AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA NO CAMPUS DO INSTITUTO DE
PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - IPEN**

Sabrina Moura Villa Soares

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Marycel Elena Barboza Cotrim**

**São Paulo
2018**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA NO CAMPUS DO INSTITUTO DE
PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - IPEN**

Sabrina Moura Villa Soares

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientadora:
Profa. Dra. Marycel Elena Barboza Cotrim

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2018

Fonte de Financiamento: CAPES

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

SOARES, S. M. V. . ***Avaliação da qualidade da água subterrânea no campus do instituto de pesquisas energéticas e nucleares – IPEN***. 2018. 88 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Soares, Sabrina Moura Villa

Avaliação da qualidade da água subterrânea no campus do
instituto de pesquisas energéticas e nucleares – IPEN /
Sabrina Moura Villa Soares; orientadora Marycel Elena
Barboza Cotrim. -- São Paulo, 2018.
88 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2018.

1. avaliação hidroquímica. 2. recursos hídricos. 3.
classificação química. I. Cotrim, Marycel Elena Barboza,
orient. II. Título.

DEDICATÓRIA

À minha família.

Dedico esse trabalho como sinal de vitória aos acontecimentos durante a execução do mesmo.

Em especial avó Catharina, que quando iniciei o trabalho, estava junto conosco, sempre feliz e orgulhosa e hoje está no reino de Deus.

Ao meu filho Bernardo que nasceu durante essa loucura chamada mestrado.

À minha mãe Silvia, que me ensinou a ser forte, e nunca desistir daquilo que começamos, por toda ajuda, força e cuidados com o nosso Bernardo.

Ao meu irmão Felipe.

Ao meu marido Estevan, por sempre me apoiar, deixar os momentos mais leves e acreditar que conseguiríamos.

A minha sogra Sirlene, pelos cuidados com o nosso Bernardo.

A minha grande amiga Thamiris, por toda ajuda e apoio no decorrer da vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus por permitir a realização deste trabalho.

À Prof.^a Dr.^a Marycel Elena Barboza Cotrim, por confiar, incentivar e apoiar.

Ao Instituto de Pesquisas energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN) e ao Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) por toda infraestrutura.

Ao CAPES pelo apoio financeiro. Processo nºPROEX0041041 – USP – Tecnologia Nuclear.

À família do CQMA que construímos, Msc. Lucilena R. Monteiro por sempre apoiar e tornar os dias mais doces, e aos amigos Mainara G. Faustino, Joyce R. Marques, Douglas B. Silva e Tatiane B. S. C. Silva por toda convivência que tivemos.

À grande amiga Thamiris B. Stellato, por toda ajuda, incentivo e doação.

RESUMO

VILLA - SOARES, Sabrina. M. ***Avaliação da qualidade da água subterrânea no campus do instituto de pesquisas energéticas e nucleares – IPEN.2018.*** 88 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN - CNEN/SP. São Paulo.

O início das atividades para implantação e operacionalização do Sistema de Gestão Ambiental do IPEN teve início em meados de 2011/2012 com o processo de regularização ambiental do IPEN/CNEN, por intermédio de seu Termo de Compromisso de Ajustamento de Conduta – TCAC (IBAMA/IPEN/CNEN) demonstrando as intenções do IPEN/CNEN em adequar-se ambientalmente segundo as diretrizes do IBAMA, respaldado nos aspectos legais em vigor. Esta operacionalização do SGA vem complementar as ações de licenciamento nuclear, em atendimento aos requisitos legais da Resolução CNEN Nº 112/2011, que dispõe sobre o licenciamento de instalações radiativas que utilizam fontes seladas, fontes não seladas, equipamentos geradores de radiação ionizante e instalações radiativas para produção de radioisótopos. O desenvolvimento prático da política ambiental da instituição foi o resultado do conjunto das ações dos programas institucionais, entre eles o Programa de monitoração Químico Ambiental – PMQA. As informações associadas a esse Programa visam prover o IPEN de documentação técnica necessária para atendimento às legislações ambientais vigentes e ao atendimento as solicitações do TAC IBAMA referente às suas instalações localizadas na Av. Professor Lineu Prestes, nº 2.242, Cidade Universitária, Butantã, São Paulo, Capital. O Programa Monitoração Ambiental dos Compostos Químicos Estáveis do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN - PMA-Q do IPEN, executado pelo Centro de Química e Meio Ambiente – CQMA, desde 2006 estabelece os requisitos básicos para a proteção da vida e da propriedade nas suas dependências, onde são manuseados produtos químicos, biológicos e radioativos e equipamentos e, contempla avaliação da qualidade dos recursos hídricos subterrâneos assim como a caracterização do efluente líquido liberado na rede coletora de esgoto do instituto. Esse Programa contempla a caracterização bimestral da qualidade da água subterrânea em nove poços de monitoramento, avaliando compostos estáveis e

radioativos. As análises dos compostos estáveis são realizadas no Laboratório de Análises Químicas e Ambientais – LAQA do CQMA. Um sistema de monitoramento tem o papel de acusar a influência de uma determinada fonte de poluição na qualidade da água subterrânea. A localização estratégica e a utilização racional dos poços de monitoramento, aliadas a métodos eficientes de coleta, acondicionamento e análise de amostras, permitem resultados bastante precisos sobre a influência, na qualidade da água subterrânea. A composição natural e a verificação de indícios de poluição ou contaminação das águas podem ser avaliadas por meio de parâmetros físicos, químicos e microbiológicos. Esta avaliação é fundamental para determinação da adequabilidade das águas em função do uso requerido. Desta forma, a proposta do trabalho está alinhada ao Programa de Monitoramento Ambiental dos Compostos Químicos Estáveis do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, propondo uma caracterização hidroquímica das águas subterrâneas com o objetivo de conhecer as principais características qualitativas desse recurso. Esse conhecimento é fundamental para subsidiar as ações de controle da poluição ambiental. Com os resultados da rede de monitoramento de qualidade, obtidos nos poços tubulares, possibilitarão o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade – VRQs para os poços de monitoramento do IPEN.

Palavras - chave: avaliação hidroquímica; recursos hídricos; classificação química.

ABSTRACT

VILLA - SOARES, Sabrina. M. ***Groundwater quality evaluation at the campus of the Institute of Energy and Nuclear Research - IPEN.2018.*** 88 p. Dissertation (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN - CNEN/SP. São Paulo

The beginning of the activities for the implementation and operationalization of the Environmental Management System of IPEN began in 2011/2012 with the environmental regularization process of IPEN / CNEN, through its Term of Commitment of Adjustment of Conduct - TCAC (IBAMA / IPEN / CNEN), demonstrating the intentions of IPEN / CNEN to comply with the environment according to the IBAMA guidelines, supported by the legal aspects in force. This operation of the EMS complements the nuclear licensing actions, in compliance with the legal requirements of Resolution CNEN N^o. 112/2011, which deals with the licensing of radiative installations using sealed sources, unsealed sources, ionizing radiation generating equipment and radiative installations for the production of radioisotopes. The practical development of the institution's environmental policy was the result of all the actions of the institutional programs, among them the Environmental Chemistry Monitoring Program (PMQA). The information associated with this Program is intended to provide IPEN with the technical documentation required to comply with current environmental legislation and to comply with requests from the IBAMA TAC for its facilities located at Av. Professor Lineu Prestes, n^o 2.242, Cidade Universitária, Butantã, São Paulo, Capital. The Environmental Monitoring Program for Stable Chemical Compounds of the IPEN-PMA-Q Institute, run by the Chemistry and Environment Center (CQMA) since 2006 establishes the basic requirements for the protection of life and property in its dependencies, where chemical, biological and radioactive products and equipment are handled, and includes the evaluation of the quality of groundwater resources as well as the characterization of the liquid effluent released in the sewage collection network of the institute. This Program contemplates the bimonthly characterization of groundwater quality in nine

monitoring wells, evaluating stable and radioactive compounds. Analyzes of the stable compounds are carried out at the Laboratory of Chemical and Environmental Analysis - LAQA of the CQMA. A monitoring system has the role of accusing the influence of a given source of pollution on the quality of groundwater. The strategic location and the rational use of the monitoring wells, together with efficient methods of collection, conditioning and analysis of samples, allow very precise results on the influence, in the groundwater quality. The natural composition and the verification of signs of contamination or contamination of the waters can be evaluated through physical, chemical and Microbiological parameters. This evaluation is fundamental to determine the suitability of the water in function of the required use. In this way, the proposal of the work is aligned with the Environmental Monitoring Program of Stable Chemical Compounds of the Institute of Energy and Nuclear Research - IPEN, proposing a hydrochemical characterization of groundwater with the purpose of knowing the main qualitative characteristics of this resource. This knowledge is fundamental to subsidize actions to control environmental pollution. The results of the quality monitoring network, obtained from tubular wells, will enable the establishment of Quality Reference Values VRQs for IPEN monitoring wells.

Key Words: hydrochemical evaluation; hydric resources; chemical classification.

LISTA DE ABREVIATURAS E/OU SIGLAS

ANA.....	Agência Nacional de Águas
Ca ⁺²	Cálcio
CETESB.....	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Cl ⁻	Cloreto
CNEN.....	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CNRH.....	Conselho Nacional de Recursos Hídricos
CONAMA.....	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CQMA.....	Centro de Química e Meio Ambiente
DAEE.....	Departamento de Água e Energia Elétrica
F ⁻	Fluoreto
HCO ₃ ⁻	Bicarbonato
HNO ₃ ⁻	Nitrato
IBAMA.....	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IPEN.....	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Mg ⁺²	Magnésio
mg/L.....	Miligrama por Litro
Na ⁺	Sódio
NBR.....	Norma Brasileira
PMA-Q.....	Programa de Monitoração Químico Ambiental
PM.....	Poço de Monitoramento
SES.....	Secretaria do Estado de Saúde
SERHS.....	Secretaria de Energia, Recursos Hídricos e Saneamento do Estado de São Paulo
SMA.....	Secretaria do Meio Ambiente
SGA.....	Sistema de Gestão Ambiental
SO ₄ ⁻²	Sulfato
TAC.....	Termo de Ajustamento de Conduta
VRQs.....	Valores de Referência de Qualidade

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Identificação dos pontos de coleta de água subterrânea do PMA-Q do IPEN.....	41
Tabela 2: Características construtivas dos poços de monitoramento instalados. .	42
Tabela 3: Condições de operação do sistema	53
Tabela 4: Concentrações de ânions dos pontos da curva em mg L ⁻¹	54
Tabela 5: Concentrações de cátions dos pontos da curva em mg L ⁻¹	55
Tabela 6: Coeficiente de correlação, limite de quantificação (L.Q.) e faixa de trabalho dos analitos iônicos e catiônicos	58
Tabela 7: Estatística descritiva dos poços em mg L ⁻¹	72
Tabela 8: Comparação entre a legislação vigente e os resultados dos poços (mg L ⁻¹)	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ciclo hidrológico.....	20
Figura 2: Principais domínios sedimentares (em verde) e cristalinos (amarelo) no Brasil.	22
Figura 3: Distribuição dos principais sistemas aquíferos do país.....	23
Figura 4: Classificação das UGRHs do Estado de São Paulo – CETESB.	24
Figura 5: Características da UGRHI 6: Alto Tietê.....	25
Figura 6: Localização dos poços de monitoramento dentro do campus do IPEN.	40
Figura 7: Fluxo da água subterrânea.	43
Figura 8: PM-01 fechado e aberto, respectivamente.	44
Figura 9: PM-02 fechado e aberto, respectivamente	45
Figura 10: PM-03 fechado e aberto, respectivamente.	45
Figura 11: PM-04 fechado e aberto, respectivamente.	46
Figura 12: PM-06.	47
Figura 13: PM-08 fechado e aberto, respectivamente.	47
Figura 14: PM-09 fechado e aberto, respectivamente.	48
Figura 15: PM-10 fechado e aberto, respectivamente.	48
Figura 16: Sistema de cromatografia iônica.....	52
Figura 17: Cromatograma para o padrão de ânion PD4.	56
Figura 18: Cromatograma para o padrão de cátion PC5.	57
Figura 19: Funcionamento do medidor do tipo "bailer".	59
Figura 20: Medidor de nível d'água.....	59
Figura 21: Procedimento utilizado para a análise de alcalinidade.....	61
Figura 22: Distribuição da concentração do íon cloreto (médias) nos poços de monitoramento do IPEN.....	63
Figura 23: Distribuição da concentração do íon fluoreto (médias) nos poços de monitoramento do IPEN.....	64
Figura 24: Distribuição da concentração do íon nitrato-N (médias) nos poços de monitoramento do IPEN.....	65
Figura 25: Distribuição da concentração do íon sulfato (médias) nos poços de monitoramento do IPEN.....	66

Figura 26: Distribuição da concentração do íon sódio (médias) nos poços de monitoramento do IPEN	67
Figura 27: Distribuição da concentração do íon potássio (médias) nos poços de monitoramento do IPEN	68
Figura 28: Distribuição da concentração do íon magnésio (médias) nos poços de monitoramento do IPEN	69
Figura 29: Distribuição da concentração do íon cálcio (médias) nos poços de monitoramento do IPEN	69
Figura 30: Distribuição da concentração do ânion bicarbonato (médias) nos poços de monitoramento do IPEN	70
Figura 31: Diagrama de Piper do PM-01 a esquerda e PM-02 a direita	75
Figura 32: Diagrama de Piper do PM-03 a esquerda e PM-04 a direita.....	76
Figura 33: Diagrama de Piper do PM-05 a esquerda e PM-06 a direita.....	76
Figura 34: Diagrama de Piper do PM-08 a esquerda e PM-09 a direita.....	76
Figura 35: Diagrama de Piper do PM-10.....	77

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVO.....	18
2.1	Objetivos específicos	18
3	REVISÃO BIBLIOGRAFICA	19
3.1	Importância da água subterrânea.....	19
3.2	Ciclo Hidrológico	19
3.3	Água subterrânea no Brasil	21
3.3.1	Condições de ocorrência da água subterrânea	21
3.4	Gerenciamento dos recursos hídricos em São Paulo	23
3.4.1	Aquíferos	25
3.5	Contaminação da água subterrânea	27
3.6	Monitoramento da água subterrânea	29
3.7	Legislação de água subterrânea	29
3.7.1	Âmbito Federal	29
3.7.2	Âmbito Estadual.....	30
3.8	Parâmetros de qualidade das águas subterrâneas	32
3.8.1	Sulfato (SO_4^{2-}).....	32
3.8.2	Cloreto (Cl^-).....	33
3.8.3	Fluoreto (F^-)	34
3.8.4	Nitrato (HNO_3^-).....	35
3.8.5	Sódio (Na^+)	35
3.8.6	Potássio (K^+)	36
3.8.7	Cálcio (Ca^{+2})	36
3.8.8	Magnésio (Mg^{+2})	37
3.8.9	Bicarbonato (HCO_3^-)	37
3.9	Fundamentação teórica de sistemas utilizados.....	37
3.9.1	Cromatografia Iônica.....	37
3.9.2	Diagrama de Piper	38
4	ÁREA DE ESTUDO	39
4.1	Descrição da área	43
4.2	Características do local.....	49

4.2.1	Geologia	49
4.2.2	Geomorfologia	50
4.2.3	Hidrologia.....	50
4.2.4	Aquíferos	50
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
5.1	Equipamentos e materiais	52
5.2	Preparo dos eluentes	53
5.3	Preparo dos padrões	54
5.4	Determinação de espécies iônicas por cromatografia de íons-IC....	55
5.5	Coleta e preservação das amostras.....	58
5.6	Determinação de ânions e cátions	60
5.7	Alcalinidade.....	60
5.8	Bicarbonato	61
5.9	Tratamento de dados.....	62
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
6.1	Comparação entre os poços.....	63
6.2	Estatística Descritiva.....	71
6.3	Classificação Química da Água Subterrânea	75
6.4	Coluna D'água	77
7	CONCLUSÃO.....	79
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

1 INTRODUÇÃO

A água é essencial para a continuidade de todas as formas de vida em nosso planeta, apesar de dois terços da superfície da Terra ser coberta por água, apenas uma pequena parte é água doce. E de toda água doce disponível para consumo, 96% é proveniente de água subterrânea, que são responsáveis para garantir a sobrevivência de grande parte da população mundial, já que muitos países utilizam 100% de água subterrânea para todo o abastecimento humano, no Brasil, cerca de 55% dos distritos são abastecidos por água subterrânea [1].

Toda água que está sob a superfície da Terra é água subterrânea, pois ela preenche os poros ou vazios intergranulares das rochas sedimentares, ou as fraturas, falhas e fissuras das rochas compactadas, essa água é submetida a duas forças, a de adesão e a da gravidade, desempenhando um papel essencial na manutenção da umidade do solo, do fluxo dos rios, lagos e brejos. Cumprindo uma fase do ciclo hidrológico [2].

Com o aumento da demanda, também ocorreu a superexploração, que é a extração da água em volume maior do que o repostado pela natureza, o que pode ocasionar a diminuição da quantidade de água que abastece os rios, a seca de nascentes, o esgotamento dos reservatórios, entre outros. Este problema aumenta com a contaminação por atividades humanas (antrópica) [1].

Portanto é de suma importância o monitoramento contínuo da água subterrânea para a gestão desse recurso hídrico pois proporciona a reunião de informações qualitativas e quantitativas e permite avaliar os impactos das atividades antrópicas nos sistemas aquíferos [3].

Segundo a Agência Nacional de Águas (ANA), no Brasil as informações disponíveis sobre as águas subterrâneas são ainda insuficientes e muito dispersas [4]. Na tentativa de se padronizar e centralizar as informações provenientes dos estudos, prospecções, ações e obras hídricas subterrâneas, criou-se uma área

específica para águas subterrâneas dentro do Sistema Nacional de Informação sobre Recursos Hídricos [5].

Em 1990 iniciou-se, a implantação da rede de monitoramento da qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo, em atendimento à Lei Estadual nº 6.134/1998, que foi regulamentada em 07 de fevereiro de 1991 pelo Decreto Estadual nº 32.955. O monitoramento propõe caracterizar e avaliar a qualidade das águas subterrâneas brutas do Estado. Em sua maioria, os 180 pontos de monitoramento são poços tubulares de abastecimento público distribuídos nos diferentes aquíferos do Estado de São Paulo, sendo determinados, semestralmente, 40 parâmetros físico-químicos e microbiológicos, que são acompanhados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), por meio de relatórios elaborados a cada três anos de atividades desenvolvidas [5].

A qualidade da água subterrânea depende de diversos fatores do aquífero, com característica de concentrações de substâncias dissolvidas, à medida que a água segue seu fluxo. Seu monitoramento é previsto na Resolução CONAMA nº 396/2008 para enquadramento de tipos de usos para cada aquífero, como consumo humano, dessedentação de animais, irrigação e recreação e ainda padrão de qualidade das águas de acordo com a classificação Especial e Classes 1 a 5 [6].

Como as alterações na quantidade e qualidade das águas subterrâneas ocorre de forma lenta, somente um bom monitoramento ao longo do tempo pode identificar essas mudanças [5].

Esse sistema de monitoramento tem o papel de determinar a influência de uma determinada fonte de poluição na qualidade da água subterrânea, subsidiando ações preventivas para a manutenção da qualidade ambiental, norteando a tomada de decisão para de ações mitigatórias.

O monitoramento de água subterrânea é realizado por meio de poços tubulares, seguindo a orientação da NBR 13895 para construção de poços de monitoramento e amostragem, é definida a localização estratégica dos mesmos, aliados a métodos eficientes de coleta, acondicionamento e análise de amostras,

permitindo resultados precisos sobre a influência na qualidade da água subterrânea.

O Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), para atendimento às legislações ambientais vigentes e às solicitações do Termo de Ajustamento de Conduta (TAC) firmado junto com o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), implantou o Programa de Monitoração Químico Ambiental (PMA-Q) referente aos elementos estáveis para águas subterrâneas que teve início em junho de 2006 que ocorre em complemento ao Programa Radiológico, que realiza um controle radiológico rigoroso, conduzindo a segurança nuclear em todas as instalações nucleares e radioativas do instituto. Neste programa, inclui a monitoração radiológica, pessoal e ambiental, atendimento a emergências radiológicas, análises radiotóxicológicas, avaliações radiosanitárias, calibração de monitores de radiação, tratamento e acondicionamento de rejeitos nucleares de baixa atividade [7].

O PMA-Q é coordenado e executado pelo Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA), que é um dos centros do IPEN. Esta operacionalização do Sistema de Gestão Ambiental (SGA) vem complementar as ações de licenciamento nuclear e radioativo, em atendimento aos requisitos legais da Resolução CNEN 112/11 e Resolução CNEN 15/02 [8].

O PMA-Q do Instituto contempla avaliação da qualidade dos recursos hídricos subterrâneos, assim como a caracterização do efluente líquido do IPEN liberado na rede coletora de esgoto [8].

Desta forma, o trabalho proposto está alinhado ao PMA-Q do IPEN, propondo uma caracterização hidroquímica das águas subterrâneas com objetivo de conhecer as principais características qualitativas desse recurso. Esse conhecimento é fundamental para subsidiar as ações de controle da poluição ambiental. Os resultados da rede de monitoramento de qualidade, obtidos de poços tubulares, possibilitarão o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQs) para os poços de monitoramento do IPEN subsidiando o enquadramento das águas subterrâneas, conforme as classes definidas na Resolução CONAMA 396/08.

Os resultados obtidos no trabalho serão comparados com valores de intervenção definidos no documento Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea no Estado de São Paulo, Resolução CONAMA 369/08 e Portaria 2914/2011 que diz sobre a vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Esses documentos dispõem sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Consideram-se como valores de intervenção as concentrações que causam risco à saúde humana [8].

Neste estudo foi realizada, também, a caracterização hidroquímica da água subterrânea, que é o estudo de parâmetros químicos da água do IPEN. A ferramenta utilizada foi o Diagrama de Piper, que distingue os ânions e cátions principais, uma vez que com esse tipo de diagrama é possível obter a classificação química das águas subterrâneas, muitas vezes identificando misturas de fluxo, fontes de poluição ou o efeito de recarga da água da chuva.

Os valores de referências serão estabelecidos a partir de um levantamento histórico, com um banco de dados de todos os resultados de íons obtidos desde 2011.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é caracterizar hidroquimicamente as águas subterrâneas nos poços de monitoramento do IPEN, no período de março de 2011 a novembro de 2015, por meio de análises de íons, avaliando possíveis impactos ambientais e estabelecer Valor de Referência de Qualidade (VRQ's), de forma a orientar ações de prevenção e controle de contaminação da água subterrânea.

2.1 Objetivos específicos

- Avaliar a distribuição dos íons: cloreto (Cl^-), fluoreto (F^-), nitrato- N (HNO_3^-), sulfato (SO_4^{-2}), sódio (Na^+), potássio (K^+), magnésio (Mg^{+2}), cálcio (Ca^{+2}) e bicarbonato (HCO_3^-) com a legislação vigente em amostras de água subterrânea para compor o banco de dados;
- Avaliar estatisticamente os resultados do banco de dados gerado,
- Contribuir para o cumprimento legal e conservação de recursos naturais.

3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 Importância da água subterrânea

O planeta terra dispõe cerca de 70% da sua superfície em água, desse total disponível, 97,5% é água imprópria para consumo humano e apenas 2,5% representa a água doce, próprio para consumo humano, dessa quantidade de água doce que é própria para o consumo humano, apenas 2,5% está à disposição para garantir a nossa sobrevivência, o restante encontra-se em geleiras, desse total de 2,5% disponível para consumo, aproximadamente 30% é água subterrânea e 0,3% é água superficial presente em rios e lagos [9].

Portanto a maioria da água disponível para consumo humano é água subterrânea, e este é o principal motivo para preservarmos a mesma, para que possamos garantir água de qualidade para o presente e para as futuras gerações.

Muitos países, inclusive da América Latina e Caribe utilizam da água subterrânea para o abastecimento público [9].

A Política Nacional de Recursos Hídricos define, em seus objetivos “assegurar à atual e às futuras gerações a necessária possibilidade de água, em padrões de qualidade adequados aos respectivos usos” [5].

3.2 Ciclo Hidrológico

As águas fazem parte de um ciclo, que apesar de terem denominações de água superficial, subterrânea e atmosférica, a água é uma só, o que altera são suas condições, na Figura 1 será apresentado este ciclo [1].

Figura 1: Ciclo hidrológico

Fonte: [1].

Este ciclo representa o movimento contínuo da água nos oceanos, continente (superfície, solo e rocha) e na atmosfera. Esse movimento ocorre por meio da gravidade e pela energia do sol, que permite a evaporação [1].

As nuvens são formadas na atmosfera, quando carregadas provocam a precipitações na forma de chuva, granizo, orvalho e neve [1].

Nos continentes a água precipitada segue diferentes caminhos:

- Infiltra e percola, podendo formar aquíferos, ressurgir na superfície na forma de nascentes, fontes, pântanos, ou alimentar rios e lagos;
- Flui lentamente nos espaços vazios de solos e rochas, ficando armazenada por um período variável, formando aquíferos;
- Escoa sobre superfícies;
- Evapora, retornando à atmosfera, uma parte é absorvida pelas plantas, que fazem a transpiração e esse processo é conhecido como evapotranspiração,
- E congela, formando as geleiras [1].

3.3 Água subterrânea no Brasil

O Brasil é um país de grandes dimensões e formado por diferentes condições físicos-climáticas, está localizado sobre rochas pré-cambrianas do Arqueano (mais de 2,3 bilhões de anos atrás) até sedimentos quaternários recentes. Por este motivo, as águas subterrâneas apresentam variadas características físico-químicas que estão também associadas às condições de dissolução das rochas e de circulação em subsuperfície [10].

Há estudos que afirmam a existência de pelo menos 400.000 poços, o que afirma o crescente uso da água subterrânea, que é utilizada para diversos fins, como abastecimento humano, irrigação, indústria e lazer [10].

Apesar da relevância da água subterrânea do país, ainda há um déficit em estudos para o potencial hídrico de seus aquíferos [10].

3.3.1 Condições de ocorrência da água subterrânea

As rochas e por onde a água é armazenada e percola, determina sua qualidade. No Brasil, 48% do território dão origem a aquíferos porosos (terrenos sedimentares) e 52% a aquíferos cárstico-fraturados e fraturados (terrenos cristalinos), como mostrado na Figura 2 a sua distribuição: [10].

Figura 2: Principais domínios sedimentares (em verde) e cristalinos (amarelo) no Brasil.

Fonte: [13].

A distribuição dos principais sistemas de aquíferos do país será mostrado, na Figura 3. Vale ressaltar que existe o aspecto transfronteiriço nos sistemas de aquífero, pois muitos extrapolam os limites das regiões hidrográficas. E a distribuição pelo território nacional e a qualidade permite o uso para diversos fins [10].

Figura 3: Distribuição dos principais sistemas aquíferos do país.

Fonte: [13].

3.4 Gerenciamento dos recursos hídricos em São Paulo

A CETESB realiza o gerenciamento dos recursos hídricos do Estado de São Paulo desde 2001, e a classificação destas Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI) são divididos da seguinte forma na Figura 4: [11].

Figura 4: Classificação das UGRHIs do Estado de São Paulo – CETESB.

Fonte: [14].

Cada numeração apresentada na figura acima, representa a numeração da UGRHI, que estão distribuídas no estado de São Paulo.

Na cidade de São Paulo fica localizado a UGRHI 6: Alto Tietê, esta unidade representa o gerenciamento de água subterrânea de 34 municípios, onde se concentra 47,1% da população do Estado e 98,86% dos habitantes vivem em áreas urbanas. Nesta região, as águas subterrâneas são poucas utilizadas para o abastecimento público, em alguns municípios é apenas utilizada para completar o volume distribuído para a população [11].

Na Figura 5 será apresentada a característica da UGRHI em questão.

Figura 5: Características da UGRHI 6: Alto Tietê.

Municípios (34)	Arujá; Barueri; Biritiba Mirim; Caieiras; Cajamar; Carapicuíba; Cotia; Diadema; Embu; Embu-Guaçu; Ferraz de Vasconcelos; Francisco Morato; Franco da Rocha; Guarulhos; Itapeverica da Serra; Itapevi; Itaquaquecetuba; Jandira; Mairiporã; Mauá; Mogi das Cruzes; Osasco; Pirapora do Bom Jesus; Poá; Ribeirão Pires; Rio Grande da Serra; Salesópolis; Santana de Parnaíba; Santo André; São Bernardo do Campo; São Caetano do Sul; São Paulo; Suzano; Taboão da Serra.		
População (IBGE, projeção 2015)	20.912.982 habitantes		
Aquíferos Livres	Pré-Cambriano e São Paulo		
Utilização da água subterrânea (CRH, 2012)	Reserva explotável (m³/s)	Demanda (m³/s)	Utilização (%)
	10,92	5,70	52,2
Área de drenagem	5.868 km²		
Principais rios e reservatórios	Rios Tietê, Pinheiros, Tamanduatel, Claro, Paraitinga, Jundiaí, Biritiba-Mirim e Taiaçupeba. Reservatórios: Paraitinga, Ribeirão do Campo, Ponte Nova, Biritiba-Mirim, Jundiaí, Taiaçupeba, Billings, Guarapiranga, Pirapora, Represas do Sistema Cantareira e Pedro Beicht.		
Coleta e tratamento de esgotos (CETESB, 2015)	Coleta	Tratamento	
	88%	53%	
Principais atividades econômicas	Esta região constitui-se no maior polo de riqueza nacional e responde pela geração de cerca de 15% do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro. A metrópole de São Paulo, concentrando o comando do grande capital privado nacional, centraliza a sede dos mais importantes complexos industriais, comerciais e financeiros que controlam as atividades econômicas do País. Abriga uma série de serviços sofisticados, definidos pela interdependência dos setores, que se integram e se complementam. O setor de serviços é o mais expressivo e mostra uma grande complementaridade com a indústria. Ressalta-se, ainda, o setor de transportes, de serviços técnicos às empresas, de saúde e de telecomunicações.		
Vegetação remanescente	A vegetação natural corresponde a 27,2% da área total, com remanescentes da Floresta Ombrófila Densa, que ocorre de forma contínua na sua porção S, SE, SO e centro-norte, bem como de forma fragmentada por toda a UGRHI. Ocorrem fragmentos de Cerrados, em área restrita, em sua porção norte. Destacam-se os municípios de São Paulo, São Bernardo do Campo, Mogi das Cruzes, Cotia e Salesópolis, com significativas áreas com mata nativa		

FONTE: [14].

O IPEN está localizado no aquífero de São Paulo.

3.4.1 Aquíferos

No estado de São Paulo, existem diversos tipos de aquíferos, os aquíferos sedimentares são: aquífero Bauru, aquífero Guarani, aquífero Tubarão, aquífero Taubaté, aquífero São Paulo, aquífero Furnas e aquífero Litorâneo. Os aquíferos fraturados são: Cristalino, Serra Geral e Diabásio, e temos o aquíclodo Passa Dois [9].

O aquífero de São Paulo ocupa uma área de 1000km². Sua constituição é feita por rochas sedimentares com litologia variada, caracterizada por predominância de camadas argilosas, intercaladas por lentes de areia distribuídas irregularmente na porção central da Bacia do Hidrográfica do Alto Tietê, o que permite vazões exploráveis que variam de 10m a 40m³/h.

É um aquífero livre a semiconfinado, de porosidade primária e espessura média de 100m, mas atingindo, porém, em algumas áreas, até 250m. Apesar de estar presente em apenas 25% da área da Bacia do Alto Tietê, é o mais intensamente explorado.

A água subterrânea percorre por esses aquíferos de três diferentes formas, por meio de poros que são considerados os aquíferos granular, fraturas que são como estrias no solo e é classificado como aquífero fraturado e o aquífero cársticos que a água percorre por meio de condutos.

Quanto a superfície superior o aquífero pode ser classificado como aquífero livre que tem sua formação geológica permeável e superficial e o aquífero confinado que tem sua formação geológica permeável, confinado entre duas camadas impermeáveis ou semipermeáveis [12].

Os aquíferos têm a capacidade de armazenar e transmitir grande quantidade de água, fazendo uma analogia, é como se despejasse água em um balde cheio de areia, temos a impressão de que a água some, mas não, ela está no meio dos grãos de areia [9].

Portanto, os aquíferos podem cumprir as seguintes funções:

- Função de produção: corresponde à sua função mais tradicional de produção de água para o consumo humano, industrial ou irrigação.

- Função de estocagem e regularização: utilização do aquífero para estocar excedentes de água que ocorrem durante as enchentes dos rios, correspondentes à capacidade máxima das estações de tratamento durante os períodos de demanda baixa, ou referentes ao reuso de efluentes domésticos e/ ou industriais.

- Função de filtro: corresponde à utilização da capacidade filtrante e de depuração bio-geoquímica do maciço natural permeável. Para isso, são implantados poços

a distâncias adequadas de rios perenes, lagoas, lagos ou reservatórios, para extrair água naturalmente clarificada e purificada, reduzindo substancialmente os custos dos processos convencionais de tratamento.

- Função ambiental: a hidrogeologia evoluiu de enfoque naturalista tradicional (década de 40) para hidráulico quantitativo até a década de 60. A partir daí, desenvolveu-se a hidroquímica, em razão da utilização intensa de insumos químicos nas áreas urbanas, indústrias e nas atividades agrícolas. Na década de 80 surgiu a necessidade de uma abordagem multidisciplinar integrada da geohidrologia ambiental.

- Função transporte: o aquífero é utilizado como um sistema de transporte de água entre zonas de recarga artificial ou natural e áreas de extração excessiva.

- Função estratégica: a água contida em um aquífero foi acumulada durante muitos anos ou até séculos e é uma reserva estratégica para épocas de pouca ou nenhuma chuva. O gerenciamento integrado das águas superficiais e subterrâneas de áreas metropolitanas, inclusive mediante práticas de recarga artificial com excedentes da capacidade das estações de tratamento, os quais ocorrem durante os períodos de menor consumo, com infiltração de águas pluviais e esgotos tratados, originam grandes volumes hídricos. Esses poderão ser bombeados para atender o consumo essencial nos picos sazonais de demanda, nos períodos de escassez relativa e em situações de emergência resultantes de acidentes naturais, como avalanches, enchentes e outros tipos de acidentes que reduzem a capacidade do sistema básico de água da metrópole em questão.

- Função energética: utilização de água subterrânea aquecida pelo gradiente geotermal como fonte de energia elétrica ou termal.

- Função mantenedora: mantém o fluxo de base dos rios [12]

3.5 Contaminação da água subterrânea

Por muitos anos, e pela falta de conhecimento, diversos produtos potencialmente poluidores foram dispostos diretamente no solo, ou em valas, cavas ou poços distantes. Essas atitudes que hoje são condenáveis, outrora eram comuns. E com isso, gerou-se diversas contaminações de solo e de água subterrânea [13].

A água é considerada o mais eficiente solvente do planeta, conhecida como solvente universal, essa característica permite que ela associe substâncias diversas, inclusive aquelas que podem contaminá-la [14].

Os contaminantes ao atingirem a superfície do solo, são lixiviados lentamente para as águas do lençol freático, através do meio poroso. Quando ocorre a contaminação da água subterrânea, essa contaminação migra por meio da gravidade para o aquífero, formando a pluma de fase dissolvida. Se o produto for imiscível com água, poderá ocorrer outra fase separada, denominada fase livre, podendo estar flutuando sobre o nível d'água (se for menos denso) ou se infiltrar para maiores profundidades (se for mais denso que a água). Se o contaminante for volátil, poderá ocorrer uma fonte de vapores presentes na zona não saturada [13].

As principais fontes de contaminação da água subterrânea são: lixões, aterros mal operados, acidentes com substâncias tóxicas, atividades inadequadas de armazenamento, manuseio e descarte de matérias primas, produtos, efluentes e resíduos em atividades industriais, como indústrias químicas, petroquímicas, metalúrgicas, eletroeletrônicas, alimentícias, galvanoplastias, curtume, etc. Atividades minerárias que expõem o aquífero; sistemas de saneamento "in situ"; vazamento das redes coletoras de esgoto; o uso incorreto de agrotóxicos e fertilizantes; irrigação que pode provocar problemas de salinização ou aumentar a lixiviação de contaminantes para a água subterrânea; e outras fontes dispersas de poluição [15].

A contaminação da água subterrânea pode ocorrer quando os poluentes são lançados diretamente no aquífero, por meio de poços absorventes, sem que tenha que passar pelas camadas naturais do solo [15].

O potencial de poluição da água subterrânea depende da característica, da quantidade e da forma de lançamento do poluente no solo, quanto maior a persistência, ou menor a capacidade de degradação e maior sua mobilidade no meio solo e água subterrânea, maior o potencial de poluição [15].

Depende também da vulnerabilidade intrínseca do aquífero, considerando o tipo do aquífero (se livre ou confinado), a profundidade do nível

d'água, e as características dos estratos acima da zona saturada, em termos de grau de consolidação e litologia (argila e cascalho) [15].

3.6 Monitoramento da água subterrânea

O Brasil conta com a Agência Nacional de Águas (ANA) que é a agência reguladora que está vinculada ao Ministério do Meio Ambiente e se dedica a fazer cumprir os objetivos e diretrizes da Lei das Águas. Que segundo a Constituição Federal, são de domínio do Estado e, por isso, as iniciativas de monitoramento têm partido de algumas unidades da federação.

A rede de monitoramento no Estado de São Paulo, iniciou-se em 1990, com apenas 4 poços em todo o Estado, até 2015 nós tínhamos 282 poços monitorados pela CETESB, onde são determinados parâmetros físicos, químicos, microbiológicos e atividade estrogênica, seguindo os padrões de qualidade da Portaria do Ministério da Saúde nº 2914/11 e a Lista de Valores Orientadores para Solo e Águas Subterrâneas criado pela própria CETESB, Resolução CONAMA 420/09 e 396/08.

O monitoramento da água subterrânea ocorre por meio de poços: poços cacimba/cisterna/amazonas, piezômetro/poço de monitoramento (simples e multinível) [9].

A remediação demanda um elevado recurso financeiro e humano. Dessa forma deve-se tomar medidas preventivas para sua proteção, associando ao controle de poluição de um todo e definindo critérios de qualidade, iniciando pelo estabelecimento de Valores Orientadores [15].

3.7 Legislação de água subterrânea

3.7.1 Âmbito Federal

- Constituição Federal de 1988, define como sendo bem dos Estados “as águas subterrâneas, excetuadas as decorrentes de obras da União” [16];

- Resolução CONAMA 420, de 28/12/09, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias

químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas [17];

- Lei nº 9.433, de 8/01/97, institui a Política Nacional de Recursos Hídricos e cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos [18];

- Lei nº 9.984/00, cria a Agencia Nacional de Águas – ANA [19];

- Resolução CNRH nº15 de 11/01/2001, estabelece diretrizes gerais para a gestão das águas subterrâneas [20];

- Resolução CNRH nº22 de 24/05/2002 estabelece diretrizes para inserção das águas subterrâneas no Instrumento Plano de Recursos Hídricos [21];

- Resolução CNRH nº 91, de 5/11/08 – Dispõe sobre procedimentos gerais para o enquadramento dos corpos de água superficiais e subterrâneos [22];

- Resolução CNRH Nº 92, de 5/11/08 – Estabelece critérios e procedimentos gerais para proteção e conservação das águas subterrâneas no território brasileiro [23];

- Resolução CONAMA nº 396, de 03/04/08 – Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências [24],

- Resolução CONAMA nº 303, de 2002 – Dispõe sobre parâmetros, definições e limites de Áreas de Preservação Permanente, inclusive conceituando nascentes como exutório de águas subterrâneas.

3.7.2 Âmbito Estadual

Leis e Decretos

- Constituição Estadual, de 05/10/89, Artigos 205 a 213, dispõem sobre os princípios do gerenciamento integrado e proteção dos recursos hídricos [25];

- Decreto-lei Nº 195-A, de 19/02/70, dispõe sobre a proteção dos recursos hídricos no Estado de São Paulo contra agentes poluidores [26];

- Lei Estadual Nº 997, de 31/05/76 dispõe sobre a instituição do sistema de prevenção e controle da poluição do meio ambiente [27];

- Lei Estadual Nº 6.134, de 02/06/88, dispõe sobre a preservação das águas subterrâneas do Estado de São Paulo [28];

- Lei Estadual Nº 7.663, de 30/12/91 e, que dispõem sobre as normas de orientação a Política Estadual dos Recursos Hídricos e ao Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos [29];

- Decreto Estadual Nº 8.468, de 08/09/76, aprova Regulamento que disciplina a execução da Lei 997, de 31/05/1976, que dispõe sobre controle da poluição do meio ambiente [30];

- Decreto Estadual Nº 32.955, de 07/02/91, regulamenta a Lei nº 6.134, de 02/06/1988 [31];

- Decreto Estadual nº 41.258, de 31/10/96, aprova o Regulamento da outorga de direitos de uso dos recursos hídricos, de que tratam os artigos 9º a 13 da Lei 7.663, de 30/12/1991 [32];

Outras

- Resolução SMA nº 14, de 14/02/2017, que define as diretrizes técnicas para o licenciamento de empreendimentos em áreas potencialmente críticas para a utilização de água subterrânea [33];

- Portaria DAEE nº 717, de 12/12/96, aprova normas que disciplinam o uso dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos do Estado de São Paulo [34];

- Portaria DAEE nº 2.292, de 14/12/06, aprova norma que disciplina os usos que independem de outorga de recursos hídricos superficiais e subterrâneos no Estado de São Paulo [35];

- Resolução Conjunta SMA/SERHS nº 1, de 23/02/05, regula o procedimento para o licenciamento ambiental integrado às outorgas de recursos hídricos [36];

- Resolução Conjunta SMA/SERHS/SES n.º 3, de 21/06/06, dispõe sobre procedimentos integrados para controle e vigilância de soluções alternativas coletivas de abastecimento de água para consumo humano proveniente de mananciais subterrâneos [37],

- Resolução CRH nº 52, de 15/04/05, institui as diretrizes e procedimentos para a definição de áreas de restrição e controle da captação e uso das águas subterrâneas [38].

3.8 Parâmetros de qualidade das águas subterrâneas

O meio por onde a água percola, reflete suas características químicas, em relação com as rochas que a armazenam. Portanto, os processos químicos, físicos e biológicos determinam uma grande variedade de substâncias na água, por meio dos tipos litológicos, determinando a qualidade da água subterrânea. A qualidade pode ser influenciada também quando há atividades antropogênicas, por meio de cargas poluidoras pontuais domésticas e industriais e também cargas difusas de origem urbana e rural.

Serão descritos os principais íons encontrados na água, avaliados para a caracterização química e avaliação da água subterrânea no presente no trabalho.

3.8.1 Sulfato (SO_4^{2-})

O sulfato é um dos íons mais abundantes na natureza. Ele é encontrado nas águas subterrâneas por meio da dissolução de solos e rochas, e também, pela oxidação de sulfeto. Nas águas superficiais ele ocorre por meio de esgoto doméstico e efluentes industriais [39].

Nas águas para abastecimento público, ele deve ser controlado, pois provoca efeito laxativo, deve-se seguir os padrões de potabilidade que é fixado em 250 mg L^{-1} seguindo a Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde [39].

O sulfato em águas naturais tem concentração na faixa de 2 a 80 mg L^{-1} , podendo exceder 1000 mg L^{-1} próximos a áreas de descargas industriais, ou em regiões áridas onde encontram-se sulfatos minerais [39].

Em águas para abastecimento industrial, o sulfato provoca incrustações em caldeiras e trocadores de calor. É bastante comum ocorrer a corrosão em coletores de esgoto de concreto pela presença de sulfato [39].

A remoção do sulfato em águas ocorre apenas por meio de processos especiais, como troca-iônica e a osmose reversa, pois é um íon solúvel em água. Esses processos normalmente inviabilizam economicamente o uso da água para o abastecimento público. No tratamento de efluente, pode-se utilizar a precipitação com sal de bário, mas essa técnica não garante a eficiência da remoção do mesmo e ainda gera um lodo com alta concentração de bário. O ideal é reduzir na fonte os efluentes com concentração excessiva de sulfato. Em pequenas vazões pode-se utilizar a técnica de cristalização de sulfato, com o processo de destilação [39].

3.8.2 Cloreto (Cl⁻)

O cloreto é encontrado em águas subterrâneas por meio de solos e rochas. Em águas superficiais são indicadores de descargas de esgoto sanitário, pois cada pessoa expele por dia cerca de 6g de cloreto, o que faz com que o esgoto apresente concentração que ultrapassam 15 mg L⁻¹ de cloreto [39].

O cloreto, assim como o sulfato, também provoca a corrosão em estruturas hidráulicas, interfere também na determinação de DQO e de nitrato. Também influencia nas características do ecossistema aquático naturais, pois provoca alterações na pressão osmótica em células de microrganismos [39].

A remoção do cloreto em águas é considerada cara, pois necessita-se de processos complexos e caros. Ele é íon em solução com a água e muito estável, portanto necessita de tratamento com processos especiais como os de membrana, destilação e processos a base de troca-iônica [39].

A presença elevada deste íon pode ser um reflexo da dissolução de minerais, intrusão de água do mar ou pela mistura, recente ou remota, com águas residuais de origem doméstica, industrial e/ou de irrigação [40]. No padrão de potabilidade brasileiro, o valor máximo permitido é o de 250 mg.L⁻¹.

3.8.3 Fluoreto (F^-)

Nos rios e represas que tenham a água bruta para abastecimento público, normalmente não atingem quantidades significativas de fluoreto para atender os termos de saúde pública, sendo necessário, adicionar no final do tratamento da água, quantidade suficiente para suprir essa deficiência. Nessas águas tratadas, quando adicionado o fluoreto, tem a o objetivo de prevenir a cárie dentaria [39].

A ocorrência do flúor está relacionada comumente aos processos ígneos ou magmáticos. Liberado pelo intemperismo dos minerais, o flúor passa às soluções aquosas supergênicas na forma do íon fluoreto livre dissolvido (F^-), com alta mobilidade [41].

A concentração média de flúor na água do mar é $1-1,3 \text{ mg L}^{-1} F^-$. Nas águas subterrâneas, pode variar desde menos que 1 a mais de $35 \text{ mg L}^{-1} F^-$, enquanto em águas de rios e lagos geralmente as concentrações são baixas ($0,01-0,3 \text{ mg L}^{-1}$) [42].

No Brasil foram identificadas concentrações de fluoretos acima do Valor Máximo Permissível de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$, nos três tipos diferentes de aquíferos; no poroso granular do Sistema Aquífero Guarani/SAG; no cristalino fissural como no Sistema Aquífero Serra Geral na Bacia Sedimentar do Paraná; no cristalino do Estado do Rio de Janeiro, no Cristalino e Bacia Sedimentar em São Paulo e ainda no Cárstico-poroso, Grupo Bambuí, em rochas carbonáticas no NE de Goiás e na região de São Francisco no Estado de Minas Gerais [41].

Alguns efluentes industriais de indústrias de vidro e de fios condutores de eletricidade, descarregam fluoreto nas águas. Outras fontes de fluoreto são as pastas de dentes, gomas de mascar, vitaminas e remédios [39].

A determinação pode-se utilizar métodos colorimétricos, reagente SPADNS, eletrométrico e cromatografia iônica [39].

A remoção ocorre processos a base de adsorção, empregando alumina ativada, ou farinha de osso, e também processo com osmose reversa [39].

3.8.4 Nitrato (HNO_3^-)

Os íons nitratos e nitritos são substâncias químicas derivadas do nitrogênio e são encontrados de forma natural na água e no solo em baixas concentrações. A deposição de matéria orgânica no solo, como acontece quando se utiliza fossas e sumidouros, aumenta drasticamente a quantidade de nitrogênio. Esse nitrogênio é biotransformado e, por fim, se transforma na substância inorgânica denominada nitrato que possui grande mobilidade no solo alcançando o manancial subterrâneo e ali se depositando. Águas com indicação de poluição por nitratos são uma indicação de poluição mais remota, por ser este o produto final de oxidação do nitrogênio. As principais fontes de poluição são decomposição, efluentes de indústrias metalúrgicas, infiltração e oxidação de esgotos, e canalizações defeituosas. Em elevadas concentrações, o nitrato está adjunto à doença da metahemoglobinemia, ou síndrome do bebê azul, que dificulta o transporte de oxigênio na corrente sanguínea de bebês podendo acarretar a asfixia. Em adultos, a atividade metabólica interna impede a conversão do nitrato em nitrito, que é o agente responsável por essa enfermidade. O valor máximo é de $10 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ em água potável como estabelecido na Portaria nº 2.914/11. [43, p. 19].

3.8.5 Sódio (Na^+)

O sódio é um dos metais alcalinos mais importantes e abundantes nas águas subterrâneas, está presente em todas as águas. Nas águas subterrâneas ocorre principalmente sob a forma de cloretos [44].

É o responsável pelo aumento constante da salinidade das águas naturais do ponto de vista catiônico. No geral, ocorre o aumento gradativo dos teores de sódio das águas subterrâneas a partir da zona de recarga do aquífero em direção às suas porções mais confinadas ou dos seus exutórios. Na água subterrânea a concentração varia entre 0,1 e 100 mg L^{-1} [44].

Quando se tem alta concentração de sódio nas águas naturais, normalmente se tem alta concentração de fluoreto. A elevada concentração de sódio é prejudicial às plantas pois reduz a permeabilidade do solo, e muito nocivas quando as concentrações de cálcio e magnésio estão baixas [44].

3.8.6 Potássio (K^+)

O potássio é um metal alcalino e está em sexto colocado na escala de abundância dos metais nas rochas ígneas. Nas águas subterrâneas ele é encontrado em pequenas quantidades ou está ausente, pois tem participação intensa em processos de troca iônica e também tem facilidade de ser adsorvido nos minerais de argila e seus sais são bastantes utilizados pelos vegetais [44].

Ele é encontrado principalmente nos feldspatos potássicos, micas e leucitas, em rochas ígneas metamórficas. Na água subterrânea os valores encontrados são inferiores a 10 mg L^{-1} [44].

No corpo humano, ele regula os batimentos cardíacos, controla os impulsos nervosos e as contrações musculares, a ausência pode provocar fadiga, baixa de açúcar no sangue e insônia e o excesso pode causar câimbras, fadiga, paralisia muscular e diarreia [44].

Nos vegetais ele é muito importante para o desenvolvimento e geralmente adicionado ao solo como fertilizante [44].

3.8.7 Cálcio (Ca^{+2})

O cálcio é o elemento mais abundante existente na maioria das águas e rochas do planeta Terra. Ele é o principal responsável pela dureza. Geralmente apresenta-se na forma de bicarbonato e raramente como carbonato. Nas águas subterrâneas a concentração varia entre 10 e 100 mg L^{-1} [44].

No corpo humano o cálcio mantém os ossos saudáveis, atua no mecanismo de coagulação do sangue, controla os impulsos nervosos e as contrações musculares. A carência provoca o raquitismo e osteoporose e o excesso provoca dores musculares, fraqueza, sede, desidratação, enjoo e pedras nos rins [44].

Na agricultura ele é essencial para o crescimento dos vegetais e quando adicionado em grande quantidade em águas para irrigação, tende a reduzir os perigos da alta concentração de sódio no solo [44].

3.8.8 Magnésio (Mg^{+2})

O magnésio é um íon de difícil precipitação e solúvel. Quando esta em solução, tende a permanecer nela. Em conjunto com o cálcio é o responsável pela dureza e produz gosto salobro nas águas. Normalmente ocorre sob forma geral de bicarbonato. Nas águas subterrâneas, apresentam valores entre 1 a 40 mg L⁻¹ [44].

No corpo humano, converte o açúcar em energia e garante o bom funcionamento dos nervos e músculos. Sua deficiência causa nervosismo e tremores, e o excesso provoca distúrbios intestinais [44].

Na agricultura é um dos principais elementos da clorofila [44].

3.8.9 Bicarbonato (HCO_3^-)

O bicarbonato não se oxida e nem se reduz em águas naturais, mas pode precipitar com facilidade como bicarbonato de cálcio. Ele varia entre 50 e 350 mg/L⁻¹ em águas doces [44].

Na forma de bicarbonato de cálcio é benéfico aos vegetais [44].

3.9 Fundamentação teórica de sistemas utilizados

3.9.1 Cromatografia Iônica

Os cromatógrafos utilizados tem o sistema de cromatografia líquida que consiste em quatro tipos de módulos: módulos de partida que é composto pelo reservatório de eluente, bomba e injetor de amostra, o módulo de separação que consiste na coluna separadora, o módulo de detecção que é a supressora, o detector por meio de célula de condutividade e por fim o módulo de dados que são os cromatograma que permite a análise de dados.

O sistema do cromatógrafo é composto pelo eluente, bombas, válvula de injeção, coluna de guarda e coluna separadora, supressoras, detectores e computador.

O eluente tem a função de conter íons com características similares aos íons contidos na amostra, os quais competirão com os íons da amostra na coluna

separadora. A bomba empurra a fase móvel para o sistema, vencendo a resistência mecânica imposta pelos demais componentes. A válvula de injeção consiste em uma válvula com seis portas, eletricamente ativada, onde a amostra flui por meio do carregamento ou da injeção, dependendo da posição da válvula. A coluna de guarda, é conhecida também por pré-coluna e a função dela é proteger a coluna separadora de contaminações e separação dos elementos, já a coluna separadora efetua a separação cromatográfica. A supressora minimiza a condutividade do eluente e aumenta a condutividade dos íons da amostra. Os detectores adquirem os dados da cela, que é o compartimento físico por onde passa a amostra e efetua a leitura contínua, transmitindo os dados para o software. Por fim o computador que é necessário que seja instalado o software, no caso foi utilizado o chromeleon, para ter acesso aos cromatogramas.

3.9.2 Diagrama de Piper

O cálculo dos valores percentuais de cada cátion ou ânion é feito por meio das equações (1) e (2), respectivamente, com concentrações das variáveis expressas em unidade de mg L^{-1} [45].

$$X (\%) = \frac{C}{([Na^+] + [K^+] + [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}])} \times 100 \quad (1)$$

$$Y (\%) = \frac{A}{([HCO_3^-] + [Cl^-] + [SO_4^{2-}])} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

C = concentração de $Na^+ + K^+$, Ca^{2+} ou Mg^{2+} ;

A = concentração de HCO_3^- , Cl^- ou SO_4^{2-} ;

X = Distribuição percentual da espécie iônica C;

Y = distribuição percentual da espécie iônica A.

Se algum cátion ou ânion perfizer mais que 50% do conteúdo iônico total, a água é classificada por esta espécie dominante. Caso isto não ocorra à água é classificada pelos dois íons mais abundantes calculadas a partir das concentrações em mg L^{-1} [46].

4 **ÁREA DE ESTUDO**

O local de estudo onde foram coletadas e analisadas as águas subterrâneas que estão presentes neste trabalho foi desenvolvido no campus do IPEN, que fica localizado, na Cidade Universitária, na Região Metropolitana de São Paulo.

O IPEN é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia, Desenvolvimento Econômico e Turismo do Estado de São Paulo, associado à Universidade de São Paulo, para fins de ensino e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) [47].

A multidisciplinaridade do IPEN, desenvolve atividades na área da saúde, meio ambiente, radiofarmácia, aplicações de técnicas nucleares, materiais, biotecnologia, reatores nucleares e fonte alternativas de energia [47].

O PMA-Q em vigor desde 2006, inclui toda a área ocupada do campus do IPEN (478.000 m²), contemplando o recurso hídrico subterrâneo por meio dos poços de monitoramento, com a avaliação da água subterrânea e do efluente líquido lançado na rede coletora de esgoto.

A localização dos poços de monitoramento de água subterrânea do campus é apresentada na Figura 6.

Figura 6: Localização dos poços de monitoramento dentro do campus do IPEN.

Fonte: autor da dissertação.

Em março de 2012, o IPEN realizou a renovação e ampliação da malha de monitoramento com a abertura do poço AP-08. Em março de 2013, foram abertos mais dois novos poços de monitoramento, denominados como AP-05N e AP-06N, para posterior substituição aos poços AP-05 e AP-06. Durante um período mínimo de um ano os poços novos e os anteriores foram monitorados em paralelo a fim de estabelecer uma correlação. Ao final do período de avaliação, a partir de março de 2014, a sigla AP (água de poço) foi substituída pela sigla PM (poço de monitoramento) e os poços de monitoramento AP-05N e AP-06N foram identificados como PM-09 e PM-10, respectivamente.

Na Tabela 1 é apresentada a identificação dos pontos de coleta de água subterrânea, assim como sua respectiva localização.

Tabela 1: Identificação dos pontos de coleta de água subterrânea do PMA-Q do IPEN.

Identificação do ponto	Localização	Coordenadas Geográfica (UTM)	Cota (m)
PM-01	Portaria Norte (setor esportivo)	23°33'43.51"S 46°44'13.87"W	742
PM-02	UITAR – LRR	23°33'59.66"S 46°44'4.58"W	778
PM-03	CQMA	23°33'40.76"S 46°44'27.90"W	763
PM-04	Galpão de Salvaguardas	23°33'40.00"S 46°44'26.58"W	733
AP-05	CIETEC	Fora de operação	
PM-06	Atrás da UITAR – LRR	23°33'58.39"S 46°44'7.43"W	764
PM-08	GREIC	23°33'36.51"S 46°44'32.98"W	751
PM-09	Via perimetral	23°33'37,3"S 46°44'33,1"W	738
PM-10	Atrás da UITAR – LRR	23°33'38,4"S 46°44'08,1"W	760

Fonte: autor da dissertação.

A instalação dos poços de monitoramento mais antigos foi realizada por meio da perfuração com trado manual, e não utilizou nenhum fluido de perfuração [8].

A definição da localização dos poços foi realizada através de estudos sobre os centros de atividades exercidas no Instituto, na década de 80.

O nível estático apresentado na tabela a baixo representa o nível da água no aquífero, medido em repouso, essa medida representa a distância entre a superfície do poço e a superfície da água dentro do poço. Já a profundidade representa a distância entre o fundo do poço e a superfície do mesmo. Na Tabela 2 são apresentadas as características construtivas dos poços.

Tabela 2: Características construtivas dos poços de monitoramento instalados.

Ponto	Profundidade (m)	Nível estático (m)	Coluna d'água
PM -01	22,9	12,4	10,4
PM -02	15,9	8,6	7,4
PM -03	23,7	3,5	20,0
PM -04	19,8	4,6	14,4
PM -05	15,5	0,8	15,0
PM -06	15,7	8,0	7,2
PM-08	16,0	6,8	9,0
PM-09	15,0	7,7	7,3
PM-10	14,9	3,9	11,0

Fonte: [9].

O escoamento superficial, no campus do IPEN, apresenta características típicas de cabeceiras de drenagem como apresentado na Figura 7, com terrenos em cotas mais altas que as áreas vizinhas adjacentes. O terreno é considerado relativamente íngreme [48].

Figura 7: Fluxo da água subterrânea.

Fonte: autor da dissertação, modificado do Programa de Monitoração Radiológica Ambiental do IPEN [49].

4.1 Descrição da área

O PM-01 está localizado dentro do GREIC, logo atrás dos banheiros da área de lazer do GREIC, apresentado na Figura 8.

Figura 8: PM-01 fechado e aberto, respectivamente.

Fonte: autor da dissertação.

O PM-02 está localizado a montante da Unidade Integrada de Tratamento e Armazenamento – UITAR do Laboratório de Rejeitos Radioativos-LRR, apresentado na Figura 9.

Figura 9: PM-02 fechado e aberto, respectivamente

Fonte: autor da dissertação.

O PM-03 está localizado atrás do complexo industrial do Centro de Química e Meio Ambiente –CQMA, apresentado na Figura 10.

Figura 10: PM-03 fechado e aberto, respectivamente.

Fonte: autor da dissertação.

O PM-04 está localizado também atrás do complexo industrial do Centro de Química e Meio Ambiente –CQMA e na sua direita se encontra o galpão de salvaguarda, apresentado na Figura 11.

Figura 11: PM-04 fechado e aberto, respectivamente.

Fonte: autor da dissertação.

O PM-05 está localizado na proximidade do CIETEC. Não foi possível tirar uma foto deste poço, pois o mesmo está desativado.

O PM-06 está localizado a jusante da Unidade Integrada de Tratamento e Armazenamento – UITAR do Laboratório de Rejeitos Radioativos- LRR, apresentado na Figura 12.

Figura 12: PM-06

Fonte: autor da dissertação.

O PM-08 está localizado dentro do GREIC, em uma área mais aberta mais próxima as instalações da MARINHA, apresentado na Figura 13.

Figura 13: PM-08 fechado e aberto, respectivamente.

Fonte: autor da dissertação.

O PM-09 está localizado nas proximidades ao galpão de rejeitos, alguns metros distantes do PM-05, apresentado na Figura 14.

Figura 14: PM-09 fechado e aberto, respectivamente.

Fonte: autor da dissertação.

O PM-10 está localizado a jusante da Unidade Integrada de Tratamento e Armazenamento – UITAR do Laboratório de Rejeitos Radioativos- LRR, apresentado na Figura 15.

Figura 15: PM-10 fechado e aberto, respectivamente.

Fonte: autor da dissertação.

Os poços PM-02, PM-06 e PM-10 foram construídos em torno da Unidade Integrada de Tratamento e Armazenamento de rejeitos radioativos, a fim de avaliar possíveis influências da atividade dos galpões de rejeitos, no aquífero.

O PM-05, que foi posteriormente substituído pelo PM-09, foi construído em frente a um outro galpão de rejeitos presente nas dependências do IPEN, com a mesma finalidade.

O PM-01 e PM-08 correspondem aos pontos de monitoramento situados no vale localizado entre as instalações da Marinha e a região que corresponde ao Bloco A, ao Reator e demais áreas em torno da portaria localizada na Travessa R em direção à rua do Matão. Estes pontos correspondem a região de escoamento das águas provenientes destas áreas mais elevadas pelo vale que corresponde a região da Travessa R.

O PM-03, PM-04, PM-05 e PM-09 foram construídos na região correspondente a outra queda de elevação, para onde escorrem as águas de chuva e infiltradas, que se direcionam a Av. Perimetral. Esta região corresponde a uma bancada com declividade baixa e não a um vale como observado na região do PM-01 e PM-08. Daí a necessidade de um número maior de poços para o monitoramento, quando em comparação com o monitoramento do vale.

4.2 Características do local

4.2.1 Geologia

A Cidade Universitária de São Paulo (USP) campus Butantã está localizada na borda oeste da Bacia Sedimentar de São Paulo, podendo ser sintetizada em três termos de unidades geológicas: embasamento cristalino, bacia sedimentar de São Paulo e depósitos sedimentares modernos. Na área de estudo, o campus do IPEN, apresenta rochas sedimentares da Formação São Paulo, composto predominantemente por argilitos e siltitos e uma pequena exposição de gnaisses do embasamento [50].

4.2.2 Geomorfologia

Na Cidade Universitária de São Paulo, o aspecto geomorfológico, tem dois sistemas de relevos principais, o primeiro deles são colinas de elevações suaves que são associadas a rochas do embasamento cristalino, e são entrecortadas por pequenos cursos d'água e o segundo é formado pelas várzeas da sedimentação do rio Pinheiros, que se depositaram em patamares terraceados, relevo plano, pouco inclinado para a calha principal deste curso d'água. No IPEN o relevo é caracterizado por colinas suaves, contendo encostas de declividades médias em torno de 15%, ocupando o terço superior da encosta [51].

Segundo a Carta Geotécnica do Município de São Paulo, a Cidade Universitária pode ser subdividida em dois setores, sedimentos terciários e maciços de solos e rochas gnáissicos. No IPEN há esses dois setores, no Maciço de Solo e Rocha Gnáissicos e característicos solos superficiais com textura argilosa a argilo-arenosa. O solo de alteração é caracterizado por textura siltosa a silto-arenosa, tendo espessura de ate dezenas de metros [51].

4.2.3 Hidrologia

O campus do IPEN apresenta características de cabeceiras de drenagem com terrenos em cotas mais altas que as áreas vizinhas adjacentes. No Sul, as pistas da AV. Lineu Prestes são um divisor de águas entre sub-bacias. O escoamento superficial através da topografia acontece de oeste para norte [48].

O IPEN está localizado na sub-bacia Penha-Pinheiros do Alto Tietê. Devido ao adensamento urbano o escoamento superficial ocorre sobre calçadas, pista de rolamento e sarjetas, que desembocam em galerias e canais [48].

4.2.4 Aquíferos

A área de estudo está representada por dois sistemas aquíferos distintos, o Aquífero Cristalino que é o embasamento cristalino alterado/fraturado e o Aquífero São Paulo que é formado pelos sedimentos heterogêneos sobre o substrato cristalino. O aquífero cristalino é caracterizado por duas zonas distintas de fluxo da água subterrânea, a rocha alterada, que é por onde a água passa através de espaços gerados pelo intemperismo e a rocha sã ou pouco alterada,

que é por onde a água percorre principalmente pelas fissuras e fraturas existentes [52].

Pela constituição do aquífero, tem-se características de hidrogeologias bastante heterogêneas, dessa forma, poços distantes apresentam vazões totalmente diferentes quando comparadas a de sistemas de fraturas distintos. Essa alteração ocorre também com os parâmetros hidrodinâmicos, dificultando bastante a sua caracterização [52].

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Equipamentos e materiais

Foi utilizada a infraestrutura dos laboratórios do Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN/CNEN-SP para coleta, conservação e armazenamento das amostras. No período de 2011 e 2014, foi utilizado o cromatógrafo iônico DX-120 para a realização das análises de cátions e ânions, em rodadas distintas. Em 2015, o sistema de cromatografia de íons foi duplicado, com a instalação do cromatógrafo iônico ICS-2100 para análises de ânions e o emprego do sistema DX120 para o ensaio simultâneo de cátions. A Figura 16 apresenta os cromatógrafos. Ambos os cromatógrafos são da marca Thermo Fisher (antiga DIONEX Corporation).

Figura 16: Sistema de cromatografia iônica

Fonte: autor da dissertação.

Os componentes principais e condições de operação dos cromatógrafos utilizados para a realização das análises nas amostras de água, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Condições de operação do sistema

Componentes	Ânions	Cátions
Supressora autorregenerante	ASRS- Ultra 2mm	CSRS- Ultra 4mm
Detecção Condutimétrica	Sim	Sim
Pré- coluna	AG19 2x50mm	CG12A 4X 50 mm
Coluna Analítica	AS19 2X250 mm	CS12A 4X250 mm
InjetorLoop	25 µL	100 µL
Eluente	Hidróxido de potássio- KOH	Ácido Metanossulfônico- MSA
Fluxo	0,3 mL/min	1 mL/min
Regime de Fluxo	Gradiente de concentração de 5 a 50 mM de KOH em 30 min	Isocrático com concentração com 20 mM de MSA

Fonte: autor da dissertação.

Entre 2011 e 2014 as amostras foram injetadas manualmente e a partir de 2015 o sistema conta com um amostrador automático modelo AS-DV, da Thermo Fisher.

Os ensaios para ânions e cátions foram realizadas de acordo com os métodos 300.6 e 300.7 da *Environmental Protection Agency* (USEPA).

5.2 Preparo dos eluentes

Para o eluente de cátions, foi preparada uma solução estoque de H_2SO_4 , com diluição de 10mL do ácido para cada 1L de água ultrapura e dessa solução estoque é realizada novamente uma diluição de 50mL de ácido para cada 1L de água ultrapura, posteriormente, esse eluente é transferido para o recipiente do cromatógrafo iônico para a realização das amostras.

Para eluente de ânions, a partir de 2015, é adicionado um galão de água ultrapura, e o sistema faz a mistura com o KOH (p.a.) gerado eletroliticamente em um regime gradiente de concentração, e liberado para as análises. De 2011 a 2014 foi utilizado como eluente de ânions uma solução 10 mM de Na_2CO_3 .

Foi utilizada água ultrapura com condutância específica $< 0,1 \text{ mS cm}^{-1}$.

5.3 Preparo dos padrões

A partir da solução padrão de 6 cátions - DION-046070 (Thermo Fisher/DIONEX) e da solução padrão de 7 ânions - DION-057590 (Thermo Fisher/DIONEX) rastreáveis ao SI através de materiais de referência do NIST, prepararam-se soluções-padrão contendo diferentes concentrações. As concentrações utilizadas para a construção das curvas analíticas são apresentadas na Tabela 4 e na Tabela 5, para ânions e cátions respectivamente.

Para o controle de qualidade um branco (água ultrapura) e um padrão de verificação são analisados, antes da análise das amostras.

Tabela 4: Concentrações de ânions dos pontos da curva em mg L^{-1}

Ânions	PA1(mg L^{-1})	PA2(mg L^{-1})	PA3(mg L^{-1})	PA4(mg L^{-1})	PA5(mg L^{-1})	PA6(mg L^{-1})
Fluoreto	0,10	0,20	0,40	1,00	2,00	4,00
Cloreto	0,50	1,00	2,00	5,00	10,00	20,00
Nitrito-N	0,12	0,30	0,61	1,52	3,04	6,00
Brometo	0,50	1,00	2,00	5,00	10,00	20,00
Nitrato-N	0,11	0,23	0,45	1,13	2,26	4,52
Fosfato-P	0,33	0,65	1,31	3,26	6,53	13,05
Sulfato	0,50	1,00	2,00	5,00	10,00	20,00

Fonte: [9].

Tabela 5: Concentrações de cátions dos pontos da curva em mg L⁻¹

Cátion	PC1 (mg L⁻¹)	PC2 (mg L⁻¹)	PC3 (mg L⁻¹)	PC4 (mg L⁻¹)	PC5 (mg L⁻¹)
Lítio	0,10	0,25	0,50	1,00	5,00
Sódio	0,40	1,00	2,00	4,00	20,00
Amônio	0,50	1,25	2,5	5,00	25,00
Potássio	1,00	2,50	5,00	10,00	50,00
Magnésio	0,50	1,25	2,50	5,00	25,00
Cálcio	1,00	2,50	5,00	10,00	50,00

Fonte: [9].

5.4 Determinação de espécies iônicas por cromatografia de íons-IC

Para conhecer a faixa em que a resposta do detector de condutividade é linear com a concentração do íon em estudo e se as condições aplicadas são as mais adequadas para a quantificação é necessário construir curvas analíticas.

Como medida de quantificação foi utilizada a área do pico. Obtiveram-se as curvas analíticas traçando-se a área do pico em função da concentração do analito. Nas Figura 17 e Figura 18 são apresentados os cromatogramas de identificação das espécies aniônicas e catiônicas estudadas.

Figura 17: Cromatograma para o padrão de ânion PD4.

Fonte: autor da dissertação.

Figura 18: Cromatograma para o padrão de cátion PC5.

Fonte: autor da dissertação.

As curvas analíticas dos analitos aniônicos (F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-}) e catiônicos (Na^+ , K^+ , NH_4^+) foram realizadas de acordo com os métodos 300.6 e 300.7 da *Environmental Protection Agency* (USEPA) [EPA, 1986 (a) e (b)] [53], respectivamente. As Figura 17 e Figura 18 representam as curvas analíticas dos analitos.

Como LQ - Limite de Quantificação das metodologias estabelecidas foi adotado o menor ponto da curva analítica, sendo os valores do padrão PA1 para ânions e do padrão PC1 para cátions. Na Tabela 6, são apresentados o resultado obtidos para o Coeficiente de correlação, limite de quantificação (LQ) dos analitos iônicos e catiônicos.

Tabela 6: Coeficiente de correlação, limite de quantificação (L.Q.) e faixa de trabalho dos analitos iônicos e catiônicos

Analito	Faixa de Concentração (mg L⁻¹)	Coeficiente de correlação (%)	Limite de Quantificação (mg L⁻¹)
F⁻	0,10 - 4,00	99,99	0,10
Cl⁻	0,5 0- 20,0	99,99	0,50
NO₃⁻	0,12 - 6,00	99,99	0,12
PO₄³⁻	0,33 - 13,05	99,99	0,33
SO₄²⁻	0,50 - 20,00	99,99	0,50
Na⁺	0,40 - 20,00	99,99	0,40
K⁺	1,00 - 50,00	99,99	1,00
NH₄⁺	0,50 - 25,00	99,99	0,50

Fonte: autor da dissertação.

Os cromatógrafos iônicos tiveram o controle de qualidade com cartas controles, para assegurar que o valor de coeficiente de correlação varia, mas que não gera uma mudança no valor medido de concentração maior que 5%, que é o intervalo aceitável.

Os controles estatísticos de dados são realizados através de cartas controle de qualidade interno por meio de cartas controle e de qualidade externo por meio da participação em programas interlaboratoriais regulares [54].

5.5 Coleta e preservação das amostras

As coletas foram realizadas nos poços de monitoramento do IPEN, bimestralmente entre 2011 e 2015, sendo realizadas normalmente no período da manhã entre das 9h00 às 12h30. Foi utilizado coletor descartável do tipo “bailer”,

para a coleta das amostras de água subterrânea. Na Figura 19, apresenta-se o coletor utilizado nas coletas.

Figura 19: Funcionamento do medidor do tipo "bailer".

Fonte: [55].

Em campo foram medidas a coluna de água e profundidade do poço utilizando um medidor de nível d'água, da marca Hidrosuprimentos (Figura 20).

Figura 20: Medidor de nível d'água.

Fonte: [56].

Foram coletadas 50 mL de amostra em frasco de polipropileno descontaminados. Posteriormente, em laboratório, as amostras foram filtradas em membrana de 0,45 µm à vácuo. As amostras assim preparadas, foram analisadas, no prazo de até 48 hrs após a coleta.

As coletas e preservação das amostras de água subterrânea foram realizadas conforme o guia de coletas da ANA/CETESB [57] e Standard Methods [58], considerando o tipo de frasco para cada parâmetro, volume necessário para análise, preservação de amostra e prazo para a realização da análise de cada parâmetro.

5.6 Determinação de ânions e cátions

As espécies aniônicas e catiônicas (fluoreto, cloreto, nitrato, fosfato, sulfato e amônio) foram analisadas por cromatografia de íons, utilizando o cromatógrafo de íons DX - 120 e ICS - 2100 conforme descrito anteriormente.

Um volume de aproximadamente 3 mL de amostra foi injetado no cromatógrafo, com programação isocrática de 100% de eluente e fluxo constante tanto para ânions quanto para cátions. As análises foram realizadas em triplicatas para obter maior confiabilidade. Apenas uma filtração com filtros millipore < 45 mm foi realizada antes da injeção da amostra no cromatógrafo.

5.7 Alcalinidade

A determinação de alcalinidade foi realizada segundo metodologia ABNT NBR 13736:1996 [59]. A metodologia baseia-se em uma titulação ácido-base com o indicador de alaranjado de metila, sendo o ácido sulfúrico (H₂SO₄) como titulante em concentração de 0,02N.

Foi utilizado uma alíquota de 10 mL de amostra para titulação sendo o volume utilizado de ácido registrado para efeito de cálculo da alcalinidade expressa como CaCO₃ (mg/L). Um esquema do procedimento utilizado é apresentado na Figura 21.

Figura 21: Procedimento utilizado para a análise de alcalinidade.

Fonte: [45].

A solução de H_2SO_4 foi padronizada utilizando, carbonato de sódio. Foi utilizado 4 mL de carbonato de sódio (Na_2CO_3) $2,5 \text{ gL}^{-1}$, adicionado 2 gotas de alaranjado de metila 0,1% (m/v) - solução alcoólica 60% (v/v) [45].

Os cálculos utilizados para a determinação do fator do H_2SO_4 bem como a determinação da alcalinidade foram realizados de acordo com as equações 3 e 4 [45].

$$\text{Determinação do fator do } \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{\text{Volume gasto de } \text{H}_2\text{SO}_4}{10} \quad (3)$$

$$\text{Concentração } \text{CaCO}_3 (\text{mg. L}^{-1}) = \frac{\text{Volume gasto de } \text{H}_2\text{SO}_4}{\text{Volume da amostra}} \times \text{Fator} \quad (4)$$

Para o controle do ensaio, foi realizada uma medida de branco (água tipo I) e uma duplicata em conjunto com as amostras.

5.8 Bicarbonato

Os resultados de bicarbonatos obtidos foram realizados de acordo com a equação 5.

$$\text{Determinação do } \text{MgHCO}_3^- = (61 \times \text{CaCO}_3) / 100 \quad (5)$$

5.9 Tratamento de dados

A classificação química das águas subterrâneas será apresentada a partir da construção do Diagrama de Piper. Este diagrama plota os percentuais das concentrações dos principais ânions (HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-}) e dos principais cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) em dois triângulos, o triângulo do lado direito referente a ânions e o triângulo do lado esquerdo referente a cátions e um losango no centro que fixam as informações dos dois triângulos, expande os pontos em sua área e classifica as amostras de acordo com suas faces hidroquímica [45].

O software escolhido para a elaboração dos diagramas foi o Qualigraf, software de uso livre, criado inicialmente para uso interno no Departamento de Recursos Hídricos da Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos. Para interpretação gráfica de dados hidroquímicos, esse software é frequentemente utilizado para classificação e comparação de distintos grupos de águas quanto aos íons dominantes. A representação gráfica pode evidenciar possíveis relações entre íons de uma mesma amostra, ou ressaltar variações temporais ou espaciais existentes [60].

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados são apresentados a partir das médias aritméticas obtidas no período de março de 2011 a novembro de 2015 em 29 coletas, coletadas 236 amostras representando um total de 2124 ensaios.

6.1 Comparação entre os poços

A seguir serão apresentados os resultados das concentrações dos íons utilizados para a caracterização química da água subterrânea do Instituto, comparando cada íon com os poços analisados.

A Figura 22 apresenta a distribuição do íon cloreto no período de 2011 a 2015 nos poços de monitoramento do IPEN.

Figura 22: Distribuição da concentração do íon cloreto (médias) nos poços de monitoramento do IPEN

Fonte: autor da dissertação.

A Resolução CONAMA 396/08 estabelece valores de até 250 mg L⁻¹ para consumo humano, sendo este o padrão mais restritivo. A maior média foi encontrada no PM-03, com valor de 13,78 mg L⁻¹. Este valor mais alto para cloreto pode ser explicado pelo fato de que o cloreto apresenta alta solubilidade com lento movimento no aquífero. O teor de cloreto na água subterrânea tende a aumentar no sentido do fluxo. O PM-03 é o penúltimo poço monitorado no sentido do fluxo da

água subterrânea dentro do campus do IPEN, e o PM-05 é o último que foi substituído pelo PM-09, ambos apresentando os teores mais elevados de cloreto, quando comparado aos outros poços. Concentrações mais elevadas de cloreto e sulfato em águas subterrâneas, bem como de nitrato, são indicativos de infiltração de efluentes de esgoto doméstico.

A Figura 23 apresenta a distribuição do íon fluoreto no período de 2011 a 2015 nos poços de monitoramento do IPEN.

Figura 23: Distribuição da concentração do íon fluoreto (médias) nos poços de monitoramento do IPEN

Fonte: autor da dissertação.

Em todos os poços os valores medidos de fluoreto foram inferiores ao Valor Máximo Permitido (VMP) estabelecido na Portaria do Ministério da Saúde 2914/2011 que é de 1,5 mg L⁻¹. Em águas subterrâneas o mesmo valor é adotado como limite de intervenção, segundo o CONAMA 396/08 [24]. Em todos os poços, os valores médios foram inferiores a 0,2 mg L⁻¹. O fluoreto é um parâmetro dito conservativo, pois em geral não se altera dentro do aquífero.

A Figura 24 apresenta a distribuição do íon nitrato-N no período de 2011 a 2015 nos poços de monitoramento do IPEN.

Figura 24: Distribuição da concentração do íon nitrato-N (médias) nos poços de monitoramento do IPEN.

Fonte: autor da dissertação.

O Nitrato-N é um ânion indicador de contaminação por efluentes sanitários. Os valores orientadores da CETESB para água subterrânea estabelecem valores de até 10 mg L⁻¹. Nenhum dos poços de monitoramento do campus do IPEN apresentou valores acima do permitido pelas legislações ambientais pertinentes. Porém valores acima de 5 mg L⁻¹ podem ser indicativos de contaminação da água subterrânea por esgotos, fossas sépticas, depósitos de lixo, adubos nitrogenados entre outros. O PM-03, durante todo o período monitorado apresentou valores mais elevados de nitrato-N. O valor mais elevado de nitrato no PM-03, indicou uma contaminação por vazamento da rede coletora de esgoto no ano de 2013, que foi possível remediar, por conta deste monitoramento.

Para nitrito-N, todos os valores, de todos os poços em todos o período de monitoramento estabelecido neste estudo apresentaram valores inferiores ao Limite de Quantificação da metodologia analítica com valores menores que 0,152 mg L⁻¹.

A Figura 25 apresenta a distribuição do íon sulfato no período de 2011 a 2015 nos poços de monitoramento do IPEN.

Figura 25: Distribuição da concentração do íon sulfato (médias) nos poços de monitoramento do IPEN

Fonte: autor da dissertação.

A CONAMA 396/08 estabelece valores de até 250 mg L⁻¹ para concentrações de sulfato nas águas subterrâneas. Todos os poços de monitoramento apresentaram valores inferiores a este limite. Os maiores valores de sulfato encontrados foram nos poços de monitoramento PM-04 e PM-05. Assim como o cloreto, o aumento do sulfato nas águas subterrâneas pode ocorrer pela infiltração de esgoto sanitário.

A Figura 26 apresenta a distribuição do íon sódio no período de 2011 a 2015 nos poços de monitoramento do IPEN.

Figura 26: Distribuição da concentração do íon sódio (médias) nos poços de monitoramento do IPEN

Fonte: autor da dissertação.

Na água subterrânea, a CONAMA 396/08 estabelece valores de até 200 mg L⁻¹. Nos poços de monitoramento do IPEN todos os valores foram menores que o limite aceitável para água subterrânea. Pode-se observar também que o PM-09 apresentou a maior média para o sódio, este valor é mais elevado neste ponto, provavelmente porque este é o poço com a menor cota na rede de monitoramento do IPEN, além disso, o sódio tende a aumentar no ponto exutório do aquífero, que é um ponto de um curso d'água onde se dá todo o escoamento superficial gerando no interior uma bacia hidrográfica banhada por este curso.

A Figura 27 apresenta a distribuição do íon potássio no período de 2011 a 2015 nos poços de monitoramento do IPEN.

Figura 27: Distribuição da concentração do íon potássio (médias) nos poços de monitoramento do IPEN

Fonte: autor da dissertação.

Nas águas subterrâneas, normalmente encontram-se valores para o íon potássio menores que 10 mg L⁻¹, muitas vezes não é possível obter uma distribuição desse íon. Os principais minerais fontes são: feldspato potássico, mica moscovita e biotita. O IPEN é formado por rochas sedimentares da formação São Paulo, que tem como característica argilitos, siltitos e pouca concentração de gnaisses do embasamento. Os argilitos e siltitos tem como característica o feldspato, portanto pode ser que os valores de potássio encontrados na água subterrânea, vêm dessa característica geológica local [61].

A Figura 28 apresenta a distribuição do íon magnésio no período de 2011 a 2015 nos poços de monitoramento do IPEN.

Figura 28: Distribuição da concentração do íon magnésio (médias) nos poços de monitoramento do IPEN

Fonte: autor da dissertação.

Nas águas subterrâneas é comum encontrar teores de magnésio entre 1 e 40 mg L⁻¹. Todos os poços de monitoramento do campus do IPEN apresentaram valores médios menores que 14,74 mg L⁻¹, provavelmente por uma característica geológica.

A Figura 29 apresenta a distribuição do íon cálcio no período de 2011 a 2015 nos poços de monitoramento do IPEN.

Figura 29: Distribuição da concentração do íon cálcio (médias) nos poços de monitoramento do IPEN

Fonte: autor da dissertação.

Normalmente, esse íon é encontrado em águas subterrâneas com valores variando de 10 a 100 mg L⁻¹. Nos poços monitorados não foram observados valores superiores a 54,75 mg L⁻¹, este valor elevado observado, refere-se provavelmente por uma característica geológica.

A Figura 30 apresenta a distribuição do íon bicarbonato no período de 2011 a 2015 nos poços de monitoramento do IPEN.

Figura 30: Distribuição da concentração do ânion bicarbonato (médias) nos poços de monitoramento do IPEN

Fonte: autor da dissertação.

O bicarbonato é um ânion que pode ter sua ocorrência decorrente de fonte natural, mas, também, pode ser originário da decomposição de matéria orgânica pela ação de microrganismos. A ausência de nitrato-N, a presença de altas concentrações de ferro e manganês encontrados no poço PM-01 observado no Relatório de Avaliação do Programa de Monitoramento Ambiental Atendendo aos Compostos Químicos Estáveis do IPEN [8], indicam que esse poço apresenta característica inóxica e o crescimento de microrganismos que consomem o oxigênio por outras vias metabólicas, tais como NO₃-N, Fe₂O₃ e MnO₂ e não a via direta. Com o crescimento de microrganismos, a matéria orgânica se degrada na forma de CO₂, que muitas vezes fica ocluído na água subterrânea na forma de bicarbonato [62].

6.2 Estatística Descritiva

Para a apresentação do grande banco de dados, foi realizada uma estatística descritiva a partir do levantamento de resultados obtidos no período de 2011 a 2015, com $n= 2124$, apresentado na Tabela 7.

Tabela 7: Estatística descritiva dos poços em mg L⁻¹

		Parâmetros em mg L ⁻¹								
POÇO		Fluoreto	Cloreto	Nitrato-N	Sulfato	Sódio	Potássio	Magnésio	Cálcio	Bicarbonato
PM - 01										
	Média	0,16	3,25	< 0,113	0,76	2,76	7,54	14,68	56,04	173,9
	Máxima	0,91	5,38	<0,113	2,59	5,54	22,80	21,62	80,68	229,1
	Mínima	0,05	1,99	<0,113	<0,5	1,86	3,40	7,88	28,83	80,7
	Desv.Pad.	0,17	0,76	<0,113	0,82	0,74	4,62	3,73	18,07	40,5
PM - 02										
	Média	0,09	4,37	1,05	1,63	6,85	1,11	0,37	1,32	16,1
	Máxima	0,36	6,73	1,58	3,32	11,15	3,82	0,85	2,12	102,7
	Mínima	0,05	2,12	0,38	0,19	2,70	0,33	0,19	0,80	3,05
	Desv.Pad.	0,08	0,97	0,35	1,00	2,58	0,88	0,17	0,39	26,1
PM - 03										
	Média	0,09	13,07	5,65	3,65	9,90	6,52	3,33	15,27	27,52
	Máxima	0,20	20,25	8,10	9,29	18,20	15,90	17,66	30,08	35,3
	Mínima	0,06	4,91	1,60	<0,5	2,44	2,45	0,66	3,81	2,7
	Desv.Pad.	0,04	4,34	1,88	3,70	4,38	4,28	3,65	6,56	6,3
PM - 04										
	Média	0,12	6,30	0,84	9,32	5,66	4,10	1,21	6,28	12,0
	Máxima	0,48	11,49	3,61	15,59	11,20	15,70	4,17	15,70	29,9
	Mínima	0,05	1,19	0,11	1,95	2,09	0,41	0,50	1,58	4,3
	Desv.Pad.	0,12	2,55	0,97	4,24	2,20	3,60	0,99	3,29	6,2

Parâmetros em mg L ⁻¹									
POÇO	Fluoreto	Cloreto	Nitrato-N	Sulfato	Sódio	Potássio	Magnésio	Cálcio	Bicarbonato
PM - 05									
Média	0,14	6,41	0,98	9,94	5,09	4,01	1,13	2,90	13,3
Máxima	0,44	8,61	1,60	13,09	8,43	10,88	1,64	8,48	34,2
Mínima	0,07	1,79	0,36	4,67	0,15	0,11	0,91	0,17	5,5
Desv.Pad.	0,11	2,12	0,52	2,22	2,69	3,25	0,23	2,77	8,4
PM - 06									
Média	0,09	3,59	1,50	2,49	3,10	3,00	1,19	5,88	14,5
Máxima	0,33	5,65	2,59	12,15	4,51	8,10	6,65	25,97	65,4
Mínima	0,05	0,27	0,23	0,17	2,05	1,02	0,32	0,74	2,9
Desv.Pad.	0,07	1,40	0,49	3,24	0,71	2,19	1,52	7,48	14,4
PM - 08									
Média	0,16	5,65	1,47	1,78	7,54	1,16	0,51	1,07	9,7
Máxima	1,08	13,76	2,02	14,88	17,86	4,52	0,73	1,68	74,4
Mínima	0,05	3,92	0,53	0,19	4,21	0,43	0,33	0,64	1,6
Desv.Pad.	0,27	2,37	0,36	3,42	3,61	0,98	0,14	0,35	15,4
PM - 09									
Média	0,12	8,01	1,13	2,49	15,63	10,42	11,62	24,15	222,9
Máxima	0,16	9,79	1,92	14,88	20,72	23,97	26,49	37,46	263,5
Mínima	0,07	6,57	0,34	0,11	8,57	6,39	8,22	7,01	192,8
Desv.Pad.	0,03	0,82	1,11	5,10	2,98	4,47	4,95	10,20	22,6
PM - 10									
Média	0,08	5,13	1,79	0,26	10,52	15,11	6,71	23,34	5,8
Máxima	0,12	6,67	2,30	0,70	20,72	90,68	10,80	37,46	23,7
Mínima	0,05	4,31	1,54	0,12	3,42	0,18	0,46	1,62	2,4
Desv.Pad.	0,02	0,61	0,20	0,25	5,99	26,78	4,24	12,09	5,0

Legenda: Desv.Pad.= Desvio Padrão.

Fonte: autor da dissertação.

Em 5 anos de estudo, obtivemos esses valores de médias para fluoreto, cloreto, nitrato-N, sulfato, sódio, potássio, magnésio, cálcio e bicarbonato que está apresentado na Tabela 7.

Em praticamente todos os poços e íons analisados foram observados valores de desvio padrão baixos, o que indicam que estas são as características reais da água subterrânea dos poços monitoramento. Com exceção de alguns valores, que foi caracterizado por infiltração da água de chuva e também uma contaminação pontual, onde foi possível realizar o reparo de vazamento na rede coletora de esgoto no PM-03 no ano de 2013.

Estes valores sugerem os valores de referências, para seguir como base para futuro acompanhamento dos poços, caso haja valores que se diferenciem destes, pode ser um indício de que algo está fora da normalidade.

Na Tabela 8 é apresentada a comparação entre a legislação vigente e os resultados das médias do período de 2011 a 2015 dos parâmetros dos poços.

Tabela 8: Comparação entre a legislação vigente e os resultados dos poços (mg L⁻¹)

CONAMA	PM-	PM-	PM-	PM-	PM-	PM-	PM-	PM-	PM-	
396/08	01	02	03	04	05	06	08	09	10	
<u>Fluoreto</u>	<u>1,5</u>	0,16	0,09	0,09	0,12	0,14	0,09	0,16	0,12	0,08
<u>Cloreto</u>	<u>250</u>	3,25	4,37	13,07	6,30	6,41	3,59	5,65	8,01	5,13
<u>Nitrato-N</u>	<u>10</u>	<0,11	1,05	5,65	0,84	0,98	1,50	1,47	1,13	1,79
<u>Nitrito-N</u>	<u>1</u>	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15
<u>Sulfato</u>	<u>250</u>	0,76	1,63	3,65	9,32	9,94	2,49	1,78	2,49	0,26
<u>Sódio</u>	<u>200</u>	2,54	6,85	9,90	5,66	5,09	3,10	7,54	15,63	10,52

Fonte: autor da dissertação.

Como pode ser observado pela Tabela 8, os valores obtidos no período de monitoramento, apresentaram valores inferiores aos valores legislados.

Os Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea da CETESB de 2014 estabelecem apenas valor máximo permitido para o íon nitrato - N. A Portaria 2914/11 estabelece apenas valor máximo permitido para o íon fluoreto. E ambos os valores são os mesmo do estipulado pela resolução CONAMA 396/08, portanto,

foi comparado apenas com os valores do CONAMA 396/08 que abrange uma quantidade maior de íons analisados.

Conclui-se que nenhum dos poços avaliados ultrapassaram ou chegaram próximos dos valores determinados pela legislação no seu ponto mais restritivo, que é para o consumo humano. Demonstrando que as atividades do IPEN não impactam a qualidade da água subterrânea quando comparadas as legislações vigentes.

6.3 Classificação Química da Água Subterrânea

A classificação química da água foi realizada através de diagramas de Piper, que nos possibilita estudar as misturas das águas. Das Figura 31 a Figura 35 apresenta-se a classificação química das águas subterrâneas dos poços de monitoramento por meio do Diagrama de Piper.

Figura 31: Diagrama de Piper do PM-01 a esquerda e PM-02 a direita

Fonte: autor da dissertação.

O PM-01 apresentou a classificação de águas cálcicas bicarbonatadas, já o PM-02 foi classificado como sódica cloretada.

Figura 32: Diagrama de Piper do PM-03 a esquerda e PM-04 a direita

Fonte: autor da dissertação.

O PM-03 apresentou a classificação de águas mistas (cátions) bicarbonatadas, já o PM-04 foi classificado como sódica mista (ânions).

Figura 33: Diagrama de Piper do PM-05 a esquerda e PM-06 a direita.

Fonte: autor da dissertação.

O PM-05 apresentou a classificação de águas sódicas mistas (ânions), já o PM-06 foi classificado como sódica bicarbonatada.

Figura 34: Diagrama de Piper do PM-08 a esquerda e PM-09 a direita.

Fonte: autor da dissertação.

O PM-08 apresentou a classificação de águas sódicas cloretadas. já o PM-09 foi classificado como mistas (cátions) bicarbonatada.

Figura 35: Diagrama de Piper do PM-10

Fonte: autor da dissertação.

O PM-10 apresentou a classificação de águas sódicas cloretadas.

Foram 5 poços classificados como águas sódicas, 3 poços classificados como água bicarbonatadas e 1 poço classificado como sódica bicarbonatada.

6.4 Coluna D'água

Por meio da Figura 36, foi realizada uma comparação entre a coluna d'água medida nos 9 poços de água subterrânea e os anos estudados. Identificando assim, se as colunas d'água registradas foram influenciadas pelo comportamento das estações ao longo do ano.

Figura 36: Variação da coluna d'água

Fonte: autor da dissertação.

Por meio do monitoramento da coluna d'água, entre o ano de 2011 a 2015, pode-se observar que no ano de 2014, que foi o ano em que ocorreu a crise hídrica, houve a diminuição em 6 dos 8 poços monitorado neste período.

7 CONCLUSÃO

No presente trabalho, foram avaliados 9 poços de monitoramento de água subterrânea no campus do IPEN.

Os poços de monitoramento abrangem o aquífero de São Paulo e o aquífero Cristalino, e estão localizados na bacia hidrográfica do Alto Tietê.

Para os parâmetros avaliados, não foram observados valores em desacordo com o estabelecido pelas legislações do CONAMA 396/08, portaria 2914/11 do Ministério da Saúde e Valores Orientadores da CETESB.

Por meio da avaliação estatística foram estabelecidos valores de referência de qualidade, subsidiando ao IPEN futura tomada de decisões. Trazendo benefício ao IPEN, sociedade, academia acadêmica e meio ambiente.

Os poços de monitoramento PM-01, PM-03, PM-04 e PM-05 apresentaram valores de alguns íons mais elevados quando comparados aos demais. Logo é necessário que haja um monitoramento mais detalhado nestes poços.

Os demais poços PM-02, PM-06, PM-08, PM-09 e PM-10 não apresentaram esse comportamento.

A caracterização hidroquímica da água, realizada através do diagrama de Piper, indicou que de modo geral a água é sódica bicarbonatada, o que é um indicio que os poços encontram-se em um ponto exutório do aquífero.

Este trabalho contribui com dados significativos para o PMA-Q.

O estudo demonstrou que as atividades realizadas no IPEN não interferem na qualidade da água subterrânea para os íons estudados.

Portanto possibilitou uma diminuição da frequência de coleta de água subterrânea, podendo esta ser realizada semestralmente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Água subterrânea um recurso a ser conhecido e protegido. Brasília, 2007.
- [2] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ÁGUA SUBTERRÂNEA. Educação. Net. Rio de Janeiro, set. 2017. Disponível em: < <http://www.abas.org/educacao.php> >. Acesso em: 28 nov. 2017.
- [3] SILVA N. C., VILLAR P. C. C. M., SANTOS D. B. C., SANTOS E A. D. A. Utilização do SIAGAS como ferramenta para gestão dos recursos hídricos do sistema aquífero Urucuia - oeste da Bahia na rede integrada de monitoramento das águas subterrâneas – RIMAS / SGB-CPRM.Net. Salvador, 2011. Disponível em: < <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/27853> >. Acesso em: 20 outubro. 2016.
- [4] AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS. Indicadores de qualidade - índice de qualidade das águas (IQA). Net. Brasília, 2004. Disponível em: <<http://portalpnqa.ana.gov.br/indicadores-indice-aguas.aspx>>. Acesso em Outubro 2016.
- [5] DIAS C. L., BARBOUR E. D. A., MODESTO R. P. E CASARINI D. C. P.. A importância do monitoramento das águas subterrâneas na gestão dos recursos hídricos. Net. Natal 2008. XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Disponível em: < <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/23294/15387> >. Acesso em: 12 de Julho de 2016
- [6] SOUZA A. A., LASTORIA G., GABAS S. G. E MACHADO C. D., Avaliação da água subterrânea nos aquíferos cenozóico e guarani em São Gabriel do Oeste-MS: subsídios à gestão integrada, Mato Grosso do Sul (Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas - UFSM) ciência e natura, v 36, n 2, p 170, 2014. Disponível em: < https://www.researchgate.net/publication/285565874_aquifero_cenozoico_em_sao_gabriel_do_oeste-ms_gestao_integrada_com_o_aquifero_guarani >. Acesso em: 15 de nov de 2016.

- [7] INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. Organização do IPEN. São Paulo. 2018. Disponível em: <https://www.ipen.br/portal_por/portal/interna.php?secao_id=6>.
- [8] INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. Relatório de Avaliação do Programa de Monitoramento Ambiental (PMA-Q) Atendendo aos Compostos Químicos Estáveis do IPEN. São Paulo. 2016.
- [9] GIAMPÁ, C. E. Q.; GONÇALES, V. G. ***Orientações para a utilização de águas subterrâneas no estado de São Paulo***. São Paulo, set. 2005. Disponível em: <http://www.abas.org/arquivos/aguasf.pdf>. Acesso em: 28 out. 2016.
- [10] JOSÉ LUIZ G. Z. Panorama da qualidade das águas subterrâneas no Brasil. Net. Natal, 2008. XV Congresso Brasileiro de águas Subterrâneas. Disponível em: <<https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/23802/15867>>. Acesso em: 02 de Julho de 2016.
- [11] COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo São Paulo, 2015.
- [12] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ÁGUA SUBTERRÂNEA. Tipos de aquíferos. Net. São Paulo, 2017. Disponível em: <<http://www.abas.org/educacao.php#ind21>> Acesso em: 28 Setembro 2017.
- [13] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ÁGUA SUBTERRÂNEA. Contaminação e Remediação de Águas Subterrâneas. Net. São Paulo, 2017: Disponível em: <http://www.abas.org/educacao_contaminacao.php>. Acesso em: 02 Outubro 2017.

- [14] MARIN-MORALES M. A., ROBERTO M. M. E ANGELIS D.A., ANGELIS D. F. Importância da água para a vida e garantia de manutenção da sua qualidade.Net. São Paulo. Disponível em: < <http://www.mpf.mp.br/atuacao-tematica/ccr4/dados-da-atuacao/projetos/qualidade-da-agua/boletim-das-aguas/artigos-cientificos/importancia-da-agua-para-a-vida-e-garantia-de-manutencao-da-sua-qualidade/view>>. Acesso em: 02 Outubro 2017.
- [15] CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Poluição das Águas Subterrâneas: Águas Subterrâneas. São Paulo. Disponível em < <http://aguassubterraneas.cetesb.sp.gov.br/informacoes-basicas/poluicao-das-aguas-subterraneas/>>.
- [16] BRASIL. Constituição de 1988.Constituição da República Federativa do Brasil. Poder Legislativo. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 05 de out.1988. Seção 1, p. 1.
- [17] BRASIL. Resolução CONAMA 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Ministério do Meio Ambiente. Brasília, DF, 30 dez 2009. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>> Acesso em 7: mar.2015
- [18] BRASIL. Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 09 de jan.1997. Seção 1, p.470.
- [19] BRASIL. Lei 9984, de 17 de julho de 2000. Dispõe sobre a criação da Agência Nacional de Águas - ANA, entidade federal de implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos e de coordenação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, e dá outras providências. Ministério do Meio Ambiente. Brasília, DF, 17 jul. 2000. Disponível em:< <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=371>> Acesso em: 5 mar.2015.

[20] BRASIL, RESOLUÇÃO CNRH Nº 15, D.O.U. 12 janeiro de 2001, 2001.

[21] BRASIL, RESOLUÇÃO CNRH Nº 22, D.O.U. 24 maio de 2002, 2002.

[22] BRASIL, RESOLUÇÃO CNRH No 91, Brasília, 2008.

[23] BRASIL, RESOLUÇÃO CNRH Nº 92, D.O.U. 05 novembro 2008, 2008.

[24] BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 396, de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. **Diário Oficial da União** nº 66, Brasília, DF, 07 de abr. 2008. Seção 1, p.64-68.

[25] SÃO PAULO (Estado). Constituição Estadual, de 5 de outubro de 1989. Poder Legislativo. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 06 de out.1989. Seção 1, p. 1.

[26] DECRETO - Lei N.º 195-A, São Paulo, 1970.

[27] SÃO PAULO, LEI Nº997, São Paulo, 1976

[28] SÃO PAULO, LEI Nº6.134, São Paulo, 1988

[29] SÃO PAULO (Estadual). Lei nº 7.663, de 30 de dezembro de 1991. Estabelece normas de orientação à Política Estadual de Recursos Hídricos bem como ao Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 31 de dez.1991. Seção 1, p.2.

[30] SÃO PAULO. Decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976. Poder Executivo. Aprova Regulamento que disciplina a execução da Lei nº. 997, de 31/05/1976, que dispõe sobre controle da poluição do meio ambiente. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 9 de set.1976. Seção 1, p.4.

[31] DECRETO N.º 32.955, São Paulo, 1991

[32] DECRETO Nº4.258, São Paulo, 1996.

[33] SÃO PAULO, RESOLUÇÃO SMA Nº14, São Paulo, 2017.

[34] SÃO PAULO, "Portaria DAEE Nº 717/96" de 12 de dezembro de 1996.

[35] SÃO PAULO, "Portaria DAEE Nº 2292" de 14 de dezembro de 2006.

[36] SÃO PAULO, "Resolução Conjunta SMA/SERHS Nº1" de 23 de fevereiro de 2005.

[37] SÃO PAULO, "Resolução Conjunta SMA/SERHS/SES Nº3" de 21 de junho de 2006.

[38] SÃO PAULO, "Resolução CRH nº52" de 15 de abril de 2005.

[39] PIVELI, R.P.; KATO, M.T. **Qualidade da água e poluição: aspectos físico-químicos**. São Paulo: ABES, 2005.

[40] BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J.G.L.; MIERZWA, J.C.; BARROS, M.T.L.DE; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. Introdução á Engenharia Ambiental. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

[41] SANTIAGO M. S. e SILVA. J. L. S., Flúor em águas subterrâneas: um problema social. Brasil. XVIII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 2009. Disponível em: <
http://jararaca.ufsm.br/websites/labhidro/download/ABRH_2009/Santiago.pdf>. Acesso em 15 set. 2016.

[42] ANDREAZZINI M. J., FIGUEIREDO B. R. E LICHT O. A. B., Comportamento geoquímica do flúor em águas e sedimentos fluviais da região de cerro azul. São Paulo: Geologia Médica. 2006. Disponível em:<
<http://www.ppegeo.igc.usp.br/index.php/rbg/article/view/9343>>. Acesso em 15 set 2016.

[43] BRAGA, E.S., FREITAS, C. B., MENDES L. S. A. S., AQUINO, M. D. Avaliação da qualidade de águas subterrâneas localizadas no litoral, serra e sertão do Estado do Ceará destinadas ao consumo humano. Brasil. ABAS.2018.

[44] FEITOSA, F. A.C.; MANOEL FILHO, J.; FEITOSA, E.C.; DEMÉTRIO, J.G.A. **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**, 3 ed., CPRM, Ed., Recife, LABHID, 2008.

[45] STELLATO, T.B. **Avaliação da qualidade da água superficial e subterrânea da área de instalação do futuro Reator Multipropósito Brasileiro - RMB, como uma ferramenta para a obtenção da licença de instalação**. 2018.209p.Dissertação(Mestrado em Tecnologia Nuclear) IPEN-SP.

[46] PERES JUNIOR, J. B.R. **Caracterização geoquímica e classificação das águas dos rios São Bartolomeu, Couros e Tocantinzinho- Chapada dos Veadeiros**. 2013. 76 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília. Instituto de Química, GO.

[47] CNEN. Biblioteca Digital Memória da CNEN. Net. São Paulo, 2018. Disponível em: <<http://memoria.cnen.gov.br/memoria/CronologiaUnidade.asp?Unidade=IPEN>>. Acesso em: 05 jan. 2018.

[48] IPEN. Características Físicas do Local -Hidrologia. Intranet. São Paulo, 2006.

[49] IPEN. Programa de Monitoração Radiológica Ambiental do IPEN. Intranet. São Paulo, 2013.

[50] IPEN. Características Físicas do Local - Geologia. Intranet. São Paulo, 2008.

[51] IPEN. Características Físicas do Local - Geomorfologia. Intranet. São Paulo, 2008.

[52] CNEN/IPEN. Serviços de Engenharia de Estudo e Caracterização Geológica e Hidrológica dos Terrenos do Campus do IPEN. Número do Pedido: 4191.04. São Paulo, 2005.

[53] EPA (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY). ***Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts – Method 3015A***. Revisão 01. Fevereiro de 2007. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3015a.pdf>>. Acesso em: 19 abr. 2015.

[54] VILLA, S.M; STELLATO,T.B.; MARQUES, J.R.; FAUSTINO,M.G.; SILVA, D.B.; MONTEIRO,L.R.; SILVA,T.B.S.C da; COTRIM,M.E.B.; PIRES, M.A.F.; Garantia da qualidade no monitoramento ambiental de ânions no programa de monitoramento ambiental do IPEN. In: CONGRESSO 2014 RESAG_ENQUALAB 14º. REDE METROLÓGICA DO ESTADO DE SÃO PAULO – REMESP. 29 de out. 2014. Associação Brasileira da Indústria de Máquinas e Equipamentos – ABIMAQ. Anais eletrônicos. São Paulo: 2014. Disponível em: <<http://www.resag.org.br/congressoresagenqualab2014/anais/tudo/trabalhos.html>> Acesso em: 12 abr.2016.

- [55] GEOSFERA AMBIENTAL. Geosfera Ambiental Venda e locação de equipamento para monitoramento, amostragem e remediação de solo e água subterrânea. Net. Disponível em: <<https://geoesfera.wordpress.com/2012/01/13/amostragem-de-agua-subterranea-o-amostrador-descartavel-ou-bailer/>>. Acesso em: 12 dez. de 2018.
- [56] Hidrosuprimentos. Medidor elétrico e nível d'água. **Net**. Disponível em: <http://www.hidrosuprimentos.com.br/medidor_nivel_dagua.php>. Acesso em: 12 dez. 2018.
- [57] COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO/AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUA. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**, C. J. B. (Organizadores), Ed., Brasília, DF: CESTESB/ANA, 2011.
- [58] APHA AWWA WPCF // American Public Health Association, the American Water Works Association & Water Pollution Control Federation. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. Washington : [s.n.], 2005.
- [59] ABNT NBR 13736:1996. **Água- Determinação de alcalinidade- Métodos potenciométrico e titulométrico - Método de ensaio**. 1996.
- [60] GOVERNO DO ESTADO DO CEARÁ - Secretária dos recursos hídricos, Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos. Ceará, 2011.
- [61] B PINTO, B. V. GODOY, J. M. ALMEIDA, M. C., Características químicas e físico-químicas de águas. ABAS. 2006.
- [62] MCMAHON, P.B.; CHAPPELLE, F.H., Redox Processes and Water Quality of Selected Principal Aquifer Systems. Wiley Online Library. 2008.

[63] CLIMATEMPO, Climatologia. Net. São Paulo. Disponível em: <<https://www.climatempo.com.br/climatologia/558/saopaulo-sp>>. Acesso em: 12 set. 2017].

[64] INSTITUTO DE ASTRONOMIA, GEOFÍSICA E CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS. Seção Técnica de Serviços Meteorológicos, Boletim climatológico anual da estação meteorológica do IAG-USP. Net. São Paulo, 2014 Disponível em: <<http://www.estacao.iag.usp.br/Boletins/2014.pdf>>. Acesso em: 12 set. 2017.