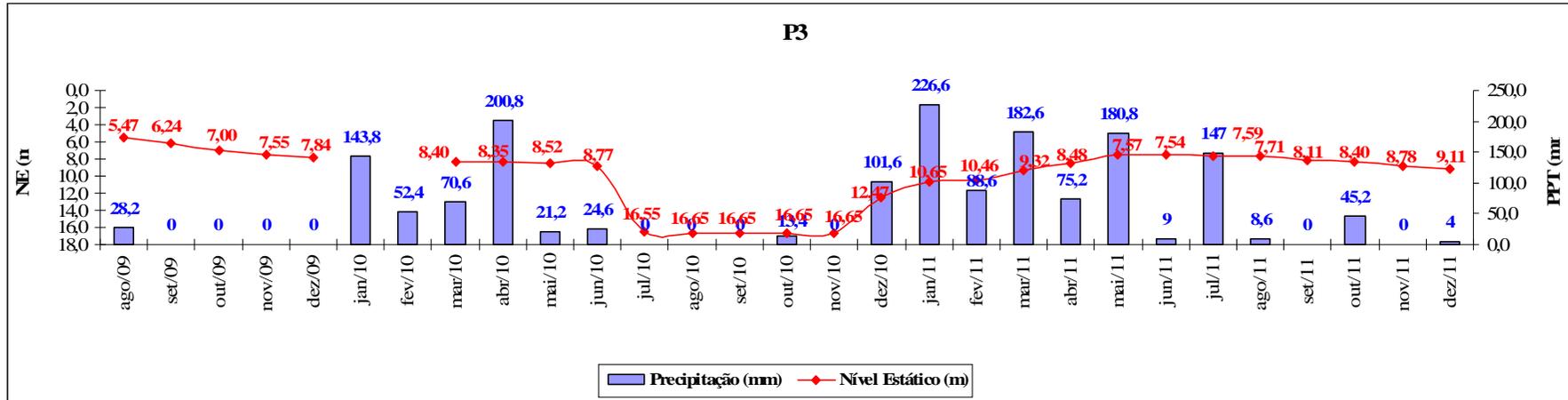
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 15 - Média mensal do nível estático do P2 e volume mensal explotado



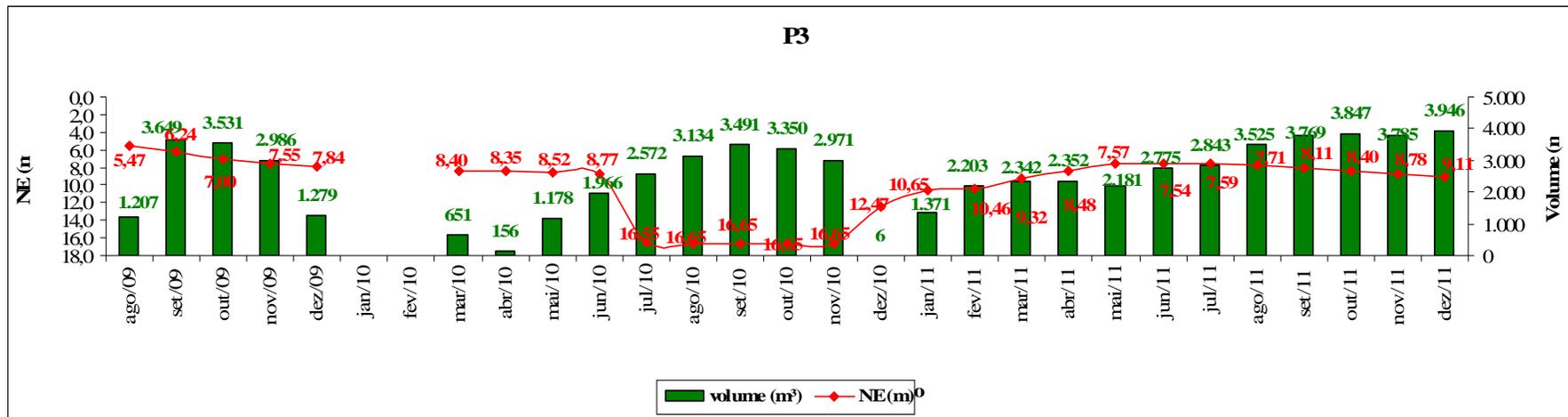
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 16 - Média mensal do nível estático do P3 e precipitação



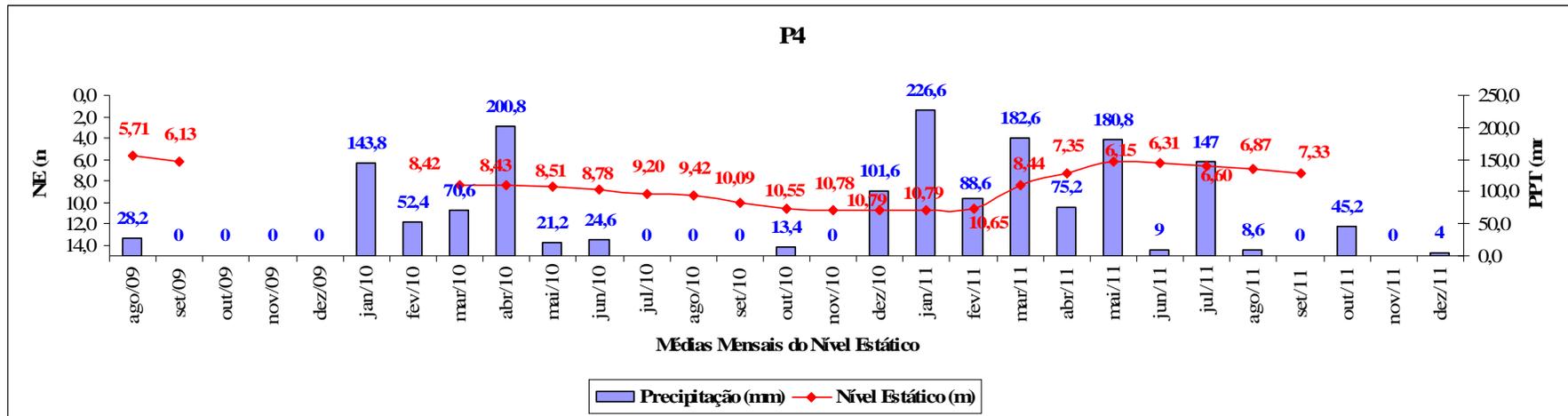
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 17 - Média mensal do nível estático do P3 e volume explotado



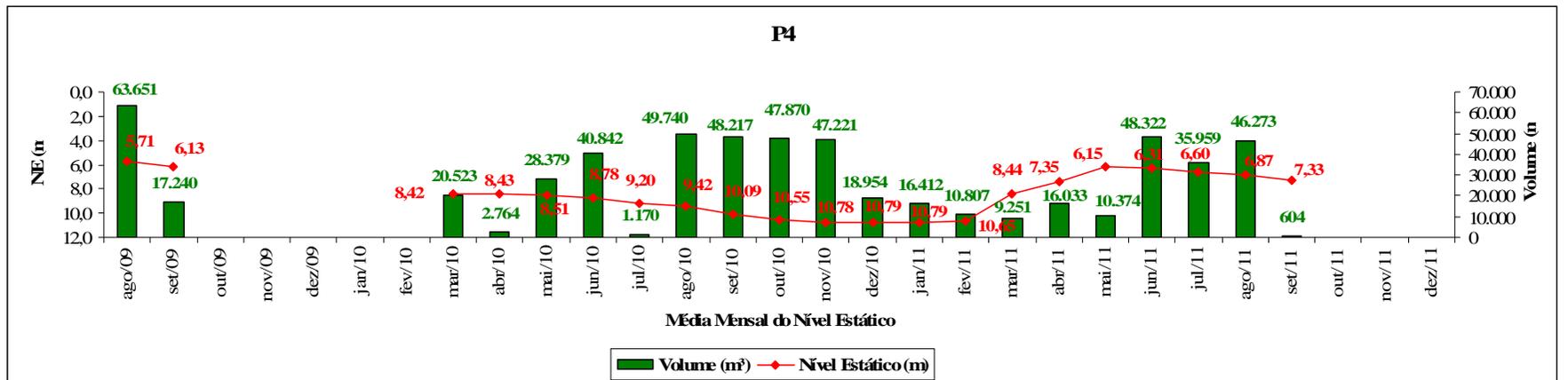
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 18 - Média mensal do nível estático no P4 e precipitação



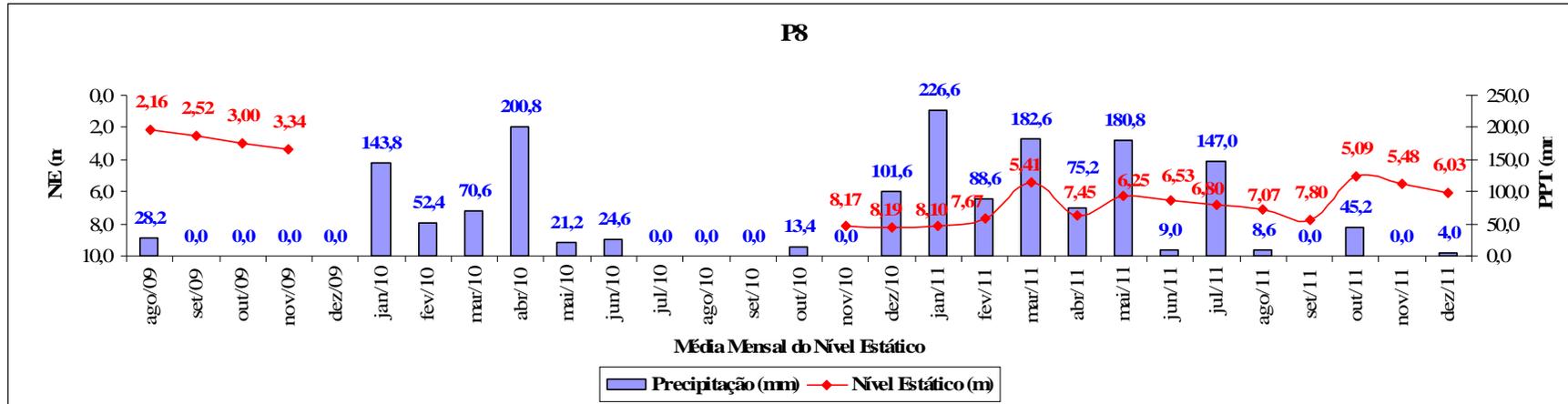
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 19 - Média mensal do nível estático do P4 e volume explorado



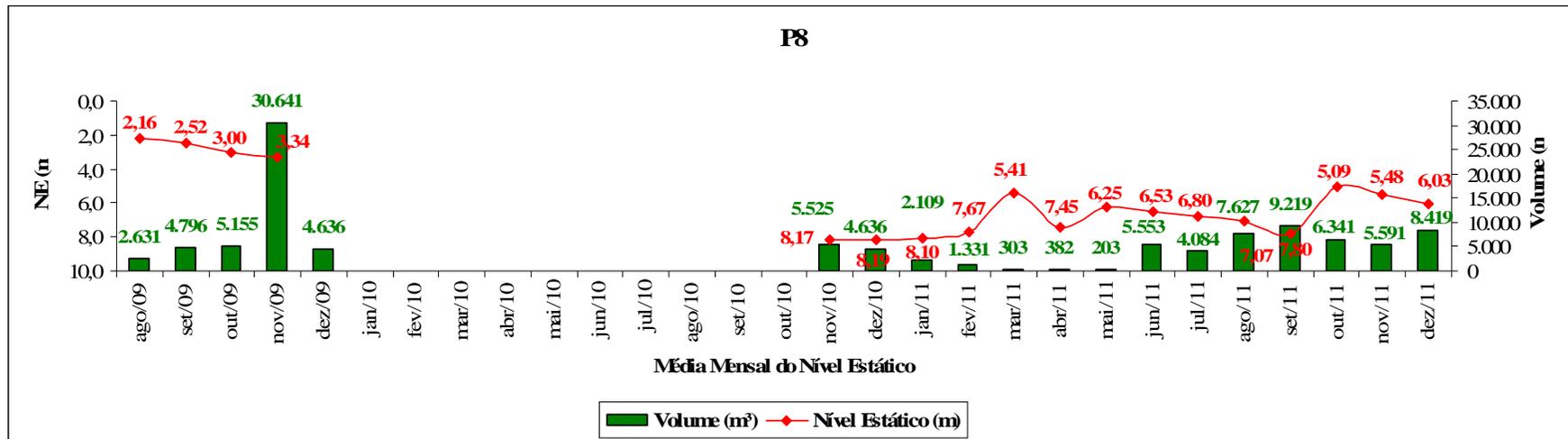
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 20 - Média mensal do nível estático do P8 e precipitação



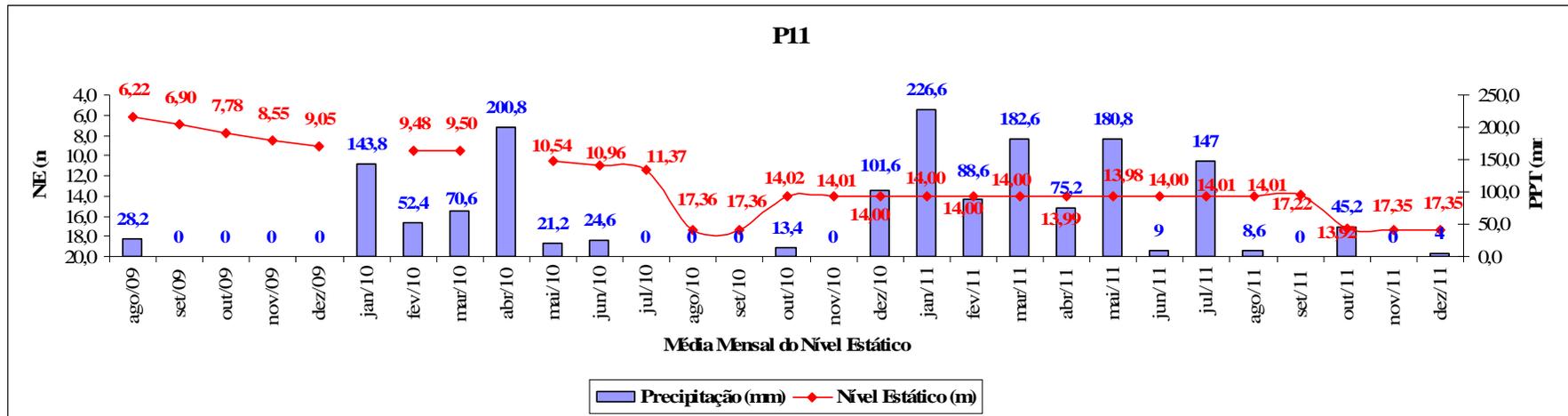
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 21 - Média mensal do nível estático do P8 e volume explotado



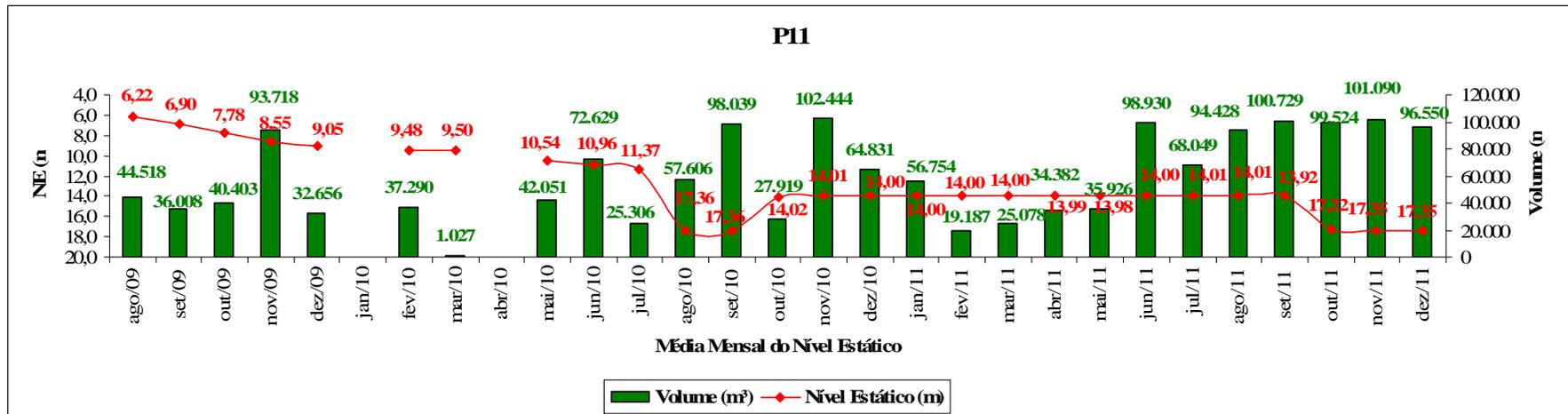
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 22 - Média mensal do nível estático do P11 e precipitação



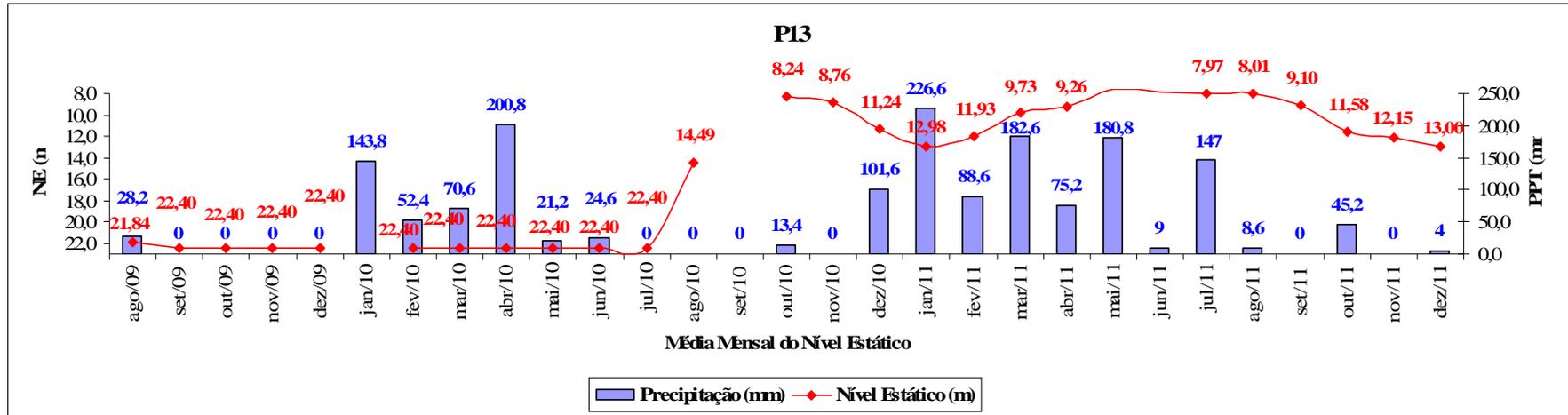
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 23 - Mensal do nível estático do P11 e volume explotado



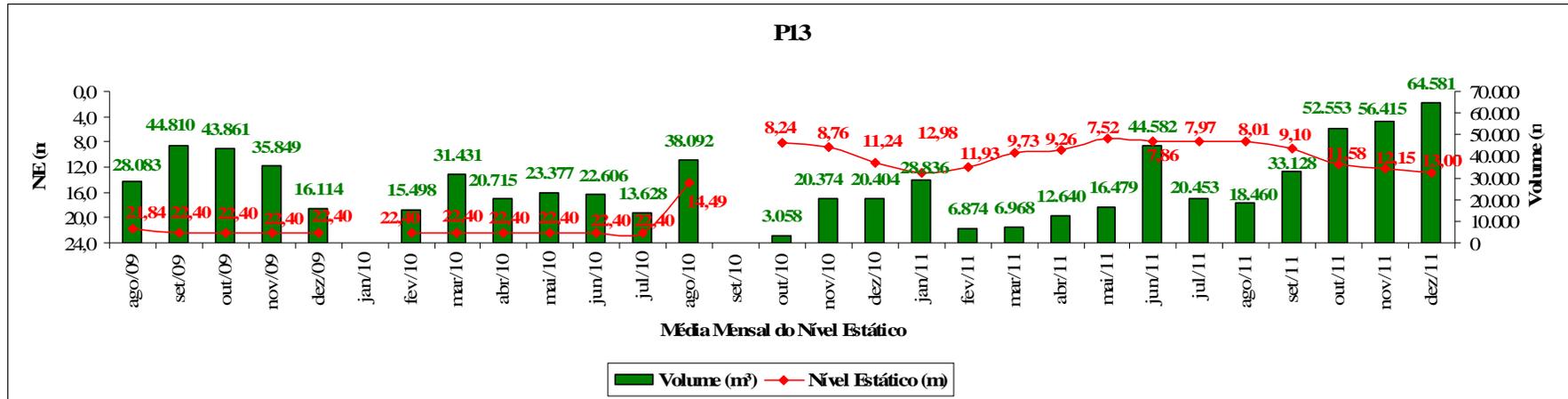
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 24 - Média mensal do nível estático do P13 e precipitação



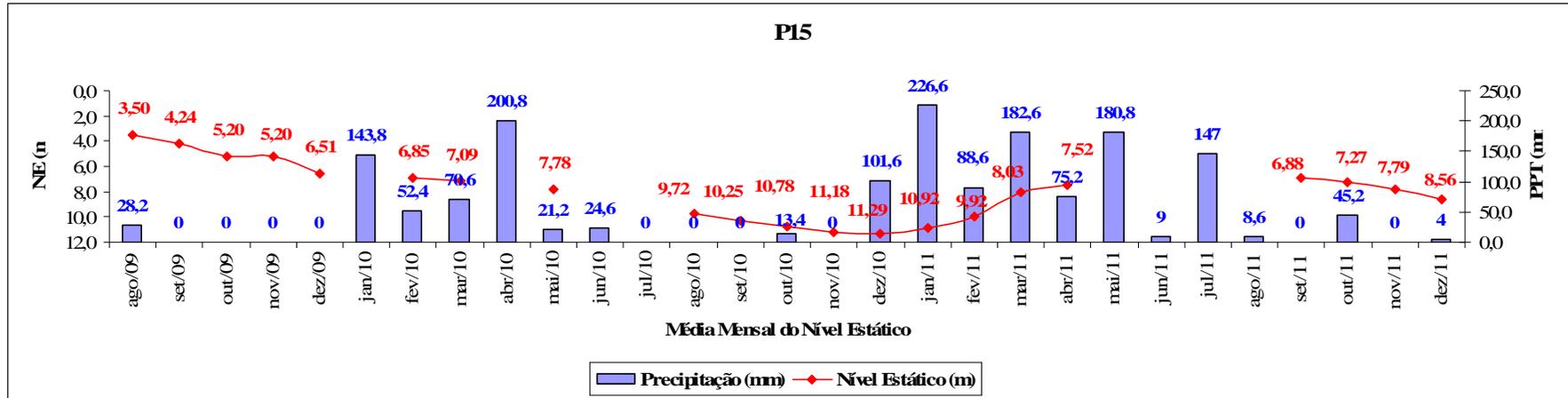
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 25 - Média mensal do nível estático do P13 e volume explorado



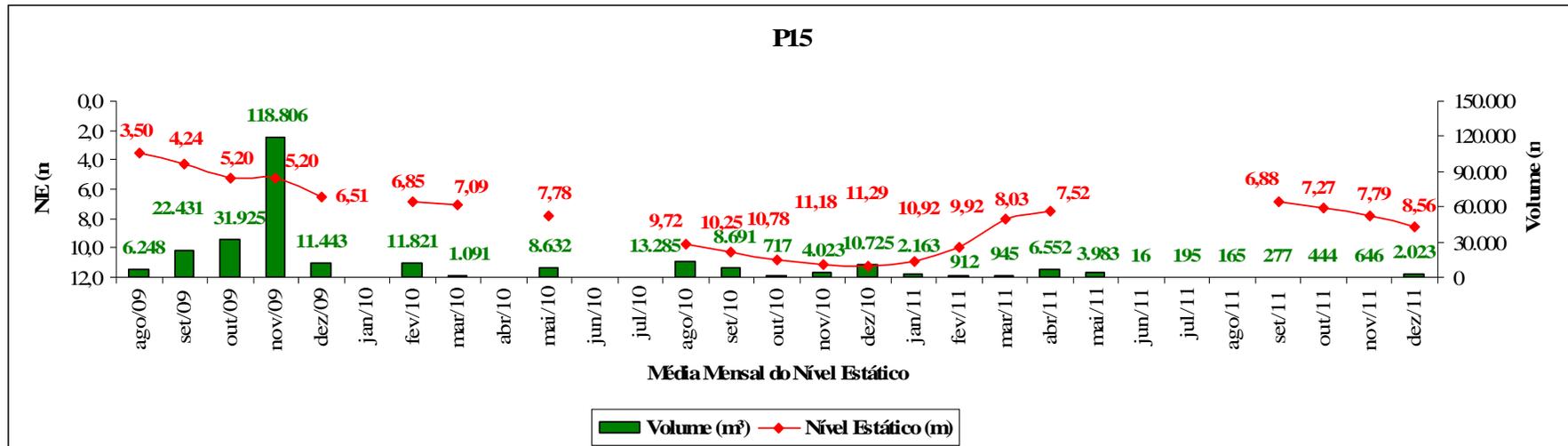
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 26 - Média mensal do nível estático do P15 e precipitação



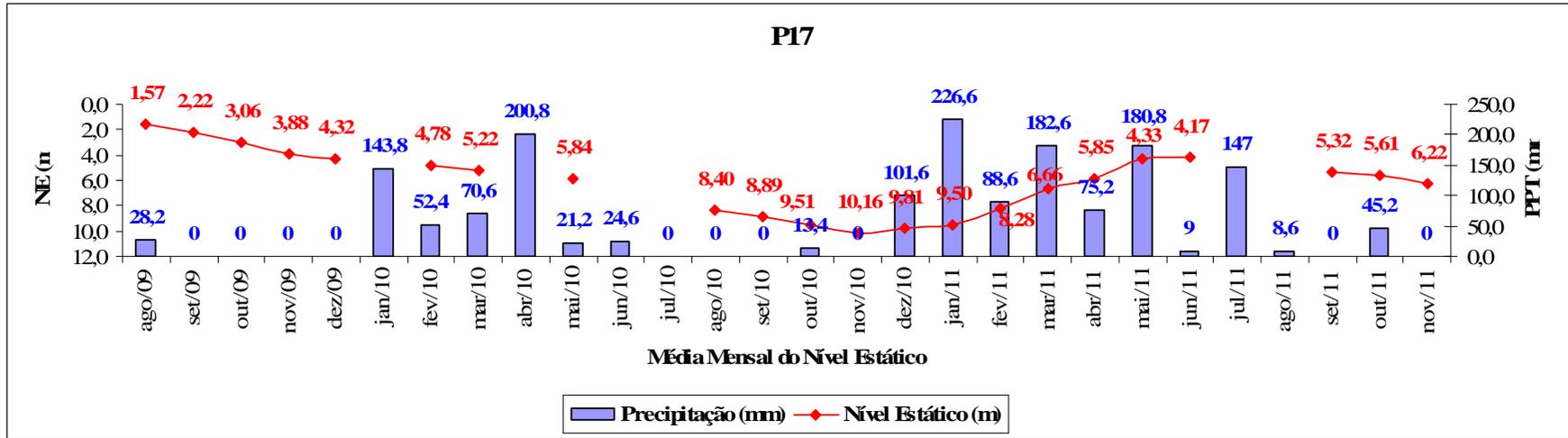
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 27 - Média mensal do nível estático do P15 e volume explotado



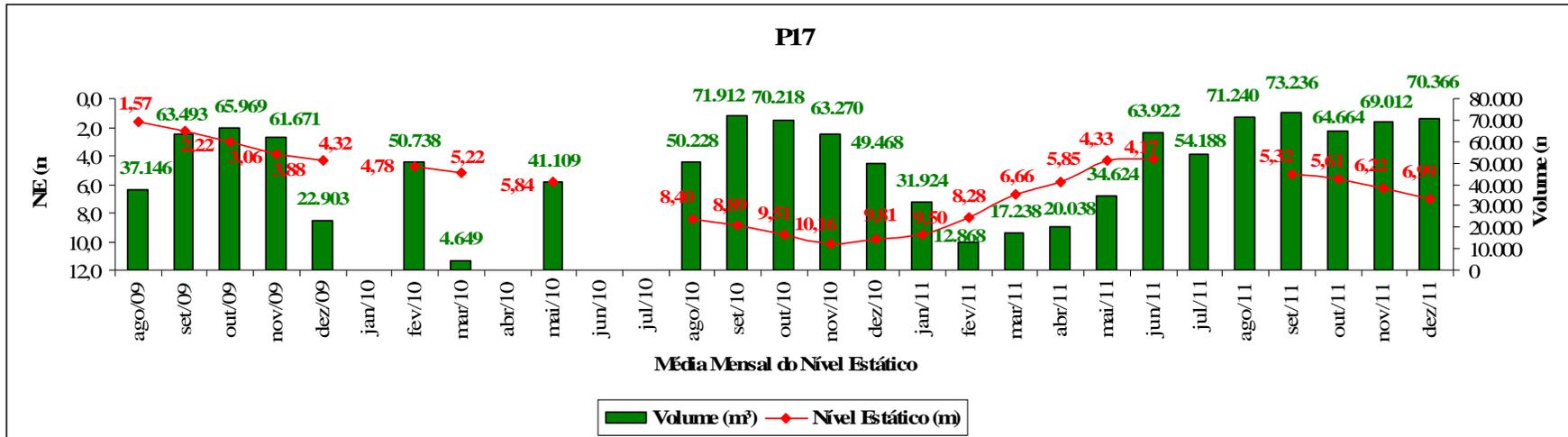
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 28 - Média mensal do nível estático do P17 e precipitação



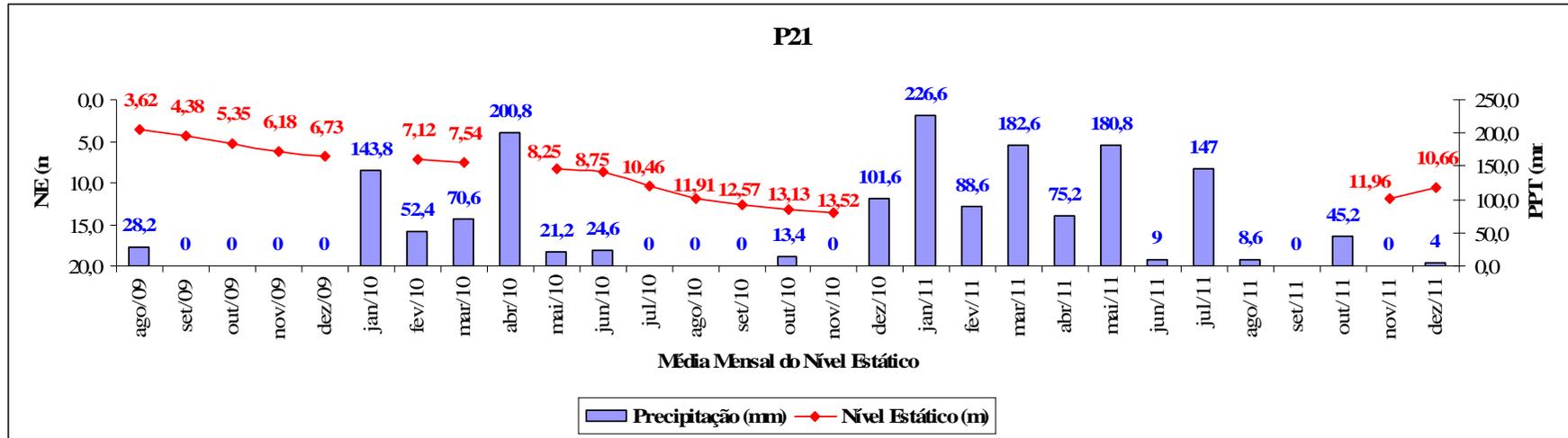
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 29 - Média mensal do nível estático do P17 e volume explotado



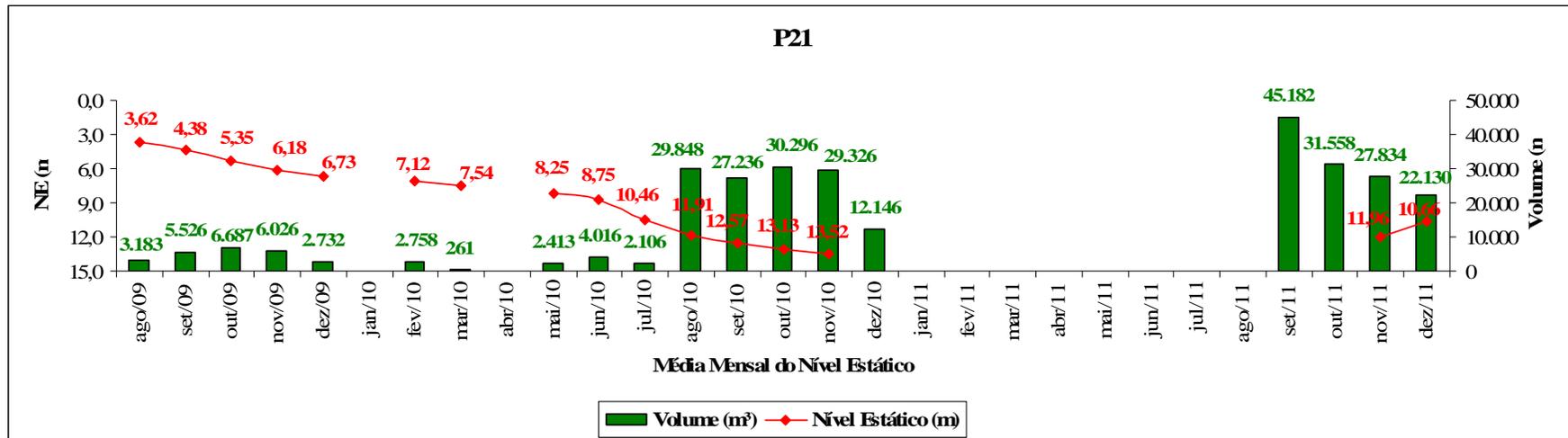
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 30 - Média mensal do nível estático do P21 e precipitação



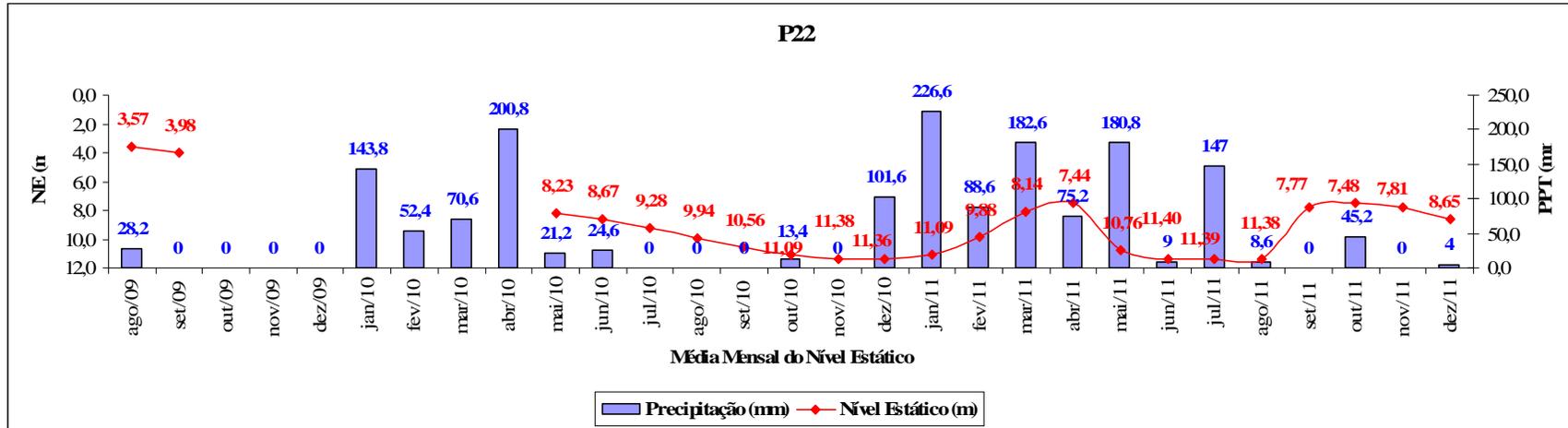
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 31 - Média mensal do nível estático do P21 e volume explotado



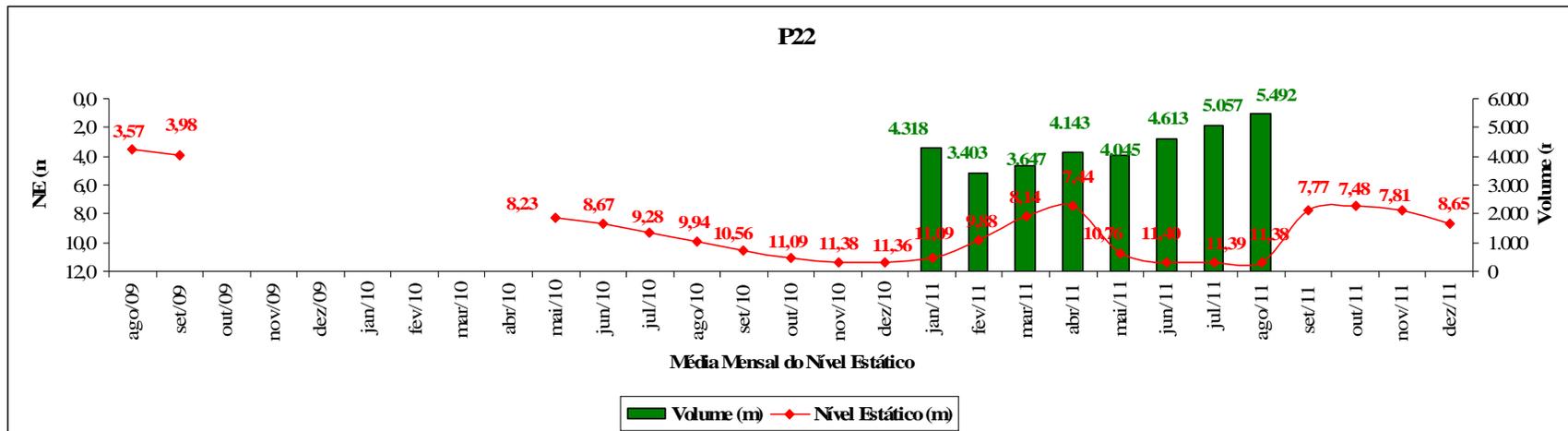
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 32 - Média mensal do nível estático do P22 e precipitação



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 33 - Média mensal do nível estático do P22 e volume explotado



Fonte: elaborada pelo autor.

7.2 Hidroquímica

A avaliação das características hidroquímicas das águas subterrâneas no aquífero Jandaíra se refere a seis coletas realizadas em dezembro/2010; março, maio, julho, setembro e novembro/2011. A Tabela 6 mostra a concentração, em mg/L, dos principais cátions e ânions presentes, em amostras dos poços P2 a P15, P17, P18 P20 P22 e P23. A Figura 34 apresenta a localização dos poços amostrados para hidroquímica e os sumidouros encontrados na área.

Tabela 6 - Concentrações dos ânions e cátions identificados em poços do Aquífero Jandaíra

Data	pH	T (°C)	CE (µS/cm)	Dureza	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	Fe
P2													
dez/10	6,46	29,00	3116	1000,0	312,0	53,5	91,7	6,2	226,1	701,8	10,7	68,7	<LQ
set/11	7,07	28,90	1905	760,0	216,0	53,5	81,9	2,6	468,4	346,5	6,9	44,2	<LQ
nov/11	6,94	30,20	1926	760,0	240,0	38,9	63,6	2,6	516,9	389,9	7,4	50,9	<LQ
P3													
dez/10	6,85	30,13	1297	370,0	92,0	34,0	48,9	6,2	306,9	125,0	22,6	38,7	<LQ
mar/11	7,20	29,20	1253	530,0	140,0	43,7	62,3	4,9	516,9	144,2	26,5	48,4	<LQ
mai/11	7,10	29,45	1151	440,0	112,0	38,9	57,8	1,8	452,3	158,6	0,5	54,5	<LQ
jul/11	7,24	29,20	1318	500,0	116,0	51,0	74,5	3,9	542,7	144,4	14,0	61,6	<LQ
set/11	7,13	29,90	1250	440,0	96,0	48,6	70,8	2,6	549,2	144,4	6,5	44,2	<LQ
nov/11	7,21	29,20	1243	500,0	148,0	31,6	47,1	2,6	613,8	149,2	6,9	31,9	<LQ
P4													
dez/10	6,67	30,53	1854	450,0	104,0	46,2	78,8	6,2	371,5	274,0	24,5	52,5	0,62
mar/11	7,20	30,00	1670	600,0	152,0	53,5	87,7	4,9	452,3	278,8	29,4	57,4	<LQ
mai/11	7,00	29,10	1634	540,0	124,0	55,9	97,7	3,5	403,8	322,1	3,7	64,9	<LQ
jul/11	7,20	29,90	1635	580,0	140,0	55,9	87,5	3,9	500,7	274,0	8,3	60,3	<LQ
set/11	7,39	30,10	1599	530,0	136,0	46,2	91,3	2,6	497,5	259,9	14,9	47,7	<LQ
nov/11	7,21	31,00	1243	580,0	152,0	48,6	70,8	2,6	520,1	259,9	14,4	55,8	<LQ
P5													
dez/10	6,66	29,72	1886	590,0	160,0	46,2	80,9	6,2	500,7	312,5	23,6	66,2	<LQ
mar/11	7,10	29,00	1833	660,0	176,0	53,5	101,2	4,9	484,6	322,1	33,9	61,6	0,90
mai/11	7,10	30,00	1667	590,0	124,0	55,9	97,7	3,5	403,8	322,1	3,7	64,9	<LQ
jul/11	7,28	30,10	1778	620,0	160,0	53,5	91,3	3,9	523,4	307,7	17,8	68,0	<LQ
set/11	7,37	29,20	1797	560,0	148,0	46,2	99,0	3,9	500,7	317,7	16,3	60,5	0,03
nov/11	7,14	30,50	1787	610,0	172,0	43,7	78,2	2,6	555,7	312,9	15,4	45,8	<LQ
P6													
dez/10	6,68	29,21	2490	630,0	168,0	51,0	98,3	6,2	355,4	447,1	31,9	87,9	0,05
mar/11	7,10	29,10	2370	780,0	228,0	51,0	115,2	4,9	484,6	471,1	21,1	34,9	0,08
mai/11	7,00	29,00	2192	770,0	208,0	60,8	97,7	1,8	420,0	495,1	17,3	106,5	<LQ
jul/11	7,07	28,20	2433	810,0	96,0	138,5	120,8	3,9	520,1	480,7	28,9	116,3	<LQ
set/11	7,15	29,00	2374	770,0	136,0	104,5	122,9	2,6	452,3	447,6	16,8	74,8	<LQ
nov/11	7,02	30,10	2337	830,0	232,0	60,8	95,2	2,6	536,3	481,3	18,7	89,0	<LQ
P7													
dez/10	6,65	30,94	1971	490,0	112,0	51,0	89,5	6,2	355,4	274,0	29,9	47,3	<LQ
mar/11	7,20	30,40	1551	570,0	68,0	97,2	81,2	4,9	452,3	254,8	33,9	50,4	0,02
mai/11	7,10	30,20	1404	490,0	116,0	48,6	78,2	3,5	420,0	274,0	<LQ	47,2	<LQ
jul/11	7,20	30,10	1603	570,0	152,0	46,2	81,9	3,9	471,7	288,4	13,0	53,0	<LQ

Continua.

Continuação.

Tabela 6 - Concentrações dos ânions e cátions identificados em poços do Aquífero Jandaíra

Data	pH	T (°C)	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Dureza	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	Fe
set/11	7,54	30,0	1769	550,0	148,0	43,7	95,2	2,6	497,5	317,7	17,3	53,0	0,12
nov/11	7,10	31,0	1806	660,0	168,0	58,3	76,3	2,6	533,0	346,5	11,6	58,2	<LQ
P8													
dez/10	6,84	27,92	1657	430,0	120,0	31,6	76,7	6,2	306,9	250,0	33,9	48,9	0,01
mar/11	7,2	28,50	1620	570,0	176,0	53,5	101,2	4,9	484,6	322,1	32,9	45,4	<LQ
jul/11	7,23	31,40	1638	580,0	148,0	51,0	89,4	3,9	474,9	293,2	14,9	49,2	<LQ
set/11	7,26	31,20	1626	600,0	160,0	48,6	91,3	2,6	452,3	284,0	19,7	37,1	0,10
nov/11	7,26	30,70	1618	570,0	164,0	38,9	65,5	2,6	510,4	284,0	11,1	55,0	<LQ
P9													
dez/10	6,62	28,94	1891	590,0	136,0	60,8	87,3	6,2	452,3	322,1	24,5	61,1	<LQ
mar/11	7,30	29,00	1757	580,0	152,0	48,6	98,9	4,9	403,8	274,0	21,6	26,4	0,03
mai/11	7,10	30,20	1673	600,0	112,0	77,8	88,9	5,3	452,3	350,9	< LQ	58,9	<LQ
jul/11	7,20	30,90	1795	590,0	116,0	72,9	101,0	2,6	458,7	379,8	37,3	110,6	0,24
set/11	7,20	31,60	1793	530,0	112,0	60,8	108,8	3,9	478,1	327,3	10,7	58,9	<LQ
nov/11	7,41	30,90	1744	600,0	136,0	63,2	73,6	2,6	494,3	322,5	13,0	43,0	0,26
P10													
mai/11	6,90	29,00	2086	690,0	196,0	48,6	104,5	7,0	420,0	471,1	0,9	48,0	<LQ
jul/11	7,23	29,80	2238	740,0	148,0	89,9	129,0	10,5	478,1	480,7	9,7	83,5	<LQ
set/11	7,13	31,10	1989	720,0	160,0	77,8	120,8	3,9	484,6	389,9	15,9	53,6	0,07
nov/11	7,36	30,70	1953	650,0	164,0	58,3	73,6	2,6	507,2	375,4	17,3	49,9	<LQ
P11													
dez/10	7,53	30,72	1837	450,0	104,0	46,2	96,0	6,2	387,7	259,6	22,1	57,8	<LQ
mar/11	7,70	30,30	1590	540,0	108,0	65,6	98,3	4,9	468,4	254,8	< LQ	55,6	<LQ
mai/11	7,10	30,40	1307	470,0	84,0	63,2	86,8	3,5	452,3	221,1	4,1	55,6	<LQ
jul/11	7,32	30,10	1458	490,0	68,0	77,8	93,2	5,3	491,1	216,3	4,6	57,4	<LQ
set/11	7,33	30,80	1433	420,0	100,0	41,3	97,1	2,6	481,4	221,4	11,6	28,8	<LQ
nov/11	7,18	30,80	1516	560,0	108,0	70,5	59,8	2,6	533,0	245,5	15,4	27,7	<LQ
P12													
mai/11	7,30	30,10	1704	530,00	112,0	60,80	123,00	7,00	355,40	322,1	27,90	68,40	<LQ
jul/11	7,38	30,20	1870	580,00	104,0	77,80	112,80	6,60	410,30	365,3	15,40	83,30	<LQ
set/11	7,35	31,50	1822	620,00	124,0	75,30	116,80	5,30	394,10	356,2	20,20	55,60	<LQ
nov/11	7,23	30,40	1827	590,00	128,0	65,60	91,30	3,90	439,40	346,5	14,90	73,70	<LQ
P13													
dez/10	6,81	31,39	2173	580,0	140,0	55,9	100,5	6,2	371,5	379,8	46,4	75,9	<LQ
mar/11	7,50	30,30	1975	610,0	160,0	51,0	115,2	4,9	323,1	384,6	53,1	52,7	0,03
mai/11	7,20	30,20	1798	600,0	128,0	68,0	111,3	10,6	355,4	379,8	39,8	50,4	<LQ
jul/11	7,33	30,80	1976	570,0	120,0	65,6	112,8	7,9	329,5	389,4	24,5	43,5	<LQ
set/11	7,41	31,10	1943	610,0	140,0	63,2	120,8	6,6	345,7	389,9	32,9	49,4	<LQ
nov/11	7,47	30,30	2001	650,0	152,0	65,6	93,2	6,6	397,4	409,1	25,5	37,2	<LQ
P14													
dez/10	6,67	29,27	1835	550,0	128,0	55,9	87,3	6,2	420,0	298,0	28,9	75,9	<LQ
mar/11	7,30	29,60	1890	570,0	148,0	48,6	105,8	4,9	339,2	317,3	< LQ	47,4	<LQ
mai/11	7,10	29,40	1504	500,0	120,0	48,6	106,8	7,0	387,7	293,2	16,3	63,8	<LQ
jul/11	7,24	30,50	1594	520,0	108,0	60,8	101,0	6,6	458,7	264,4	12,6	69,5	<LQ
set/11	7,28	31,20	1616	550,0	120,0	60,8	104,9	5,3	458,7	274,4	21,6	63,0	<LQ

Continua.

Conclusão.

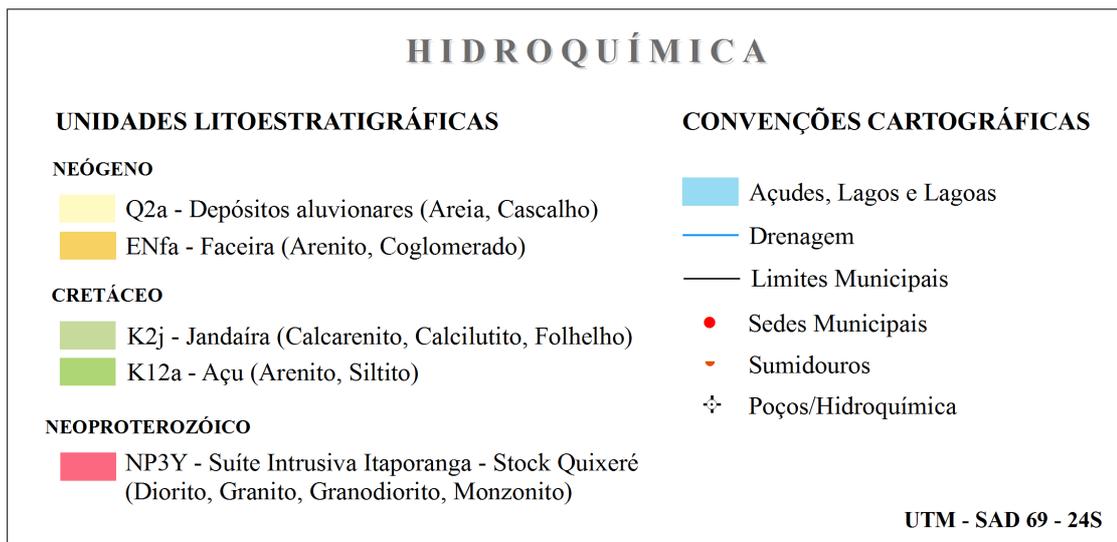
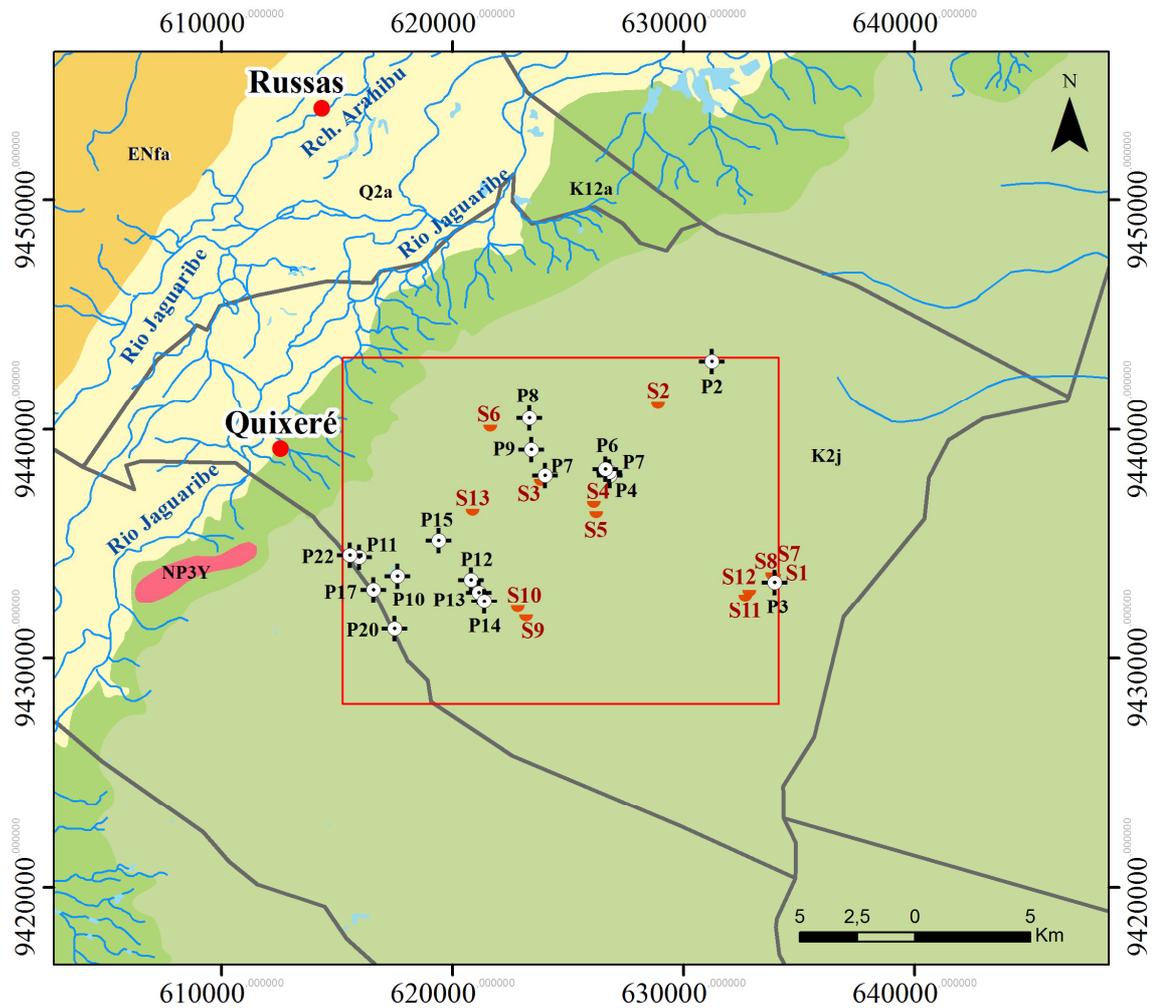
Tabela 6 - Concentrações dos ânions e cátions identificados em poços do Aquífero Jandaíra

Data	pH	T (°C)	CE (µS/cm)	Dureza	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	Fe
nov/11	7,61	30,30	1676	550,0	128,0	55,9	81,9	6,6	484,6	284,0	15,9	60,3	<LQ
P15													
dez/10	6,54	29,00	1721	520,0	120,0	53,5	89,5	6,2	484,6	269,2	29,9	63,5	<LQ
mar/11	7,30	30,00	1692	590,0	136,0	49,0	98,9	4,9	468,4	250,0	48,0	60,8	0,18
jul/11	7,40	30,10	1637	570,0	104,0	75,3	91,3	5,3	481,4	298,0	21,1	58,2	<LQ
set/11	7,44	30,20	1603	540,0	100,0	70,5	99,0	5,3	445,8	264,7	22,6	39,6	0,44
nov/11	7,78	30,00	1604	540,0	132,0	51,0	87,5	3,9	510,4	279,2	15,9	57,4	0,11
P17													
dez/10	6,88	31,39	2051	450,0	124,0	34,0	96,0	6,2	290,8	302,8	45,4	53,2	0,21
mar/11	7,30	30,20	1829	600,0	200,0	24,3	105,8	4,9	420,0	312,5	34,8	64,3	0,02
mai/11	7,60	29,30	1948	630,0	152,0	60,8	76,1	7,0	436,1	384,6	< LQ	68,4	<LQ
jul/11	7,29	29,60	1858	610,0	136,0	65,6	95,2	6,6	420,0	394,2	20,2	61,6	0,24
set/11	7,28	30,60	1780	600,0	140,0	60,8	114,8	5,3	452,3	284,0	18,3	96,8	<LQ
nov/11	7,63	30,10	1741	590,0	144,0	55,9	92,9	3,9	516,9	351,4	19,2	45,8	<LQ
P18													
dez/10	6,81	31,05	1994	540,0	124,0	55,9	87,3	6,2	387,7	326,9	39,3	65,9	< LQ
mar/11	7,30	31,00	2260	720,0	168,0	72,9	122,4	4,9	355,4	495,1	< LQ	64,6	< LQ
mai/11	7,10	30,00	2031	670,0	132,0	82,6	100,0	8,8	355,4	490,3	1,8	170,4	< LQ
jul/11	7,16	30,00	2053	660,0	128,0	82,6	116,8	7,9	390,9	418,2	17,8	74,6	< LQ
set/11	7,30	30,10	1918	600,0	120,0	72,9	122,9	6,6	387,7	335,1	24,5	71,4	0,37
nov/11	7,40	30,80	1995	640,0	144,0	68,0	88,4	5,3	432,9	389,9	10,2	58,2	< LQ
P20													
dez/10	6,81	29,25	1467	460,0	96,0	53,5	87,3	6,2	468,4	225,9	25,5	51,7	<LQ
mar/11	7,30	30,00	1523	500,0	104,0	58,3	98,9	4,9	484,6	230,7	16,8	61,1	<LQ
mai/11	7,50	30,10	1521	490,0	96,0	60,8	76,1	5,3	468,4	245,2	< LQ	58,4	<LQ
jul/11	7,45	30,00	1765	610,0	120,0	75,3	102,9	5,3	497,5	293,2	25,5	91,9	<LQ
set/11	7,57	30,60	1423	550,0	108,0	68,0	104,9	3,9	542,7	211,8	14,4	44,0	<LQ
nov/11	7,49	30,50	1704	620,0	120,0	77,8	77,7	5,3	497,5	259,9	26,0	111,5	0,02
P22													
dez/10	6,88	32,00	17,80	470,0	136,0	31,6	70,6	6,2	355,4	274,0	35,3	39,2	<LQ
mar/11	7,20	31,00	1630	590,0	168,0	41,3	85,5	4,9	420,0	264,4	44,4	41,8	<LQ
mai/11	7,60	30,10	1190	380,0	104,0	29,2	80,4	5,3	290,8	211,5	8,8	39,6	<LQ
jul/11	7,24	30,20	1446	490,0	116,0	48,6	80,0	2,6	436,1	221,1	20,2	37,0	<LQ
set/11	7,28	31,50	1708	600,0	160,0	48,6	95,2	3,9	436,1	279,2	34,8	41,3	0,01
nov/11	7,10	31,70	1707	630,0	156,0	31,6	65,5	2,6	462,0	255,1	35,3	36,1	<LQ
P23													
mar/11	7,00	29,00	2870	870,0	232,0	70,5	199,2	13,9	468,4	495,1	0,5	182,7	0,07
mai/11	6,80	29,10	2547	870,0	148,0	121,5	132,6	10,6	436,1	615,3	1,8	170,4	< LQ
jul/11	7,28	29,00	2363	720,0	140,0	89,9	133,2	10,5	426,4	495,1	12,1	135,6	< LQ
set/11	7,51	30,20	2020	670,0	134,0	81,4	122,9	7,9	277,8	351,4	10,7	54,1	0,16
nov/11	7,33	29,30	1960	630,0	136,0	70,5	90,6	7,9	549,2	370,6	9,7	14,6	< LQ

Fonte: elaborada pelo autor.

Nota: LQ = Limite de Quantificação.

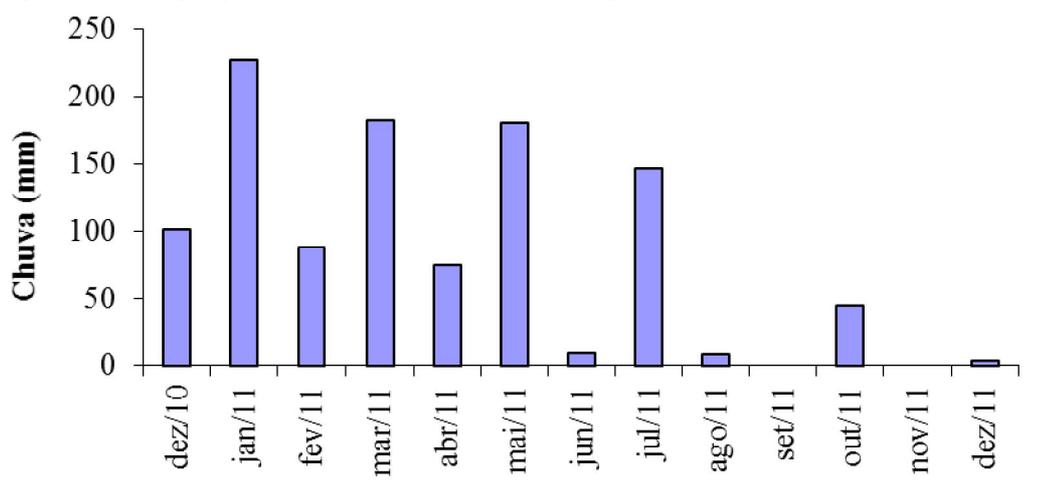
Figura 34 - Localização dos poços amostrados para hidroquímica e sumidouros



Fonte: elaborada pelo autor.

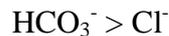
As maiores precipitações ocorridas durante o período de monitoramento aconteceram nos meses de dez/2010 a jul/2011 como mostram os dados do Posto Meteorológico de Quixeré (FIGURA 35). A precipitação total anual em 2011 foi de 967,6 mm, acima da média na região.

Figura 35 - Precipitação mensal em dezembro/2010 e de janeiro a dezembro/2011

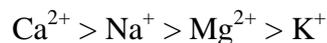


Fonte: FUNCEME, 2013.

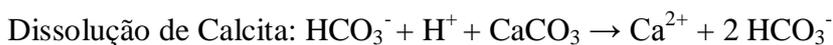
As Figuras 36 a 52 apresentam as concentrações de cátions e ânions nas amostras dos poços P2 a P15, P17, P20 e P22, coletadas no período de dez/2010 a nov/2011. Elas mostram que, quanto aos ânions, predomina a relação:



A relação $\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$ foi observado no início do monitoramento nos poços P2, P6 e P10. As concentrações dos cátions satisfazem a relação:



Estes resultados podem ser explicados pelo processo de dissolução de carbonatos desses cátions que ocorrem no cárstico, principalmente durante a recarga, por meio de reações do tipo:



Portanto, estes processos liberam os íons HCO_3^- , Ca^{2+} e Mg^{2+} . A solubilidade do íon cálcio varia de moderada a alta e, geralmente, o cálcio apresenta-se sob a forma de bicarbonato e raramente como carbonato. É um dos principais íons dissolvidos na água e o

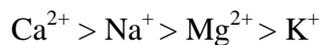
elemento mais abundante nas águas naturais. O íon magnésio é mais solúvel do que o íon cálcio, portanto, mais difícil de precipitar, por isso ocorre geralmente na forma de bicarbonato, sendo sua fonte principal a dissolução de rochas carbonáticas. Juntamente com o íon cálcio e o íon magnésio é o responsável pela dureza das águas, conferindo gosto salobro à água.

O K^+ , cátion com mais baixa concentração nas águas analisadas, em geral, ocorre em baixas concentrações e muitas vezes está ausente em águas subterrâneas. Sua característica mais importante é a participação intensa no processo de troca iônica e a facilidade de ser adsorvido por minerais argilosos. A sua principal fonte são os minerais das rochas ígneas e metamórficas e os evaporitos.

A origem do Cl^- nas águas subterrâneas é variada. Sua presença serve como indicador de poluição quando apresenta concentração acima da média regional. Frequentemente, ele se associa ao íon cálcio para formar cloreto de cálcio, não permitindo a sua saturação. O bicarbonato, o íon magnésio e o íon sódio aparecem nas mesmas concentrações nos meses de chuva e nos de escassez.

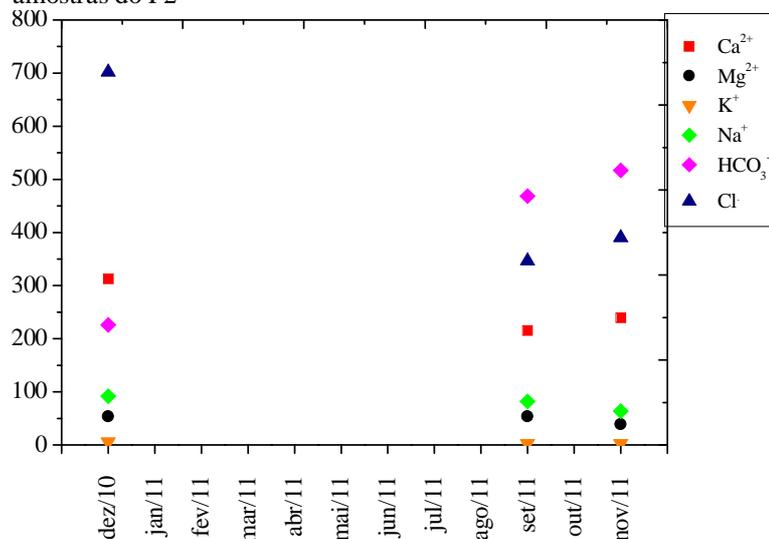
O bicarbonato dissolvido nas águas forma, primeiramente, bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$), que tem solubilidade relativamente baixa, precipitando facilmente.

No poço P2 as concentrações iônicas apresentam as relações (FIGURA 36):



$Cl^- > HCO_3^-$ em dezembro/2010 e $HCO_3^- > Cl^-$ em setembro e novembro/2011.

Figura 36 - Concentrações de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P2



Fonte: elaborada pelo autor.

As concentrações dos cátions e ânions em amostras dos poços P3, P4 e P5 (FIGURAS 37, 38 e 39) apresentaram:

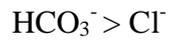
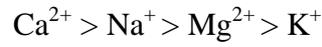
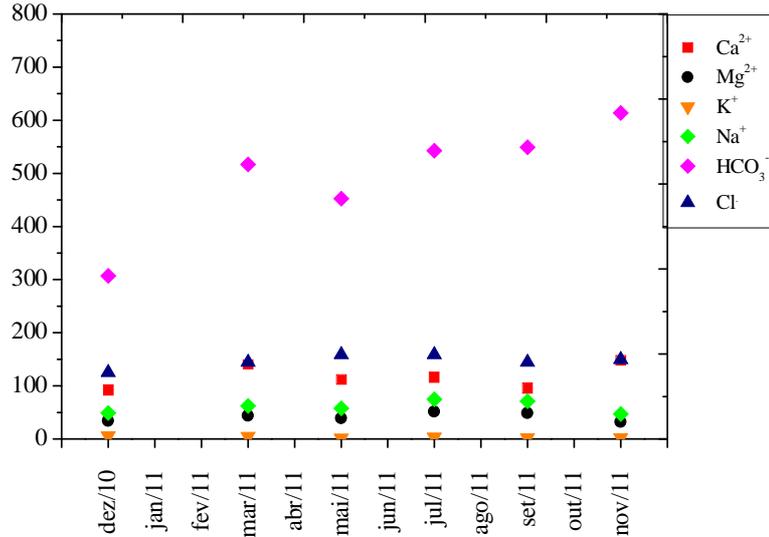
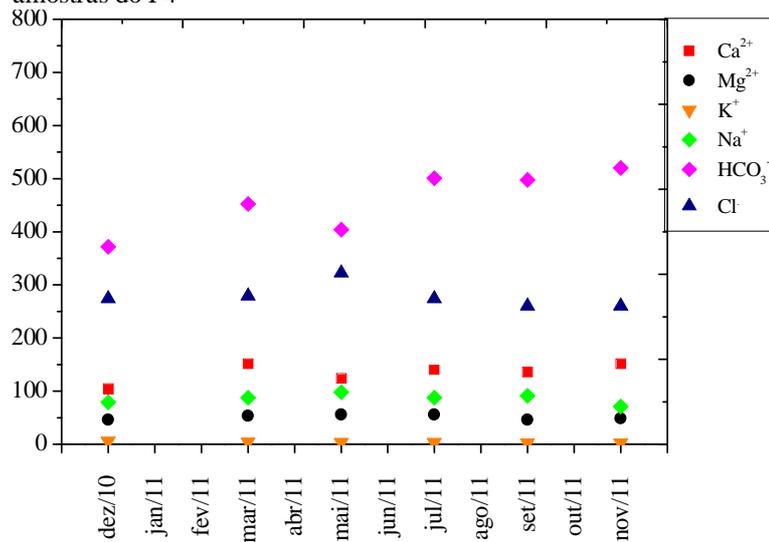


Figura 37 - Concentrações de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P3



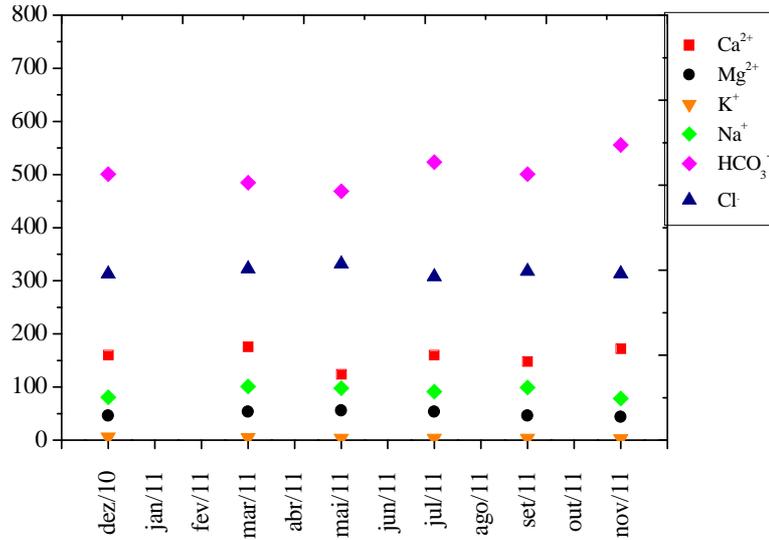
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 38 - Concentrações de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P4



Fonte: elaborada pelo autor.

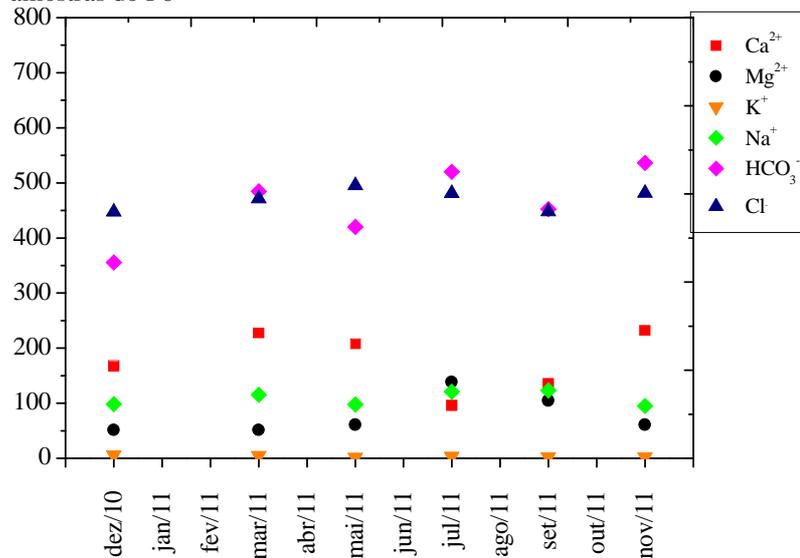
Figura 39 - Concentrações de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P5



Fonte: elaborada pelo autor.

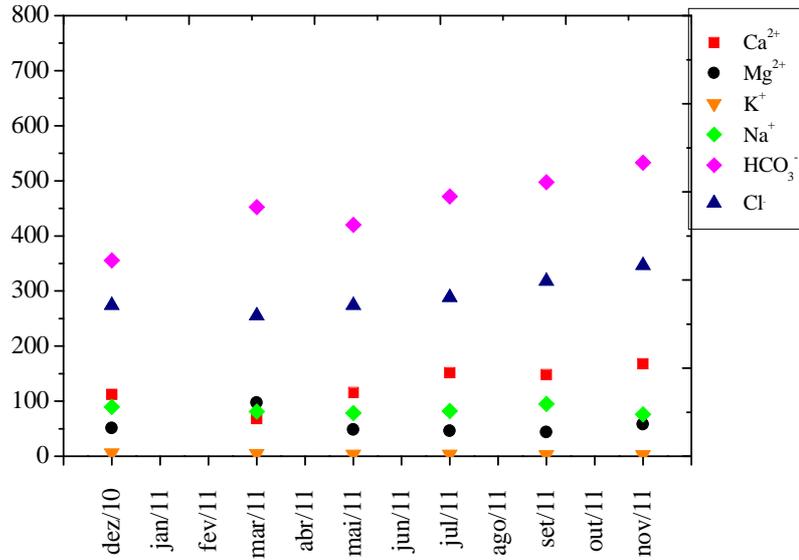
Nas amostras do P6 (FIGURA 40) as concentrações de HCO₃⁻ e Cl⁻ se alternaram mensalmente quanto ao valor mais alto e nos poços P7 (FIGURA 41) e P8 (FIGURA 42), HCO₃⁻ > Cl⁻. Nas águas destes três poços, as concentrações dos cátions satisfazem a Ca²⁺ > Na⁺ > Mg²⁺ > K⁺, com exceção de jul/11 que Mg²⁺ > Na⁺ > Ca²⁺ > K⁺ para o P6 e P7 em mar/11.

Figura 40 - Concentrações de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P6



Fonte: elaborada pelo autor.

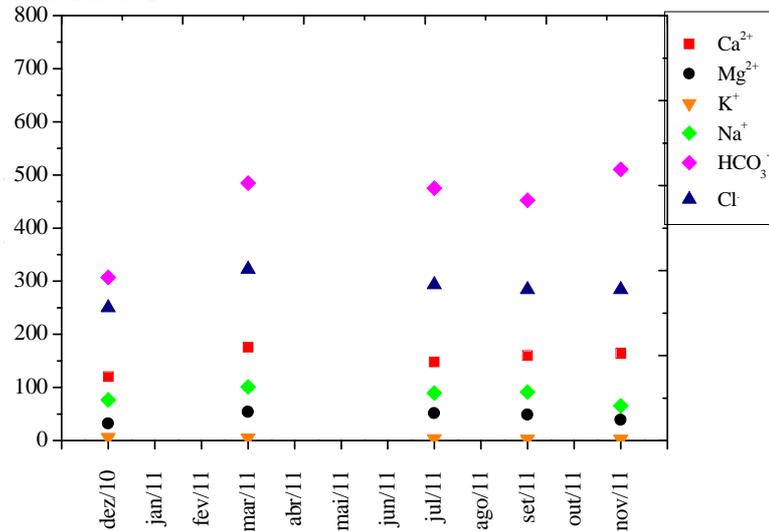
Figura 41 - Concentrações de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P7



Fonte: elaborada pelo autor.

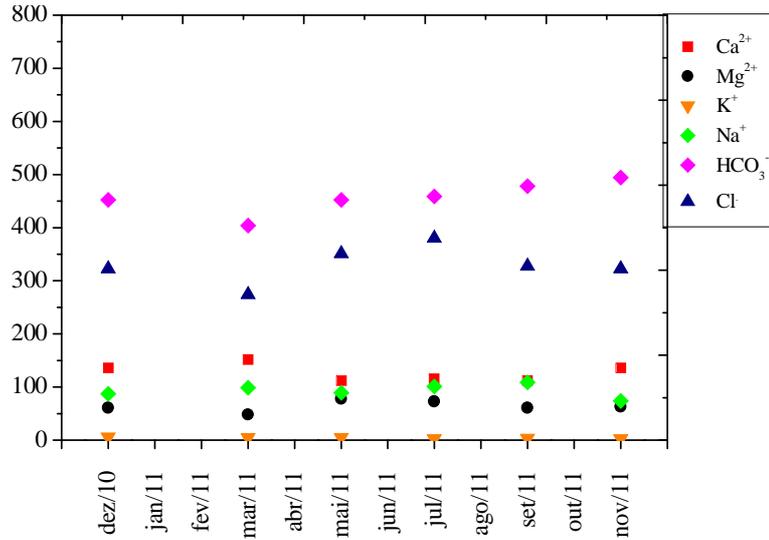
As concentrações dos cátions em amostras dos poços P9, P10 e P11 (FIGURAS 43, 44 e 45) satisfazem a $Ca^{2+} > Na^{+} > Mg^{2+} > K^{+}$; com exceção de jul/11 para o P11 que apresentou a relação $Na^{+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^{+}$. Na amostra de mai/11 do P10, $Cl^{-} > HCO_3^{-}$, e em set e nov/11, $HCO_3^{-} > Cl^{-}$. Esta última também ocorreu em todas as amostras do P9 e P11.

Figura 42 - Concentrações de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P8



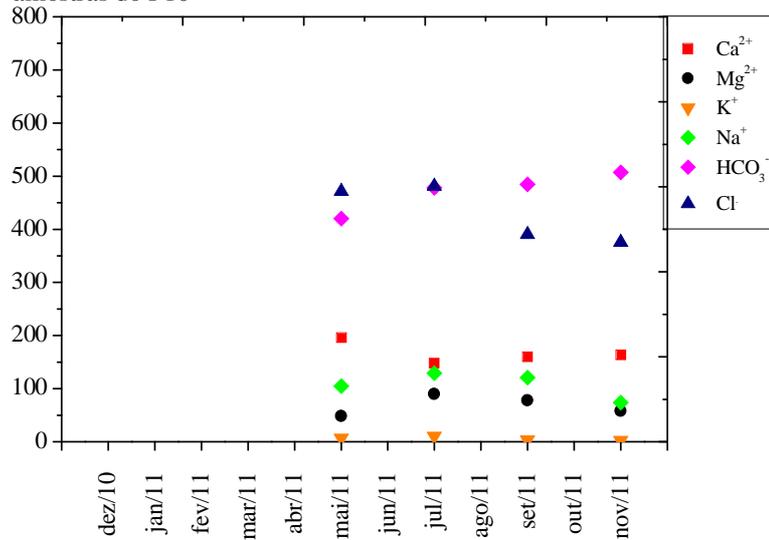
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 43 - Concentrações de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P9



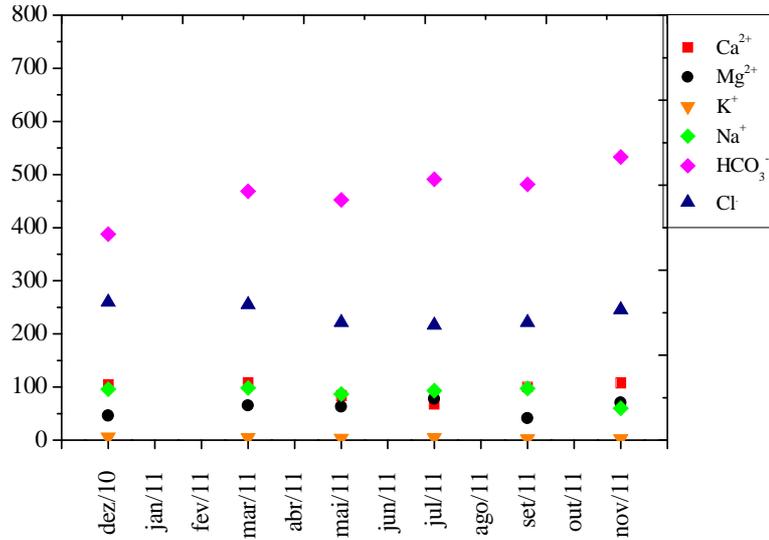
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 44 - Concentrações de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P10



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 45 - Concentrações de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P11



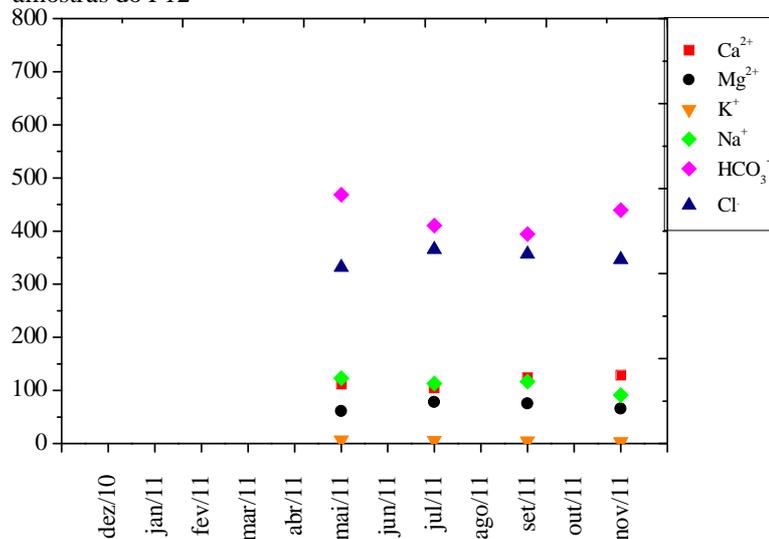
Fonte: elaborada pelo autor.

Nas amostras dos poços P12, P13 e P14 (FIGURAS 46, 47 e 48) as concentrações dos cátions apresentam a relação $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$; em mai/11 e jul/11 as relações para o P12 foram: $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$. As concentrações dos ânions a relação $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$.

Nas amostras dos poços P15, P17 e P20 (FIGURAS 49, 50 e 51) as concentrações dos cátions satisfazem à relação $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$. No início do monitoramento, no P13 e no P17, $\text{HCO}_3^- \approx \text{Cl}^-$ e, nos meses seguintes, em todos os poços, $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$.

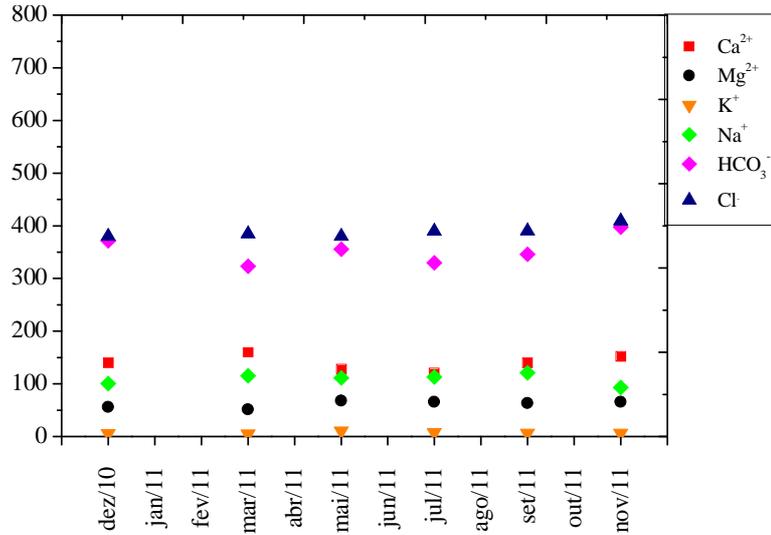
Nas águas do P22 (FIGURA 52) as concentrações dos cátions e ânions satisfazem às relações $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ e $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$.

Figura 46 - Concentração de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P12



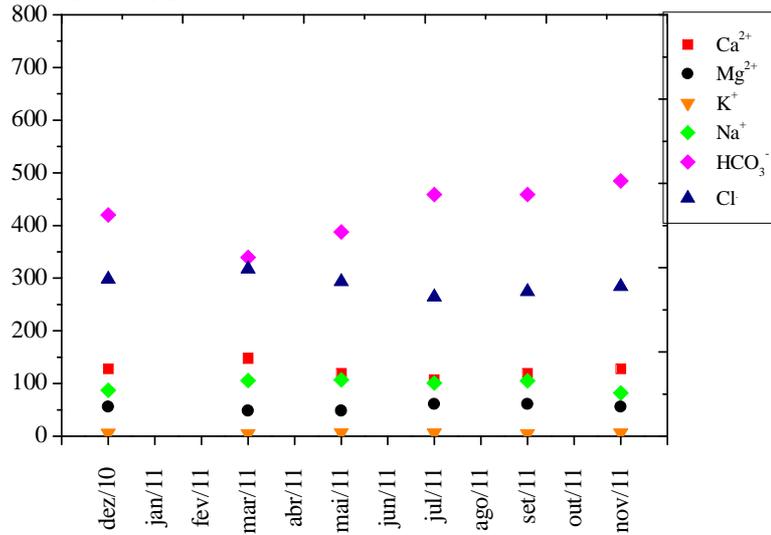
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 47 - Concentração de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P13



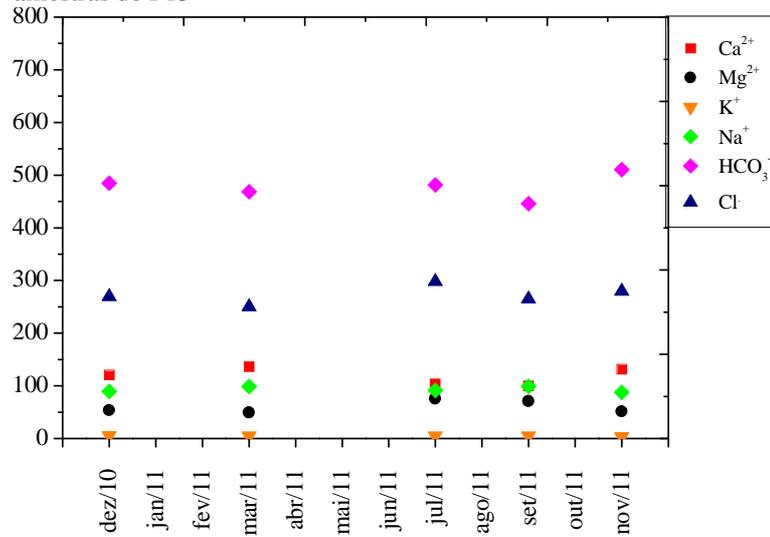
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 48 - Concentração de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P14



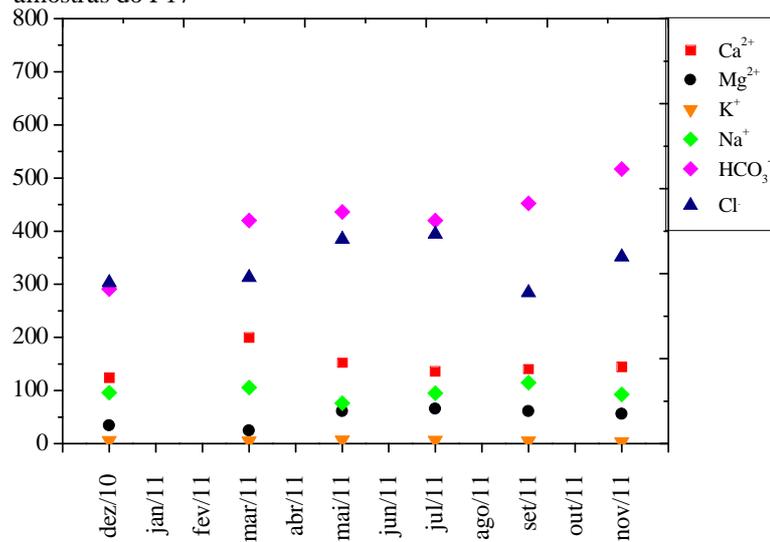
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 49 - Concentração de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P15



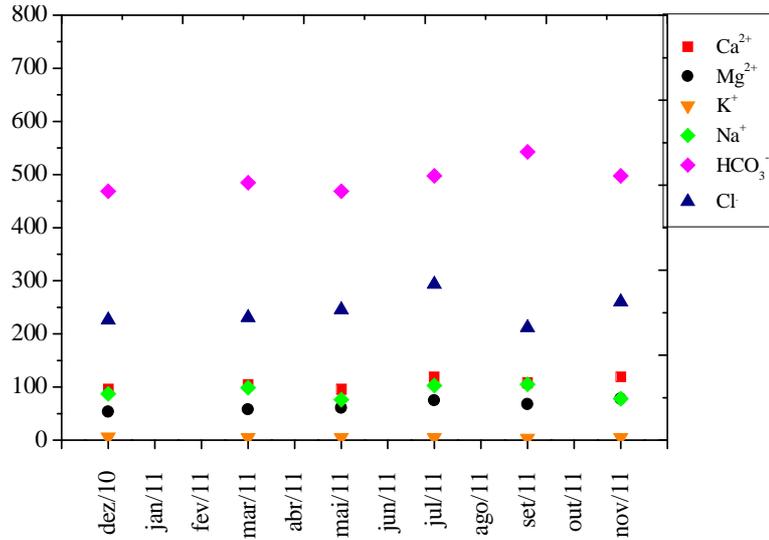
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 50 - Concentração de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P17



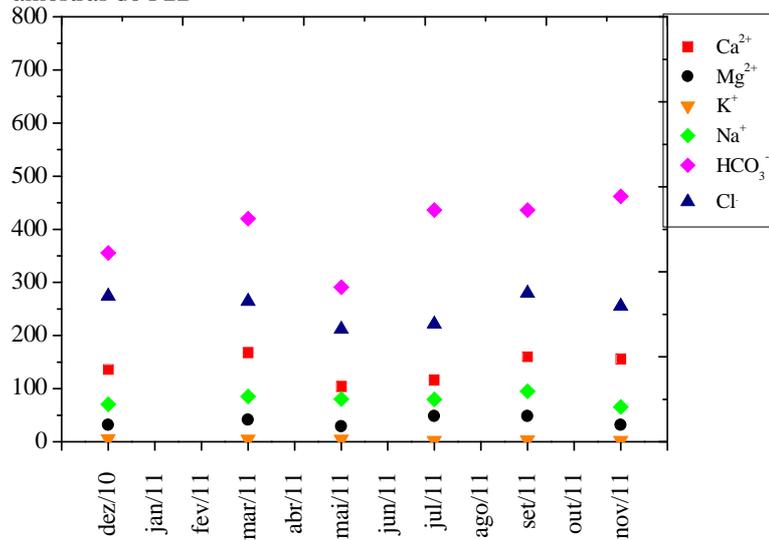
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 51 - Concentração de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P20



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 52 - Concentração de cátions e ânions em função do tempo em amostras do P22



Fonte: elaborada pelo autor.

As concentrações dos cátions e ânions nas Figuras 36 a 52 e na Tabela 7 mostram que as águas apresentam a mesma predominância quanto aos cátions e ânions. A relação entre os dois cátions mais abundantes muda dependendo do período de coleta, seco ou chuvoso.

Tabela 7 - Relações entre os cátions e entre os ânions dos poços amostrados

Cátions	Íons		Poços
		Ânions	
Ca ²⁺ > Na ⁺ > Mg ²⁺ > K ⁺		HCO ₃ ⁻ > Cl ⁻	P2, P3, P4, P5, P7, P8, P12, P13, P14, P22
Ca ²⁺ > Na ⁺ > Mg ²⁺ > K ⁺		HCO ₃ ⁻ e Cl ⁻ alternam	P6, P9, P10, P11
Ca ²⁺ > Na ⁺ > Mg ²⁺ > K ⁺			P15, P17, P20
Ca ²⁺ > Na ⁺ > Mg ²⁺ > K ⁺	HCO ₃ ⁻ ≈ Cl ⁻ no início do monitoramento HCO ₃ ⁻ > Cl ⁻ depois		P13, P17

Fonte: elaborada pelo autor.

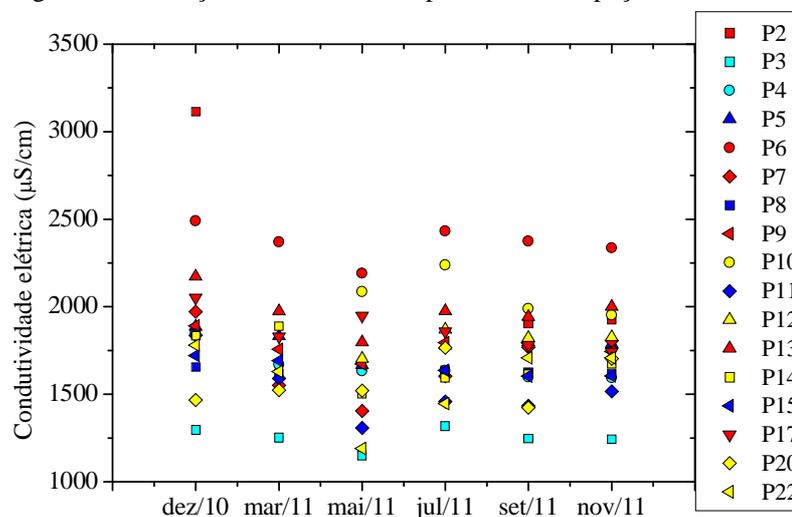
7.2.1 Parâmetros físicos e químicos

As Figuras 53 a 55 mostram a CE em função do tempo em todos os poços amostrados e as isolinhas da variação espacial em cada coleta. São também apresentados e discutidos os valores de pH e as concentrações dos cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ e dos ânions Cl^- , HCO_3^- e do NO_3^- em função do tempo nos poços amostrados (TABELA 6). A variação espacial da dureza, cloreto e nitrato com os dados dos meses de mar/11 e nov/11 é mostrada a seguir.

7.2.1.1 Condutividade elétrica

A Figura 53 mostra a variação da CE de todos os poços com o tempo (TABELA 6) dos 17 poços amostrados, dentre eles, 13 tem valores na faixa de 1500 a 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Uma amostra do P2 foi a que apresentou maior valor, 3116 $\mu\text{S}/\text{cm}$ em dez/10. Após as primeiras chuvas, iniciou-se o processo de diluição e a partir de então manteve CE mais baixa. Na faixa de valores mais baixos estão as amostras do P3 variando de 1151 a 1318 $\mu\text{S}/\text{cm}$ durante o monitoramento. A diluição dos sais no período chuvoso foi perceptível em mai/11 em todos os poços após cinco meses consecutivos de chuvas. As intensas dissoluções são observadas nos poços P22 e P3. A partir de jul/11, a condutividade elétrica volta a crescer, à exceção do P2, atingindo patamares semelhantes aos de dez/10, creditando-se esta mudança a ausência de recarga e atuação da evaporação através de sumidouros, onde as águas subterrâneas estão expostas a pressões atmosféricas.

Figura 53 - Variação da CE com o tempo em todos os poços

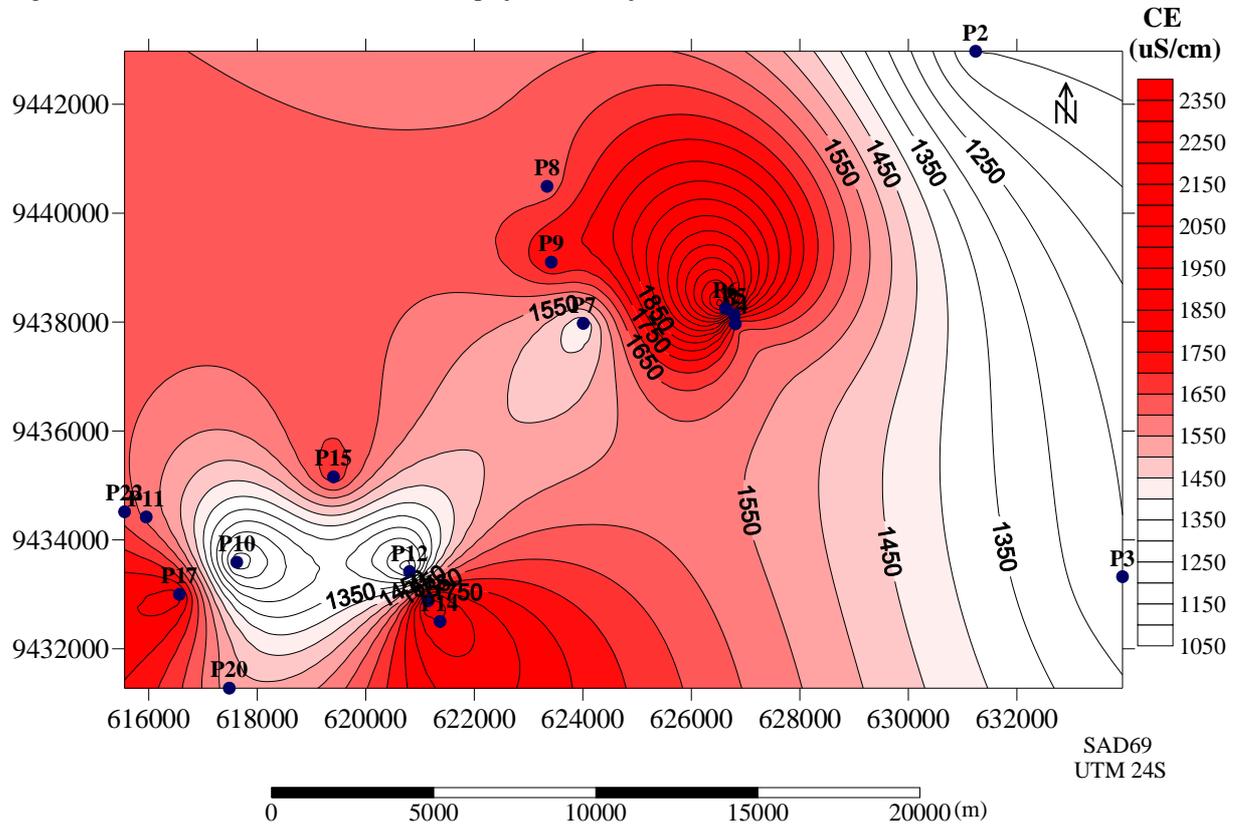


Fonte: elaborada pelo autor.

As Figuras 54 e 55 podem não refletir a realidade, pois os aquíferos cársticos são heterogêneos, além do número de poços não ser muito expressivo.

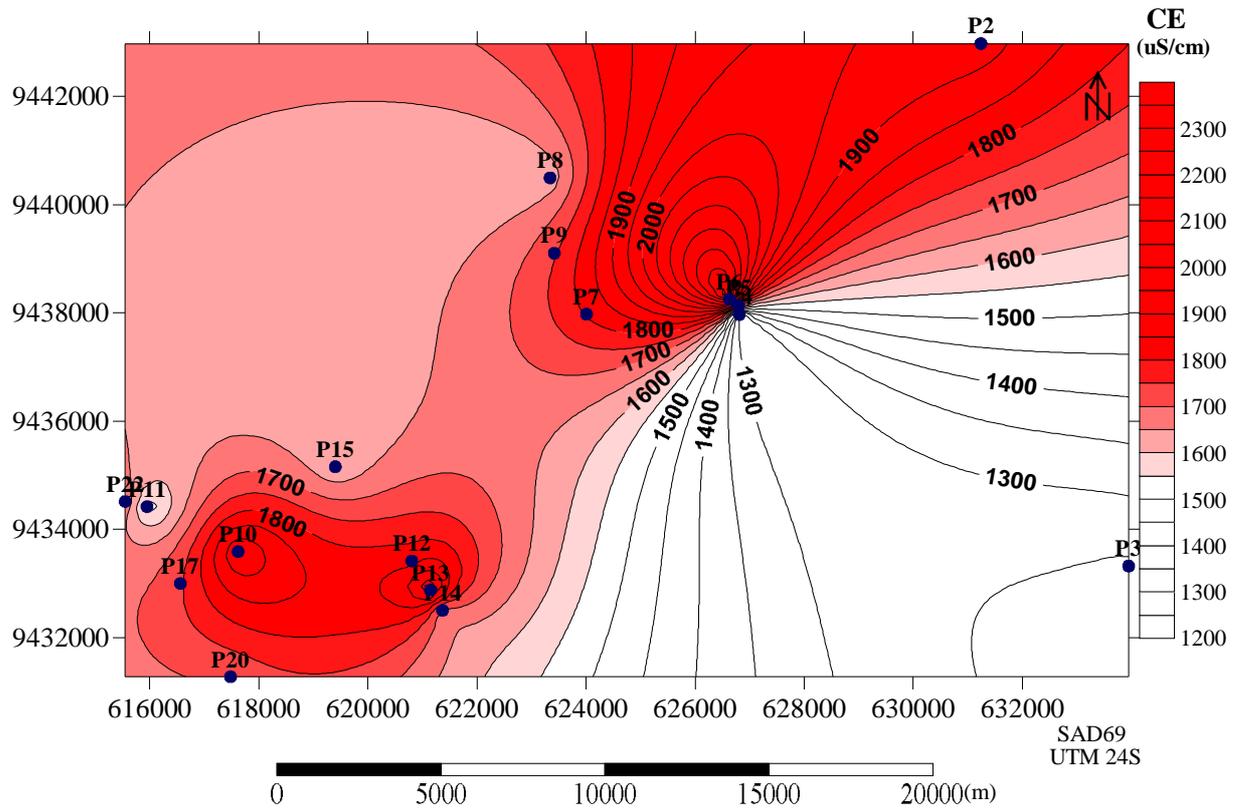
Como mostra a Figura 54 do zoneamento da CE em mar/11, os valores mais altos estão em duas áreas distintas. Na porção nordeste, se encontra a maior concentração de sais nas amostras dos poços P4, P5, P6, P7, P8 e P9. A segunda maior porção está ao sul da área envolvendo os poços P12, P13, P14 e P15. Em nov/11, Figura 55, a área está separada em duas, a zona NE foi expandida atingindo teor de sais mais elevados por enriquecimento do P2, que em mar/11 tinha CE mais baixa, enquanto na porção sudoeste P10 e P12 tiveram valores mais elevados. Portanto, a CE varia com tempo, onde no período chuvoso há o favorecimento da diluição dos sais, ao passo que no período seco a concentração dos sais se eleva.

Figura 54 - Zoneamento da CE de todos os poços em março de 2011



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 55 - Zoneamento da CE de todos os poços em novembro de 2011

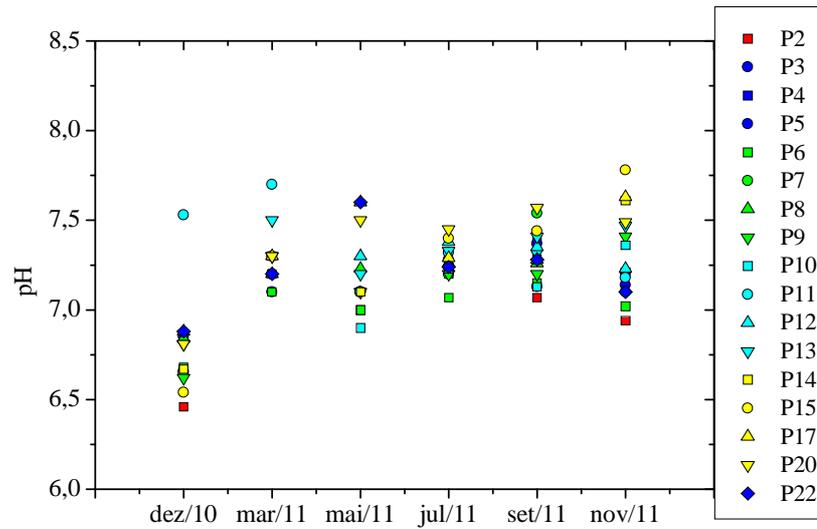


Fonte: elaborada pelo autor.

7.2.1.2 pH

A Figura 56 apresenta o pH medido em campo dos poços amostrados (TABELA 6). Em dez/10, com exceção da amostra do P11, valores do pH foram abaixo de 7,00. Nos meses seguintes a maioria dos poços apresentou pH acima de 7,00, tornando as águas salinas. Esse processo pode ser explicado pela dissolução das rochas calcárias propiciada pela ocorrência de chuvas.

Figura 56 - Variação do pH com o tempo em todos os poços

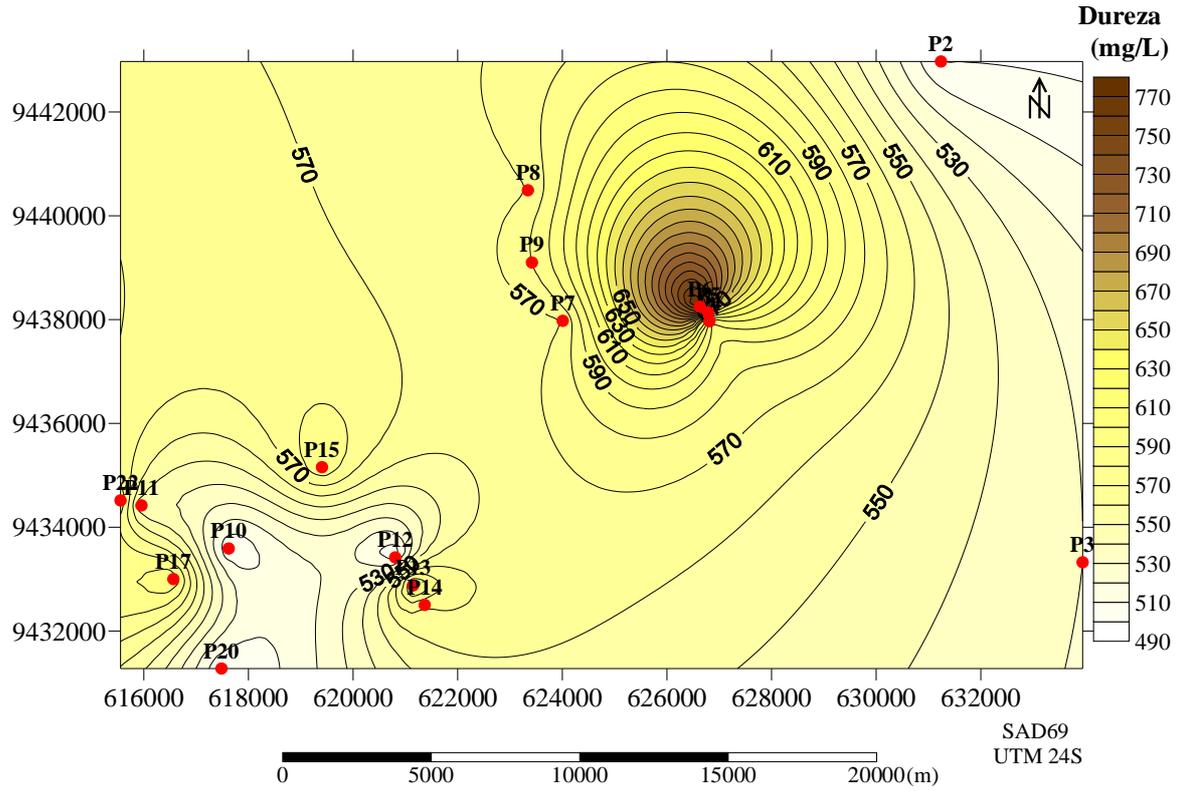


Fonte: elaborada pelo autor.

7.2.1.3 Dureza

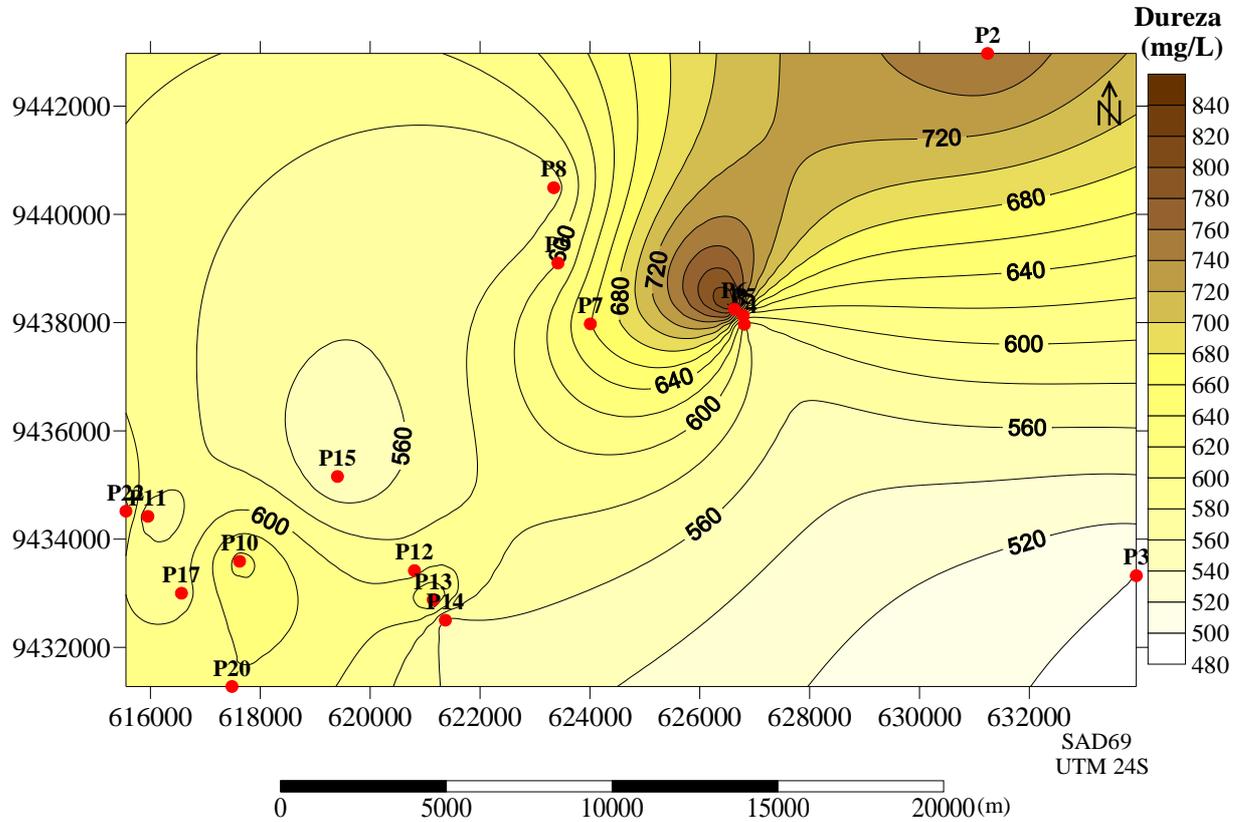
A Figura 57 mostra que em mar/11, na porção central-norte da área as águas estavam mais duras e na porção sudoeste menos duras. Provavelmente, o aporte de água nestes poços pela recarga tenha sido superior ao dos poços da porção central-norte. Em nov/11 (FIGURA 58), o zoneamento mostra que a dureza aumentou na porção central em direção à porção nordeste. O P2 que antes apresentou águas com dureza baixa, no mês de nov/11 passou a ter valor maior e nos poços da porção sudoeste houve um leve aumento da dureza.

Figura 57 - Zoneamento da dureza em março de 2011



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 58 - Zoneamento da dureza em novembro de 2011

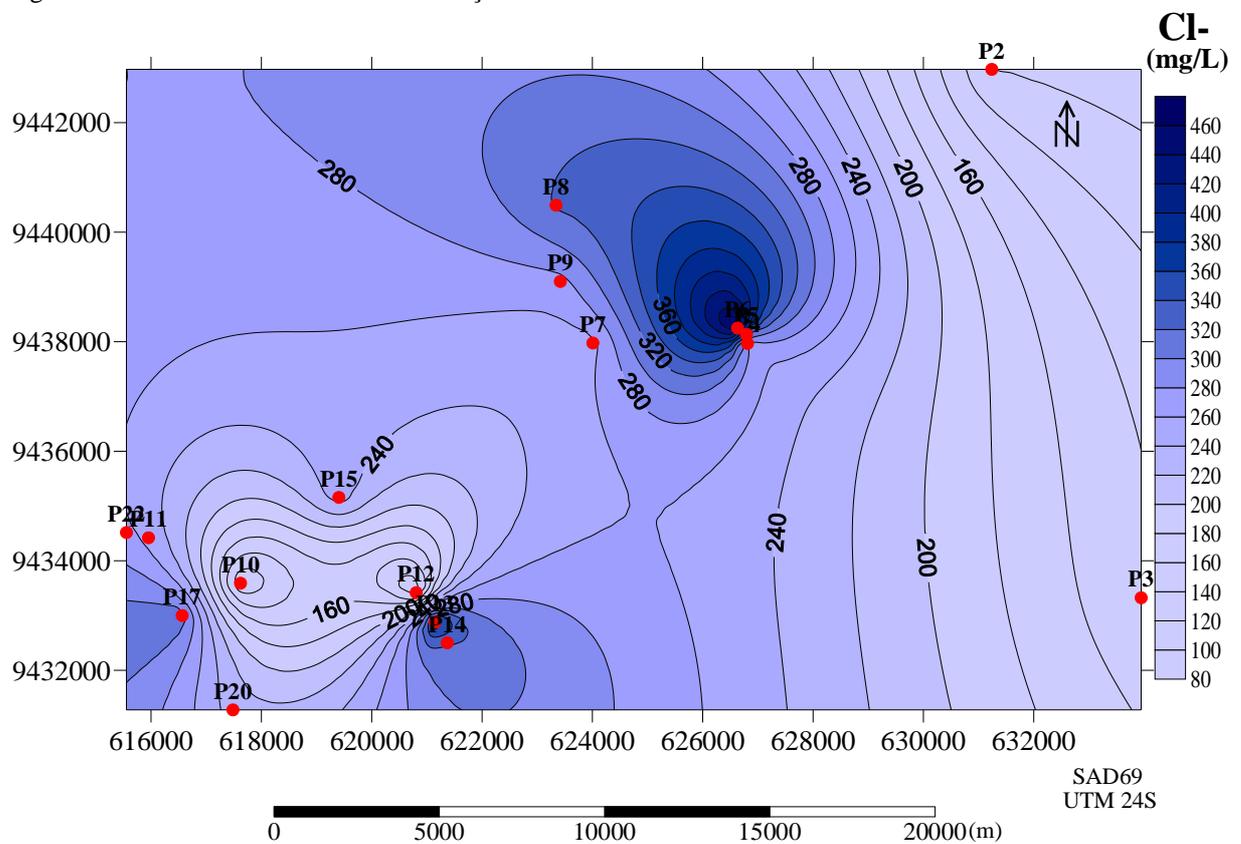


Fonte: elaborada pelo autor.

7.2.1.4 Cloreto

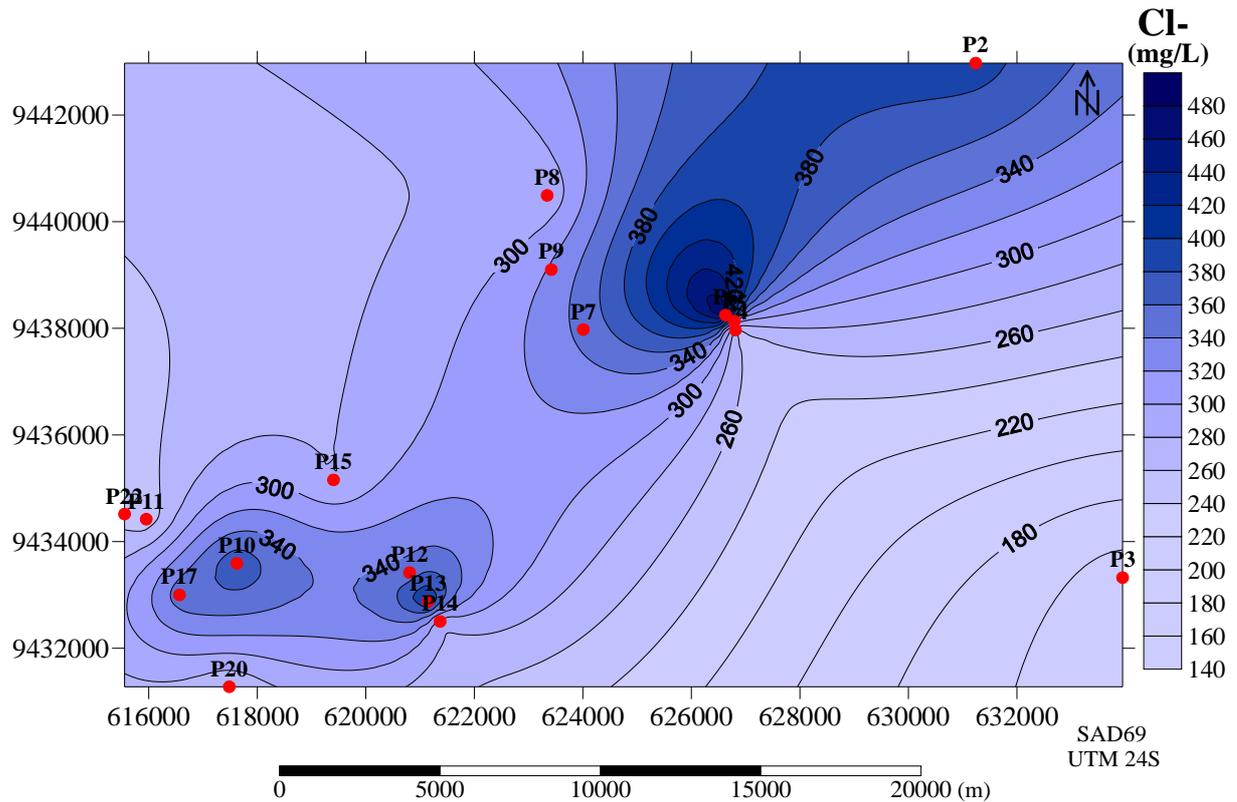
A Figura 59 mostra o zoneamento do cloreto em mar/11, estando as maiores concentrações nas porções central-norte e sudoeste da área. Em nov/11 (FIGURA 60), a distribuição do cloreto com maior concentração é expandida no sentido N-NE e na porção sudoeste, em relação ao observado em mar/11. As concentrações de cloreto muito acima das consideradas normais para águas naturais indicam que elas são de origem antrópica (BELÉM *et al.* 2005).

Figura 59 - Zoneamento do cloreto em março de 2011



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 60 - Zoneamento do cloreto em novembro de 2011



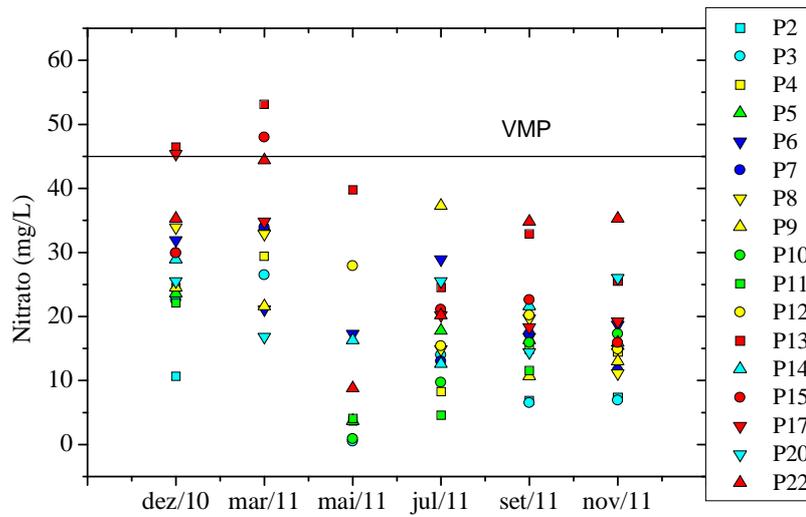
Fonte: elaborada pelo autor.

7.2.1.5 Nitrito

A tubos nitrogenados são colocados no solo da área de estudo para crescimento das culturas. A Figura 61 mostra a concentração dos nitratos em cada poço e em cada coleta. A maioria das águas apresentou concentrações abaixo de 44,28 mg/L de NO_3^- , sendo este o Valor Máximo Permitido pela Portaria MS n.º. 2914, de 12 de dezembro de 2011 para as águas potáveis (BRASIL, 2011). Os valores mais elevados foram encontrados nos meses de dez/10 e mar/11. A tendência nos meses seguintes foi de diminuição da concentração. As maiores diluições observadas ocorreram em mai/11, final do período chuvoso.

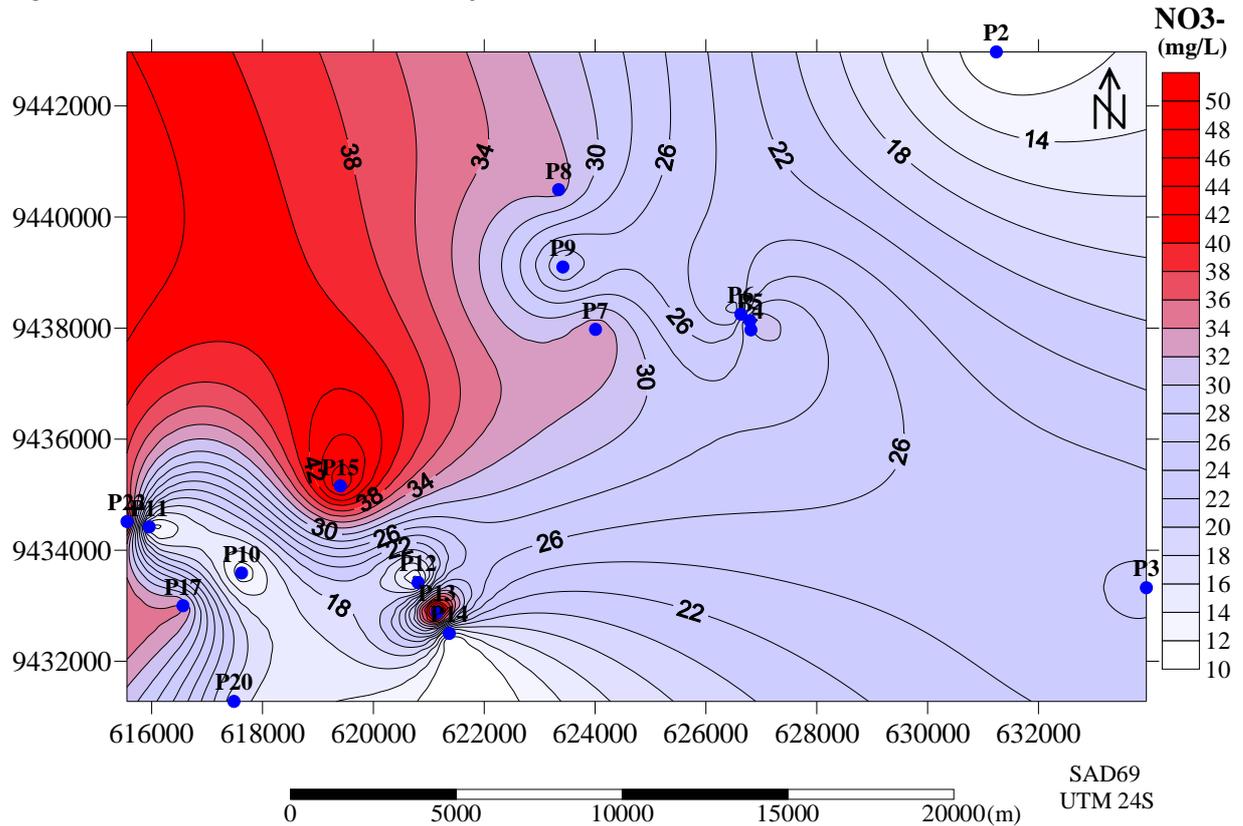
As Figuras 62 e 63 apresentam, respectivamente, a variação da concentração do nitrato em mar/11 e nov/11. Em mar/11 as maiores concentrações de nitrato ocorreram nos poços da porção oeste da área, provavelmente pela lixiviação do solo na direção das águas subterrâneas em decorrência da maior frequência de chuvas. O P13, P15, P17 e P22 foram os que apresentaram as maiores concentrações, onde os primeiros ultrapassaram o limite de 44,28 mg/L de NO_3^- . Em nov/11 a área afetada pelo nitrato é muito menor que a de mar/11 e os mais elevados valores foram em amostras dos poços P11, P20 e P22; mostra, então o aumento de nitrato com a recarga no período chuvoso.

Figura 61 - Concentração do nitrato com o tempo em todos os poços



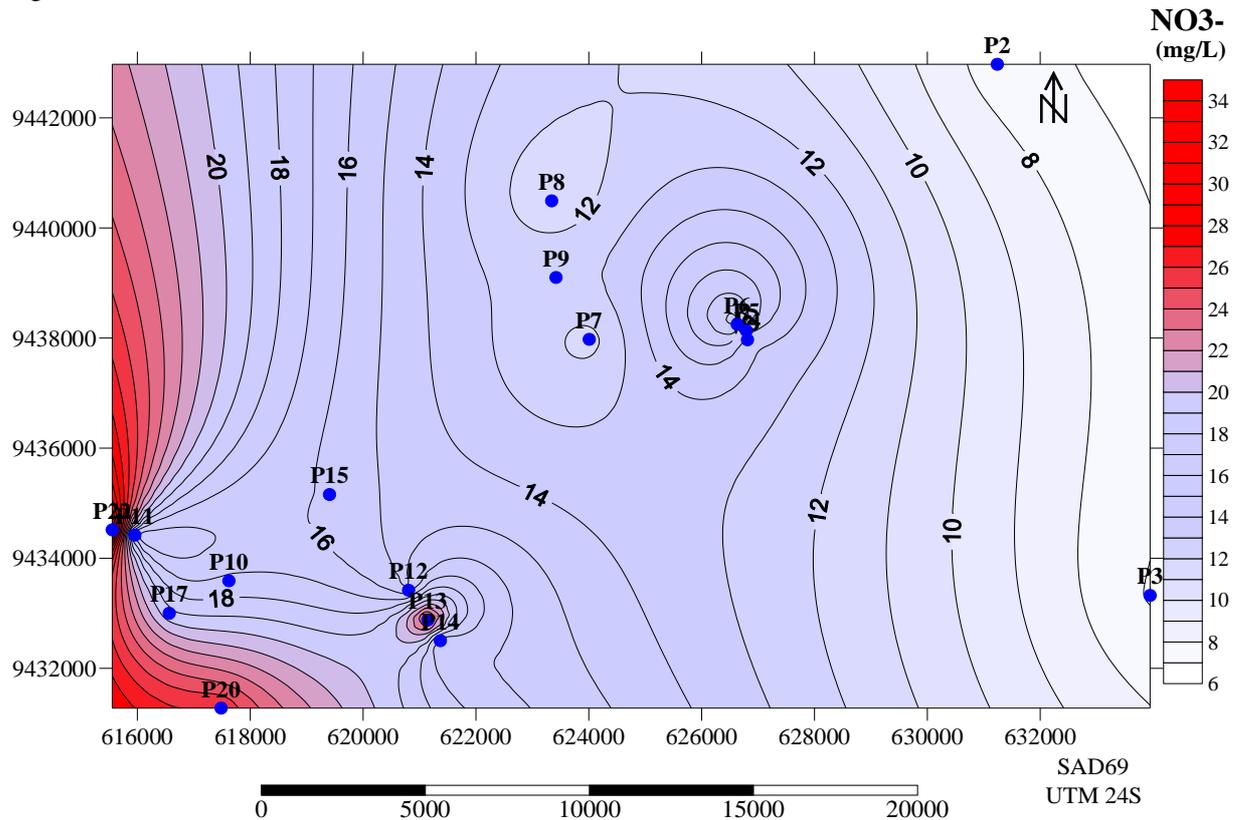
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 62 - Zoneamento do nitrato em março de 2011



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 63 - Zoneamento do nitrato em novembro de 2011



Fonte: elaborada pelo autor.

7.2.1.6 Cátions e ânions maiores

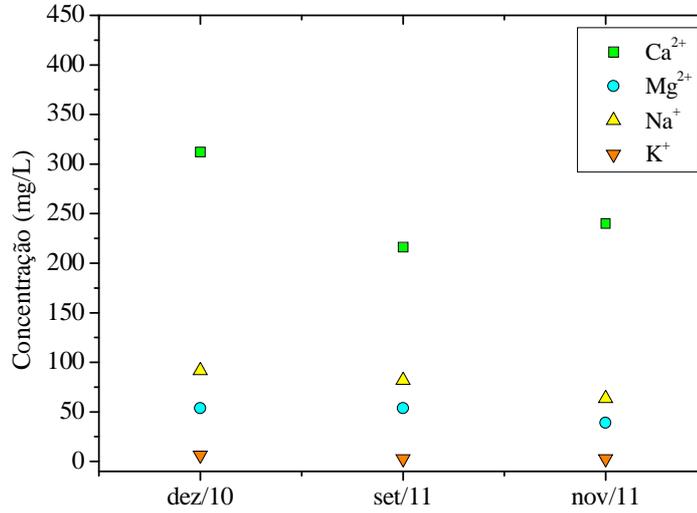
As Figuras 64 e 65 mostram as concentrações de cálcio, magnésio, sódio e potássio e dos ânions cloreto, bicarbonato e nitrato, respectivamente, para o poço P2. Observa-se que o Ca²⁺ apresentou a maior concentração, comparativamente aos outros cátions. A maior concentração dos ânions foi do Cl⁻ em dez/10 no período seco. A relação desses íons com a recarga no período chuvoso ficou HCO₃⁻ > Cl⁻. A concentração de Ca²⁺ diminuiu, mas a relação dos cátions se apresentou assim Ca²⁺ >> Na⁺ > Mg²⁺ > K⁺.

A Figura 66 mostra que no P3 Ca²⁺ > Na⁺ > Mg²⁺ > K⁺ em todo o período de amostragem e no final do período seco Ca²⁺ cresceu e Mg²⁺ e Na⁺ diminuíram. A maior concentração do Cl⁻ (FIGURA 67), ocorreu em mai/11 no período chuvoso. A concentração do HCO₃⁻ cresceu pela dissolução do calcário na última coleta, em função da chuva de 45,2 mm de out/11.

Nas amostras do P4 (FIGURA 68), as maiores variações das concentrações de cátions foram de Ca²⁺ e Na⁺. Em nov/11 o comportamento da água desse poço foi o mesmo

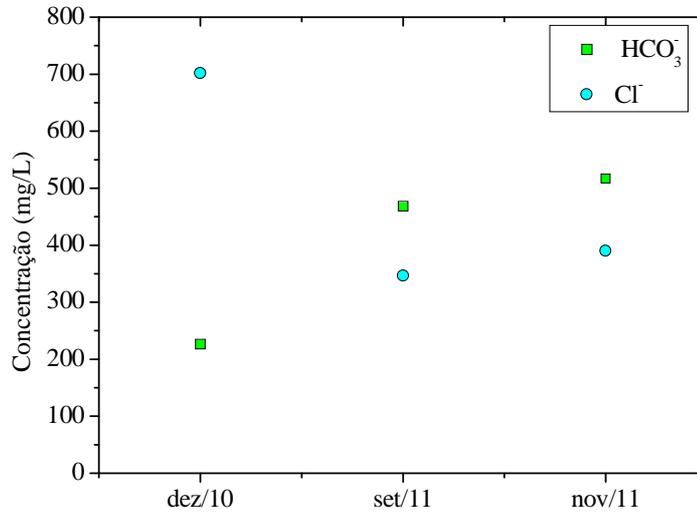
do P3, os valores de Na^+ e de Mg^{2+} diminuíram e do Ca^{2+} aumentou. Com relação aos ânions, a partir de mai/11 o HCO_3^- aumentou e o Cl^- diminuiu (FIGURA 69).

Figura 64 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P2



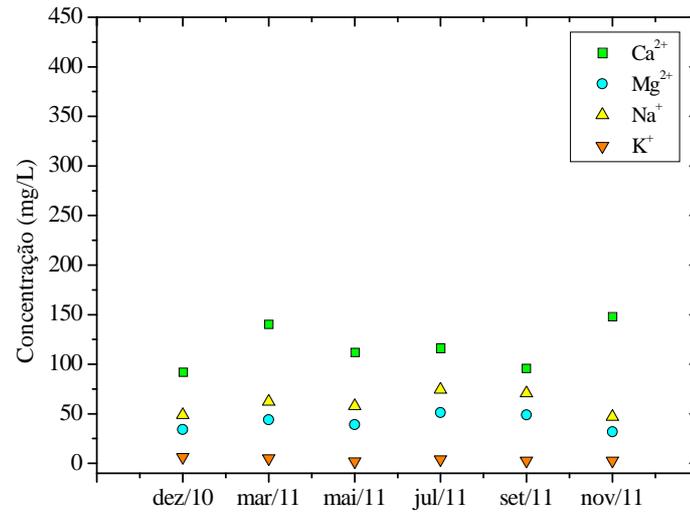
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 65 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P2



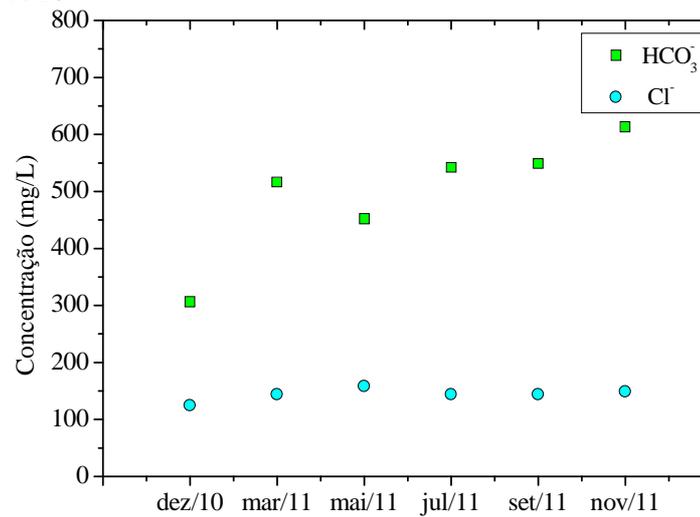
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 66 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P3



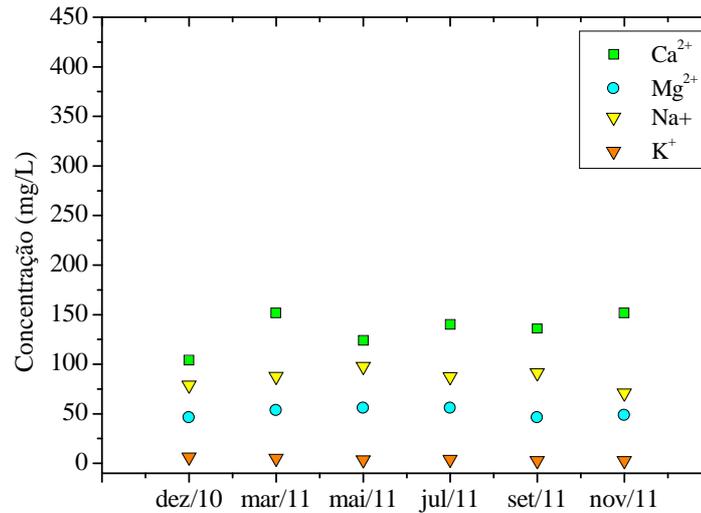
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 67 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P3



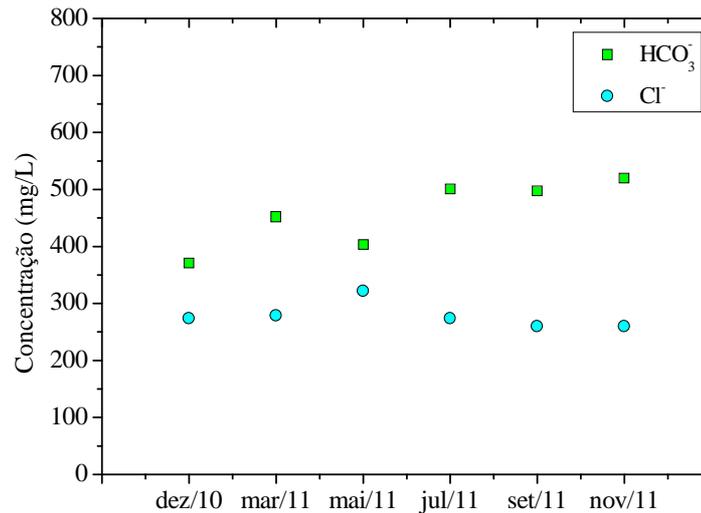
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 68 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P4



Fonte: elaborada pelo autor.

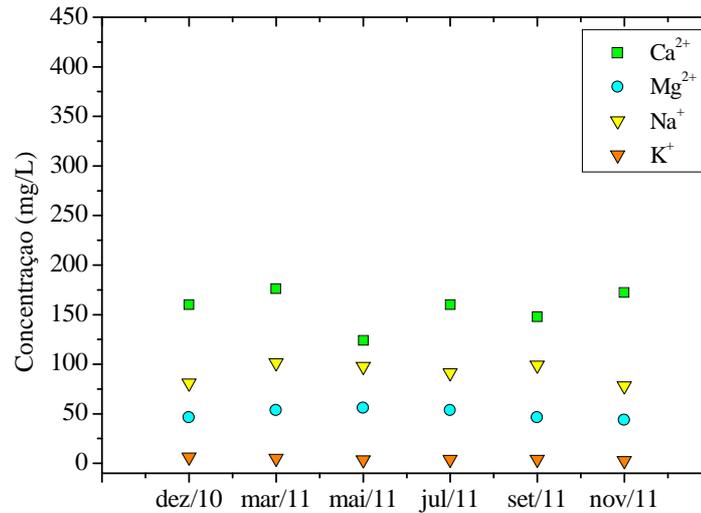
Figura 69 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P4



Fonte: elaborada pelo autor.

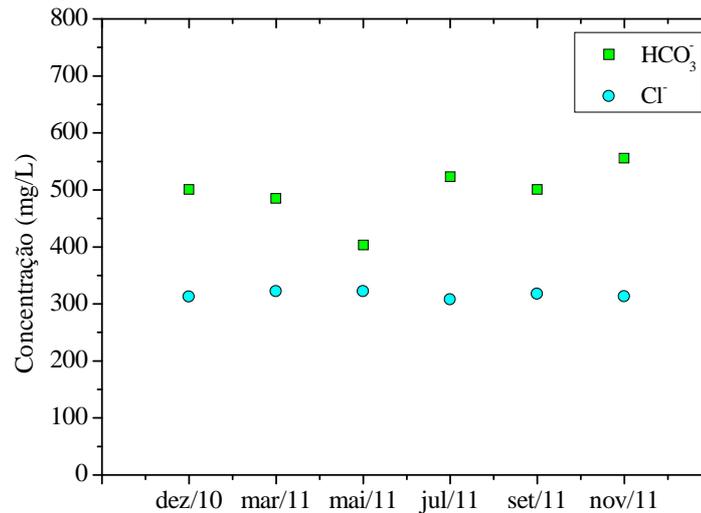
As maiores variações dos cátions nas amostras do P5 foram do Ca²⁺ (FIGURA 70), como nas amostras dos poços anteriores. A maior diluição foi em mai/11, após seis meses de precipitações mais intensas. Como nos poços discutidos anteriormente no período de amostragem a relação dos cátions se apresenta Ca²⁺ > Na⁺ > Mg²⁺ > K⁺. Dos ânions, o HCO₃⁻ mostra também ter valor mais alto em nov/11 (FIGURA 71).

Figura 70- Variação das concentrações de cátions em amostras do P5



Fonte: elaborada pelo autor.

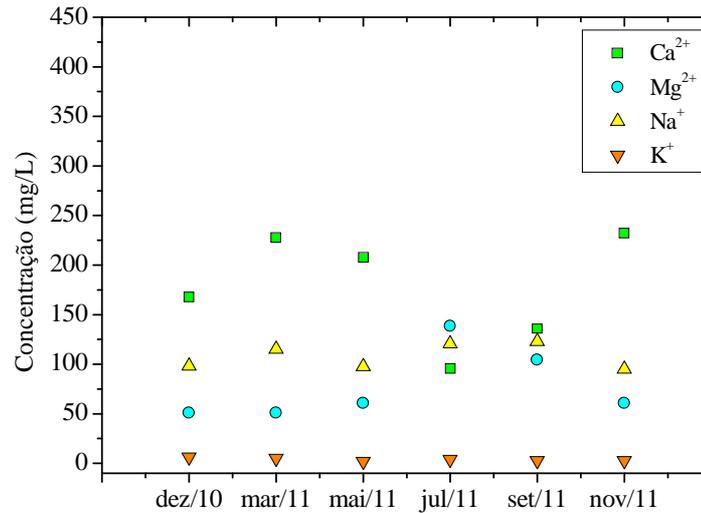
Figura 71 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P5



Fonte: elaborada pelo autor.

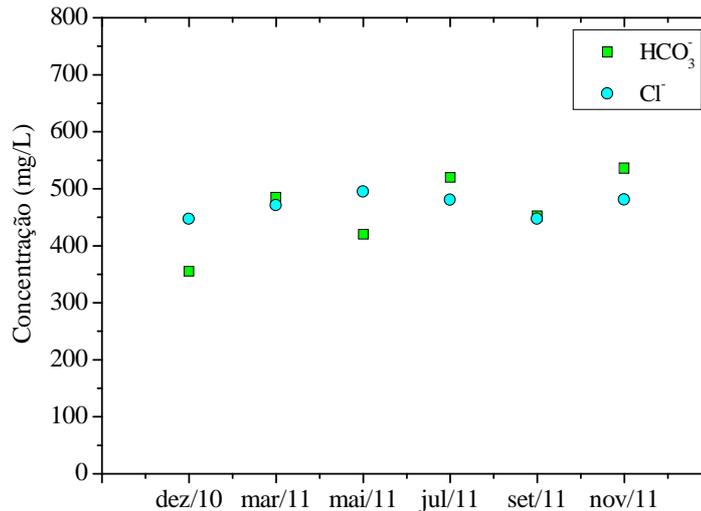
Como mostra a Figura 72, no P6 a concentração do Ca²⁺ variou durante o período de amostragem tendo sua menor concentração em jul/11, abaixo do Mg²⁺ e do Na⁺. Nos meses seguintes Na⁺ e Mg²⁺ diminuíram. A Figura 73 mostra que os teores dos ânions HCO₃⁻ e Cl⁻ apresentam valores muito próximos em mar/11 e set/11. O Cl⁻ supera o HCO₃⁻ em dez/10 e mai/11 devido a sua alta mobilidade.

Figura 72 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P6



Fonte: elaborada pelo autor.

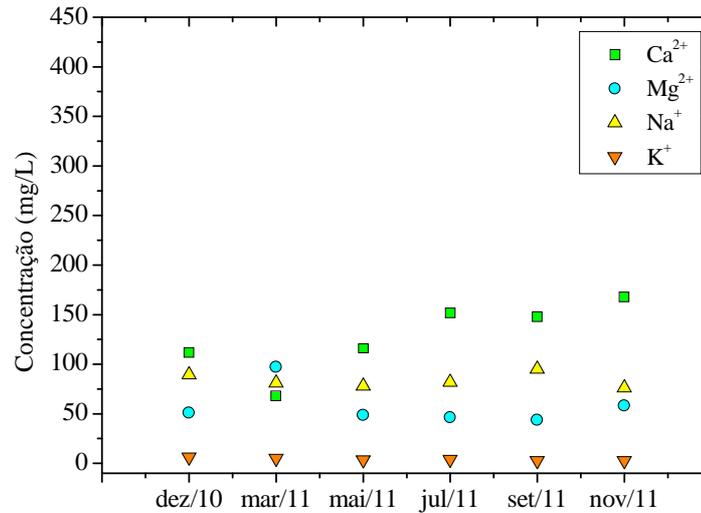
Figura 73 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P6



Fonte: elaborada pelo autor.

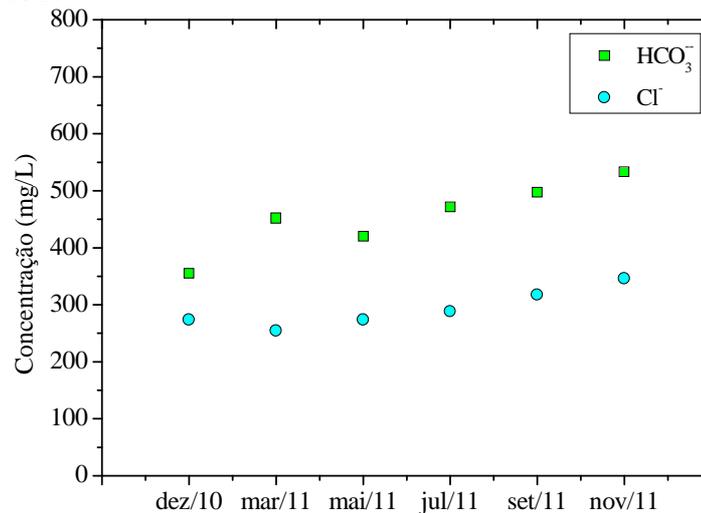
O comportamento das concentrações de cátions e ânions no P7 (FIGURA 74) difere dos poços anteriores, pois a maior diluição do Ca²⁺ ocorreu em mar/11, apresentando teor inferior ao do Mg²⁺. A partir de mai/11, as concentrações de Ca²⁺ e Mg²⁺ aumentaram, no entanto, as de Mg²⁺ em menor proporção que as de Ca²⁺. A Figura 75 mostra que o HCO₃⁻ apresentou maior concentração que o Cl⁻, como nos demais poços. A partir de mai/11 os valores de Cl⁻ e HCO₃⁻ aumentaram.

Figura 74 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P7



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 75 - Variação das concentrações dos ânions em amostras do P7

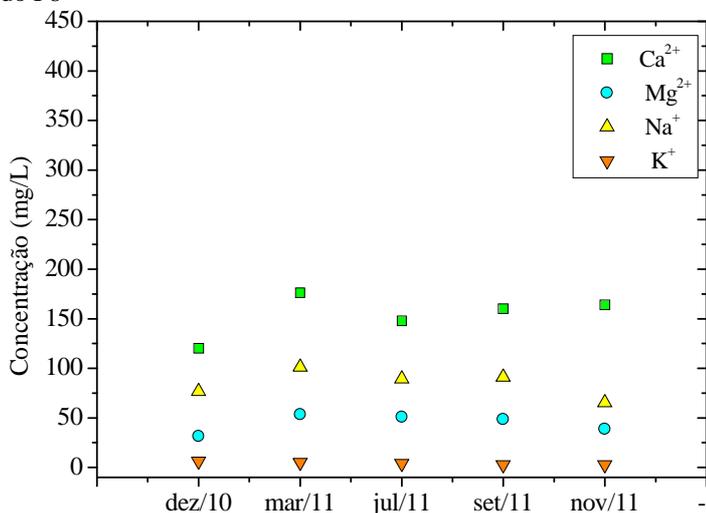


Fonte: elaborada pelo autor.

No P8 (FIGURA 76), dos quatro cátions medidos a concentração de Ca²⁺ supera as demais, e em ordem decrescente estão Na⁺, Mg²⁺ e K⁺. As maiores concentrações ocorreram em mar/11, indicando dissolução mais intensa nesse mês; as menores concentrações aconteceram em jul/11. No período seco as concentrações de Na⁺ e Mg²⁺ diminuíram, a do Ca²⁺ aumentou e a do K⁺ se manteve. Os valores do HCO₃⁻ e Cl⁻ estavam mais baixos em dez/10 e o HCO₃⁻ teve maior valor em nov/11. A concentração mais alta de cloreto foi observada em mar/11, no período chuvoso, quando a pluviosidade foi de 182,6 mm, indicando carreamento pela recarga, alta solubilidade e consequente dificuldade de precipitação. Em todo o período, a relação dos cátions foi Ca²⁺ > Na⁺ > Mg²⁺ > K⁺. As concentrações de Ca²⁺, Na⁺ e Mg²⁺ aumentaram em mar/11 e Na⁺ e Mg²⁺ diminuíram em

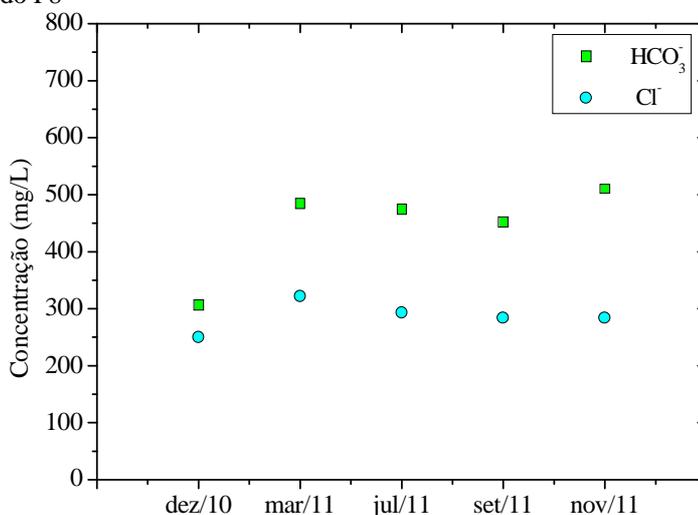
nov/11. A relação dos ânions ficou $\text{HCO}_3^- \gg \text{Cl}^-$ em todo o período e em dez/10 as concentrações eram as mais baixas (FIGURA 77).

Figura 76 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P8



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 77 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P8

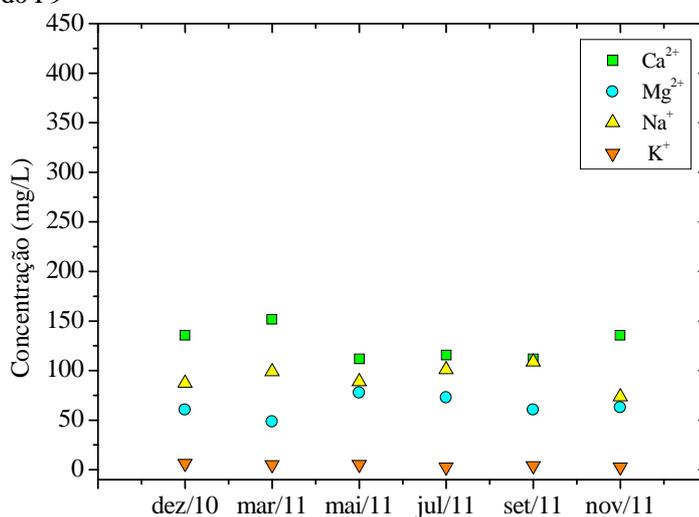


Fonte: elaborada pelo autor.

As concentrações dos cátions do P9 são visualizadas na Figura 78. O Ca^{2+} apresentou maior concentração em mar/11 e em set/11 a do Ca^{2+} tornou-se aproximadamente igual a do Na^+ . Em mai/11 e nov/11 as concentrações do Na^+ e Mg^{2+} ficaram próximas. Os valores mais baixos de HCO_3^- e de Cl^- ocorreram em mar/11 devido à precipitação de sais e/ou à diluição com a recarga. A relação dos cátions ficou $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$; Ca^{2+} e Na^+ aumentaram em mar/11 e diminuíram em mai/11, e, em nov/11 Ca^{2+} aumentou e Na^+

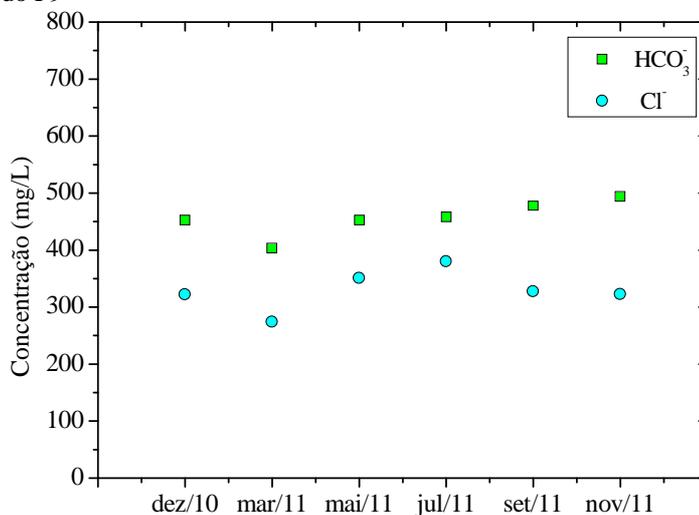
diminuiu. A Figura 79 mostra $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$ em todo o período e as concentrações dos dois parâmetros estavam mais baixas em mar/11.

Figura 78 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P9



Fonte: elaborada pelo autor.

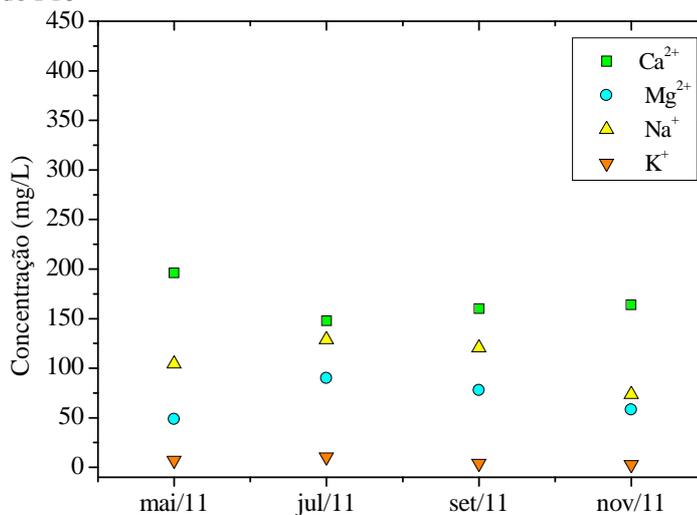
Figura 79 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P9



Fonte: elaborada pelo autor.

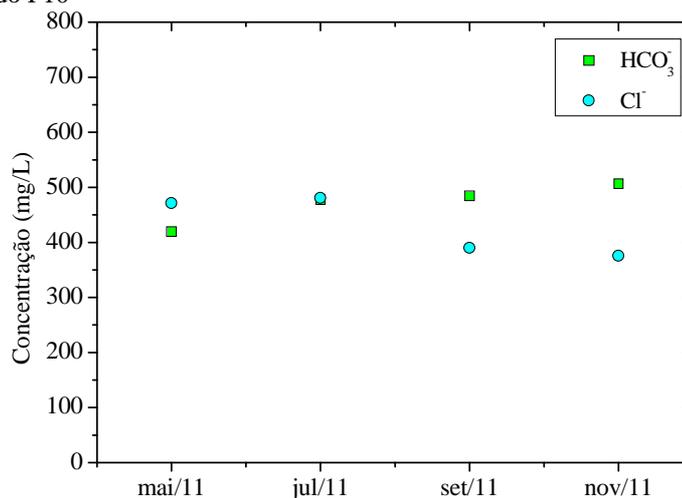
No P10 (FIGURA 80) a concentração de Ca^{2+} ficou mais alta em mai/11, e as do Na^+ e Mg^{2+} em jul/11. A concentração de Cl^- (FIGURA 81) no início do monitoramento, mai/11, era maior que HCO_3^- . Em jul/11 estes ânions apresentaram aproximadamente a mesma concentração. Observa-se que no decorrer do período amostrado a concentração de Cl^- diminuiu, enquanto a de HCO_3^- aumentou. Este comportamento indica a tendência de precipitação do Cl^- e permanência do HCO_3^- em solução.

Figura 80 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P10



Fonte: elaborada pelo autor.

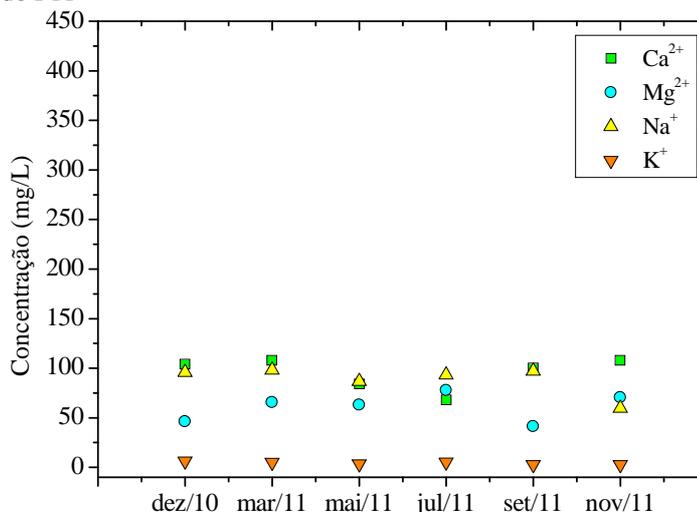
Figura 81 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P10



Fonte: elaborada pelo autor.

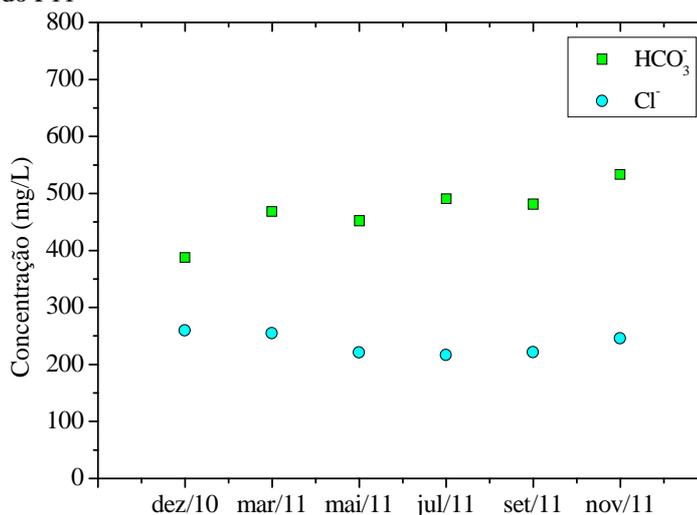
No P11 (FIGURA 82) o Ca²⁺ apresentou as maiores concentrações, exceto em jul/11, quando o Na⁺ e o Mg²⁺ o superaram; Mg²⁺ > Na⁺ em nov/11. Em mai/11 ocorreu uma maior diluição de todos os cátions desse poço. Esse processo foi favorecido pela recarga, pois choveu 180,8 mm neste mês, há de se considerar também que o Ca²⁺ e o Na⁺ apresentaram comportamentos semelhantes. As concentrações dos ânions mostram uma relação em que HCO₃⁻ >> Cl⁻. O HCO₃⁻ aumentou durante o monitoramento e o Cl⁻ diminuiu, aumentando somente em nov/11 (FIGURA 83).

Figura 82 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P11



Fonte: elaborada pelo autor.

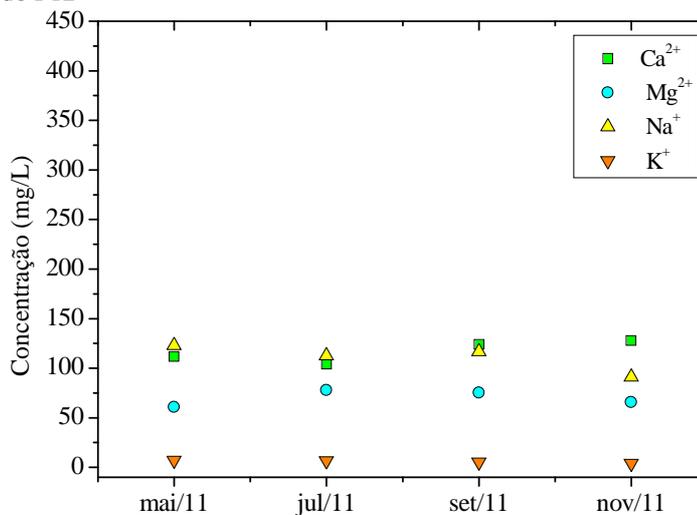
Figura 83 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P11



Fonte: elaborada pelo autor.

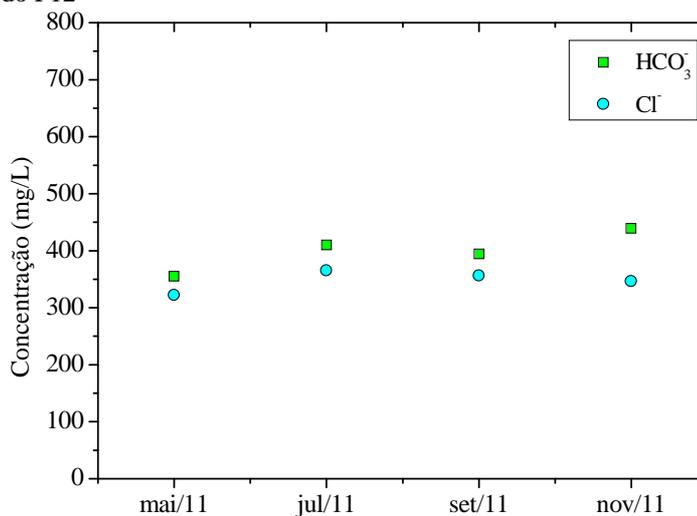
A Figura 84 mostra que no P12 as concentrações de Ca²⁺ e Na⁺ apresentaram-se próximas nas três primeiras coletas. Em nov/11, a concentração do Ca²⁺ foi maior que a do Na⁺. O Mg²⁺ aumentou levemente em jul/11 e K⁺ manteve-se aproximadamente constante durante o período monitorado. Na Figura 85 observa-se que as concentrações de HCO₃⁻ foram sempre maiores que as de Cl⁻. Esses valores foram mais próximos e mais baixos em mai/11.

Figura 84 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P12



Fonte: elaborada pelo autor.

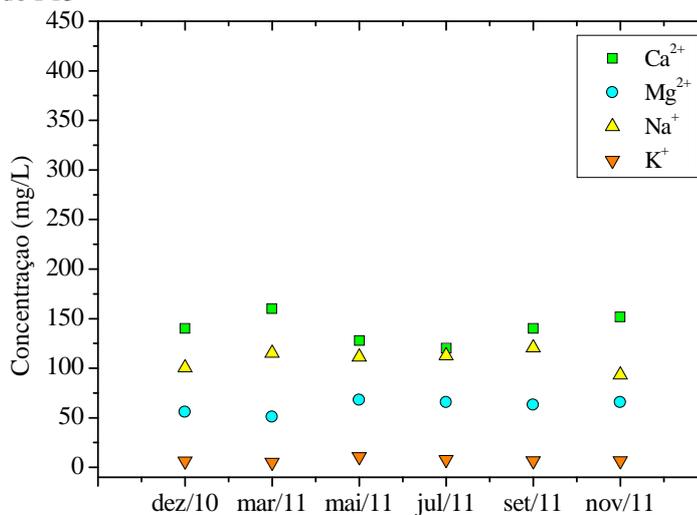
Figura 85 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P12



Fonte: elaborada pelo autor.

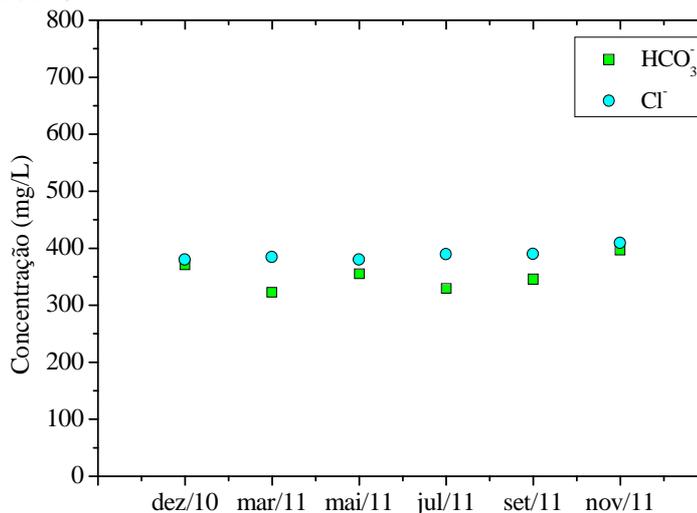
No P13 (FIGURA 86), em todo o período, a relação dos cátions se apresentou como $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ e as concentrações de Ca^{2+} ficaram próximas do Na^+ em jul/11. O maior valor Ca^{2+} foi observado em mar/11. Com relação aos ânions a concentração do Cl^- foi maior que a do HCO_3^- ($\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$) em todo o período de monitoramento; apresentando valores próximos em dez/10, mai/11 e nov/11 (FIGURA 87).

Figura 86 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P13



Fonte: elaborada pelo autor.

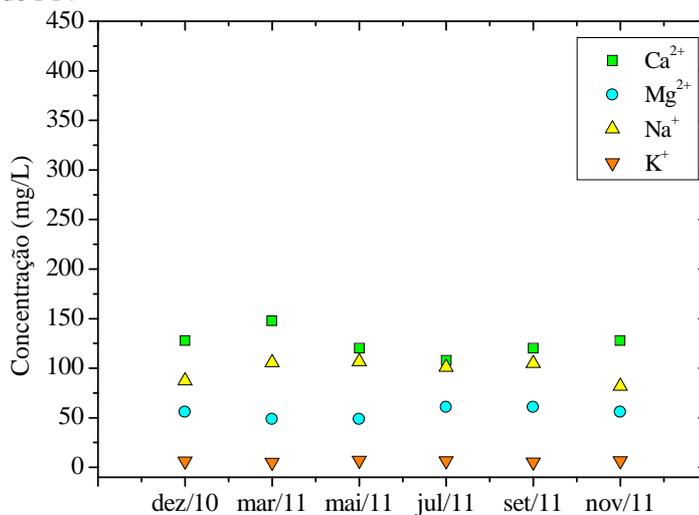
Figura 87 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P13



Fonte: elaborada pelo autor.

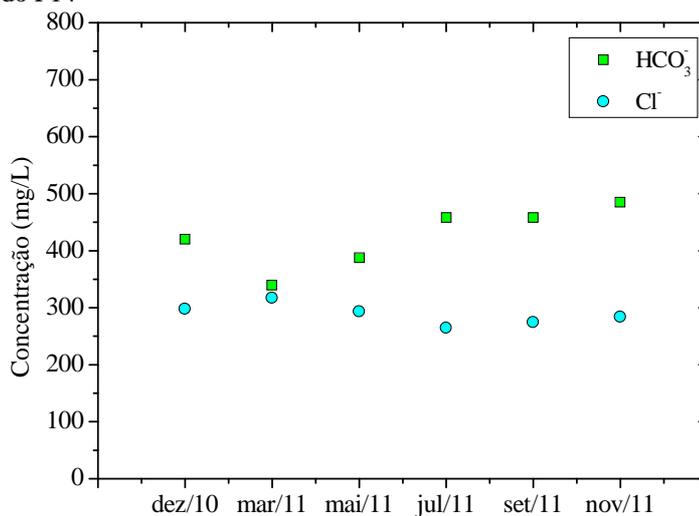
As Figuras 88 e 89 mostram as concentrações dos cátions e ânions do P14. Em todo o período a relação dos cátions manteve-se $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ \gg \text{Mg}^+$. O maior valor de Ca^{2+} foi observado em mar/11 e o menor em jul/11. A concentração de HCO_3^- foi bem maior que a de Cl^- ($\text{HCO}_3^- \gg \text{Cl}^-$), menos em mar/11 quando HCO_3^- apresentou valor equivalente ao Cl^- .

Figura 88 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P14



Fonte: elaborada pelo autor.

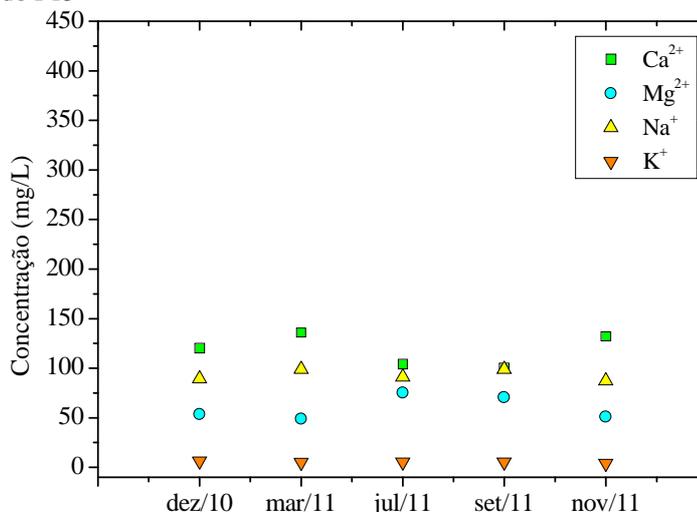
Figura 89 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P14



Fonte: elaborada pelo autor.

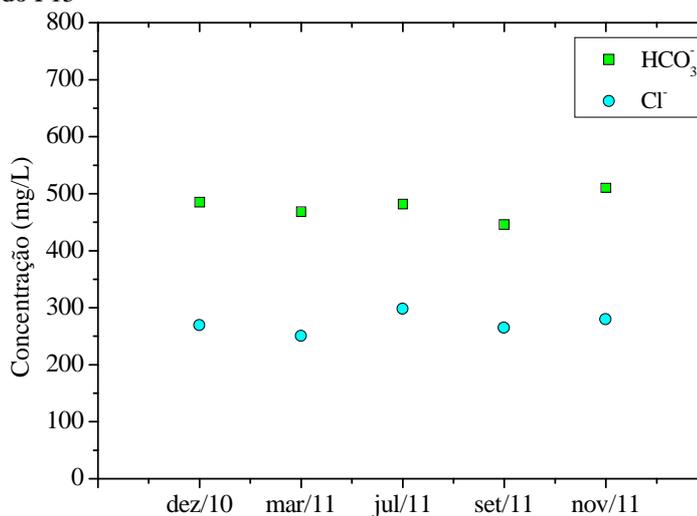
No P15, as concentrações do Ca²⁺ e Mg²⁺ (FIGURA 90) variaram mais do que a do Na⁺ que se manteve dentro de uma faixa estreita. Em jul/11 e set/11 os valores de Ca²⁺ se apresentaram próximos dos de Na⁺. A Figura 91 mostra que a concentração do HCO₃⁻ foi maior que a do Cl⁻ (HCO₃⁻ >> Cl⁻) e as concentrações diminuíram em mar/11 e set/11.

Figura 90 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P15



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 91 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P15



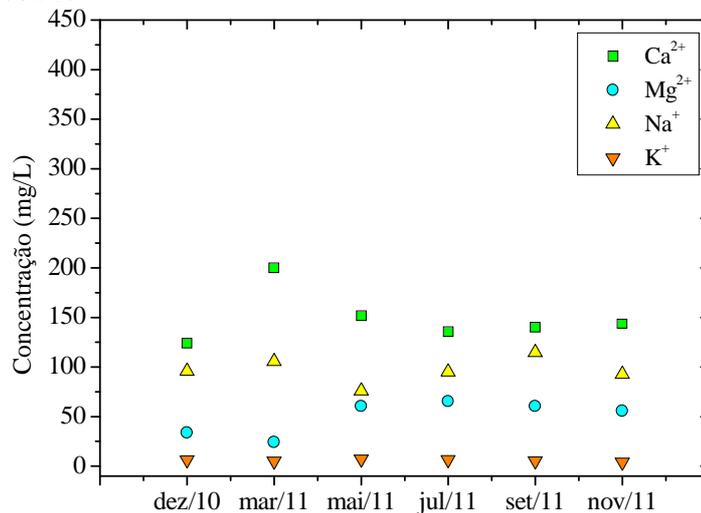
Fonte: elaborada pelo autor.

A Figura 92 mostra que, no P17, o Ca²⁺ é o mais abundante e teve valor mais baixo em dez/10, mais alto em mar/11, mantendo-se mais ou menos constante ao longo do ano. O Na⁺ teve menor valor em mai/11 e o Mg²⁺ mostra duas faixas de valores; os mais baixos em dez/10 e mar/11; e os mais altos nas quatro coletas seguintes. Com relação aos ânions (FIGURA 93) se observa em dez/11 Cl⁻ >> HCO₃⁻ e inversão da relação Cl⁻ < HCO₃⁻ nas coletas seguintes, apresentando oscilações da concentração do Cl⁻ e tendência de aumento do HCO₃⁻ no período de monitoramento.

As Figuras 94 e 95 mostram as concentrações dos cátions e ânions no P20 nos meses monitorados. No período, o Ca²⁺ e o Na⁺ são os mais abundantes, apresentando concentrações semelhantes. O Mg²⁺ apresentou duas faixas de valores: a mais baixa nas três

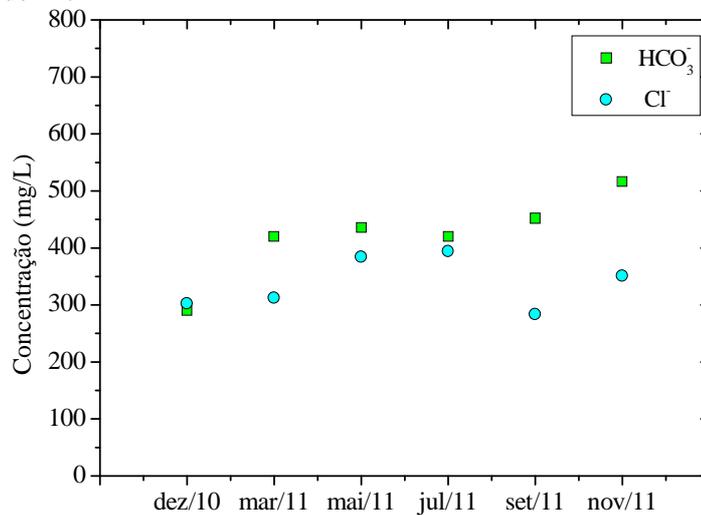
primeiras coletas; e a mais alta nas três últimas. Quanto aos ânions, a relação $\text{HCO}_3^- \gg \text{Cl}^-$ se manteve, mostrando a mesma tendência, com exceção das concentrações em set/11, onde HCO_3^- aumentou e Cl^- diminuiu.

Figura 92 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P17



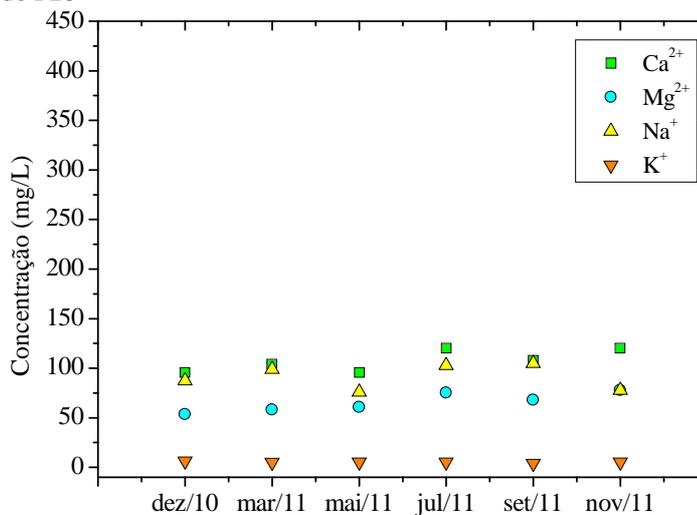
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 93 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P17



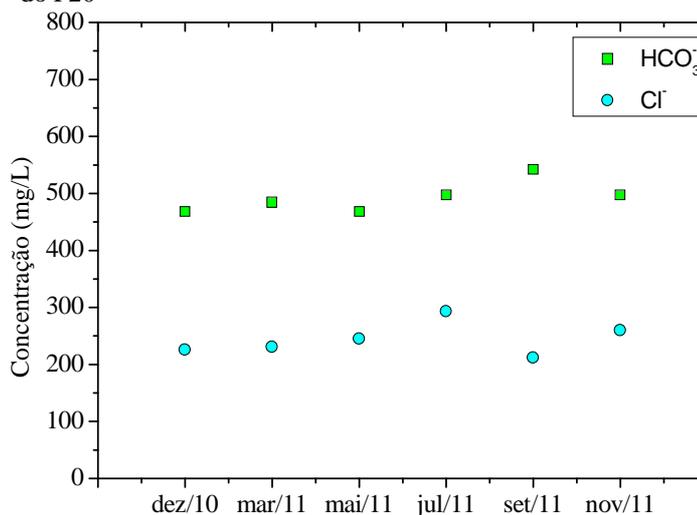
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 94 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P20



Fonte: elaborada pelo autor.

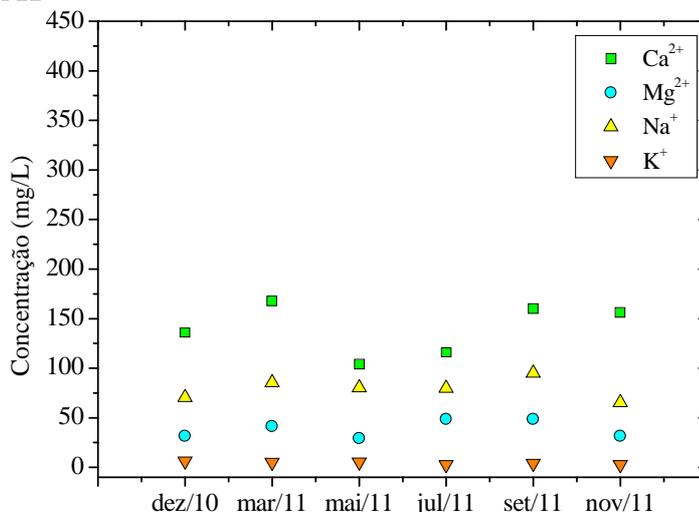
Figura 95 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P20



Fonte: elaborada pelo autor.

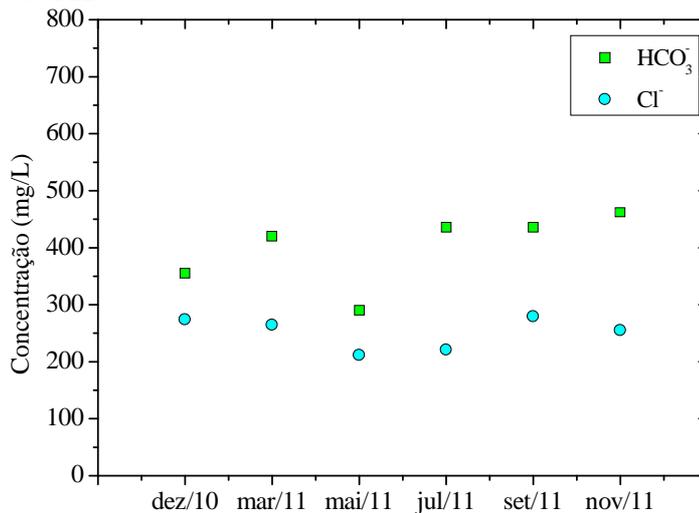
Nas Figuras 96 e 97 as concentrações dos cátions e ânions medidos no poço P22 apresentaram seus menores valores em mai/11. No período, a relação dos cátions ficou $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$. As concentrações de Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ aumentaram em mar/11 e diminuíram em mai/11; em nov/11 os valores de Ca^{2+} , Na^+ e Mg^{2+} voltaram a diminuir. Os ânions $\text{HCO}_3^- \gg \text{Cl}^-$, os dois parâmetros tiveram os valores mais baixos em mai/11; em nov/11 o Cl^- estava mais baixo e o HCO_3^- apresentaram concentração mais alta.

Figura 96 - Variação das concentrações de cátions em amostras do P22



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 97 - Variação das concentrações de ânions em amostras do P22



Fonte: elaborada pelo autor.

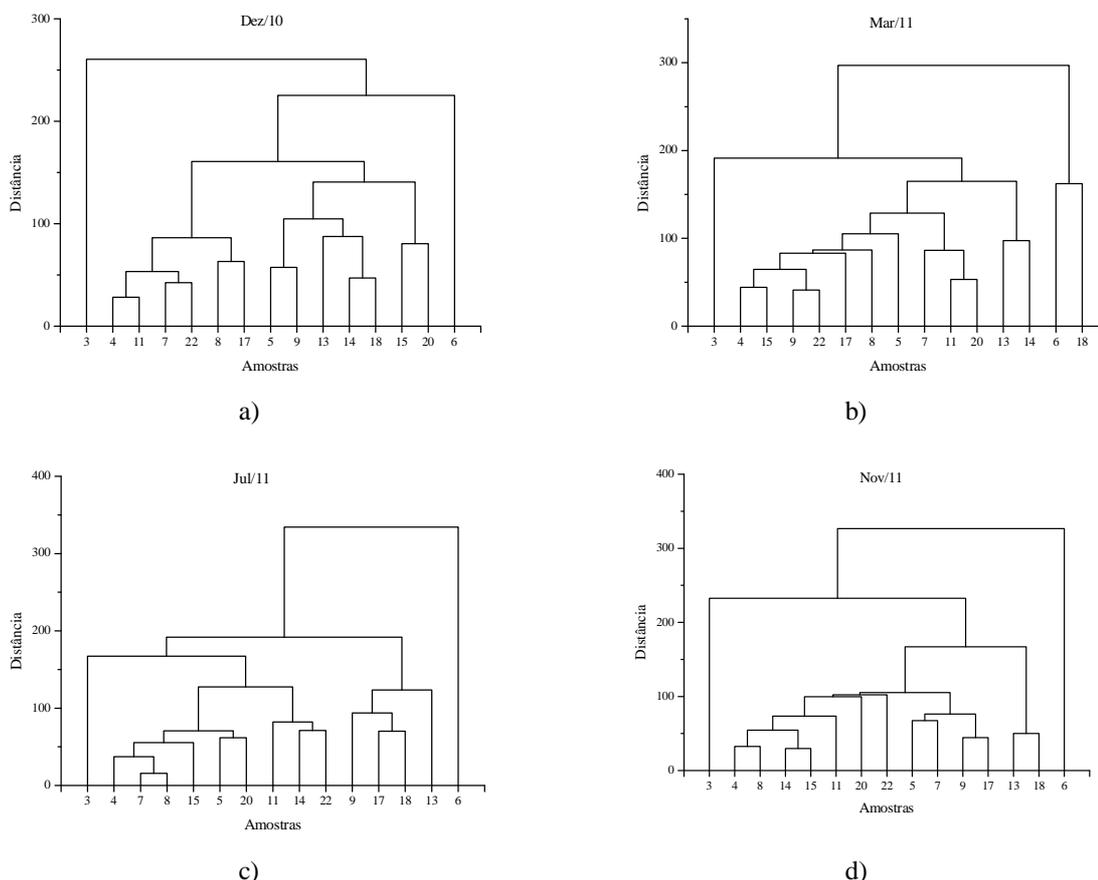
7.3 Correlações iônicas

Predominam, em mais de 90% das águas analisadas, o ânion bicarbonato e o cátion cálcio, embora as CE estejam na faixa de 1.100 a 2.500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Para separar os poços com águas sob efeito de diferentes processos de mudança na qualidade utilizou-se análise de agrupamento hierárquico (cluster) cujos resultados são apresentados na Figura 98. As amostras desta análise são de 4 coletas: a) dez/10, b) mar/11, c) jul/11 e d) nov/11.

Dados de dez/10 produziram dois grupos com maior número de poços - o Grupo 1, dos poços P4, P7, P8, P11, P17 e P22 e o Grupo 2, dos poços P5, P9, P13, P14, P15, P18 e P20; dois poços, P3 e P6, divergem dos dois Grupos. Dados de mar/11, no meio do período

chuvoso, mostram que o Grupo 1 aumentou a quantidade de poços com qualidade de água semelhante. Ficando no Grupo 2 somente P13 e P14; e o P18 juntou-se ao P6; é o efeito da recarga ocorrendo em curto período de tempo.

Figura 98 - Diagramas de dissimilaridades de amostras coletadas em quatro campanhas

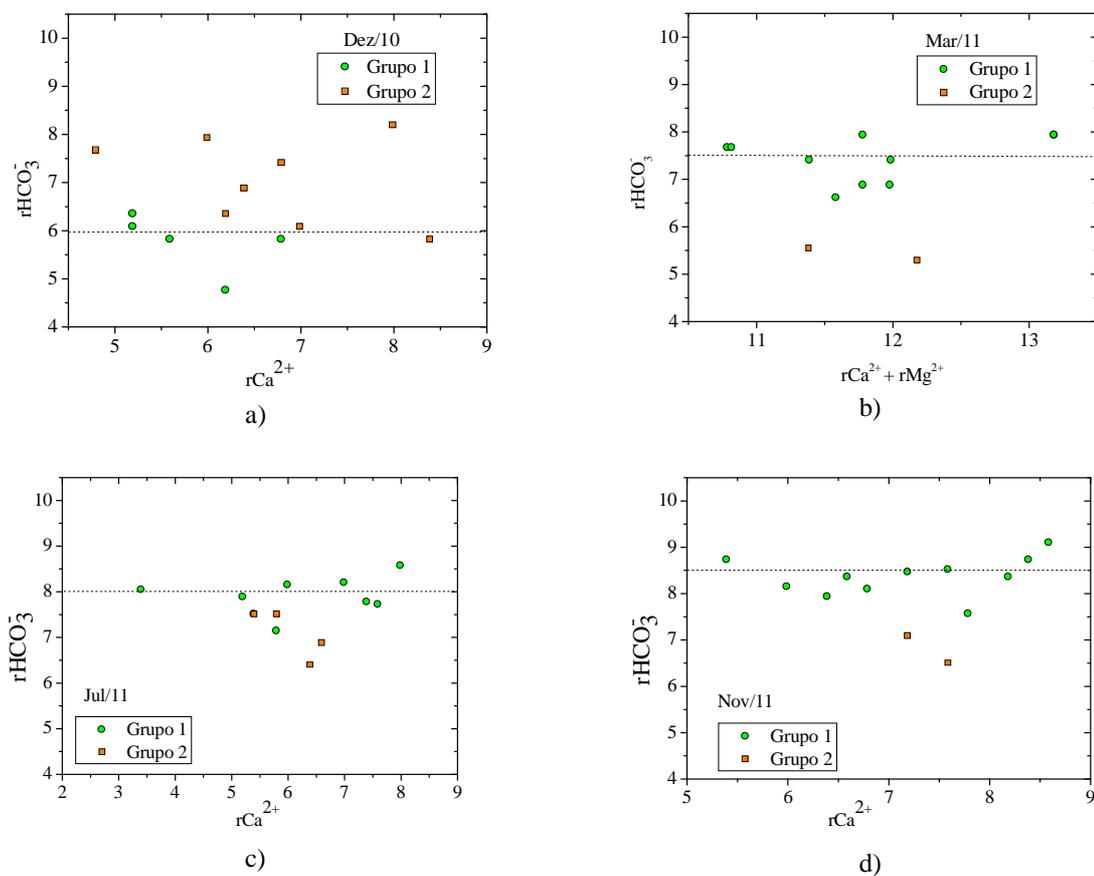


Fonte: elaborada pelo autor.

Com os dados de jul/11, final do período chuvoso, observa-se que o Grupo 2 aumentou, contendo os poços P9, P13, P17 e P18; e o P3 e o P6 continuam isolados em relação aos demais, mostrando o efeito de processos geoquímicos locais. Dados de nov/11 mostram o Grupo 2 com somente os poços P13 e P18.

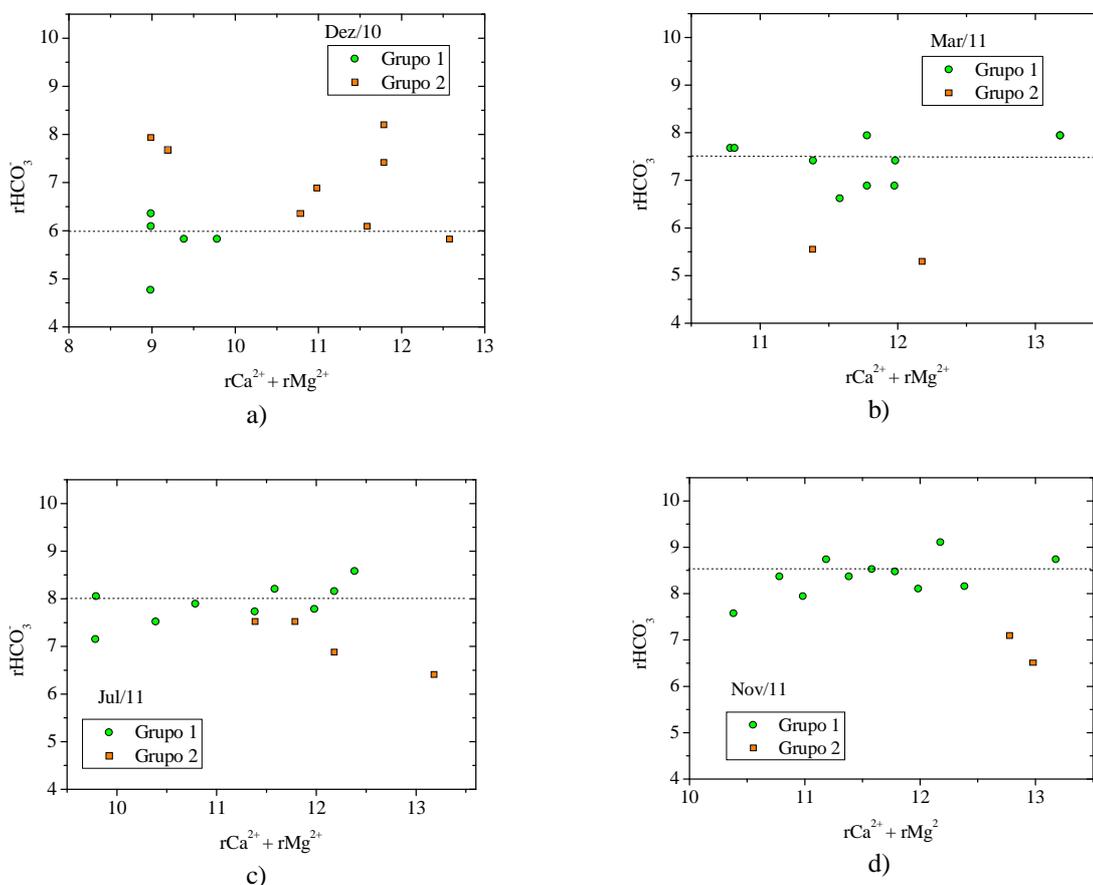
Relações HCO_3^- versus Ca^{2+} e HCO_3^- versus $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ estão mostradas nas Figuras 99 e 100, respectivamente, com resultados das coletas nos poços dos dois Grupos principais indicados na Figura 98. Observa-se que com a chegada do período chuvoso, a concentração de HCO_3^- que era em torno de 6 meq/L nas amostras do Grupo 1, cresceu nas coletas seguintes, explicado pela dissolução de calcita e/ou dolomita. O número de amostras do Grupo 2 diminuiu com a chegada do período chuvoso e neste grupo as concentrações de HCO_3^- e Ca^{2+} e $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ são inversamente proporcionais.

Figura 99 - Relação HCO_3^- versus Ca^{2+} dos dois Grupos principais de amostras coletadas em: a) dez/10; b) mar/11; c) jul/11 e d) nov/11



Fonte: elaborada pelo autor.

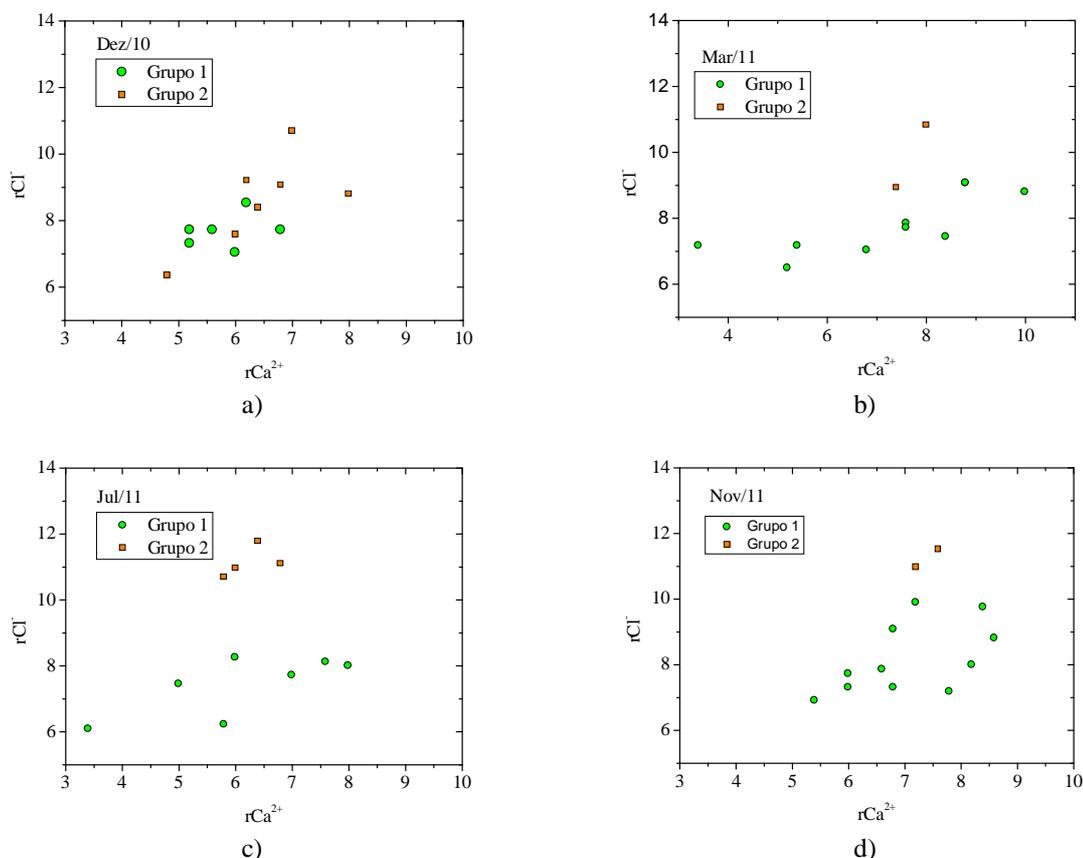
Figura 100 - Relação HCO_3^- versus $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ dos Grupos principais de amostras coletadas em: a) dez/10; b) mar/11; c) jul/11 e d) nov/11



Fonte: elaborada pelo autor.

Relações Cl^- versus Ca^{2+} dos dois grupos principais, indicados na Figura 98, estão mostradas na Figura 101 com amostras coletadas em: a) dez/10, (b) mar/11, c) jul/11 e d) nov/11. Em mar/11, a diminuição da concentração de Cl^- no período chuvoso, em parte das amostras, é explicada pela diluição com a água de recarga. Em nov/11, o aumento da concentração de Cl^- , em parte das amostras, é explicado pela entrada através da irrigação e o uso de insumos na produção de frutas.

Figura 101 - Relação Cl^- versus Ca^{2+} dos dois Grupos principais de amostras coletadas em: a) dez/10; b) mar/11; c) jul/11 e d) nov/11



Fonte: elaborada pelo autor.

7.4 Agrotóxicos

7.4.1 Agrotóxicos na área da pesquisa

A prática de uso de fertilizantes e agrotóxicos é comum na área da Chapada do Apodi. Os menores e maiores irrigantes fazem uso dessa prática, sem a qual não seria possível uma produção economicamente satisfatória. A aplicação de fertilizantes orgânicos e químicos se dá tanto no verão quanto no inverno (ANA, 2010).

Os fertilizantes químicos mais usados são uréia, cloreto de potássio, nitrato de cálcio, sulfato de magnésio, bórax, molibdatos e o nutrimis. De acordo com alguns usuários, são aplicados anualmente 800 kg de cloreto de potássio por hectare. Os agrotóxicos são utilizados na área para combater ácaros, pulgões, lagartas, mosca-branca, mosca-das-frutas, mosca-minadora ou bicho mineiro, tripés, besouros, vaquinhas, nematóides e ervas daninhas.

Na área de estudo, adubos são aplicados por semeadora e os agrotóxicos com pulverizador manual e mecânico. Até novembro de 2011, era frequente a pulverização aérea na área.

Em 24 poços, que captam água do aquífero Jandaíra, foram realizadas seis coletas para análises com o objetivo de identificar a presença de agrotóxicos. Em 15 dos 24 poços foi verificada a presença de algum tipo de agrotóxico. A Figura 102 mostra a distribuição espacial dos poços onde foram identificados agrotóxicos e os sumidouros presentes na área.

A não detecção de agrotóxicos em algumas amostras pode indicar que, no momento da coleta, estivessem ausentes ou em concentrações muito baixas e, portanto, não detectáveis pelas técnicas analíticas. As diversas estruturas geológicas como fraturamentos, juntas, condutos e cavernas, formadas por processos de dissolução das rochas carbonáticas existentes na área do estudo, propiciam regimes de fluxo, ora turbulentos, ora laminares no interior destas cavidades, possibilitando uma circulação mais rápida da água, facilitando a entrada de poluentes.

Outro fator a ser considerado é o clima, caracterizado por chuvas irregulares e altas temperaturas, o que implica em uma elevada taxa de evaporação e evapotranspiração, podendo influenciar os processos de decomposição e mobilidade desses compostos.

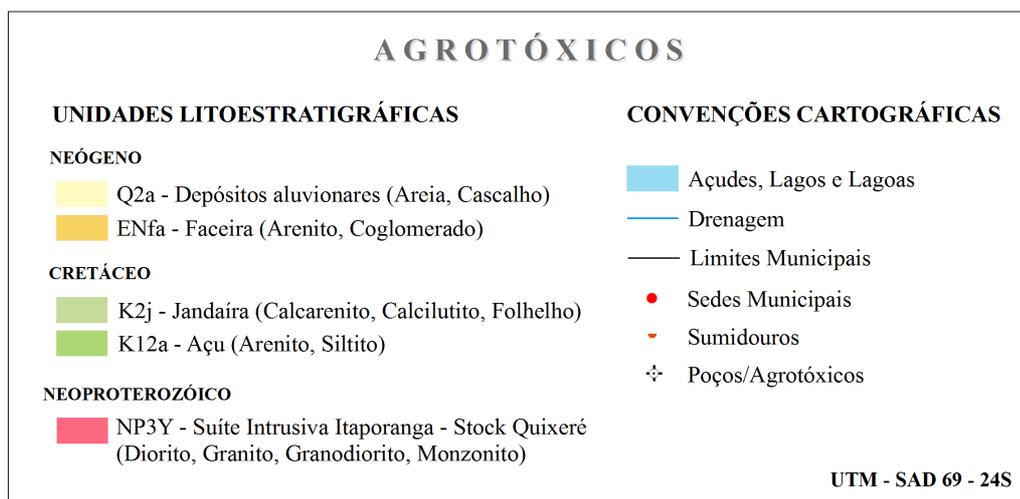
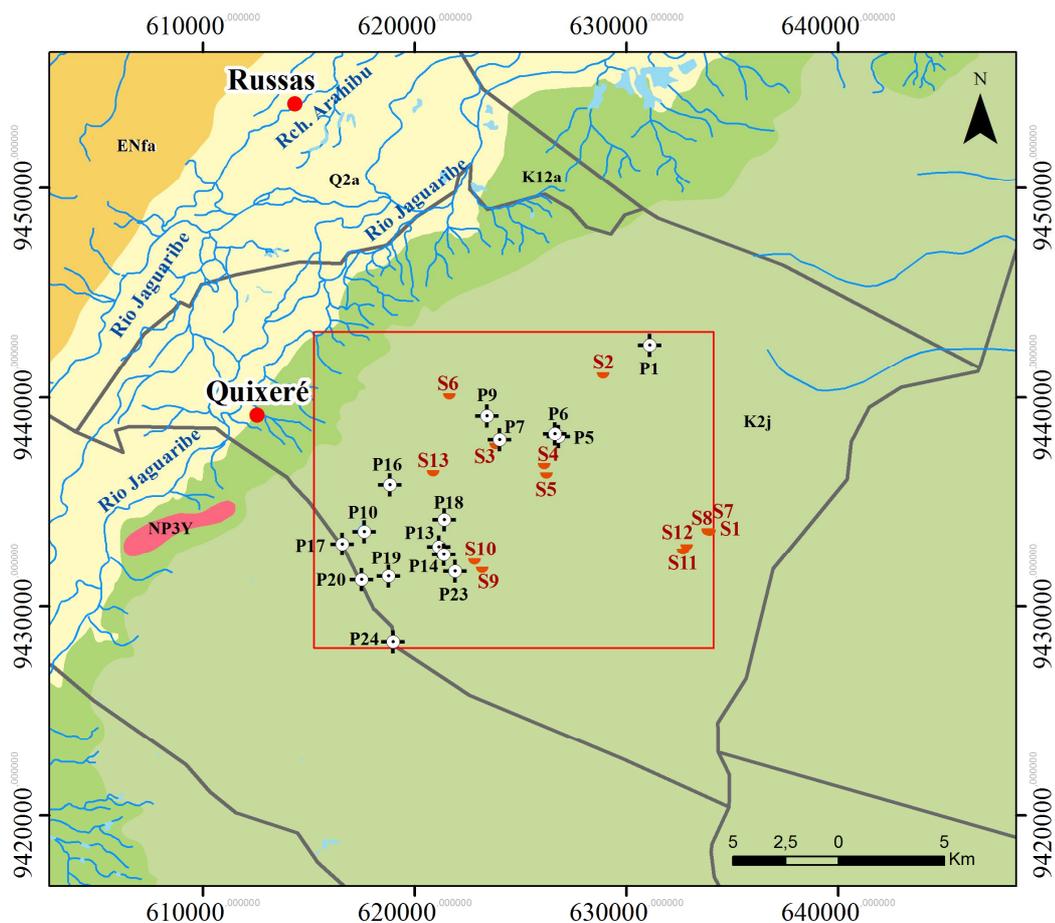
A Tabela 8 apresenta as data de coleta, número de amostras analisadas e número de agrotóxicos identificados.

Tabela 8 - Quantidade de amostras analisadas e identificadas com agrotóxicos

Data de coleta	Nº de amostras analisadas	Nº de agrotóxicos identificados
Dez/10	10	2
Mar/11	12	2
Mai/11	14	10
Jul/11	14	9
Set/11	14	4
Nov/11	15	16

Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 102 - Poços com presença de agrotóxicos e sumidouros na área do estudo



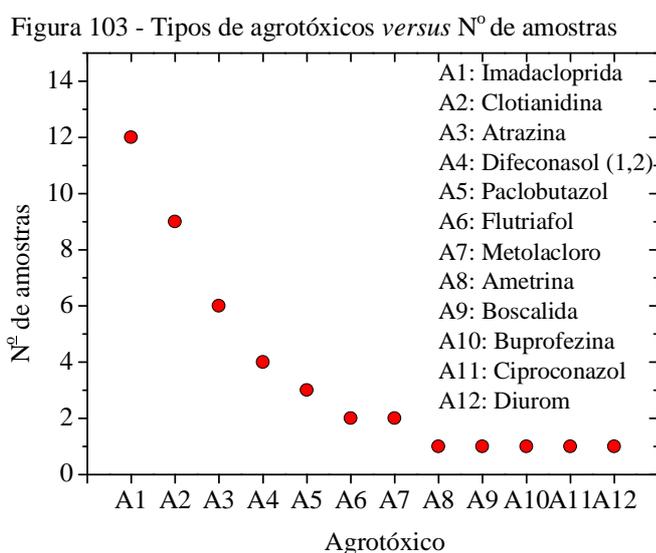
Fonte: elaborada pelo autor.

7.4.2 Ocorrência e formas de dispersão dos agrotóxicos

Geologicamente a área é altamente vulnerável à contaminação, devido à presença de sumidouros na região por onde as águas recarregam o aquífero rapidamente. Isso é

comprovado pela ausência de rios e riachos na área. Nos anos normais de chuva a profundidade do lençol freático fica entre 1 a 10 m, conforme monitoramento com *datalogger* (COGERH, 2010). O solo raso, topografia suavemente ondulada ou plana e a vegetação rasteira também contribuem para aumentar a vulnerabilidade. As características físicas naturais refletem, portanto, uma situação de risco de contaminação do aquífero, principalmente para o abastecimento humano e animal.

Nas Tabelas 9 e 10 estão listados os agrotóxicos encontrados na área e suas principais propriedades. Os 12 (doze) detectados com maior frequência foram em ordem decrescente: imidacloprida, clotianidina, atrazina, difeconazol (1,2), paclobutazol, flutriafol, metolacoloro, buprofezina, ciproconazol, diuron, ametrina e boscalida (FIGURA 103). Nesta figura estão listados os agrotóxicos e o número de vezes que foram identificados durante o monitoramento. O imidacloprida e o clotianidina apareceram em 12 (doze) e 9 (nove) amostras, respectivamente. O imidacloprida foi identificado nos poços P1, P13, P18, P19, P20 e P24, com concentrações variando de 0,03 a 4,0 µg/L; a atrazina em seis amostras; o difeconazol (1, 2) em quatro amostras; paclobutazol em três; flutriafol e metolacoloro em duas amostras; e, ametrina, boscalida, buprofezina, ciproconazol e diuron em uma amostra, respectivamente. Foram identificados um número maior de agrotóxicos em mai/11, jul/11 e nov/11.

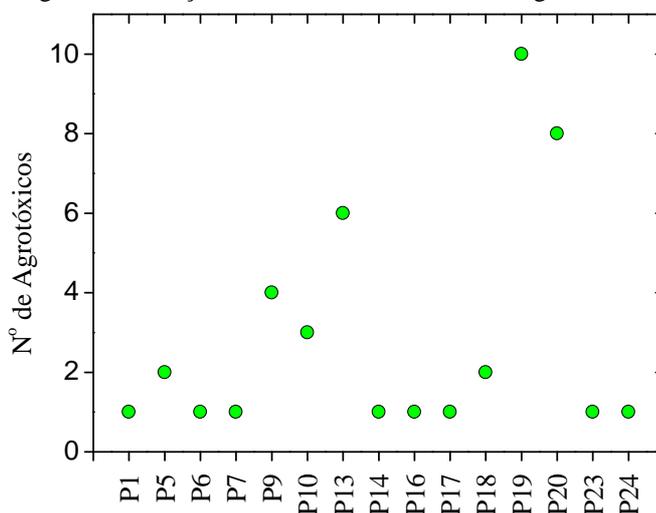


Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 104 mostra os poços que apresentaram maior quantidade de agrotóxicos: P13 (com cinco diferentes tipos de agrotóxicos), ciproconazol, clotianidina, imidacloprido, metolacoloro e paclobutazol; P19, P20 e P09 (com quatro diferentes tipos de agrotóxicos),

atrazina, clotianidina, imidacloprido e metolacoloro; imidacloprido, atrazina, clotianidina e boscalida; e P09 com ametrina, atrazina e difeconazol (1,2), respectivamente; e, P10 (com mesmo agrotóxicos).

Figura 104 - Poços *versus* N° de amostras com agrotóxicos

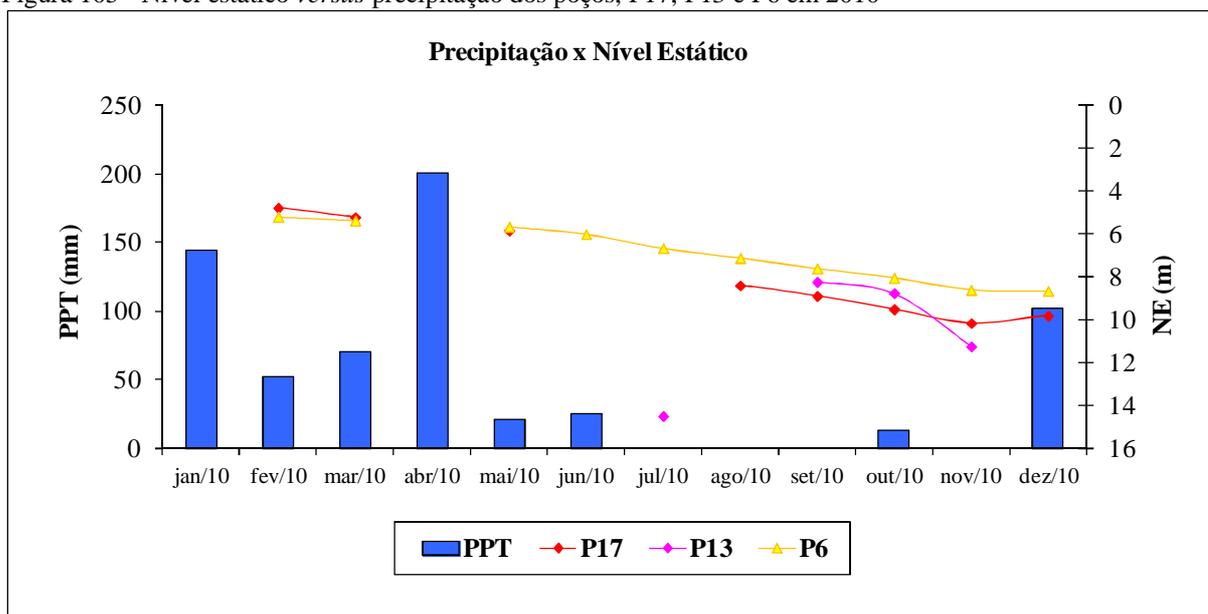


Fonte: elaborado pelo autor.

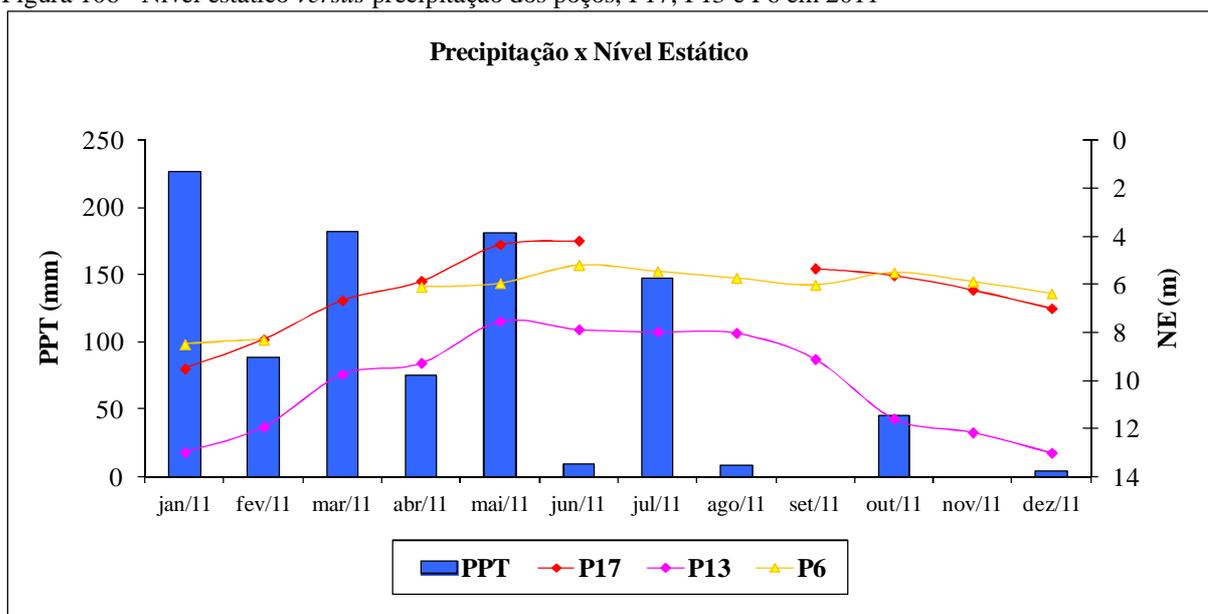
As Figuras 105 e 106 mostram os níveis estáticos dos poços P6, P13 e P17 em 2010 e 2011, respectivamente, e as precipitações no período. Em mar/11 foi identificado no P6 o agrotóxico buprofezina, que é volátil, tem baixa solubilidade em água e é moderadamente persistente no solo. Sua degradação em água é lenta. Neste mês, a precipitação foi de 182,6 mm, favorecendo a recarga e elevando o nível à superfície.

No P13 foi identificado o paclobutrazol em dez/10, o NE, neste mês, se encontrava a 11,24 m. Em nov/11, além do paclobutrazol foram identificados clotianidina, ciproconazol, imidacloprido e metolacoloro. O NE estava a 12,15 m de profundidade em relação à superfície do solo. Neste mês o paclobutrazol apresentou a concentração de 1,0 µg/L. No mesmo poço, a concentração desse agrotóxico em dez/10 foi de 0,04 µg/L, o que pode significar que os agrotóxicos estão atingindo o lençol freático em maior profundidade.

No poço P17 foi identificado o diurom em mai/11 com concentração de 0,07 µg/L, quando o NE estava com 4,33 m de profundidade. O diurom é um herbicida do grupo químico da ureia, sendo sua degradação em água rápida. Pertence à classe toxicológica III, ou seja, é mediamente tóxico, ANVISA (2012).

Figura 105 - Nível estático *versus* precipitação dos poços, P17, P13 e P6 em 2010

Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 106 - Nível estático *versus* precipitação dos poços, P17, P13 e P6 em 2011

Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 9 - Resultados das análises de agrotóxicos em poços de Quixeré

Nº de Ordem	Amostra	Agrotóxico e concentração					
		dez/2010	mar/2011	mai/2011	jul/2011	set/2011	nov/2011
P1	COG/QUE/0017	< LQ	< LQ	< LQ	Imidacloprido 0,03 µg/L	< LQ	< LQ
P5	COG/QUE/0046	Flutriafol 0,08 µg/L	< LQ	< LQ	Flutriafol 0,03 µg/L	< LQ	< LQ
P6	COG/QUE/0066	< LQ	Buprofezina 0,35 µg/L	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P7	COG/QUE/0067	< LQ	< LQ	Difenoconazol (1,2) 0,30 µg/L	< LQ	< LQ	< LQ
P9	COG/QUE/0100	< LQ	Difenoconazol (1,2) 0,03 µg/L	Ametrina 0,03 µg/L Difenoconazol (1,2) 0,05 µg/L	< LQ	< LQ	Atrazina 0,03 µg/L
P10	COG/QUE/0104	-	-	Clotianidina 0,05 µg/L	< LQ	Clotianidina 0,04 µg/L	Clotianidina 0,06 µg/L
P13	COC/QUE/0132	Paclobutrazol 0,04 µg/L	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	Clotianidina 0,05 µg/L Ciproconazo 0,20 µg/L Imidacloprido 0,04 µg/L Metolacoloro 0,05 µg/L Paclobutrazol 1,0 µg/L
P14	COG/QUE/0133	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	Paclobutrazol 0,6 µg/L
P16	COG/QUE/0144	-	< LQ	< LQ	< LQ	-	Atrazina 0,03 µg/L
P17	COG/QUE/0148	< LQ	< LQ	Diuron 0,07 µg/L	< LQ	< LQ	< LQ
P18	COG/QUE/0178	-	< LQ	Imidacloprido 0,1 µg/L	Imidacloprido 0,5 µg/L	< LQ	< LQ

Continua.

Conclusão.

Tabela 9 - Resultados de agrotóxicos em poços de Quixeré

Nº de Ordem	Amostra	Agrotóxico e concentração					
		dez/2010	mar/2011	mai/2011	jul/2011	set/2011	nov/2011
P19	COG/QUE/0186	< LQ	< LQ	Clotianidina 0,03 µg/L Imidacloprido 0,8 µg/L	Imidacloprido 0,4 µg/L	Atrazina 0,04 µg/L Clotianidina 0,06 µg/L Imidacloprido 1,0 µg/L	Atrazina 0,02 µg/L Clotianidina 0,09 µg/L Imidacloprido 0,4 µg/L Metolacoloro 0,05 µg/L
P20	COG/QUE/0193	< LQ	< LQ	Imidacloprido 0,1 µg/L	Atrazina 0,05 µg/L Boscalida 0,03 µg/L Clotianidina 0,05 µg/L Imidacloprido 4,0 µg/L	< LQ	Atrazina 0,02 µg/L Clotianidina 0,04 µg/L Imidacloprido 0,9 µg/L
P23	COG/QUE/0257	-	-	-	Difenoconazol (1,2) 0,02 µg/L	< LQ	< LQ
P24	COG/QUE/0259	-	-	Imidacloprido 0,09 µg/L	-	< LQ	< LQ

Fonte: elaborada pelo autor.

Nota: COG = Cogeh; QUE = Quixeré; LQ = Limite de Quantificação.

Tabela 10 - Agrotóxicos com principais propriedades

Ingrediente ativo	Ametrina	Atrazina	Boscalida	Buprofezina	Clotianidina	Ciproconazol	Difeconazol (1,2)
Classe	Herbicida	Herbicida	Fungicida	Inseticida e Acaricida	Inseticida	Fungicida	Fungicida
Grupo	Triazina	Triazina	Piridianilida	Tiadiazinona	Neonicotinóide	Triazol	Triazol
Fórmula	C ₉ H ₁₇ N ₅ S	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ OS	C ₆ H ₈ ClN ₅ O ₂ S	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₃ O	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₃
Solubilidade em água a 20°C (mg/L)	200 (moderada)	35 (baixa)	4,6 (baixo)	0,46 (baixo)	340 (moderado)	93 (moderado)	15,0 (baixo)
Temperatura de degradação (°C)	-	-	300	177	-	299	337
Pressão de vapor (mPa)	0,365 (volátil)	0,039 (volátil)	0,00072 (volátil)	0,042 (não volátil)	2,8 x 10 ⁻⁸ (volátil)	0,026 (volátil)	3,33 x 10 ⁻⁵ (intermediário)
Degradação em solo (TD50) (dias)	37 (moderado)	75 (persistente)	200 (persistente)	50 (moderado)	545 (muito persistente)	142 (persistente)	149 (persistente)
Degradação em água (TD50) (dias)	-	-	-	16,8 (lento)	40,3 (estável)	300 (estável)	3 (rápido)
Potencial de lixiviação (GUS)	2,35 (transição)	3,30 (alto)	2,56 (transição)	0,96 (baixo)	4,91 (alto)	3,10 (alto)	0,99 (alto)
				2722			
Coefficiente de adsorção à matéria orgânica (ml/g)	316 (mobilidade moderada)	100 (mobilidade moderada)	-	(ligeiramente móvel)	160 (moderado)	-	3495 (levemente moderado)
Potencial de bioacumulação	Baixo	Baixo	Baixo	Moderado	Baixo	Baixo	Moderado
DL50 oral (mg/Kg)	110 (moderado)	1869 (moderado)	> 5000 (moderado)	> 2198 (baixo)	> 500 (baixo)	< 350 (moderado)	1453 (moderado)
DL50 dermal (mg/Kg)	> 2020	> 3100	> 2000	> 2000	> 2000	> 2000	> 2010
	III	III	III	IV	III	III	I
Classe toxicológica (ANVISA)	(medianamente tóxico)	(medianamente tóxico)	(medianamente tóxico)	(pouco tóxico)	(medianamente tóxico)	(medianamente tóxico)	(altamente tóxico)
DDA (mg/Kg/ dia)	0,015	0,02	0,04	0,01	0,09	0,02	0,6

Continua.

Conclusão.

Tabela 10 - Agrotóxicos com principais características

Ingrediente ativo	Diurom	Flutriafol	Imidacloprido	Metolaclopro	Paclobutrazol
Classe	Herbicida	Fungicida	Inseticida	Herbicida	Regulador de crescimento
Grupo	Uréia	Triazol	Neonicotinóide	Cloroacetanilida	Triazol
Fórmula	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	C ₁₆ H ₁₃ F ₂ N ₃ O	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	C ₁₅ H ₂₀ ClN ₃ O
Solubilidade em água a 20°C (mg/L)	35,6 (baixo)	95,0 (moderada)	610 (alta)	530 (alta)	22,9 (baixo)
Temperatura de degradação (°C)	300	270	230	-	-
Pressão de vapor (mPa)	1,15 x 10 ⁻³ (volátil)	4,0 x 10 ⁻⁴ (volátil)	4,0 x 10 ⁻⁷ (não volátil)	1,7 (volátil)	0,0019 (volátil)
Degradação em solo (TD50) (dias)	75,5 (moderado)	1358 (muito persistente)	191 (persistente)	90 (moderado)	112 (persistente)
Degradação em água (TD50) (dias)	8,8 (rápido)	36 (estável)	30 (estável)	88 (estável)	164 (estável)
Potencial de lixiviação (GUS)	1,83 (transição)	5,29 (alto)	3,76 (alto)	3,49 (alto)	3,44 (alto)
Coefficiente de adsorção à matéria orgânica (ml/g)	1067 (levemente moderado)	205 (mobilidade moderada)	225 (mobilidade moderada)	120 (moderado)	210 (moderado)
Potencial de bioacumulação	Baixo	Baixo	Baixo	Baixo	Baixo
DL50 oral (mg/Kg)	437 (moderado)	> 1140 (moderado)	131 (moderado)	1200 (baixo)	1336 (moderado)
DL50 dermal (mg/Kg)	> 5000 III	> 1000 III	> 5000 III	> 5050 III	> 2000 III
Classe toxicológica (ANVISA)	(medianamente tóxico)	(medianamente tóxico)	(medianamente tóxico)	(medianamente tóxico)	(medianamente tóxico)
DDA (mg/Kg/ dia)	0,007	0,01	0,005	0,1	0,068

Fonte: ANVISA, 2012 e UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE, 2012.

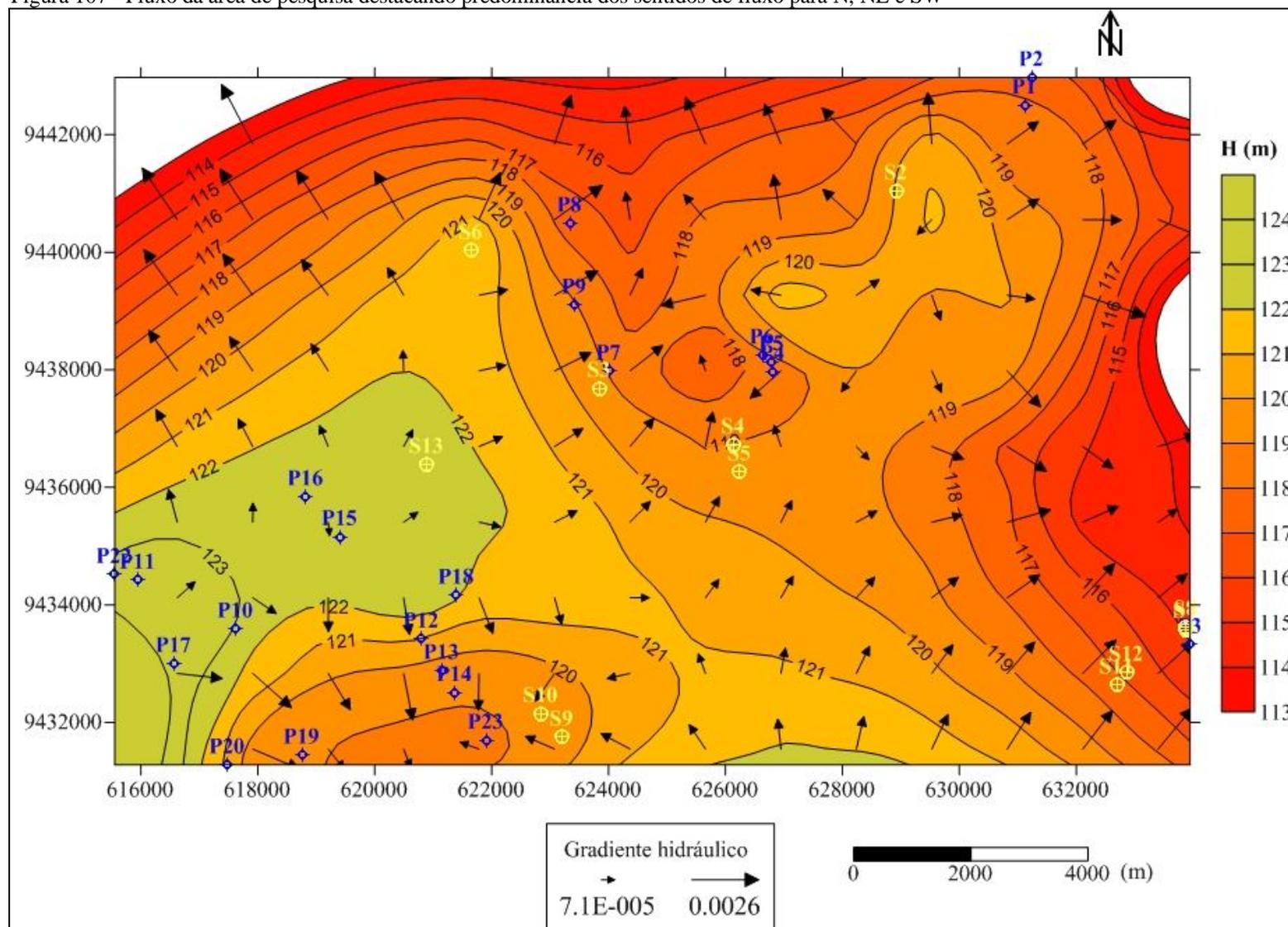
Nota: TD50=tempo para declinar 50% do produto aplicado (meia-vida); DL50 =dose letal para matar 50% de uma população em teste; DDA=Dose diária admissível (mg/Kg/dia).

7.5 Fluxo subterrâneo

A Figura 107 apresenta as superfícies potenciométricas, as linhas de fluxo na área e os poços onde foram levantados os dados da pesquisa e os sumidouros. Na Tabela 11 estão as coordenadas em UTM e a carga hidráulica (H) dos poços onde foram medidas as cotas altimétricas e os níveis estáticos. O mapa de fluxo foi gerado com dados levantados em 2008, fornecidos pela Cogeh. Embora o Aquífero Jandaíra seja anisotrópico, acredita-se que o número de pontos levantados seja suficiente para que haja razoável segurança na informação gerada. O fluxo é aleatório, convergindo e divergindo para diferentes áreas. Na porção sudoeste é identificada uma área de descarga onde o fluxo ocorre no sentido de uma zona que se alonga segundo ENE-WSW. Duas zonas de recarga, uma a NE da área de estudo e outra na porção SW são identificadas.

Em geral, em sistemas aquíferos fissurais e cársticos, o fluxo subterrâneo é lento, sendo dependente da quantidade de fraturas, cavidades de dissolução e suas conexões. A qualidade da água de um aquífero pode sofrer modificações, seja de ordem geogênica e/ou antrópica. Através do fluxo, a água é submetida à interação com as rochas, e com o tempo de residência prolongado sofre mudanças consideráveis na sua composição química. Mesmo em aquíferos rasos e litologicamente homogêneos é possível se verificar a ocorrência de variações químicas das águas subterrâneas, como constatado nesta pesquisa.

Figura 107 - Fluxo da área de pesquisa destacando predominância dos sentidos de fluxo para N, NE e SW



Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 11 - Coordenadas e carga hidráulica (H)

Código	UTM_E	UTM_N	H	Código	UTM_E	UTM_N	H
COG/ALS/0001	609302	9397960	40,35	COG/QUE/0136	622406	9432339	118,38
COG/ALS/0015	612929	9396609	108,48	COG/QUE/0146	629398	9441062	123,44
COG/ALS/0026	613328	9392160	96,66	COG/QUE/0147	617110	9433398	123,77
COG/JAG/0001	643999	9443706	89,98	COG/QUE/0148	616565	9433000	123,75
COG/JAG/0002	640919	9444983	59,39	COG/QUE/0163	622603	9434070	121,14
COG/JAG/0004	640215	9442516	86,27	COG/QUE/0164	623099	9433772	121,02
COG/JAG/0014	644614	9445150	75,23	COG/QUE/0165	623280	9434058	121,94
COG/JAG/0016	643019	9444104	76,86	COG/QUE/0185	618936	9431590	119,29
COG/JAG/0018	642957	9443833	75,55	COG/QUE/0186	618765	9431442	119,10
COG/JAG/0019	642856	9443568	77,38	COG/QUE/0187	618664	9431308	118,94
COG/JAG/0025	644502	9446695	77,20	COG/QUE/0188	617391	9431283	119,64
COG/JAG/0030	646151	9456005	65,72	COG/QUE/0190	619780	9428196	119,73
COG/JAG/0031	646594	9456418	56,78	COG/QUE/0191	619905	9428194	119,81
COG/JAG/0037	648176	9455742	78,09	COG/QUE/0202	619086	9428297	119,53
COG/JAG/0041	655614	9465513	23,86	COG/QUE/0212	633601	9438631	111,74
COG/LIN/0002	627314	9419812	122,60	COG/QUE/0213	637264	9436432	87,21
COG/LIN/0006	627313	9419652	122,60	COG/QUE/0214	637128	9436250	87,43
COG/LIN/0008	628091	9420273	125,41	COG/QUE/0215	636965	9436041	105,69
COG/LIN/0015	623880	9422804	131,54	COG/QUE/0216	636822	9435869	105,31
COG/LIN/0017	623049	9423542	135,69	COG/QUE/0217	636181	9436164	109,73
COG/LIN/0020	624439	9422783	131,61	COG/QUE/0218	635970	9436252	110,77
COG/LIN/0022	632007	9422717	134,55	COG/QUE/0219	635556	9436442	109,84
COG/LIN/0030	615246	9432421	126,51	COG/QUE/0220	634029	9437146	114,46
COG/LIN/0031	615719	9431466	127,32	COG/QUE/0221	632656	9436096	113,23
COG/LIN/0036	621959	9417531	134,51	COG/QUE/0222	632614	9435994	113,72
COG/LIN/0038	621428	9417056	134,94	COG/QUE/0223	632018	9435635	114,56
COG/LIN/0042	620996	9416424	128,75	COG/QUE/0224	631857	9435840	116,13
COG/LIN/0047	616928	9419997	125,77	COG/QUE/0225	630998	9437267	116,49
COG/LIN/0048	628528	9420184	119,16	COG/QUE/0226	631306	9437785	119,65
COG/QUE/0001	635138	9441832	117,89	COG/QUE/0227	631394	9437736	117,35
COG/QUE/0004	638546	9441570	97,07	COG/QUE/0228	629220	9438403	119,97
COG/QUE/0007	635243	9442300	99,77	COG/QUE/0229	628425	9438263	120,11
COG/QUE/0017	631122	9442491	118,49	COG/QUE/0230	628043	9438349	120,47
COG/QUE/0018	631197	9442721	118,28	COG/QUE/0231	627986	9438486	120,83
COG/QUE/0019	631222	9442805	118,65	COG/QUE/0232	630893	9439891	120,85
COG/QUE/0022	631279	9443007	121,13	COG/QUE/0233	630800	9439929	120,00
COG/QUE/0023	631313	9443167	120,61	COG/QUE/0234	630543	9440039	119,54
COG/QUE/0027	630563	9442973	116,54	COG/QUE/0235	630432	9440085	119,51
COG/QUE/0028	634852	9438349	103,77	COG/QUE/0236	630229	9440172	118,86
COG/QUE/0030	633947	9433324	115,10	COG/QUE/0237	629989	9440272	118,63
COG/QUE/0033	630254	9441739	121,39	COG/QUE/0238	629732	9440381	119,91
COG/QUE/0034	630452	9441672	118,15	COG/QUE/0239	629487	9440482	121,14
COG/QUE/0036	628880	9440947	116,12	COG/QUE/0240	629249	9440189	119,39
COG/QUE/0044	626812	9437968	118,46	COG/QUE/0241	629083	9439987	120,03
COG/QUE/0053	625911	9441474	117,38	COG/QUE/0242	628847	9439689	120,30
COG/QUE/0063	627178	9440764	117,00	COG/QUE/0243	629689	9439690	119,42
COG/QUE/0064	626542	9438880	116,70	COG/QUE/0244	629563	9440007	118,81
COG/QUE/0065	625332	9438659	116,98	COG/QUE/0245	629530	9439956	119,41
COG/QUE/0066	626631	9438249	117,02	COG/QUE/0249	626414	9439653	122,02
COG/QUE/0081	623342	9440492	116,67	COG/QUE/0250	626603	9439138	122,15
COG/QUE/0083	623303	9440436	117,76	COG/QUE/0251	627236	9440788	121,30

Continua.

Conclusão.

Tabela 11 - Coordenadas e carga hidráulica (H)

Código	UTM_E	UTM_N	H	Código	UTM_E	UTM_N	H
COG/QUE/0084	623821	9440102	116,47	COG/TAN/0001	609040	9404267	54,51
COG/QUE/0088	621827	9440387	121,76	COG/TAN/0011	610368	9418515	149,60
COG/QUE/0089	622002	9440227	121,67	COG/TAN/0012	610750	9418604	141,71
COG/QUE/0104	617625	9433589	122,86	COG/TAN/0015	610763	9417118	142,18
COG/QUE/0105	615954	9434420	123,86	COG/TAN/0023	613847	9404335	146,20
COG/QUE/0115	634043	9433227	114,42	COG/TAN/0040	610603	9401951	148,70
COG/QUE/0117	634417	9433440	114,78	COG/TAN/0065	614617	9406493	140,11
COG/QUE/0118	633873	9433647	114,64	COG/TAN/0078	615372	9408059	133,14
COG/QUE/0120	632668	9433856	116,16	COG/TAN/0086	616880	9408429	139,90
COG/QUE/0123	619916	9432792	119,10	COG/TAN/0107	619136	9410088	140,75
COG/QUE/0131	620810	9433418	123,09	COG/TAN/0114	617866	9412615	143,41
COG/QUE/0132	621148	9432880	118,15	COG/TAN/0120	612030	9414650	138,34
COG/QUE/0133	621369	9432502	119,31	COG/TAN/0121	613271	9413171	135,88
COG/QUE/0134	621707	9432448	119,08	COG/TAN/0125	608234	9411949	156,34
COG/QUE/0135	622262	9432177	118,23				

Fonte: elaborada pelo autor.

Nota: COG=Cogerh; QUE=Quixeré; TAN=Tabuleiro do Norte; JAG=Jaguaruana; LIN=Limoeiro do Norte; ALS=Alto Santo.

7.6 Modelagem hidrogeoquímica com o PHREEQC

A seleção dos pontos para realização das simulações com o PHREEQC teve como base o mapa de fluxo (FIGURA 107), considerando poços nas zonas de recarga, circulação e descarga e os valores de CE nos períodos seco e chuvoso. A aplicação da modelagem inversa foi feita escolhendo dados de duas análises químicas em diferentes pontos e dados de diferentes coletas em um mesmo poço, ou seja, datas diferentes. Na modelagem é preciso indicar as rochas que fazem parte da geologia da área e os possíveis gases presentes nas reações. Nela são realizados balanços molares cujos resultados são os índices de saturação e as concentrações molares transferidas durante os processos de troca iônica, dissolução e precipitação que causam mudanças na composição química da água.

7.6.1 Índice de Saturação

Os valores dos IS para os minerais calcita e dolomita, principais constituintes das rochas calcárias, e dos minerais anidrita, aragonita, gipso e halita foram determinados com o aplicativo PHREEQC em poços representativos das três zonas, recarga, circulação e descarga e que mostraram as maiores mudanças na condutividade elétrica no período de monitoramento. Nos cálculos foram utilizados dados das concentrações dos íons maiores, o pH e a temperatura.

Análises químicas do calcário da Formação Jandaíra, em quatro amostras de pontos distintos, identificaram o percentual de CaCO_3 , MgCO_3 , resíduos insolúveis R_2O_3 e SiO_2 em HCl, cujos resultados estão apresentados na Tabela 12. Os dados mostram que mais de 96% do calcário é formado de carbonato de cálcio. As análises foram realizadas pela empresa Antônio Roberto Rocha Silva ME, em dezembro de 2010, cujo relatório é de circulação interna.

Tabela 12 - Resultados das análises químicas de amostras do calcário da Formação Jandaíra

Amostras	UTM_N	UTM_E	Análises (%)				
			CaCO_3	MgCO_3	Resíduo insolúvel em HCl	SiO_2	R_2O_3
A1	9431945	629736	97,61	0,95	0,56	0,26	0,30
A2	9432896	630376	96,22	1,45	0,63	0,57	0,38
A3	9432457	631874	96,98	1,14	0,62	0,89	0,35
A4	9432178	631757	96,04	1,95	0,54	0,98	0,37

Fonte: elaborada pelo autor.

Os resultados apresentados na Tabela 13 são de poços isolados e parte com poços que indicam conexão hidráulica. Nesta tabela estão os poços, datas de coletas, condutividade elétrica e os índices de saturação dos minerais gipso, anidrita, calcita, dolomita e halita e aragonita.

Tabela 13 - Condutividade elétrica e índice de saturação nas águas subterrâneas dos poços monitorados no Aquífero Jandaíra

Poços	Data	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Minerais					
			Gipso	Anidrita	Calcita	Dolomita	Halita	Aragonita
			$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CaSO_4	CaCO_3	$\text{MgCa}(\text{CO}_3)$	NaCl	CaCO_3
P04-c1	dez/10	1854	-1,88	-2,07	-0,36	-0,67	-6,29	-0,50
P04-c6	nov/11	1243	-1,74	-1,93	0,56	1,03	-6,37	0,42
P05-c6	nov/11	1787	-1,79	-1,98	0,55	0,91	-6,25	0,41
P06-c1	dez/10	2490	-1,53	-1,73	-0,22	-0,57	-5,99	-0,36
P07-c1	dez/10	1971	-1,91	-2,10	-0,37	-0,68	-6,24	-0,51
P07-c2	mar/11	1551	-2,14	-2,34	0,13	0,83	-6,32	-0,01
P07-c3	mai/11	1404	-1,89	-2,04	0,24	0,50	-6,29	0,10
P07-c4	jul/11	1603	-1,76	-1,96	0,49	0,88	-6,26	0,35
P09-c4	jul/11	1795	-1,60	-1,80	0,34	0,90	-5,98	0,20
P09-c5	set/11	1793	-1,85	-2,04	0,38	0,92	-6,08	0,25
P11-c1	dez/10	1837	-1,85	-2,04	-0,32	-0,30	-6,23	0,48
P11-c3	mai/11	1307	-1,97	-2,17	0,12	0,53	-6,34	-0,02
P12-c3	mai/11	1704	-1,78	-1,98	0,35	0,83	-6,03	0,21
P12-c4	jul/11	1870	-1,75	-1,95	0,45	1,18	-6,02	0,31
P13-c1	dez/10	2173	-1,66	-1,85	-0,08	-0,15	-6,06	-0,22
P13-c6	nov/11	2001	-1,95	-2,15	0,70	1,44	-6,06	0,56
P14-c1	dez/10	1835	-1,67	-1,87	-0,26	-0,49	-6,21	-0,40
P14-c2	mar/11	1890	-1,81	-2,01	0,45	0,82	-6,10	0,31
P14-c3	mai/11	1504	-1,76	-1,96	0,19	0,40	-6,13	0,05

Continua.

Conclusão.

Tabela 13 - Condutividade elétrica e índice de saturação nas águas subterrâneas dos poços monitorados no Aquífero Jandaíra

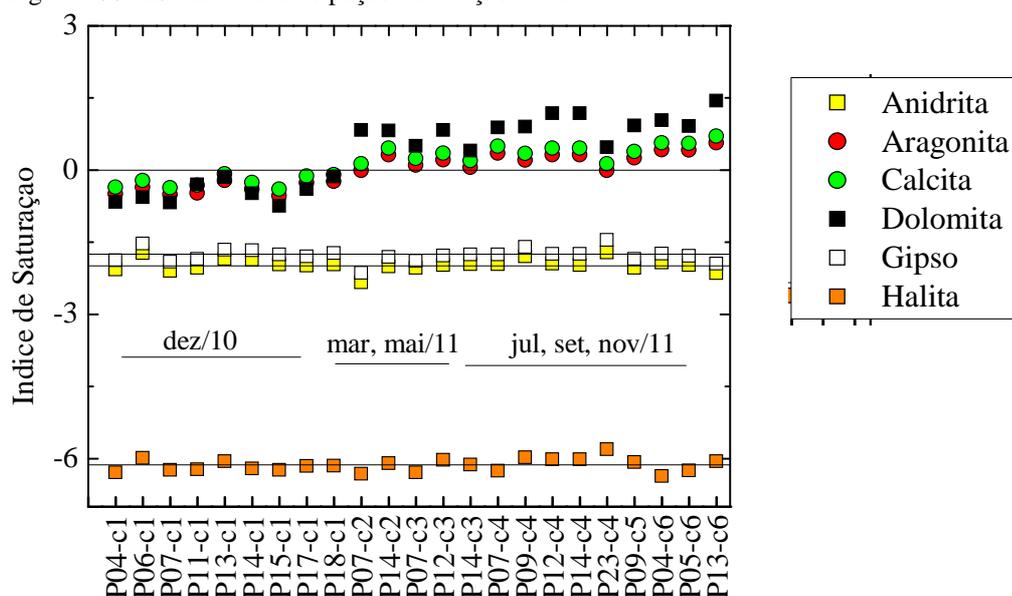
Poços	Data	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Minerais					
			Gipso	Anidrita	Calcita	Dolomita	Halita	Aragonita
			$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CaSO_4	CaCO_3	$\text{MgCa}(\text{CO}_3)$	NaCl	CaCO_3
P14-c4	jul/11	1594	-1,78	-1,98	0,38	0,93	-6,20	0,24
P15-c1	dez/10	1791	-1,76	-1,97	-0,40	-0,75	-6,24	-0,54
P17-c1	dez/10	2051	-1,80	-1,99	-0,13	-0,40	-6,16	-0,27
P18-c1	dez/10	1994	-1,73	-1,97	-0,10	-0,14	-6,15	-0,24
P23-c4	jul/11	2363	-1,46	-1,72	0,13	0,47	-5,81	-0,01

Fonte: elaborada pelo autor.

Nota: c1: 1ª coleta; c2: 2ª coleta; c3: 3ª coleta; c4: 4ª coleta; c5: 5ª coleta; c6: 6ª coleta.

A Figura 108 mostra os IS do gipso e da anidrita das 22 amostras sob condições de subsaturação ($\text{IS} < 0$). Os valores mais baixos são da halita, com média de $-6,16 \pm 0,12$, valor esperado pela elevada solubilidade deste mineral.

Figura 108 - IS em diferentes poços em função da coleta



Fonte: elaborada pelo autor.

Os IS da anidrita e do gipso tiveram variação semelhante, com médias próximas de $-1,99 \pm 0,13$ e $-1,79 \pm 0,13$, respectivamente. Calcita e aragonita também apresentaram variação do IS semelhante, com valores < 0 na coleta de dez/10 e valores > 0 nas coletas seguintes, portanto, passando das condições de subsaturação a saturação próxima do equilíbrio (FIGURA 109).

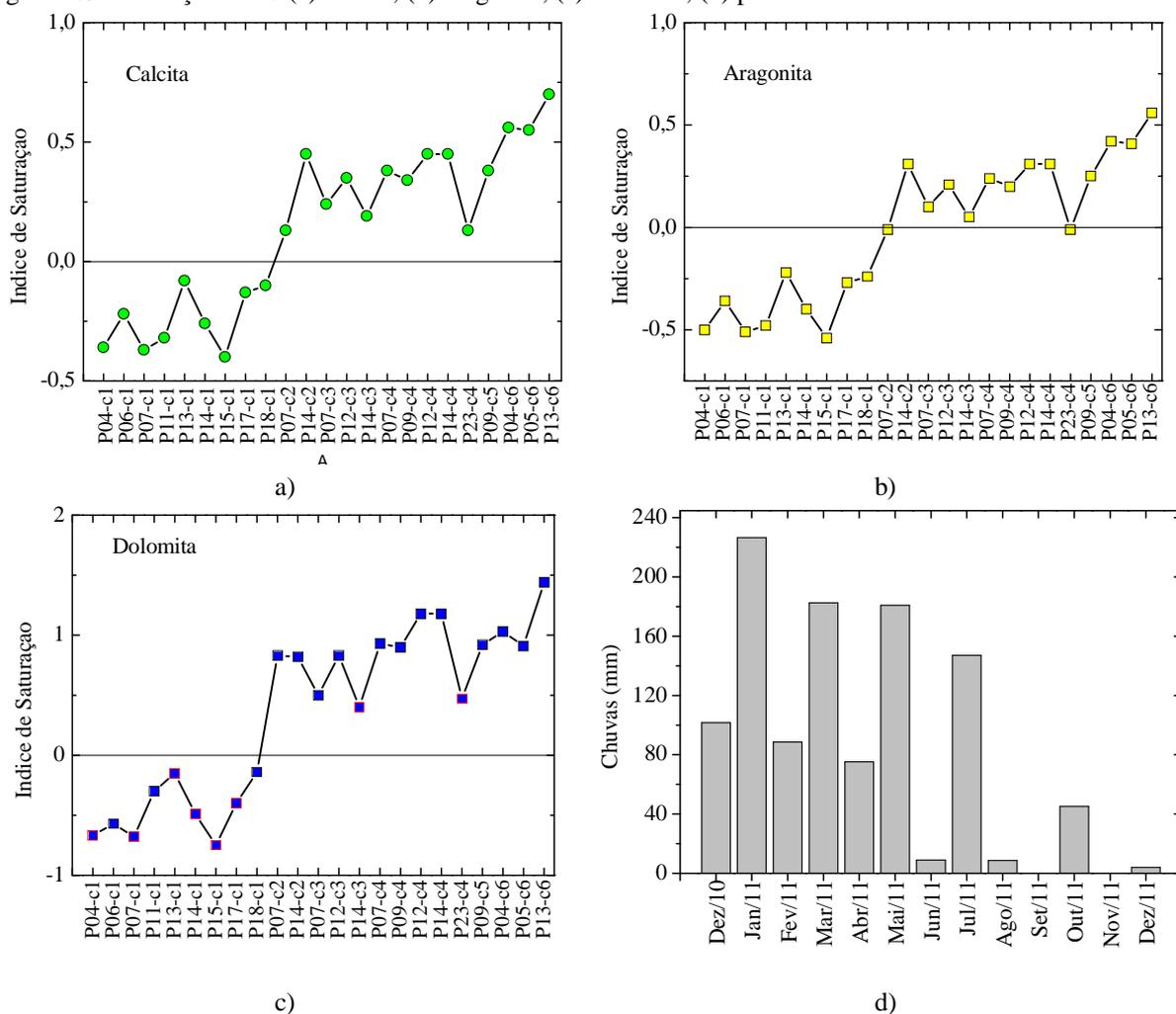
Os valores médios dos IS da calcita e da aragonita no início das coletas foram $-0,24 \pm 0,12$ e $-0,35 \pm 0,18$, respectivamente. Após a primeira coleta foram $0,40 \pm 0,16$ e $0,28$

$\pm 0,14$, respectivamente. Embora tenham a mesma composição química, esses minerais apresentam diferentes solubilidades, sendo da calcita $4,9 \times 10^{-9}$ e da aragonita $6,0 \times 10^{-9}$.

Dentro da faixa de maior variação, a dolomita mostrou os valores mais baixos no período seco com média de $-0,51 \pm 0,20$ e nos demais dados a média foi de $0,91 \pm 0,27$, passando das condições de subsaturação a saturação. Quando a concentração aumenta, atingindo o nível de saturação do mineral, inicia-se o processo de precipitação que começa pelos carbonatos, seguido pelos sulfatos e finalmente pelos cloretos.

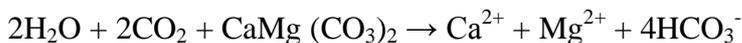
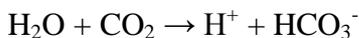
Os valores dos IS da aragonita, calcita e dolomita foram mais baixos no início das coletas, estando em condições de subsaturação, e passaram a condição de saturação a partir de mar/2011 (FIGURA 109a, b, c). Essa mudança guarda íntima relação com a variação da pluviometria (FIGURA 109d). Assim, período de escassez favorece a saturação da solução e consequentemente a precipitação. A recarga produziu leves flutuações nos valores dos IS da anidrita e gesso.

Figura 109 - Variação do IS (a) calcita, (b) aragonita, (c) dolomita, (d) pluviometria



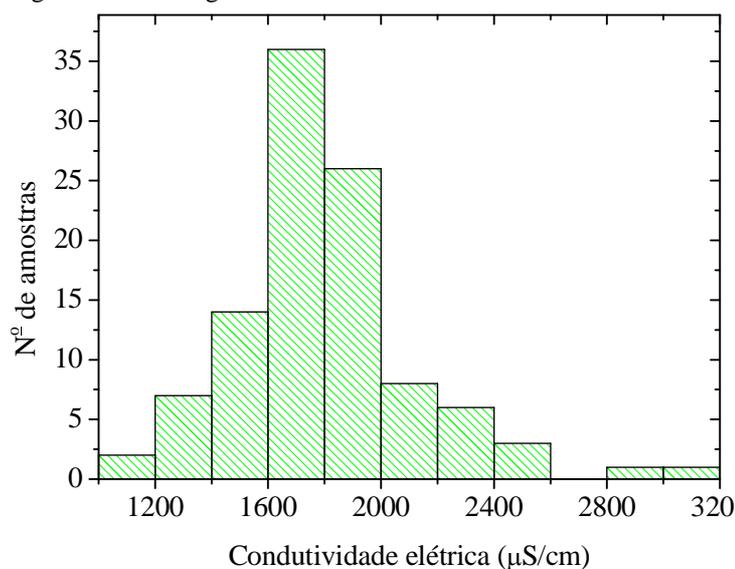
Fonte: elaborada pelo autor.

Observadas a partir da segunda coleta, as mudanças de subsaturado para saturado ocorreram por efeito da recarga, que ocasionou a dissolução dos minerais. A da calcita pode ser representada pelas reações:



A Figura 110 mostra o histograma da CE. Observa-se que a maioria dos valores está na faixa de 1600 a 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Valores acima de 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ foram encontrados nas amostras dos poços P2, P6, P10, P13 e P17 em dez/10, no período seco, em todas as medidas do P6, em duas medidas do P10 (mai/11 e jul/11), e em quatro medidas do P18 (mar, mai, jul e set/11).

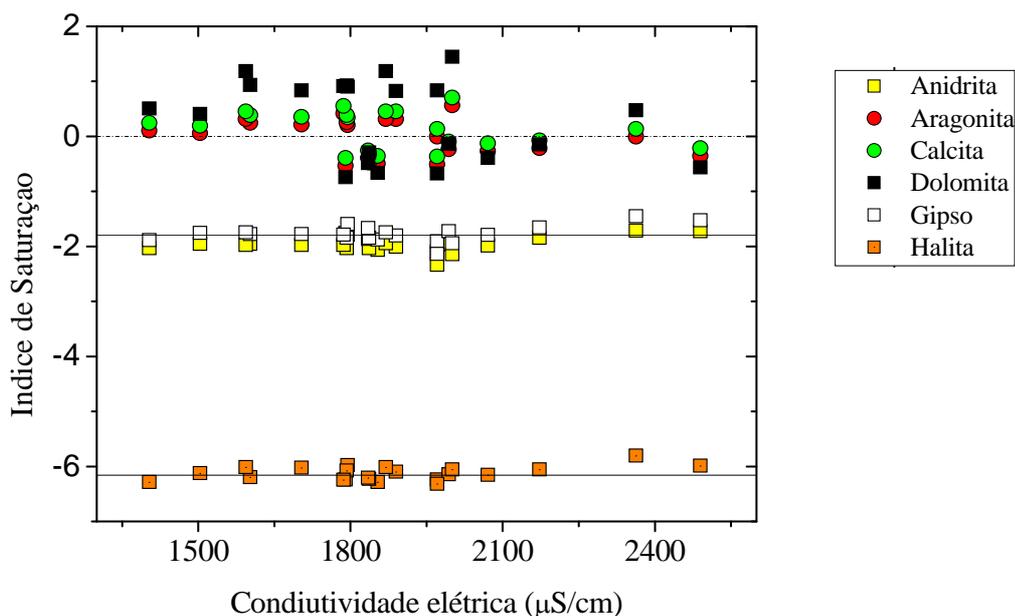
Figura 110 - Histograma da condutividade elétrica em amostras



Fonte: elaborada pelo autor.

A Figura 111 apresenta os IS correlacionado com a condutividade elétrica. Observa-se que nestas águas os IS da anidrita e gipso se mantêm em torno da média no período de amostragem, comportamento diferente do que apresentaram os IS dos carbonatos calcita, aragonita e dolomita. Na mesma faixa de CE foram encontrados valores menores e valores maiores do que zero, com os mais altos valores medidos nas amostras da coleta de dez/10.

Figura 111 - Índice de saturação versus condutividade elétrica

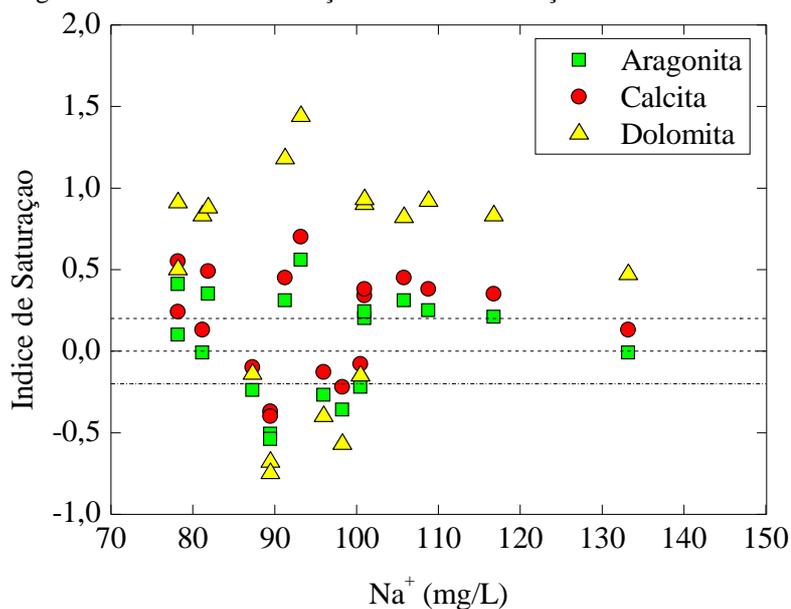


Fonte: elaborada pelo autor.

Os índices de saturação da halita (TABELA 13) são muito menores do que zero. Como na área não existe depósito de halita, as massas transferidas não estão relacionadas com processos internos de dissolução e precipitação deste mineral.

As concentrações de Cl^- nas amostras de quatro dos sete poços utilizadas nas simulações 5^a a 10^a pouco variaram ao longo do período de coleta (TABELA 6).

Os sumidouros facilitam a entrada de CO_2 necessário para a dissolução de rochas calcárias liberando íon Ca^{2+} . Processos de troca catiônica ocorrem em ambientes com argilominerais entre os cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ . Nestes processos, a concentração do íon Na^+ aumenta na água e diminuiu o IS de rochas carbonatadas. A Figura 112 mostra o aumento da concentração de íon Na^+ com a diminuição dos IS nas condições de $\text{IS} > 0$.

Figura 112 - Índice de saturação versus concentração de Na^+ 

Fonte: elaborada pelo autor.

7.6.2 Transferência molar

O aplicativo PHREEQC foi utilizado também para identificar as transferências molares entre duas amostras através da modelagem inversa. Estas transferências foram determinadas entre amostras de duas coletas em um mesmo poço e em dois diferentes poços, que estão localizados ao longo de um caminho de fluxo, como P18, P12, P13, P14 e P23, (FIGURA 107).

Em todas as simulações foram incluídos dados dos minerais gipso, anidrita, calcita, dolomita, aragonita e halita, a temperatura, o pH, as concentrações dos cátions e ânions principais e os gases da fase gasosa que participam das reações intempéricas. Para cada simulação foram obtidos dois modelos.

Na Tabela 14 estão os resultados de 10 simulações. As quatro primeiras identificaram as mudanças ocorridas nas águas de um mesmo poço. As simulações da 5^a a 10^a serviram para identificar as mudanças ocorridas ao longo do fluxo.

Os resultados apresentados mostram que na 5^a e 9^a simulações as águas estão insaturadas de anidrita (CaSO_4), e na 6^a e 8^a este mineral está em condição de precipitação.

Tabela 14 - Transferência molar em poços com conexão hidráulica

		Minerais					Trocas			Água	Gases					
Simulação	Modelo	Fases transferidas (mol/Kg/H ₂ O)														
		Gipso (10 ⁻¹)	Anidrita (10 ⁻¹)	Calcita (10 ⁻³)	Dolomita (10 ⁻³)	Halita (10 ⁻³)	Siderita (10 ⁻⁵)	KX (10 ⁻⁴)	NH ₄ X (10 ⁻⁴)	H ₂ O (10 ⁰)	N ₂ (g) (10 ⁻⁴)	CH ₄ (g) (10 ⁻⁴)	CO ₂ (g) (10 ⁻³)	N ₂ (g) (10 ⁻⁴)	H ₂ (g) (10 ⁻⁴)	O ₂ (g) (10 ⁰)
1 ^a) P04dez/10 - nov/11	1			1,122	0,187		-1,111	-0,921	0,921		-1,327	0,738		-1,327		
	2			1,122	0,187		-1,111	-0,921	0,921		-1,327			-1,327	29,470	
2 ^a) P07dez/10 - mai/11	1			0,304	0,176			-0,604	0,604		-2,583	2,625		-2,583		
	2			0,342	0,157			-0,593	0,593		-2,928			-2,928	10,430	
3 ^a) P11dez/10 - mai/11	1			-1,305	1,051			-0,531	0,531		2,619			2,619		
	2			-1,305	1,051			-0,531	0,531		2,619			2,619		
4 ^a) P14dez/10 - mai/11	1					0,872		0,289	-0,289	2,958	-8,907	1,403		-8,907		
	2	-0,001			-0,045	0,659					-1,017	1,272		-1,017		
5 ^a) P12mai/11 - P13nov/11	1	-1,466	1,465	1,268	-1,300	-3,801		-1,049	1,049		-1,907				5,341	
	2	-1,344	1,344	1,258	-1,237	-3,566		-0,970	0,970		-1,769	1,241				
6 ^a) P12jul/11 - P14jul/11	1	0,393	-0,393	0,945	-0,186	-0,186							1,175			
	2	-0,048		0,945	-0,186	-0,186				7,860			1,175			
7 ^a) P13dez/10 - P14mar/11	1	-0,001		0,207				-0,212	0,212	4,247	-3,565	4,245				
	2	-0,001		0,640		1,065				11,650	-2,960	3,700				
8 ^a) *P7mai/11 - P5nov/11	1		-0,001	1,643	-0,763	-1,129					-15,160					
	2	0,001		1,643	-0,763	-1,129					-15,160					
9 ^a) P14mar/11 - P23jul/11	1	-1,037	1,037	-3,073	1,214	-0,039		0,966	-0,966		1,460				1,449	
	2	0,001	1,037	-3,109	0,036	-0,039		0,966	-0,966		1,460					
10 ^a) P18dez/10 - P12jul/11	1	0,001		-1,770	1,444	1,117					-1,908					1,197
	2	0,001		-1,724	1,094	0,930					-1,978					

Fonte: elaborada pelo autor. Nota: * sem correlação/conexão hidráulica.

Nas simulações 1^a a 4^a observa-se que as transferências molares foram dos minerais calcita e dolomita (Tabela 14). Nos poços P4 e P7 houve dissolução destes minerais. No P11 a calcita precipitou e a dolomita dissolveu relativamente mais do que o observado no P4 e no P7. No P14 houve precipitação de dolomita e gipso, dissolução de halita e precipitação de gipso.

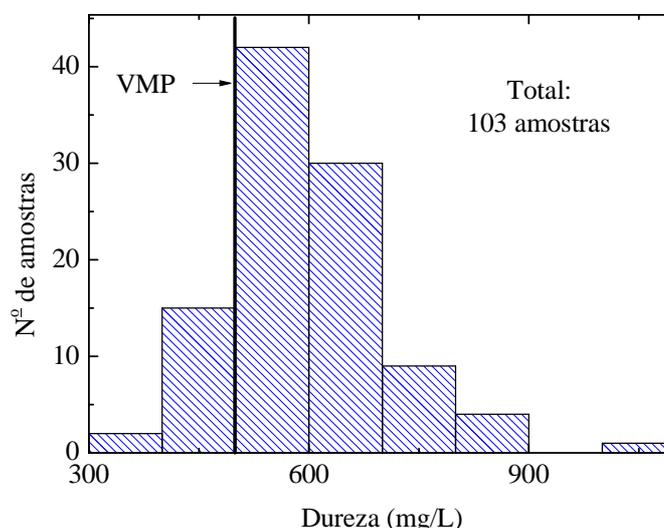
Nas simulações 5^a, 6^a, 7^a e 8^a, entre amostras de poços diferentes, observa-se que a calcita e a dolomita dissolveram somente na 9^a e na 10^a simulações. A maior transferência de calcita dissolvida foi de 1,643 mmol/kg H₂O e a quantidade precipitada foi de 3,109 mmol/kg H₂O. A maior transferência de dolomita dissolvida foi de $1,444 \times 10^{-3}$ mmol/kg H₂O e a quantidade precipitada foi de 1,300 mmol/kg H₂O.

Além dos minerais anidrita, gipso, calcita, dolomita e halita, a siderita foi identificada em um processo de precipitação na 1^a simulação com amostras do poço P4. Trocas catiônicas do tipo KX foram identificadas em 6 simulações e as do tipo NH₄X, em 7.

Os gases que contribuíram nos processos de transferência foram: H₂ em 4 das 10 simulações; CH₄, em 5 simulações, mas somente em duas apareceram nos dois modelos; CO₂, somente nos dois modelos da 6^a simulação; O₂, na 10^a simulação; e H₂O, que apareceu nos resultados das simulações 4^a, 6^a, 7^a e 8^a.

Os processos de dissolução dos minerais carbonatados tornaram as águas não potáveis pela elevada dureza, como mostra o histograma da Figura 113. Pode-se observar que das 103 amostras analisadas somente 17 tinham dureza menor do que o VMP (500 mg/L) pela Portaria 2914 de 12 de dezembro de 2011.

Figura 113 - Histograma da dureza em amostras de água



Fonte: elaborada pelo autor.

8 CONCLUSÃO

Nos 11 poços monitorados com datalogger, os níveis estáticos estavam, no início do monitoramento, mais próximos da superfície, com exceção do P13 apresentando o nível mais baixo. Durante o monitoramento houve rebaixamento, variando de 3,64 a 11,13 m nos poços P3, P8, P11, P13, P15, P17, P21 e P22 no período de agosto de 2009 a dezembro de 2011.

Observa-se nos poços P3, P4, P13, P17 e P22 o efeito da recarga no período chuvoso elevando o nível estático. Este efeito não é evidenciado quando o poço é intensamente bombeado. Mesmo com a heterogeneidade do aquífero cárstico, o bombeamento intenso nos poços P11 e P13 não produziu rebaixamento.

Em aquíferos livres, em geral, a recarga inicia quando as chuvas começam a cair e os níveis atingem a máxima elevação quatro a seis meses após. Este efeito se deve à heterogeneidade das características inerentes ao aquífero cárstico. Em 10 poços (P2, P3, P4, P6, P8, P11, P15, P17, P21 e P22) os níveis estáticos estavam entre 1,36 a 6,22 m em agosto de 2009. A exceção é o nível estático do P13 que, na época, era de 21,84m. Os poços P3, P8, P11 e P13 mostram comportamento indicando interferências de bombeamentos de poços vizinhos.

Os poços P4, P6, P11, P13, P17 e P21 foram bombeados constantemente. Os volumes mensais explotados variavam, sendo maiores nos períodos de estiagem. Apesar dos grandes volumes extraídos, os níveis não apresentaram rebaixamento significativo. Os rebaixamentos observados servem de alerta para a gestão do aquífero. É importante destacar que a construção de poços muito próximos pode produzir interferência no cone de rebaixamento.

Normalmente os poços usados na irrigação não são bombeados no período de chuva. No entanto, com esse monitoramento observou-se que a maioria dos poços é bombeado ininterruptamente, seja na estação chuvosa ou na estiagem.

Como a geologia da área é predominantemente constituída por calcários, as águas apresentaram em todas as análises hidroquímicas de 15 dos 17 poços concentrações de bicarbonato maiores do que as de cloreto. No poço P13 as concentrações de cloreto foram maiores do que as de bicarbonato. Quanto aos cátions, as concentrações predominam a relação $Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > K^+$.

As concentrações elevadas do cloreto podem ser explicadas pelo fato dos irrigantes aplicarem o fertilizante cloreto de potássio, muito utilizado nas culturas de banana. Sua alta solubilidade contribui para o enriquecimento da sua concentração.

O bicarbonato tem origem na dissolução de rochas carbonáticas, principalmente, aquelas presentes por onde a água percola, nos condutos, cavernas, fraturas e sumidouros. A variação das concentrações pode ser explicada pela heterogeneidade e anisotropia da permeabilidade, além da variação mineralógica da rocha.

O íon cálcio e o íon magnésio são responsáveis pelo aumento da dureza das águas subterrâneas, sendo o primeiro íon o mais relevante. Ambos são decorrentes da dissolução dos calcários calcíticos e dolomíticos.

O íon sódio tem origem, principalmente, nos aerossóis úmidos e secos associando-se ao cloreto. A concentração do íon potássio está diretamente ligada a dissociação do cloreto de potássio e ao fertilizante NPK aplicados pelos irrigantes através do sistema de irrigação.

Assim, as características químicas das águas subterrâneas estão diretamente relacionadas às atividades antrópicas, ao clima e ao meio geológico armazenador e sua hidrodinâmica local e regional.

Portanto, íons cálcio, magnésio, sódio e bicarbonato são de origens naturais, enquanto os íons potássio, nitrato e cloreto são de origem antrópica. A CE e a dureza assumem valores comparativamente maiores nas formações carbonáticas.

A CE mais baixa registrada foi da amostra do P3 em mai/11. Nas águas de todos os poços, as maiores concentrações de sais foram observadas nos meses secos e as menores no período chuvoso, devido à diluição produzida pela recarga.

De modo geral, as concentrações do íon cálcio e bicarbonato aumentam no verão e as dos íons sódio, magnésio, potássio e cloreto diminuem.

Com relação ao pH, no início do monitoramento, dez/10, os poços apresentaram águas ácidas, com exceção do P11. Nos meses seguintes, todos os poços apresentaram águas alcalinas. As concentrações de nitrato, em quatro poços (P13, P15, P17 e P22), apresentaram valores acima do VMP (44,28 mg/L de NO_3^-), nos meses de dez/10 e mar/11.

Foram identificados 12 tipos diferentes de agrotóxicos. Os poços que apresentaram o maior número de agrotóxicos foram P13, P19 e P20, localizados em área de descarga. Os agrotóxicos mais identificados foram o Imidacloprido e Clotianidina. Em termos de concentração, a menor foi do agrotóxico Atrazina com 0,02 $\mu\text{g/L}$ e a maior do Imidacloprido com 4,0 $\mu\text{g/L}$.

Ao correlacionar o nível estático com a presença de agrotóxicos, verifica-se que estes foram encontrados em poços com NE a 4,33 e 12,15 m da superfície, comprovando a vulnerabilidade do aquífero com relação aos agrotóxicos. Portanto, a contaminação está atingindo o lençol freático em nível mais profundo.

Constatou-se que a presença dos agrotóxicos no Aquífero Jandaíra independe das zonas de recarga, circulação ou descarga e dos períodos de chuva ou de seca.

Processos de dissolução de calcita e de dolomita, com a recarga no período chuvoso, são observados nas correlações iônicas incluindo as concentrações de bicarbonato; estes processos que ocorrem implicam numa maior similaridade entre os poços com relação a qualidade da água. A recarga, no período chuvoso, diminui a concentração de cloreto, em parte das amostras, pelo processo de diluição. O aumento da concentração de cloreto no final do período seco, em parte das amostras, é explicado pela recarga com a irrigação e uso de insumos na produção de frutas.

A relação concentração do íon cálcio versus bicarbonato indica que as concentrações são diretamente proporcionais, ou seja, as amostras são provenientes do mesmo processo de dissolução.

Os índices de saturação dos minerais anidrita, gipso e halita são negativos, indicando solução em condições de subsaturação em todas as águas dos poços amostrados, não sendo possível a deposição desses minerais neste período.

A aragonita e a calcita tiveram comportamento semelhante, variando de subsaturados a saturados. A solução saturada é resultante da entrada de águas corrosivas produzidas pela recarga proveniente das precipitações. A dolomita foi o mineral que, no segundo semestre de monitoramento, apresentou maior tendência à precipitação.

Os valores de transferência molar indicam que quando o gradiente hidráulico é maior são maiores as massas transferidas, como no caso da dissolução da calcita em três simulações ($P12 \rightarrow P13 > P12 \rightarrow P14 > P13 \rightarrow P14$) e da precipitação em duas simulações ($P18 \rightarrow P12 > P14 \rightarrow P23$). Também foi percebido, na maioria dos modelos, quando a calcita estava em condição de precipitação ou dissolução, a dolomita apresentava comportamento inverso. Os resultados simulados para os poços pontuais, indicam que o sentido do favorece os processos de dissolução e as trocas catiônicas e gasosas.

O resultado da pesquisa permite fazer algumas recomendações essenciais para a gestão sustentável do Aquífero Jandaíra, como seguem: (1) acompanhamento através do monitoramento dos níveis d'água dos poços; (2) amostragem periódica para análises de agrotóxicos em água, solo e frutas; (3) fiscalização mais efetiva dos agroquímicos para evitar

a aplicação daqueles não permitidos pela legislação brasileira; (4) avaliação toxicológica dos agrotóxicos comercializados; (5) informações claras aos usuários e trabalhadores que aplicam os produtos, além de estudos relacionados a identificação e quantificação dos pesticidas no lençol d'água. É importante para a população e o meio ambiente o uso adequado dos agrotóxicos informando a população através de campanhas educativas.

O uso da modelagem hidrogeoquímica com dados de período maior de monitoramento permitirá avaliar e interpretar com maior profundidade os processos que tornam salinas as águas do Aquífero Jandaíra.

A elevada dureza das águas do aquífero Jandaíra que torna as águas não apropriadas para o consumo humano é produzida por processos naturais de dissolução de minerais carbonatados.

REFERÊNCIAS

- ANA-AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUA/SIP. Avaliação dos Recursos Hídricos Subterrâneos e Proposição de Modelo de Gestão Compartilhada para os Aquíferos da Chapada do Apodi, entre os Estados do Rio Grande do Norte e Ceará. **Relatório final 2010**. Brasília, 2010. 2 v.
- ANVISA-AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Monografia de agrotóxicos**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 20 abr. 2012.
- ALLISON, J. D.; BROWN, D. S.; NOVO-GRADAC, K. J. **MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: version 3.0 user's manual**. Georgia: environmental research laboratory, U. S. Environmental Protection Agency Report EPA/600/3-91/021, 1991. 106 p.
- ALMEIDA, R. M. R.; ROSA, F. A.; FILHO, D. T. Caracterização geoquímica das águas subterrâneas da bacia dos rios Macacu-Caceribu-Guapiáçu com base na modelagem geoquímica, *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 16, e ENCONTRO NACIONAL DE PERFURADORES DE POÇOS, 17., 2010, São Luís. **Anais...** São Luís: ABAS, 2010, p.1-19.
- APHA-AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 18th, 1992, New York. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. New York, 1992.
- APPELO, C. A. J.; POSTMA, D. **Geochemistry, groundwater and pollution**. Amsterdam: A. A. Balkema, Rotterdam, 1993, 536 p.
- AYUB, S.; CUCCHI, F.; FORTI, P.; ZINI, L. Avaliação da vulnerabilidade intrínseca a poluição de aquíferos cársticos em ambientes tropicais através da utilização do programa SINTACS. *In*: INTERNATIONAL CONGRESS OF SPELEOLOGY, 4TH SPELEOLOGICAL CONGRESS OF LATIN AMÉRICA AND CARIBBEAN, 26TH BRAZILIAN CONGRESS OF SPELEOLOGY, 13., Brasília. **Anais...** Brasília: SBE, 2001. p. 151-156.
- BALL, J.W.; NORDSTROM, D.K. **User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters**. California: U. S. Geological Survey - open-file report 91-183, 1991. 189 p.
- BELÉM, F. M. A.; SANTIAGO, M. M. F.; GOMES, D. F.; MENDES FILHO, J.; FRISCHKORN, H.; LIMA, J. O. G. de. A origem dos cloretos nas águas subterrâneas na Chapada do Apodi - Ceará. **Revista: Águas Subterrâneas**, SP, v. 19, n.1, p. 25-34, 2005.
- BERTANI, R. T.; COSTA, I. G.; MATOS, R. M. D. Evolução tectono-sedimentar, estilo estrutural e habitat do petróleo na Bacia Potiguar. *In*: PETROBRAS (ed.). **Origem e evolução de bacias sedimentares**. Rio de Janeiro, 1990, p. 291-310.
- BOWER, H. **Groundwater hidrology**. 1. ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1978. 480 p.

CAPEL, P. D. Organic chemical concepts. *In*: ALLEY, W. M. (Ed.). **Regional Ground-water quality**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1993. p. 155-180.

CEARÁ. Secretaria de Minas e Metalurgia. **Atlas digital de geologia e recursos minerais do Ceará. Fortaleza**, 2003. Mapa, color. Escala 1:500.000.

COGERH-COMPANHIA DE GESTÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS. Plano de Gestão Participativa dos Aquíferos da Bacia Potiguar, Estado do Ceará. **Relatório final 2009**. Fortaleza, 2009.

COGERH-COMPANHIA DE GESTÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS. Boletim de monitoramento dos poços com *datalogger* no Apodi - CE (Ano 2010). **Boletim 2011**. Fortaleza, 2011.

CRUZ, A.; SILVA, G. C da JR; ALMEIDA, G. M. Modelagem Hidrogeoquímica do Aquífero Freático da Restinga de Piratininga, Niterói-RJ. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 14., 2007, Curitiba. **Anais...** Curitiba: ABAS, 2007. p.1-19.

FITZ, P. R. **Geoprocessamento sem complicação**. São Paulo: Oficina de textos, 2008. 160 p.

FROTA, S. X. G. Guia municipal. **Revista dos Municípios do Ceará**, Fortaleza, n. 5, ano XII, 2009/2010.

FUNCEME-FUNDAÇÃO CEARENSE DE METEOROLOGIA E RECURSOS HÍDRICOS. **Série histórica de precipitação**. Disponível em: <www.funceme.br/index.php/areas/tempo>. Acesso em: 12 jan. 2013.

GRISOLIA, C. K. **Agrotóxicos: mutações, câncer & reprodução**. Brasília: Universidade de Brasília, 2005. 388 p.

JAN, A.; BILE, R.; CONRUYT, M.; MÉNARD, T.; KELLER, C.; BOURRIÉ, G.; TROLARD, F. Influence of land use change and water management on soil properties and water quality from combined geomodelling and geochemical modeling. *In*: WORLD CONGRESS OF SOIL SCIENCE, SOIL SOLUTIONS FOR A CHANGING 19TH WORLD, 19., Australia. **Anais...** Australia: IUSS, 2008. p. 1-6.

JURY, W. A.; FOCHT, D. D.; FARMER, W. J. Evaluation of pesticide groundwater pollution potential standard indices of soil chemical adsorption and biodegradation. **Journal of Environmental Quality**, v. 16, p. 422-428, 1987.

KARMANN, I. **Evolução e dinâmica atual do sistema cárstico do alto vale do rio Ribeira de Iguape, sudeste do estado de São Paulo**. 228 f. Tese (Doutorado em Geoquímica e Geotectônica) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

KARMANN, I.; SANCHEZ, L. E. Speleological Provinces in Brazil. *In*: CONGRESSO INTERNACIONAL DE ESPELEOLOGIA, 9., 1986, Barcelona. **Anais...** Barcelona: IUS, 1986. p.151-153.

KEGEL, W. **Água subterrânea no Piauí**. Rio de Janeiro: Ministério da agricultura, DNPM, n. 156, 1955. 60 p.

KOHFAHL, C.; RODRIGUEZ, M.; FENK, C.; MENZ, C.; BENAVENTE, J.; HUBBERTEN, H.; MEYER, H.; PAUL L.; KNAPPE, A.; LOPEZ-GETA, J. A.; PEKDEGER, A. Characterising flow regime and interrelation between surface-water and ground-water in the Fuente de Piedra salt lake basin by means of stable isotopes, hydrogeochemical and hydraulic data. **Journal of Hydrology**, v. 351, p. 170-187, 2008.

LIPSON, D. S.; MCCRAY, J. E.; THYNE, G. D. Using PHREEQC to simulate solute transport in fractured bedrock. **Ground water**, v. 45, n. 4, p. 468-472, 2007.

MALL, H. L. **Geologia e suprimento d'água subterrânea no Piauí e parte do Ceará**. Rio de Janeiro: Inspetoria de Obras Contra Secas, série 1-D, publicação 32, 1914. 146 p.

MALLET J. L. **Geomodeling: applied geostatistics series**. New York: Oxford University Press, 2002. 599 p.

MANOEL FILHO, J. Evolução histórica do conhecimento. *In*: FEITOSA, F. A. C. *et al.* (Org.). **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. Rio de Janeiro: CPRM, LABHID, 2008, p. 5-12.

MASCIOPINTO, C.; VOLPE, A.; PALMIOTTA, D.; CHERUBINI, C. A combined PHREEQC-2/parallel fracture model for the simulation of laminar/non-laminar flow and contaminant transport with reactions. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 117, p. 94-108, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/01697722/117/1-4>>. Acesso em: 20 jan. 2014.

MASON, B.; MOORE, C. B. **Principles of geochemistry**. 4 th. New Deli: Wiley Publishers, 1985. 350 p.

MEDEIROS, J. F.; LISBOA, R. A. de; OLIVEIRA, M. de; SILVA, M. J. J. de; ALVES, L. P. Caracterização das águas subterrâneas usadas para irrigação na área produtora de melão da Chapada do Apodi. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Paraíba, v.7, n.3, p.469-472, 2003.

MELO, C. M. T. de; SILVA, M. M. A da; EDMUNDS, W. M. Evolução hidrogeoquímica do sistema multiaquífero cretácico do Baixo Vouga - Aveiro. *In*: CONGRESSO DA ÁGUA, 5., 1998, Lisboa. **Anais...** Lisboa: APRH, 1998, p. 1-11.

MESTRINHO, S. S. P. Geoquímica das Águas Subterrâneas. *In*: FEITOSA, F. A. C. *et al.* (Org.). **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. Rio de Janeiro: CPRM, LABHID, 2008, p. 359-379.

MERKEL, B. J.; PLANER-FRIEDRICH, B. **Groundwater Geochemistry**. A practical guide to modeling of natural and contaminated aquatic systems. Berlin: Springer-Verlag, 2005. 181 p.

MULLER, D. K.; HAMILTON, P. A.; HELSEL, D. R.; HITT, K. J.; RUDDY, B. C. **Nutrients in groundwater and surface water of the United States: an analysis of data through 1992**. USGS Water-Resources Investigations Report: 95-4031, 1995. 74 p.

NASCIMENTO, S. A. M.; BARBOSA, J. S. F.; CRUZ, M. J. M.; LIMA, C. M. de. Hidrogeoquímica e índice de saturação dos minerais no sistema aquífero do Alto Cristalino de Salvador, Bahia. **Revista Brasileira de Geociência**, São Paulo, v. 39, n. 2, p.230-237, 2008.

PARKHURST, D. L. **User's guide to PHREEQC - a computer program for speciation, reactionpath, advective-transport, and inverse geochemical calculations**. Colorado: U. S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 95-4227, 1995. 143 p.

PARKHURST, D. L.; THORSTENSON, D. C.; PLUMMER, L. N. **PHREEQE - a computer program for geochemical calculations**. Colorado: U. S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 80-96, 1980. 195 p.

PARKHURST, D. L.; APPELO, C. A. J. **User's guide to PHREEQC (version 2) - a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations**. Colorado: U. S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-4259, 1999. 312 p.

PESSOA NETO, O. C.; SOARES, U. M.; SILVA, J. G. F.; ROESNEER, I. H.; FLORÊNCIO, C. P.; SOUZA, C. A. V. Bacia Potiguar. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, v. 15, n. 2, p. 357-369, 2007.

RAMOS, S. O.; ARAÚJO, H. A. de; LEAL, L. R. B.; LUZ, J. A. G. da; DUTTON, A. R. Variação temporal do nível freático do aquífero cárstico de Irecê - Bahia: contribuição para uso e gestão das águas subterrâneas no semi-árido. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 37, n. 4 (suplemento), p. 227-233, dez. 2007.

RICHTER, C. A., AZEVEDO NETO, J. M. **Tratamento de água: tecnologia atualizada**. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 2002. 332 p.

SANTIAGO, R. N. S.; SANTIAGO, M. M. F.; SILVA, C. M. S. V.; FRISCHKORN, H.; MENDES FILHO, J. Processos hidrogeoquímicos em dois poços do cristalino utilizando o programa PRHEEQC. In: XVIII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS. Campo Grande, MS. **Anais...** ABRH, p.1-14. 2009.

SANTOS, A. C. Noções de hidroquímica. In: FEITOSA, F. A. C. *et al.* (Org.). **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. Rio de Janeiro: CPRM, LABHID, 2008, p. 325-357.

SCHEFFER, F.; SCHACHTSCHABEL, P.; BLUME, H. P. **Lehrbuch der Bodenkunde: Spektrum Akademischer Verlag**, 15 ed. Berlin: Heidelberg, 2002. 918 p.

SILVA, A. B. Hidrogeologia dos meios cársticos. In: FEITOSA, F. A. C. *et al.* (Org.). **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. Rio de Janeiro: CPRM, LABHID, 2008, p. 153-174.

SILVA, C. M. S.; FAY, E. F. Agrotóxicos: aspectos gerais. In: SILVA, C. M. S.; FAY, E. F. (Org.). **Agrotóxicos & ambiente**. Brasília: Embrapa, 2004, p. 17-73.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters**. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996. 1040 p.

WARMING, G. A. **Suprimento de água no Nordeste do Brasil**. 2. ed. [S.l.]: DNOCS, boletim 6, 1913. Xx p.

WOLERY, T.J. **EQ3/6, a software package for geochemical modeling of aqueous systems: package overview and installation guide (version 7.0)**. California: Lawrence Livermore National Laboratory - University of California, 1992a. 66 p.

WOLERY, T. J. **EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation - solubility calculations: theoretical manual, user`s guide, and related documentation (version 7.0)**. California: Lawrence Livermore National Laboratory - University of California, 1992b. 246 p.

ULIANA, M. M.; SHARP JR., J. M. Tracing regional flow paths to major springs in Trans-Pecos Texas using geochemical data and geochemical models. **Chemical Geology**, v. 179, p. 53-72, 2001. Disponível em: <http://www.admfoundation.org/projects/phantomcave2013/phantomsolomon_2001.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2014.

UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA. **Museu Heinz Ebert**. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm>>. Acesso em: 10 abr. 2014.

UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE. **A a Z lista de los pesticidas ingredientes activos**. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/atoz.htm>>. Acesso em: 20 abr. 2012.

XIE, X.; WANG, Y.; ELLIS, A.; SU, C.; LI, J; LI, M.; DUAN, M. Delineation of groundwater flow paths using hydrochemical and strontium isotope composition: a case study in high arsenic aquifer systems of the Datong basin, northern China. **Journal of Hydrology**, v. 476, p. 87-96, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00221694/476>>. Acesso em: 10 jan. 2014.

YOUNES, S. Geochemical Evolution of Groundwater in Meng Xu Area, Gui Ping City, Southern China. **Procedia Engineering**, v. 33, p. 340-350, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18777058/33>>. Acesso em: 20 ago. 2014. *Chemical Geology* 179 (2001). 53–72