UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS

Trabalho de Graduação
Curso de Graduação em Geologia

AVALIAÇÃO DE INFLUÊNCIAS ANTRÓPICAS NA QUALIDADE DAS ÁGUAS DO AQUÍFERO RIO CLARO, RIO CLARO/SP

Sabrina Brandão Cardoso

Orientador: Prof. Dr. Chang Hung Kiang

Co-orientador: Dr. Elias Hideo Teramoto

Rio Claro - SP
2022

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

SABRINA BRANDÃO CARDOSO

AVALIAÇÃO DE INFLUÊNCIAS ANTRÓPICAS NA QUALIDADE DAS ÁGUAS DO AQUÍFERO RIO CLARO, RIO CLARO/SP

Trabalho de graduação apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Geóloga.

Rio Claro – SP
2022

C268a

Cardoso, Sabrina Brandão

Avaliação de influências antrópicas na qualidade das águas do Aquífero Rio Claro, Rio Claro/SP / Sabrina Brandão Cardoso. -- Rio Claro, 2022

100 f. : il., tabs., fotos, mapas

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Geologia) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Chang Hung Kiang

Coorientador: Elias Hideo Teramoto

1. Contaminação. 2. Nitrato. 3. Água subterrânea. 4. Aquífero Rio Claro. 5. Simulação de fluxo. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

SABRINA BRANDÃO CARDOSO

AVALIAÇÃO DE INFLUÊNCIAS ANTRÓPICAS NA QUALIDADE DAS ÁGUAS DO AQUÍFERO RIO CLARO, RIO CLARO/SP

Trabalho de Graduação apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Geóloga.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Chang Hung Kiang – Orientador

Géol. Dr. Elias Hideo Teramoto – Coorientador

Geól. MSc. Bruno Zanon Engelbrecht

Geól. Dr(a). Marcia Regina Stradioto

Rio Claro, 08 de dezembro de 2022.

Assinatura da aluna

Assinatura do orientador

AGRADECIMENTOS

A Deus, por toda bênção e força na minha vida. Por me permitir entrar no ensino superior e concluí-lo.

Aos meus pais, Divino e Andréa, à minha irmã, Amanda, e aos meus familiares por todo amor, apoio e confiança. Graças ao suporte e a luta diária de vocês eu tive as condições para chegar até aqui.

Ao meu namorado, Pedro, e à sua família por toda dedicação, amor e acolhimento.

Aos amigos mais próximos durante esses anos, Thais, Carol, Felipe (Salsicha), Gustavo (Hérnia), Isabela, Vitória (Nesfit) e Isis, por todo amparo e risadas. Vocês fizeram o dia-a-dia da graduação ser mais fácil.

Ao LEBAC e seus integrantes, em especial a Bárbara (Brinha), Pedro Crioni, Eduardo, Cris, Felipe e Marcos, pela assistência.

A todos os professores pela importância que tiveram na minha vida acadêmica e na minha formação como geóloga, principalmente ao meu orientador, Prof. Dr. Chang Hung Kiang, e ao meu coorientador, Geól. Dr. Elias Hideo Teramoto.

À Marcia Stradioto e ao Bruno Engelbrecht pela avaliação e sugestões enriquecedores ao trabalho.

Graças a todos vocês, hoje eu posso celebrar este marco importante na minha vida.

Meus sinceros agradecimentos.

"*Para mim, o mundo era um segredo que eu desejava desvendar. A insatisfação, a incessante indagação tentando penetrar as leis ocultas da natureza, junto com o contentamento que beirava a euforia, na medida em que elas se revelavam a mim, estão entre as primeiras sensações de que me recordo*." - Victor Frankenstein.

Livro "Frankenstein", de
Mary Shelley

RESUMO

A contaminação tem sido reconhecida como uma das principais ameaças aos corpos hídricos superficiais e subterrâneos, levando a perdas na qualidade e na quantidade de água. Dentre os principais íons que tem relação a fontes antropogênicas, destacam-se o nitrato, proveniente de vazamentos na rede de esgoto, fossas sépticas e/ou aplicação de fertilizantes na agricultura. Este estudo buscou avaliar a influência antrópica na qualidade das águas do aquífero raso de Rio Claro através do estudo das águas das nascentes. Neste sentido, foi aplicada a análise hidroquímica, isótopos estáveis, estatística, cálculo da idade advectiva e modelamento de fluxo para avaliar a presença e/ou tendência de contaminação e suas possíveis áreas-fonte. No aquífero Rio Claro não foi identificada contaminação por nitrato, no entanto, identificou-se contaminação por amônio e outros íons metálicos. A combinação dos métodos mostrou que a forma de ocupação territorial é o principal fator que interfere nas características químicas da água. As nascentes cuja trajetória de fluxo atravessa a zona urbana foram predominantemente classificadas como bicarbonatadas cálcio-magnesianas, e apresentaram maiores concentrações de Cl^-, SO_4^{2-} e nitrogênio na forma de NH_4^+, além de forte correlação entre o Cl^-, Na^+ e NH_4^+. Já as nascentes cuja trajetória de fluxo atravessa zonas rurais a mistas apresentaram classificações hidroqúimicas variadas e maiores concentrações de NO_3^-. Portanto, esse trabalho sugere a existência de padrões de contaminação distintos para zonas urbanas e rurais, e confirma uma tendência a contaminação recente por esgoto doméstico nas áreas urbanas.

Palavras-Chave: Contaminação; Nitrato; Água subterrânea; Aquífero Rio Claro; Simulação de Fluxo.

ABSTRACT

Contamination has been recognized as one of the principal threats to surface and groundwater resources, leading to losses in the quality and quantity of water. Among the main ions related to anthropogenic sources, nitrate is one of the most relevant, derive from sewage leakages, septic tanks and/or fertilizers application in agriculture. This study aimed to evaluate the anthropogenic impacts on the water quality of the shallow aquifer of Rio Claro by water from sampled springs. In this sense, hydrochemical, stable isotopes, statistics, advective age calculation and flow modeling were applied to assess the presence and/or tendency of contamination and its possible source areas. In the Rio Claro aquifer, no contamination by nitrate was identified, however, contamination by ammonium and other metallic ions was one. The combination of approaches showed that the territorial occupation is the main factor which controls the water chemical characteristics. The springs whose flow path crosses the urban area were predominantly classified as Ca-Mg-HCO_3, and showed higher concentrations of Cl^-, SO_4^{2-} and nitrogen in the form of NH_4^+, in addition to a strong correlation between Cl^-, Na^+ and NH_4^+ . On the other hand, the springs whose flow path crosses rural and mixed areas presented varied hydrochemical classifications and higher concentrations of NO_3^-. Therefore, this study suggests the existence of different contamination patterns for urban and rural areas, and confirms a trend towards recent contamination by domestic sewage in urban areas.

Keywords: Contamination; Nitrate; Groundwater; Rio Claro Aquifer; Flow simulation.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 14
1.1. Objetivo e justificativa 15
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 16
2.1. Contaminantes antropogênicos 16
2.2. Hidroquímica e isótopos ambientais 20
2.3. Modelos em hidrogeologia 23
2.3.1. Modelo Conceitual 25
2.3.2. Modelo Matemático 25
2.3.3. Fluxo retrógrado 28
2.3.4. Modelo numérico 29
3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA 30
3.1. Clima 32
3.2. Hidrografia 32
3.3. Geomorfologia 34
3.4. Contexto geológico regional 34
3.4.1. Unidades litoestratigráficas 35
3.5. Geologia Local 39
3.6. Caracterização hidrogeológica 41
3.6.1. Características hidrodinâmicas 42
3.6.2. Hidroquímica 43

3.6.3. Características isotópicas 44
4. MATERIAIS E MÉTODOS 46
4.1. Revisão bibliográfica 46
4.2. Mapeamento e coleta de dados em campo 46
4.3. Análise hidroquímica 49
4.3.1. Quantificação hidroquímica 49
4.3.2. Classificação hidroquímica 49
4.3.3. Razão iônica 50
4.3.4. Análises estatísticas 51
4.4. Análise isotópica 52
4.5. Modelo Conceitual 52
4.6. Modelo de Fluxo 54
4.6.1. Malha do modelo 54
4.6.2. Discretização vertical 55
4.6.3. Condições de contorno 57
4.6.4. Calibração 58
4.6.5. Simulação de fluxo retrógrado 59
5. RESULTADOS 61
5.1. Caracterização Geológica 61
5.2. Hidroquímica 62
5.1.1. Caracterização hidroquímica 62
5.1.2. Razões iônicas 70

5.1.3. PCA 71

5.3. Análise de correlação 72

5.4. Isótopos 73

5.5. Simulação em regime estacionário 74

5.5.1. Recarga 74

5.5.2. Condutividade hidráulica 75

5.5.3. Calibração do modelo 77

5.5.4. Potenciometria simulada 77

5.6. Zonas de recarga 78

5.6.1. Idade de advecção 80

6. DISCUSSÃO 81

7. CONCLUSÃO 88

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 90

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1: CICLO DO NITROGÊNIO (RETIRADO DE FREEZE E CHERRY, 1979). 18
FIGURA 2.2: RETA METEÓRICA GLOBAL, DADA PELA RELAÇÃO DOS ISÓTOPOS ^{18}O E ^{2}H (RETIRADO DE ROZANSKI *ET AL.*,1993). 22
FIGURA 2.3: ETAPAS DE MODELAGEM DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS (RETIRADO DE SATO, 2018; ADAPTADO DE ANDERSON *ET AL.*, 2015). 24
FIGURA 3.1: MAPA DE LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO, EXPRESSA PELO AQUÍFERO RIO CLARO. 31
FIGURA 3.2: LOCALIZAÇÃO DO MUNICÍPIO DE RIO CLARO DENTRO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO CORUMBATAÍ. 33
FIGURA 3.3: UNIDADES GEOLÓGICAS E GEOMORFOLÓGICAS PRESENTES NA ÁREA DE ESTUDO. 35
FIGURA 3.4: COLUNA ESTRATIGRÁFICA ESQUEMÁTICA DA SUPOSTA COLUNA LITOESTRATIGRÁFICA PRESENTE DA ÁREA CENTRAL DO MUNICÍPIO DE RIO CLARO-SP (RETIRADO DE PERINOTTO, 2008). 40
FIGURA 3.5: COMPORTAMENTO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA DO MUNICÍPIO DE RIO CLARO EM COMPARAÇÃO COM A LINHA METEÓRICA GLOBAL (RETIRADO DE STRADIOTO E KIANG, 2010). 45
FIGURA 4.1: COLETA DE ÁGUA EM NASCENTE (P15), NO SÍTIO ALTARUJO, NA PARTE RURAL DO BAIRRO JARDIM NOVA RIO CLARO. 47
FIGURA 4.2: MAPA DE LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM DE ÁGUA DE NASCENTE E ÁGUA SUBTERRÂNEA. 48
FIGURA 4.3: MODELO CONCEITUAL PARA O AQUÍFERO RIO CLARO NA ÁREA DE ESTUDO. 54
FIGURA 4.4: MALHA DO MODELO E LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE OBSERVAÇÃO. 55
FIGURA 4.5: MAPA DE ELEVAÇÃO DA TOPOGRAFIA DO MODELO. 56
FIGURA 4.6: CONDIÇÃO DE CONTORNO APLICADA NO MODELO SIMULADO. 58
FIGURA 5.1: AFLORAMENTO DE ÁGUA NA UNIDADE ALTERADA DA FORMAÇÃO CORUMBATAÍ. (A) AFLORAMENTO DO PONTO 1 (P1); (B) AFLORAMENTO DO PONTO 20 (P20). 61
FIGURA 5.2: FORMAÇÃO RIO CLARO NO BAIRRO MÃE PRETA, EM RIO CLARO/SP. (A) UNIDADE AREANOSA, COM SÚTIS MARCAS DE ESTRATIFICAÇÃO CRUZADA; (B) LÂMINA DE ARGILA DENTRO DA PORÇÃO ARENOSA; (C) UNIDADE ARENOSA COM GRÃOS DO TAMANHO GRÂNULO; (D) VISÃO AMPLA DA ÁREA DE DRENAGEM NO PONTO P5. 62
FIGURA 5.3: DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE NO_3^-, NH_4^+, Cl^- E SO_4^{2-} EM CADA PONTO DE NASCENTE E ÁGUA SUBTERRÂNEA. 65

FIGURA 5.4: AMOSTRAS DA ÁREA DE ESTUDO PROJETADAS NO DIAGRAMA DE PIPER, JUNTO DE AMOSTRAS DE ÁGUA DE CHUVA (RETIRADO DE SANTOS E GASTMANS, 2016) E DE FOSSA (COSTA, 2018) ADOTADAS COMO REFERÊNCIA. 67
FIGURA 5.5: DISTRIBUIÇÃO DA CLASSIFICAÇÃO HIDROQUÍMICA NOS PONTOS DE DESCARGA ESTUDADOS. 68
FIGURA 5.6: MAPA COM DISTRIBUIÇÃO DOS DIAGRAMAS DE STIFF NOS PONTOS DE DESCARGA ESTUDADOS, EM COMPARAÇÃO COM A MÉDIA DOS VALORES DAS ANÁLISES DE FOSSA E A MEDIANA DAS AMOSTRAS DE CHUVA. 69
FIGURA 5.7: GRÁFICO DA RAZÃO NO_3^-/Cl^- VERSUS Cl^- PARA DETERMINAÇÃO DAS POSSÍVEIS FONTES DO NITROGÊNIO (MODIFICADO DE TORRES-MARTÍNEZ *ET AL.*, 2021). 70
FIGURA 5.8: GRÁFICO DE PRINCIPAIS CONPONENTES ENTRE AS PCS DE MAIORES VARIÂNCIAS. A LINHA EM ROSA REPRESENTA O CONJUNTO 1, EM VERDE O CONJUNTO 2 E EM AZUL O CONJUNTO 3. 72
FIGURA 5.9: MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE PEARSON PARA AS AMOSTRAS DE NASCENTES. 73
FIGURA 5.10: GRÁFICO ENTRE OS ISÓTOPOS ESTÁVEIS ^{18}O E ^{2}H. 74
FIGURA 5.11: DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES DE RECARGA COM MELHOR RESPOSTA NA SIMULAÇÃO. 75
FIGURA 5.12: DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES DE CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA HORIZONTAL. 76
FIGURA 5.13: GRÁFICO DE CORRELAÇÃO DOS VALORES DE CARGA HIDRÁULICA OBSERVADOS NOS POÇOS DE OBSERVAÇÃO VERSUS OS CALCULADOS PELA SIMULAÇÃO. 77
FIGURA 5.14: MAPA POTENCIOMÉTRICO OBTIDO NA SIMUAÇÃO EM REGIME ESTACIONÁRIO. 78
FIGURA 5.15: TRAJETÓRIA DE FLUXO DA ÁREA DE RECARGA ATÉ AS NASCENTES. 79
FIGURA 6.1: GRÁFICO DE CORRELAÇÃO ENTRE A IDADE ADVECTIVA DA ÁGUA VERSUS CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E NITRATO. 83
FIGURA 6.2: BOXPLOT COMPARANDO A VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ÍONS SO_4^{2-}, Cl^- E NO_3^- E O VALOR DE CE ENTRE AS AMOSTRAS DE NASCENTES DA ZONA RURAL E DA ZONA URBANA. 84
FIGURA 6.3: BOXPLOT COMPARANDO A CONCENTRAÇÃO DE NH_4^+ NAS AMOSTRAS DE NASCENTESDA ZONA RURAL E URBANA. 85
FIGURA 6.4: MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE PEARSON PARA AMOSTRAS DE NASCENTES NA ZONA URBANA E ZONA RURAL. 86

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1: PADRÃO DE POTABILIDADE PARA SUBSTÂNCIAS INORGÂNICAS QUE REPRESENTAM RISCOS À SAÚDE E PADRÃO ORGANOLÉPTICO, SEGUNDO A PORTARIA Nº 888/2021. 17

TABELA 2.2:REAÇÕES ENVOLVIDAS NO CICLO DO NITROGÊNIO. 19

TABELA 4.1: ESPECIFICAÇÕES DOS FRASCOS DE AMOSTRAGEM PARA ANÁLISES HIDROQUÍMICAS DE LABORATÓRIO. 48

TABELA 5.1: RESULTADO FÍSICO-QUÍMICOS DOS ÍONS PRINCIPAIS DAS AMOSTRAS COLETADAS. SUB = POÇOS; P = NASCENTES. 63

TABELA 5.2: RESULTADO FÍSICO-QUÍMICOS DAS AMOSTRAS DE FOSSA E A MEDIANA DO RESULTADO DA AMOSTRAS DE CHUVA (RETIRADO DE SANTOS E GASTMANS, 2016; COSTA, 2018). 64

TABELA 5.3: CLASSIFICAÇÃO HIDROQUÍMICA DAS AMOSTRAS. 67

TABELA 5.4: AUTOVETORES DE CADA VARIÁVEL E O PESO DA VARIÂNCIA DAS PRINCIPAIS COMPONENTES. 71

TABELA 5.5: IDADE DE ADVECÇÃO DAS AMOSTRAS DE NASCENTES E DISTÂNCIA MÉDIA DA TRAJETÓRIA PERCORRIDA. 80

TABELA 6.1: CAMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PELO MÉTODO DE RAZÃO IÔNICA, PCA E OS ÍONS QUE ULTRAPASSARAM O VMP PELA PORTARIA 888/2021. 82

TABELA 6.2: COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS, ISOTÓPICOS, IDADE ADVECTIVA E CLASSIFICAÇÃO HIDROQUÍMICA DAS AMOSTRAS DE NASCENTES. 83

1. INTRODUÇÃO

A variação na disponibilidade hídrica é resultado de variados fatores naturais e antropogênicos, como a taxa de crescimento populacional e produtivo de um país, as mudanças e variabilidades climáticas, ocorrência de contaminação, novas tecnologias, dentre outros (GLEICK, 1998). No Brasil os atuais sistemas de abastecimento hídrico têm sido insuficientes, caracterizando um cenário de desequilíbrio entre a oferta e a demanda (PEDDE, KROEZE e RODRIGUES, 2013). Essa situação impulsionou a necessidade de incrementar e mudar as prioridades de fontes de captação para muitos estados e municípios.

Atualmente, no Estado de São Paulo, mais de 80% dos municípios são totalmente ou parcialmente abastecidos por águas subterrâneas (CETESB, disponível em: <Águas Subterrâneas (cetesb.sp.gov.br)>). Essa fonte tem se tornado uma reserva estratégica, pois sofre menores impactos com as pequenas variações climáticas (HIRATA e CONICELLI, 2012). No entanto, com o crescimento da malha urbana, agrícola e industrial, as águas subterrâneas têm enfrentado um aumento nas taxas de poluição, originadas, principalmente, de efluentes domésticos, industriais, e cargas difusas urbanas e agrícolas (VYSTAVNA *et al*., 2018). Essa contaminação da água subterrânea tem sido reconhecida como uma das principais ameaças ambientais e sociais em todo o mundo, contribuindo com a escassez hídrica (GLEICK, 1998; VYSTAVNA *et al*., 2018).

Existem íons que se apresentam comumente associados a contaminantes antropogênicos, como o NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2+}, além do Na^+ e K^+ (LANG *et al*., 2006). Dentre esses, o NO_3^- tem ganhado destaque em muitos estudos, devido ao seu impacto na deterioração da qualidade das águas subterrâneas. Este composto apresenta alta mobilidade e estabilidade química, o que permite que sua pluma de contaminação atinja grandes áreas e persista por dezenas de anos (DELLAGIUSTINA, 2000).

Segundo métodos de análise de vulnerabilidade de aquíferos, entende-se que àqueles de característica não confinada, composto por rochas de alta porosidade ou calcária, com nível freático próximo à superfície, tendem a ser mais suscetíveis a contaminações, principalmente se houver atividade geradora instalada sobre eles (FOSTER e HIRATA, 1988; FEITOSA *et al*., 2008). No município de Rio Claro-SP, o aquífero livre de nome homônimo apresenta

características favoráveis a contaminação, sendo apontadas altas concentrações de nitrato por esgoto doméstico e contaminação industrial (OLIVA, 2002; STRADIOTO, 2004).

Esse aquífero, formado por arenitos que variam de finos a grossos, com algumas porções conglomeráticas e lentes lamíticas, apresenta interessante potencial hídrico para o município, apesar de sua heterogeneidade (OLIVA, 2006; GONÇALVES, 2016). No entanto, devido à sua média a alta vulnerabilidade à contaminação, o município opta pela captação de águas subterrâneas do Aquífero Tubarão, mesmo este possuindo menor produtividade (MEDEIROS, 2012; BACARO, 2015; PAZINI, 2016).

O bom entendimento das zonas de recarga, dos padrões de circulação da água e as formas como a urbanização têm impactado o sistema aquífero é um primeiro passo para um bom gerenciamento, prevenção da falta de água e preservação da qualidade ecossistêmica (PANG *et al*., 2018; VYSTAVNA *et al*., 2018; REN *et al*., 2019). Para isso, estudos têm utilizado traçadores hidroquímicos, análises físico-químicas, assinaturas isotópicas, geofísica e modelamento de fluxo para entender a dinâmica da água subterrânea, o transporte químico e sua qualidade (MENGIS *et al*., 1999; SINGH *et al*., 2007; RAJU *et al*., 2009; GRIMMEISEN *et al*., 2017; WALI *et al*., 2018; NAIDU *et al*., 2021; KAMAUNJI *et al*., 2021; KELEPERTZIS t al., 2022).

1.1. Objetivo e justificativa

No estudo foram aplicadas múltiplas ferramentas, como análises físico-químicas, isotópicas, estatísticas e modelamento de fluxo, com o objetivo de avaliar a qualidade das águas do aquífero Rio Claro, identificar tendências de contaminação e suas áreas de recarga, com base em amostras de água de nascentes do aquífero Rio Claro.

Além disso, buscou-se introduzir uma nova ferramenta de análise para compreensão da composição química da água, a idade advectiva, uma vez que se entende que a água subterrânea interage com o meio geológico e é vulnerável as variações ambientais, como a ocupação superficial (PANG *et al*., 2018; REN *et al*., 2019).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Contaminantes antropogênicos

Os padrões de qualidade da água são parâmetros e valores limites que foram estabelecidos para determinar as condições ideais da água para os diferentes usos. O consumo de água é uma das mais importantes destinações e, portanto, segue padrões mais rígidos. A tabela 2.1 apresenta os valores do padrão de potabilidade, conforme a Portaria GM/MS n° 888, de 04 de maio de 2021, para alguns dos compostos analisados nesse trabalho.

Os critérios de potabilidade buscam a proteção contra a contaminação por microorganismos patogênicos e contra a poluição por substâncias tóxicas ou venenosas. Os valores máximos permitidos marcam a concentração em que determinado composto, ao ultrapassá-lo, tem potencial para causar danos à saúde humana. Além disso, existem critérios complementares que visam o controle da qualidade no que diz respeito ao aperfeiçoamento da água em aspectos estéticos, organolépticos e econômicos, como cor, sabor, odor, turbidez, dureza, temperatura, pH, que embora desejáveis, não são essenciais à proteção da saúde pública.

Trabalhos mostram que os íons NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, Na^+ e K^+ são enriquecidos em locais influenciados por atividades antrópicas (DANELON e MOREORA-NORDEMANN, 1991; ROBERTSON *et al*., 1999; LANG *et al*., 2006; LIU *et al*., 2006; RAJU *et al*., 2009; WALI *et al*., 2018; REDWAN *et al*., 2020).

Tabela 2.1: Padrão de potabilidade para substâncias inorgânicas que representam riscos à saúde e padrão organoléptico, segundo a portaria nº 888/2021.

Parâmetros	Unidade	VMP
INORGÂNICOS		
Bário	mg/L	0,7
Cádmio	mg/L	0,003
Cobre	mg/L	2
Cromo	mg/L	0,05
Fluoreto	mg/L	1,5
Níquel	mg/L	0,07
Nitrato (como N)	mg/L	10
Nitrito (como N)	mg/L	1
ORGANOLÉPTICO		
Alumínio	mg/L	0,2
Amônia (como N)	mg/L	1,2
Cloreto	mg/L	250
Ferro	mg/L	0,3
Manganês	mg/L	0,1
Sódio	mg/L	200
Sulfato	mg/L	250
Zinco	mg/L	5

As principais fontes de nitrato na água subterrânea são provenientes de áreas na superfície do solo, no horizonte do solo ou em horizontes superficiais rasos. Essas fontes podem ser naturais, como os processos de conversão de nitrogênio orgânico por microrganismos redutores em raízes de plantas ou por decomposição de excrementos animais, ou fontes antrópicas, desencadeados de atividades como adubação, fertilização e lançamento de esgotos. A figura 2.1 representa a série de transformações sofridas pelo nitrogênio em seu ciclo e a tabela 2.2 apresenta, de maneira simplificada, algumas reações.

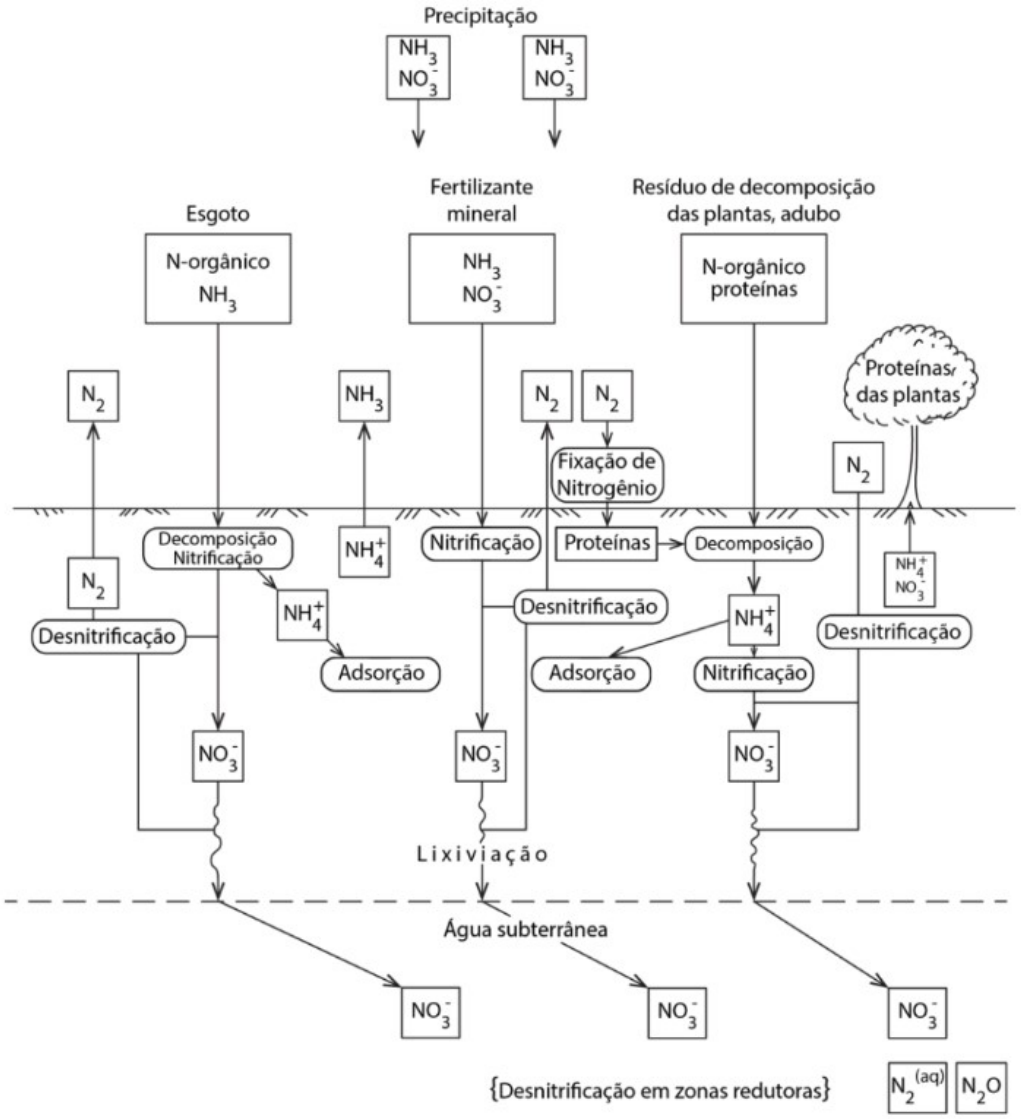


Figura 2.1: Ciclo do nitrogênio (retirado de FREEZE e CHERRY, 1979).

O primeiro processo, o da fixação, é necessário para que o nitrogênio possa ser consumido pelas plantas e animais. Ele ocorre, comumente, de maneira biológica, transformando o N_2 em nitrogênio orgânico, ou industrial, por meio da transformação de N_2 em fertilizantes e compostos químicos na forma de amônio e nitrato.

A amonificação e a nitritação são processos desencadeados por microrganismos e enzimas, e ocorrem, normalmente, acima do nível d'água, em geral na zona de solo, onde a matéria orgânica e o oxigênio são abundantes. Isso porque a amônia, por exemplo, reage muito rapidamente com a água para formar os íons de amônio, e, portanto, sua presença

indica processos fora dos limites de fluxo de água subterrânea (VIEIRA, 2017; FREEZE e CHERRY, 1979).

Tabela 2.2: Reações envolvidas no ciclo do nitrogênio.

Processos	**Transformação**	**Composto**
Fixação biológica	$N_{2\ (gás)} \rightarrow N_{2\ (org)}$	Nitrogênio orgânico
Amonificação	$N_{2\ (org)} \rightarrow NH_3$	Amônia
	$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+$	Amônio
Nitrificação:		
1. Nitritação	$NH_4 \rightarrow NO_2^-$ $NH_3 \rightarrow NO_2^-$	Nitrito
2. Nitratação	$NO_2^- \rightarrow NO_3^-$	Nitrato
Desnitrificação	$NO_3^- + C_{(org)} \rightarrow NO_2^- +$ $C_{(org)} \rightarrow N_{2\ (gás)}$	Gás nitrogênio

O nitrato, em sua forma NO_3^-, move-se na água subterrânea praticamente sem retardamento, por isso pode ser considerado como a forma estável do nitrogênio dissolvido. Esse comportamento acontece, principalmente, em ambientes fortemente oxidantes, como é o caso das águas subterrâneas muito pouco profundas, em sedimentos de alta permeabilidade ou em rochas fraturadas, que possuem altos teores de oxigênio gasoso (O_2) dissolvido (FREEZE e CHERRY, 1979).

O processo de desnitrificação leva a redução do nitrato no sistema. Ele ocorre desencadeado por certas bactérias que, em ambiente anaeróbico, fazem uso do NO_3^- e o convertem em N_2O ou N_2 (LANG *et al*., 2006).

A presença, em altas concentrações, de nitrogênio amoniacal e nitrito denunciam poluição recente por esgoto (DELLAGIUSTINA, 2000). Na agricultura é significativa a utilização fertilizantes de base nitrogenada, como a uréia ($CO(NH_2)_2$), sulfato de amônio ($(NH_4)_2SO_3$), nitrato de amônio (NH_4NO_3), fosfato de amônio ($(NH_4)_2PO_4$), nitrato de cálcio ($Ca(NO_3)_2$), além de nitrato de sódio ($NaNO_3$) e potássio (KNO_3) (VIEIRA, 2017).

Concentrações elevadas de nitrato, acima de 10 mg/L de $N\text{-}NO_3$ (44 mg/L de NO_3^-), segundo a portaria n° 888/2021, ocasionam na deficiência de transporte de oxigênio pela

hemoglobina, resultando na síndrome conhecida como “bebê azul”. Isto porque o nitrato, ao passar pelo sistema digestivo, decorre no nitrito, que oxida o ferro na hemoglobina dos glóbulos vermelhos e forma a metahemoglobina (DELLAGIUSTINA, 2000).

O Cl e o Na são elementos naturalmente derivados da circulação oceânica, com maiores concentrações nas zonas costeiras, havendo progressiva diminuição conforme se distancia da costa (SINGH *et al*., 2007). O Na e K ocorrem naturalmente do intemperismo de silicatos, enquanto o Cl decorre da dissolução de rochas evaporíticas e o SO_4 decorre da dissolução do gipso ou da oxidação de minerais sulfetados (LANG *et al*., 2006). Esses mesmos elementos também apresentam sua origem antropogênica. O Cl pode ser derivado de fossa séptica, esgoto doméstico ou esterco animal, assim como também o esgoto pode apresentar altos valores de Na, NO_3 e Ca (ROBERTSON *et al*., 1991; LANG *et al*., 2006). Queima de combustíveis fósseis, emissões industriais e veiculares liberam SO_4 (SINGH *et al*., 2007). Em áreas agrícolas, além do nitrato, comumente são encontrados altas concentrações de K e Cl provenientes da adubação (KCl) (LIU *et al*., 2006).

Trabalhos mostram a contaminação antrópica, como atividade agrícola ou esgoto doméstico, pode levar a alteração da classificação química da água, indo de bicarbonatada cálcica para cloretada sódio-potássica (MIN *et al*., 2002; XUE *et al*., 2009; ZHANG *et al*., 2020).

2.2. Hidroquímica e isótopos ambientais

A associação de múltiplas técnicas de análise da água subterrânea, como químicas, isotópicas e estatísticas, permite determinar a origem e o comportamento dos íons principais e, com isso, compreender a geoquímica e aspectos da qualidade da água (GHESQUIÈRE *et al*., 2015).

A hidroquímica tem como finalidade a identificação das principais propriedades e constituintes das águas subterrâneas. O conjunto de todos os constituintes presentes na água permite estabelecer uma relação com o meio físico, mapear áreas aquíferas vulneráveis e/ou em desequilíbrio, estabelecer os padrões de qualidade e classificar a possibilidade de uso, de acordo com os limites pré-estabelecidos. Essa técnica de análise já é bastante difundida e, na

região de Rio Claro, muitos autores aplicaram-na a fim de entender a condição de potabilidade e estabelecer as fácies químicas de cada aquífero (BONOTTO e MANCINI, 1992; OLIVA, 2002; STRADIOTO e KIANG, 2010; QUIRINO, 2016; COSTA, 2018).

Na análise hidroquímica leva-se em consideração os constituintes maiores, menores e traços, com teores superiores a 5 mg/L, entre 5 e 0,01 mg/L e inferiores a 0,01 mg/L, respectivamente, e outros constituintes orgânicos, além das propriedades físicas, como cor, turbidez, odor, sabor, temperatura, pH, Eh, acidez, CE (condutividade elétrica), e, ainda, STD (sólidos totais dissolvidos), dureza e alcalinidade. Os íons maiores encontrados nas águas subterrâneas são o bicarbonato, cálcio, cloreto, magnésio, sílica, sódio e sulfato, além dos íons menores, como o boro, carbonato, estrôncio, ferro, fluoreto, nitrato e potássio (FREEZE e CHERRY, 2017). Os constituintes iônicos principais são utilizados na classificação químicas das águas, através de ferramentas gráficas, como diagramas de Piper e Stiff.

Enquanto isso, os isótopos ambientais têm sido utilizados na investigação de sistemas de água subterrânea e superficial, com a finalidade de indicar sua proveniência e idade. Merecem destaque nas investigações ambientais a razão de isótopos não radioativos, $^{18}O/^{16}O$ e $^{2}H/^{1}H$.

Uma vez que isótopos são átomos de um mesmo elemento, mas com diferentes números de nêutrons e, portanto, diferentes massas, estes apresentam pontos de vapor e de congelamento ligeiramente distintos. Essa característica gera concentrações diferentes de ^{18}O e ^{2}H ao longo do ciclo hidrológico, por meio do fracionamento isotópico. Os isótopos leves, ^{16}O e D (deutério = ^{1}H), tendem a evaporar mais facilmente, enquanto que os isótopos pesados, ^{18}O e ^{2}H, tendem a ficar na fase líquida. À medida que a evaporação se processa, a água remanescente se enriquece em isótopos pesados, enquanto que o vapor torna-se relativamente mais leve. Na condensação, o vapor residual se torna mais pobre em isótopos pesados e o vapor liquefeito mais rico nesses isótopos. Esses dois processos fazem com que, à medida que as nuvens carregadas entram no continente e passam por sucessivas condensações do mesmo vapor, sejam mais e mais pobres em isótopos pesados (CLARK e FRITZ, 1997).

Os valores de razões isotópicas (equação 2.1) são obtidos a partir da comparação com um valor isotópico padrão, sendo expressas em valores delta (δ), como desvios positivos ou negativos, na unidade de partes por milhão (‰), por meio da equação 2.2. Atualmente, a razão isotópica padrão internacional utilizada é a V-SMOW (*Viena Standard Mean Ocean*

Water), desenvolvida pela AIEA (Agência Internacional de Energia Atômica), que veio para aprimorar a SMOW, desenvolvida por Craig (1961a), a qual representava a composição média isotópica das águas dos oceanos Atlântico, Pacífico e Índico.

$$R = \frac{isótopo\ pesado}{isótopo\ leve} \quad \text{(Eq. 2.1)}$$

$$\delta\ (‰) = \frac{R_{amostra} - R_{VSMOW}}{R_{VSMOW}} x\ 1000 \quad \text{(Eq. 2.2)}$$

Craig (1961b), Dansgaard (1964), Rozanski *et al*. (1993) e Clark e Fritz (1997), em estudos dos isótopos ^{18}O e D, observaram que os efeitos do fracionamento isotópico estavam relacionados a parâmetros físicos e meteorológicos, mais precisamente da temperatura, latitude, sazonalidade, continentalidade, altitude e quantidade de precipitação. Em 1961, Craig determinou a Reta Meteórica Global (RMG, em inglês *Global MeteoricWaterLine* - GMWL), sintetizada pela equação: $\delta^2H = 8 * \delta^{18}O + 10$, posteriormente revisada por Rozanski *et al* . (1993), que a ajustou para $\delta^2H = 8{,}13 * \delta^{18}O + 10{,}8$, representando a relação média, em escala global, da concentração de ^{18}O e ^{2}H (Figura 2.2).

Ao comparar o distanciamento das razões isotópicas de amostras de água subterrânea de uma área de estudo com a RMG, bem como a distribuição dos resultados, pode-se retirar informações relevantes, como: (1) condições climáticas específicas ou fontes para a água de recarga infiltrada; (2) armazenamento e movimentação da água ao longo das linhas de fluxo; e (3) descarga de água subterrâneas em corpos de água superficiais (CLARK e FRITZ, 1997; JASECHKO, 2019).

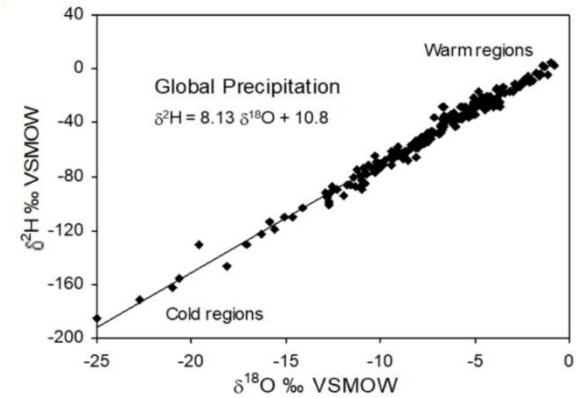


Figura 2.2: Reta Meteórica Global, dada pela relação dos isótopos ^{18}O e ^{2}H (Retirado de ROZANSKI *et al*.,1993).

2.3. Modelos em hidrogeologia

Um modelo, no geral, trata-se de uma representação da realidade de forma simplificada. Na hidrogeologia, é o modelo conceitual que caracteriza, simplifica e sintetiza, seja por textos, bloco diagramas, seções, ou outros meios, o que se sabe sobre a hidrogeologia de determinada área. Já os modelos dinâmicos são mais robustos, representam variações quantitativas ao longo do tempo e do espaço. (ANDERSON *et al*., 2015; FETTER, 2018). Dos modelos dinâmicos, existem dois principais aplicados na hidrogeologia: modelos físicos e modelos matemáticos, sendo o último o comumente utilizado (FETTER, 2018).

Reilly e Harbaugh (2004) apresentaram cinco propósitos principais da aplicação de modelos hidrogeológicos, são eles: (1) obter o entendimento básico do sistema hidrogeológico; (2) estimar propriedades do aquífero; (3) entender o cenário presente; (4) reconstruir um cenário passado; e (5) prever um cenário futuro. Destes propósitos, os três primeiros são categorizados como modelos interpretativos, enquanto que os dois últimos são modelos preditivos, do passado ou futuro.

A criação de um modelo hidrogeológico é fundamentada na metodologia científica e, portanto, segue a seguinte linha de raciocínio: (i) questão que pretende-se responder ou o propósito do estudo; (ii) construção de hipóteses a partir dos dados existentes; (iii) teste das hipóteses; e (iv) análise dos resultados. Nesta última etapa, é avaliado se o modelo obtido é coerente ou necessita de revisões e modificações de suas hipóteses. Ao adicionar o propósito de gerar modelos preditivos segundo a linha científica metodológica, desenvolveu-se o fluxograma apresentado na figura 2.3, que segue os Protocolos para Aplicação em Modelos Matemáticos (PAMMs), desenvolvido por diversos autores, cuja finalidade é alcançar um bom modelo.

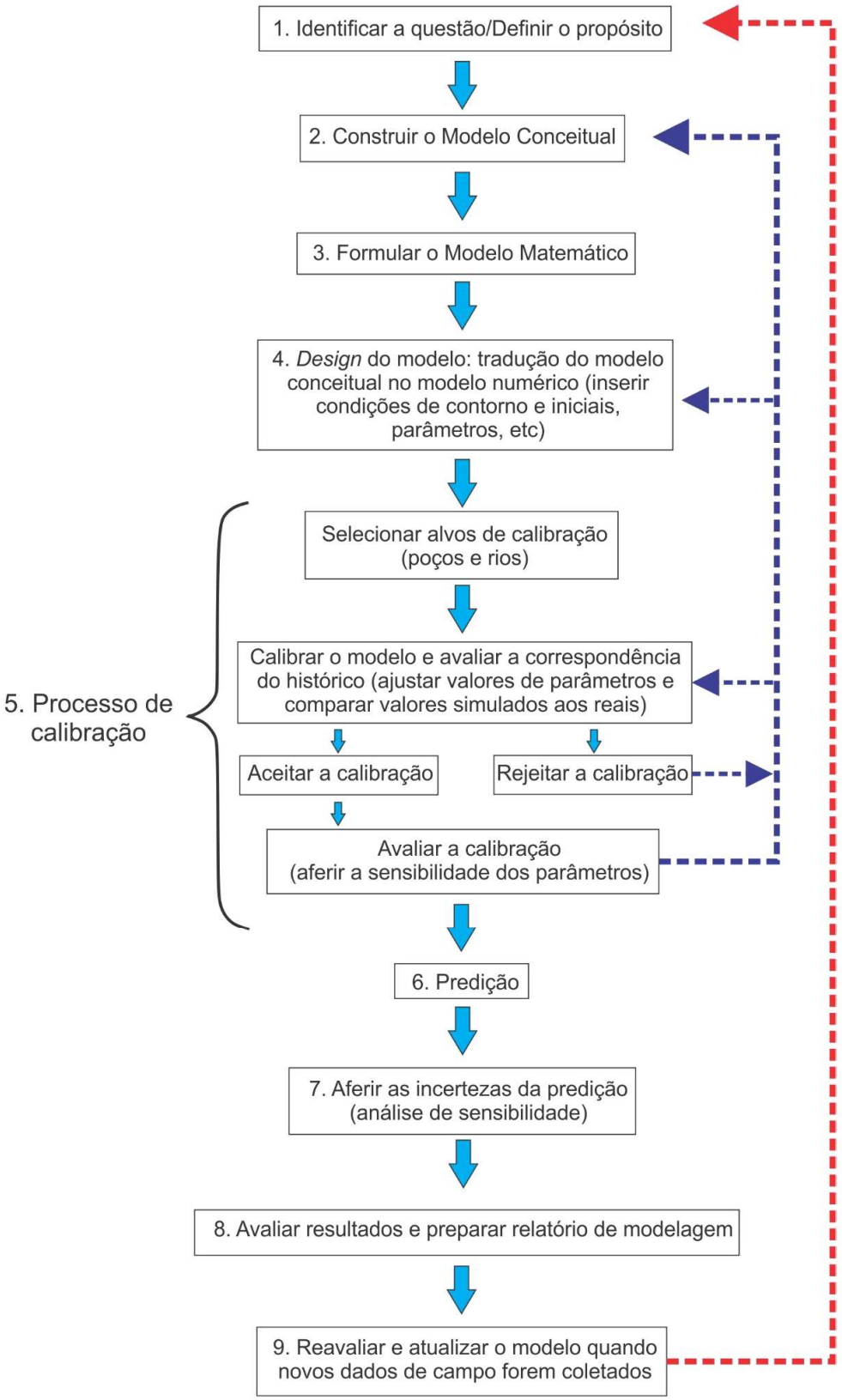


Figura 2.3: Etapas de modelagem de águas subterrâneas (retirado de SATO, 2018; adaptado de ANDERSON *et al*., 2015).

2.3.1. Modelo Conceitual

O modelo conceitual sintetiza o que se sabe sobre o sistema hidrogeológico e fornece um esboço/premissas para projetar o modelo numérico de fluxo. A geração de um modelo conceitual consistente é muito importante para as próximas etapas. Ye *et al*. (2010) mostram que, geralmente, a baixa acurácia do modelo ou a dificuldade de se atingir uma boa calibração está relacionada a um modelo conceitual falho.

O modelo conceitual é tido como uma representação qualitativa do sistema de água subterrânea, que pode ser feita por meio de gráficos, tabelas, diagramas, mapas, seções ou esquemas ilustrativos. Basicamente, é arquitetado considerando a interação de dois sistemas, o hidrogeológico e o hidrológico, e baseia-se em dados geomorfológicos, geológicos, geofísicos, climáticos, hidrológicos, hidrogeológicos, hidroquímicos, geoquímicos, uso da terra e aspectos antropogênicos (KOLM, 1996).

A construção do esboço do modelo conceitual deve reunir as seguintes informações: (1) limites modelo; (2) definição das unidades hidroestratigráficas e propriedades hidrogeológicas; (3) direção de fluxo; (4) recarga e descarga dos aquíferos; e (5) estimativa dos componentes de balanço hídrico. Além dessas, informações como hidroquímica entre outras, podem ser úteis na definição do modelo (ANDERSON *et al*., 2015).

2.3.2. Modelo Matemático

Um modelo matemático consiste dos seguintes elementos básicos: (1) equação governante, que descreve os processos físicos atuantes no interior do domínio do problema; (2) condições de contorno, que especificam os processos que ocorrem no limite do domínio do problema; (3) cargas iniciais, definida nos casos de modelos em regime estacionário, no qual representa o cenário de partida da simulação (ANDERSON *et al*., 2015).

2.3.2.1. Equações governantes

As equações governantes tratam-se da representação matemática de processos complexos e descrevem fenômenos físicos, como o fluxo de água subterrânea. Basicamente,

os programas de modelagem matemática de água subterrânea e de contaminantes apresentam códigos já programados para a solução dos problemas envolvendo os processos físicos associados, como exemplo o código PEST++ e o FE do FEFLOW. Mas, no geral, a equação que rege a fase fluida em um meio poroso é a lei de Darcy, dada pela equação 2.3.

$$Q = -K.A\frac{h_1 - h_2}{L} \quad \text{(Eq. 2.3)}$$

Henry Darcy, em 1856, estabeleceu que, para um dado meio poroso, a vazão (Q) é diretamente proporcional à diferença de carga hidráulica e a área da seção (A), mas é inversamente proporcional à distância dos piezômetros (L). O K [L/T] trata-se da constante de condutividade hidráulica do meio, cujo sinal negativo caracteriza que o fluxo de água flui do ponto de maior energia potencial para o de menor energia.

No entanto, a lei de Darcy representava o escoamento unidimensional. A fim de representar o fluxo nas três dimensões principais de anisotropia (X, Y,Z), reproduziu-se a fórmula para um escoamento multidimensional, reescrevendo-a a partir da descarga específica ou velocidade aparente, dada por q=Q/A (equação 2.4).

$$q_x = -K\frac{\delta h}{\delta x};\ q_y = -K\frac{\delta h}{\delta y};\ q_z = -K\frac{\delta h}{\delta z} \quad \text{(Eq. 2.4)}$$

Outro princípio importante que deve ser incluído no fluxo subterrâneo é a lei de conservação de massa, expressa pela equação da continuidade. Ela determina que a água que entra em um volume elementar representativo deve ser a mesma água que flui para fora, não havendo criação e nem destruição de massa ao longo do processo. Com isso, ao combinar a equação da continuidade com a lei de Darcy e derivá-la em uma equação diferencial de segunda ordem, conhecida como equação de Laplace, obtém-se a equação 2.5. Essa equação pode ser manuseada de diferentes maneiras, a fim de representar os diferentes tipos de aquíferos, meio geológicos e tipos de regime de fluxo.

$$\frac{\delta}{\delta x}\left(-K\frac{\delta h}{\delta x}\right) + \frac{\delta}{\delta y}\left(-K\frac{\delta h}{\delta y}\right) + \frac{\delta}{\delta z}\left(-K\frac{\delta h}{\delta z}\right) = 0 \quad \text{(Eq. 2.5)}$$

2.3.2.2. Condições de contorno

As condições de contorno são expressões matemáticas que delimitam as fronteiras do modelo a partir da atribuição de parâmetros hidráulicos específicos, que são utilizados para convergir uma solução ao modelo numérico. Essas condições influenciam fortemente nos cálculos de direção de fluxo e quanto mais estável o parâmetro da condição de contorno, melhor o resultado.

As condições de contorno podem ser expressas matematicamente em três tipos principais. São eles:

Tipo I - Contorno de carga hidráulica especificada (Condição de Dirichlet): é utilizado quando os valores de carga hidráulica (h) são conhecidos. Neste caso, serão atribuídos valores fixos de h e constantes ao longo da simulação do modelo. Essa condição pode ocorrer ao longo de drenagens, nos casos em que o contato hidráulico com o aquífero é bem definido.

Tipo II - Contorno de fluxo especificado (Condição de Neumann): é aplicado quando o fluxo, seja ele normal ou tangencial, é conhecido. Neste caso, h é uma incógnita e deverá ser determinada como parte do processo de solução. Esta condição de contorno é usualmente aplicada quando o fluxo é igual a zero, como, a exemplo, quando a fronteira do modelo coincide com um divisor de águas subterrâneas ou um contato impermeável, comumente conhecido como condição de não-fluxo.

Tipo III - Contorno de fluxo dependente da carga (Condição de Cauchy): Neste caso, há uma combinação linear entre a carga hidráulica e o fluxo. Normalmente é aplicado quando a situação de contorno é semipermeável.

2.3.2.3. Cargas iniciais

Na simulação em estado permanente admite-se que a carga hidráulica e o fluxo são constantes no tempo. Nessa etapa são estabelecidos os parâmetros hidráulicos iniciais que descrevem as tensões do sistema, como a recarga, bombeamento ou injeção, e evapotranspiração, além de parâmetros como condutividade hidráulica. Em modelos de

elementos finitos os valores dos parâmetros são geralmente atribuídos nos elementos, mas para alguns códigos também é possível atribuí-los aos nós (ANDERSON *et al*., 2015).

No início de uma simulação em estado estacionário, é necessário também atribuir valores de carga hidráulica iniciais, que podem ser constantes ao longo de toda a malha do modelo, ou valores arbitrários em pontos específicos. As cargas arbitrárias são geralmente associadas à elevação da superfície do terreno ou em condições de contorno internas, normalmente de Tipo I, sendo, quase sempre, necessário atribuir valores de carga hidráulica acima da elevação da base da primeira camada do modelo, a fim de evitar células secas (ANDERSON *et al*., 2015).

2.3.3. Fluxo retrógrado

Como dito anteriormente, um dos propósitos dos modelos é prever um cenário futuro ou reconstruir um cenário passado. No segundo caso, o modelo é conhecido como modelo de retrocesso, que pode envolver tanto o fluxo de água subterrânea como o transporte de contaminantes. A combinação de ambos resulta na simulação do movimento de uma pluma de contaminação (ANDERSON *et al*, 2015).

Os fatores importantes para a geração desse tipo de modelo são as direções de fluxo e as zonas de recarga e descarga. As direções de fluxo são determinadas a partir de mapas potenciométricos ou por meio da compilação de informações de nível d'água, limite da zona de influência, e localização das zonas de recarga e descarga. Basicamente indicam os caminhos que as partículas percorrem no meio aquífero. As fontes de recarga de um aquífero podem ser uma montanha, um lago, um rio, um reservatório, ou por injeção através de atividades antrópicas, como irrigação, águas de descarte e, até mesmo, vazamentos de esgotos, dentre outros. Já as áreas de descarga são locais onde ocorrem a saída da água subterrânea, podem ser rios, lagos, oceanos, nascentes, poços de bombeamento, etc.

A aplicação de um modelo de retrocesso tem sido utilizada, comumente, para se prever níveis de concentrações de contaminantes no passado, o tipo de transporte preponderante e as posições anteriores da pluma de contaminação (BAIR, 1994; CLAMENT, 2011), ou também empregando a técnica de modelagem de fluxo retrógrado para determinar a

localização das fontes de contaminação dos aquíferos (MAJUNDER e ELDHO, 2016; KLAAS *et al*., 2017; TERAMOTO *et al*., 2021).

2.3.4. Modelo numérico

Os modelos matemáticos podem ser resolvidos de duas maneiras: por meio do modelo analítico ou numérico. Normalmente o modelo analítico é empregado para problemas mais simples, onde a realidade possa ser simplifica, a fim de ser resolvido matematicamente. O modelo numérico é empregado para problemas mais complexos, em que não é possível se obter uma solução analítica para o problema. Ademais, o método numérico tem se tornado mais comum devido à praticidade de utilização dos softwares de modelagem.

O modelo numérico faz uso de uma forma aproximada da equação governante para calcular a carga hidráulica em pontos discretos (nós) distribuídos no espaço e para determinados períodos de tempo. Devido a isso, a solução numérica não é contínua no espaço e no tempo, mas é capaz de resolver problemas que envolvam equações governantes de fluxo estacionário ou transiente, nas três dimensões, em meios heterogêneos e anisotrópicos, dotados das mais complexas condições de contorno e iniciais (ANDERSON *et al*., 2015).

Os métodos numéricos comumente empregados na modelagem de águas subterrâneas são os de diferenças-finitas (FD, *finite-difference* em inglês) e de elementos finitos (FE, *finite-element* em inglês). A diferença entre eles está na distribuição dos nós e na forma de resolução da equação governante. No geral, Wang e Anderson (1995) demonstraram que a acurácia dos métodos é semelhante, porém a aproximação pelo FE é mais versátil e flexível.

3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

O Aquífero Rio Claro, objeto de estudo, está localizado no município homônimo, no centro-leste do Estado de São Paulo, a 170 km a noroeste da capital paulista. As rodovias Bandeirantes (SP-348), Anhanguera (SP-330), Washington Luiz (SP-310) e Wilson Finardi (SP-191) são as principais vias de acesso ao município (Figura 3.1). O limite territorial de Rio Claro se dá a norte com os municípios de Corumbataí e Leme, Araras e Santa Gertrudes, a leste, Piracicaba e Iracemápolis, a sul, e Ipeúna e Itirapina, a oeste, sendo o município pertencente à Região Administrativa de Campinas.

O Aquífero Rio Claro se encontra nos interflúvios do rio Corumbataí e ribeirão Claro, que é coincidente com a ocupação superficial da zona de aglomeração urbana do município. Segundo estimativas do censo, em 2021, a população de Rio Claro atingiu cerca de 209.548 habitantes, sendo que em 2010 a taxa de urbanização alcançava 97,57%. Dessa população, 98,42% vivem em domicílios com banheiro e água encanada (IBGE, 2010).

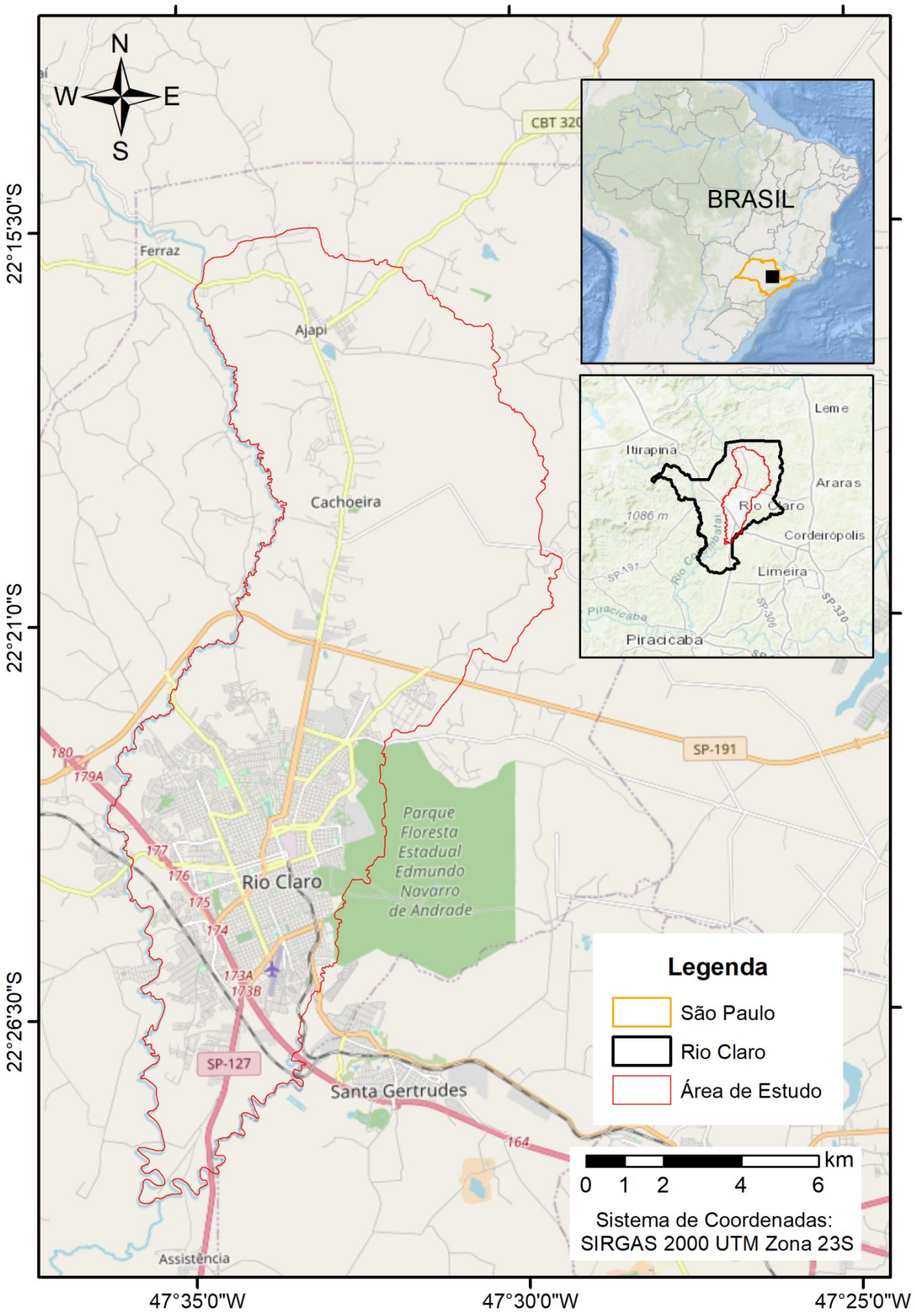


Figura 3.1: Mapa de localização da área de estudo, expressa pelo Aquífero Rio Claro.

3.1. Clima

Segundo a classificação de Köppen (1936), a região de Rio Claro apresenta um clima tropical com duas estações bem definidas (Cwa) ou tropical alternadamente seco e úmido, cujo inverno é seco, com temperatura entre 3°C a 18°C no mês mais frio, e o verão é altamente chuvoso, com temperatura média de 25°C e máxima de 38°C. Ao longo do ano as temperaturas situam-se entre 18,1 e 20,9°C (MONTEIRO, 1973; TROPPMAIR, 1978 e 1992).

Quanto à distribuição dos regimes de chuvas, os meses chuvosos situam-se entre outubro e março, com um total pluviométrico em torno 1200 mm, sendo os meses de dezembro e janeiro os mais chuvosos, com médias mensais de 250 mm. Os meses de abril a setembro são com menor incidência de chuvas, sendo os meses de julho e agosto o período seco mais rigoroso (TROPPMAIR, 1978 e 1992).

3.2. Hidrografia

O município de Rio Claro situa na bacia hidrográfica do rio Corumbataí, que está na condição de sub-bacia do rio Piracicaba, pertencente ao Comitê de Bacia Piracicaba/Capivari/Jundiaí, da Unidade de Gerenciamento dos Recursos Hídricos 5 (UGRHI-5). Essa bacia abrange, além de Rio Claro, os municípios de Analândia, Itirapina, Corumbataí, Santa Gertrudes, Ipeúna, Charqueada e Piracicaba, e ocupa uma área de aproximadamente 1700 km² (Figura 3.2).

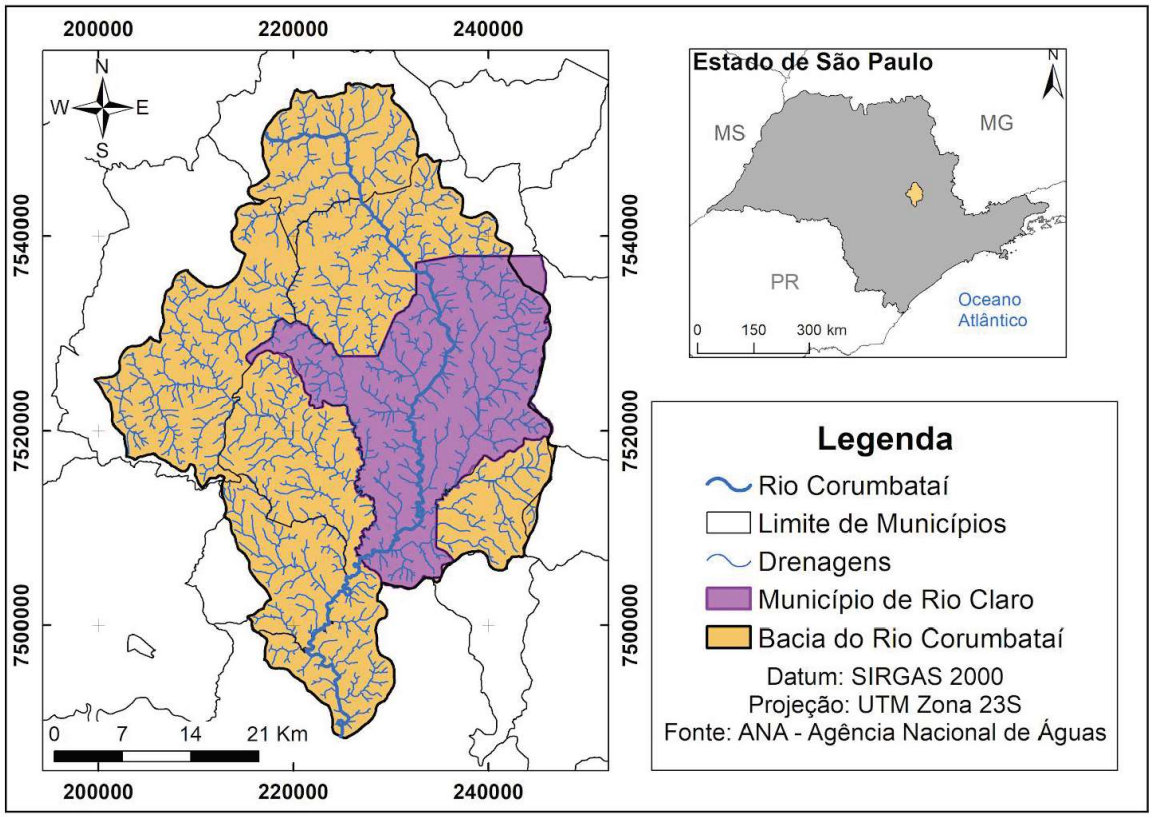


Figura 3.2: Localização do município de Rio Claro dentro da Bacia hidrográfica do Rio Corumbataí.

O rio Corumbataí, com aproximadamente 120 km de extensão, tem suas nascentes no município de Analândia, na Serra de Santana, com cerca de 800 m de altitude, e deságua no rio Piracicaba, na cidade de Piracicaba, a 470 m de altitude. Ao longo de seu trajeto recebe como afluentes e subafluentes o Ribeirão Claro, Passa Cinco, córrego da Servidão, Cachoeirinha, Lavapés, Ribeirão do Meio e Cabeça, sendo os três primeiros os principais contribuintes.

No município de Rio Claro, em seu perímetro urbano, o rio Corumbataí encontra-se no médio curso, caracterizado por um declive pequeno e meandrante. Como afluente contribuinte da margem esquerda, o córrego da Servidão nasce no município de Rio Claro, localizado no Parque do Lago Azul, atravessando a cidade por uma das principais vias (Avenida Visconde de Rio Claro), e recebendo esgotos residenciais e industriais.

Outro afluente da margem esquerda é o ribeirão Claro, cuja nascente está próxima ao limite dos municípios de Corumbataí e Rio Claro. Os principais tributários do ribeirão Claro são o córrego Cachoeirinha, o córrego Lavapés, que é proveniente da área urbana, e os córregos Ibitinga e Santo Antônio, que deságuam na área do Horto Florestal de Rio Claro. A

grande extensão da macrozona urbana do município de Rio Claro ocupa o divisor de águas entre o rio Corumbataí e este ribeirão. Juntos, esses mananciais são as principais fontes de captação de água superficial e abastecimento público do município. Quanto à condição de qualidade da água, o Corumbataí apresenta vários trechos em condição de qualidade de água classe 1, e o ribeirão Claro de classe 4 (SECOFEHIDRO, 2013).

3.3. Geomorfologia

A região de Rio Claro localiza-se na província geomorfológica da Depressão Periférica paulista, na zona do médio Tietê, segundo a classificação proposta por Almeida (1964). Segundo Penteado (1976), predomina na região de Rio Claro relevo de colinas tabuliformes, de vertentes suavemente convexas e patamares de fraca inclinação, que encontram-se em uma altitude entre 550 m a 650 m. De acordo com o Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo (IPT, 1981), na região de Rio Claro também ocorre um relevo de colinas amplas, além de colinas médias, morrotes alongados paralelos e relevos sustentados por maciços básicos.

A formação dessa unidade de relevo com topo suave está associada a um momento de entalhamento pouco expressivo do rio Corumbataí, e a acumulação dos sedimentos no topo associam-se a reativação de falhas e consequente efeito de barramento das drenagens (MELO, 1995).

3.4. Contexto geológico regional

A área de estudo localiza-se na porção nordeste da unidade morfoestrutural da Bacia Sedimentar do Paraná, que apresenta forma elipsoidal de cerca de 1.500.000 km², alongada no sentido N-S (MILANI, 1997). Essa bacia foi gerada pela reativação de estruturas do embasamento cristalino Pré-Cambriano, e ao longo de sua história foi preenchida por sedimentos continentais, e por vezes sedimentos marinhos e magmas basálticos (ZALÁN *et al*., 1987; MILANI, 2007). Compreende rochas da Era Paleozoica (Grupo Itararé, formações Tatuí, Irati e Corumbataí), Meosozoica (formações Pirambóia, Botucatu e Serra Geral) e Cenozoica (Formação Rio Claro e depósitos recentes) (MILANI, 1997).

3.4.1. Unidades litoestratigráficas

Segundo o Mapa Geológico de Recursos Minerais do Estado de São Paulo, na região de Rio Claro encontra-se unidades litoestratigráficas do Grupo Itararé, Tatui, Irati, Corumbataí, Rio Claro e depósitos recentes (Figura 3.3).

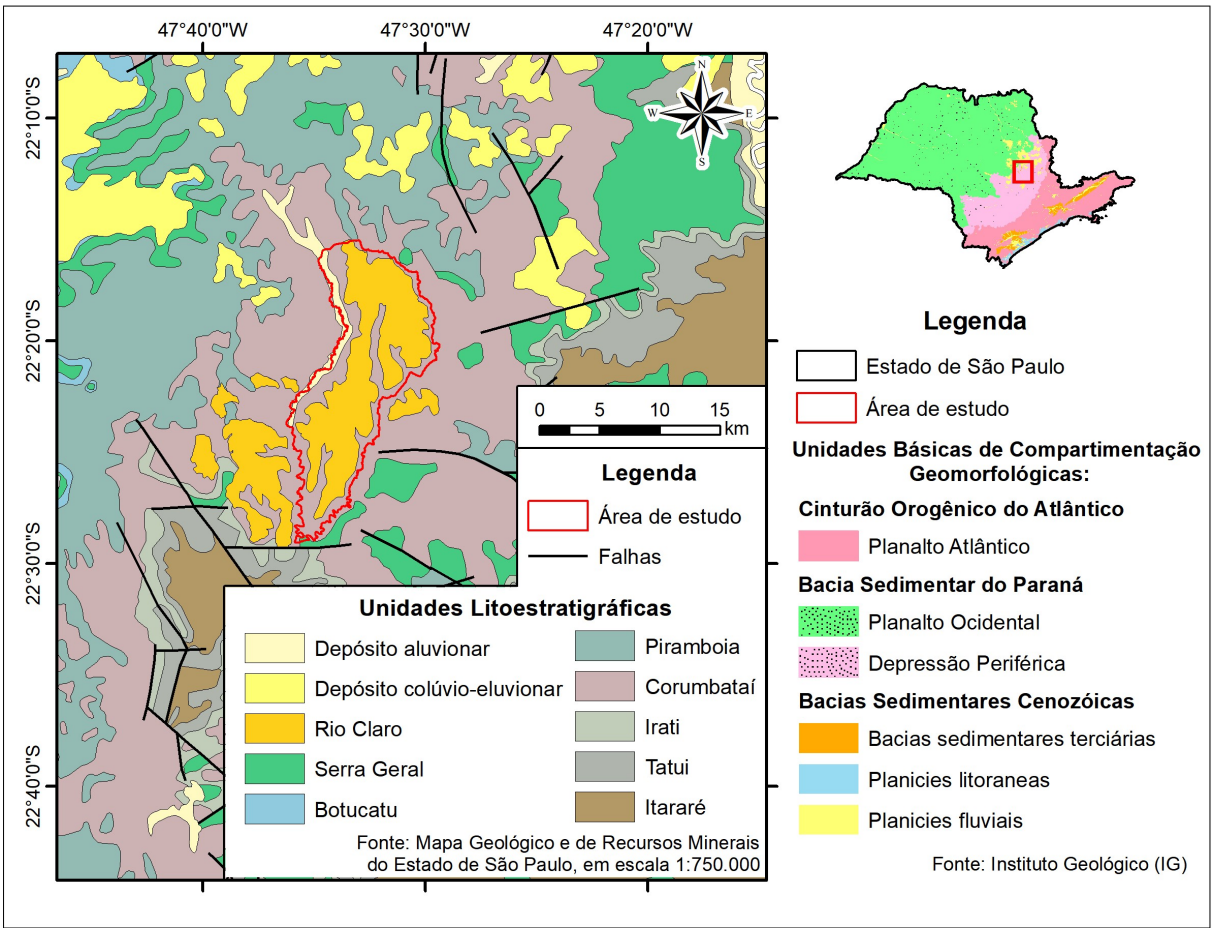


Figura 3.3: Unidades geológicas e geomorfológicas presentes na área de estudo.

3.4.1.1. Grupo Itararé

O Grupo Itararé apresenta um arcabouço estratigráfico variado. No geral, é composto por arenitos finos a grossos, siltitos, ritmitos, conglomerados, diamictitos e folhelhos, de idade permo-carbonífera (WU, 1989). As fácies arenosas associadas a diamictitos são boas rochas reservatório de água subterrânea, sendo o alvo de poços profundos para água na região (FRANÇA, WINTER e ASSINE, 1996; TONETTO e BONOTTO, 2002). Segundo Landim *et*

al. (1980), as características faciológicas desse grupo indicam sedimentos de origem flúvio-glacial, fluvial, marinho raso e leques aluviais.

Na região de Rio Claro, o Grupo Itararé é a base da coluna sedimentar. Sua exposição ocorre no rio Corumbataí, Passa Cinco e a sul de Rio Claro, condicionado pelo contexto estrutural do Domo de Pitanga. No Estado de São Paulo, a espessura desta unidade varia de 600 a 1200 metros (DAEE, 1981).

3.4.1.2. Formação Tatuí

A ocorrência da Formação Tatuí é exclusiva do Estado de São Paulo, mas possui correlatas na região sul do país (Formação Rio Bonito e Palermo). Esta unidade é constituída por siltitos e lamitos, em uma sequência pelítica, e subordinadamente ocorrem arenitos, conglomerados e calcário (ASSINE, ZACHARIAS e PERINOTTO, 2003). Segundo Soares (1972), os siltitos variam de vermelho, na base, para verde, no topo, que indicam ambiente oxidante e redutor, respectivamente. As associações de fácies e os litotipos indicam um ambiente costeiro e, localmente, de leques deltaicos (FULFARO *et al*., 1984; PERINOTTO, 1987).

Na região de Rio Claro, a Formação Tatuí aflora no domo de Pitanga, no baixo vale dos rios Corumbataí, Passa Cinco e Cabeça. Apresenta uma espessura da ordem de 70 a 80 m (SEPE, 1990).

3.4.1.3. Formação Irati

A Formação Irati é dividida em dois membros: Taquaral, a sequência basal, composta por folhelhos de cores cinza-escuro e cinza-claro e siltitos de coloração cinza, e Assistência, a sequência superior, marcada por folhelhos cinza-escuros, folhelhos pretos, pirobetuminosos, associados a calcários, geralmente, dolomíticos (BARBOSA e GOMES, 1958; HACHIRO, COIMBRA e MATOS, 1993). Segundo Schneider *et al*. (1974), os litotipos dessa formação indicam um ambiente marinho de águas calmas para a porção basal e marinho de águas rasas, preferencialmente em áreas de plataforma, para o membro superior. Esta formação, para a

Bacia do Paraná, marca o ápice do evento transgressivo que afetou a sequência permo-carbonífera (SCHNEIDER *et al*., 1974).

Na região de Rio Claro esta unidade está exposta no distrito de Assistência, onde há várias pedreiras de exploração de calcário. A espessura dessa unidade apresenta-se relativamente constante ao longo de toda a bacia, em torno de 10 metros o Membro Taquaral e 30 metros o Membro Assistência (ANDRADE e SOARES, 1971).

3.4.1.4. Formação Corumbataí

A Formação Corumbataí é composta por argilitos, siltitos e folhelhos arroxeados e marrom-avermelhados, por vezes esverdeados, com intercalações de arenitos, leitos carbonáticos e coquinas (SCHNEIDER *et al*., 1974). As características faciológicas indicam um ambiente deposicional de planície de maré com esporádicas deposições de sedimentos "offshore", do qual, segundo Schneider *et al*. (1974), admite-se condições gradativamente mais continentais para o topo.

Na região de Rio Claro, a Formação Corumbataí aparece aflorando em grande extensão no vale rio Corumbataí e seus afluentes, e é o substrato predominante da Formação Rio Claro (ZAINE, 1994). Sua espessura máxima é de 130 metros, e sofre adelgaçamento seguindo para a região de Leme/Pirassununga (LANDIM, 1970).

3.4.1.5. Formação Piramboia

A Formação Pirambóia, no geral, é constituída por arenitos muito finos e médios, silto-argilosos, de coloração amarelada, esbranquiçada e avermelhada, com intercalações de camadas finas de argilitos e siltitos. Os grãos dessa unidade são subangulares e subarredondados, de superfície polida (SCHNEIDER *et al*., 1974). As características litológicas e sedimentares indicam um ambiente fluvial e eólico, com domínio do ambiente fluvial na porção inferior da unidade e gradativamente torna-se predominante o ambiente eólico na porção superior (CAETANO-CHANG, 1997).

A espessura máxima desta unidade no Estado de São Paulo é de 300 metros, sendo que na região de Rio Claro são medidos cerca de 150 metros. Na região, a Formação Pirambóia ocorre acompanhando em larga faixa o sopé da cuesta (ZAINE, 1994; 2000).

3.4.1.6. Formação Botucatu

A Formação Pirambóia é constituída por arenitos finos a médios, avermelhados, com grãos foscos e, geralmente, bimodais e bem arredondados (SCHNEIDER *et al*., 1974). Segundo interpretações de Schneider *et al*. (1974), as características sedimentares e litológicas indicam um ambiente de sedimentação continental desértico, cujo agente de transporte foram os ventos.

No Estado de São Paulo, essa unidade atinge a espessura máxima de 150 metros, ocorrendo na região de Rio Claro em uma espessura média de 60 metros (CAETANO-CHANG, 1997). Quanto ao seu afloramento, encontra-se exposto nas áreas de cuestas. Na região, a Formação Botucatu aflora nas Serras de Itaqueri, Santana e Cuscuzeiro.

3.4.1.7. Formação Serra Geral

A Formação Serra Geral é representada por derrames de lavas basálticas, principalmente de caráter toleítico a andesítico, e por intrusões de diabásios, principalmente na forma de soleiras (PEATE *et al*. 1992; MASSOLI, 2007). Na região de Rio Claro é predominante a ocorrência na forma de soleiras e diques de diabásio intercalados às formações Tatuí, Irati, Corumbataí e Pirambóia (MACHADO *et al*., 2005) . A sua ocorrência é resultado de um vulcanismo fissural, enquanto dominava as condições desérticas de deposição da Formação Botucatu (SCHNEIDER *et al*., 1974).

Essa unidade é encontrada de forma generalizada ao longo de toda a bacia, com espessura máxima em torno de 1550 metros. Na região de Rio Claro, apresenta espessura média de 75 metros, e ocorre como derrame e como diques e soleiras no Horto Florestal e no vale do ribeirão Claro e rio Corumbataí (MELO, 1995).

3.4.1.8. Depósitos Cenozóicos

De idade cenozóica, ocorrem nas proximidades da área de estudo depósitos colúvio-eluvionares e aluvionares, e unidades litológicas de topo de relevo, dentre as mais expressivas está a Formação Rio Claro e a Formação Itaqueri.

A Formação Itaqueri encontra-se depositada sobre os basaltos das serras de Itaqueri e São Pedro, a oeste da área do município de Rio Claro. É composta por depósitos rudáceos, arenitos e lamitos (FULFARO e SUGUIO, 1968).

A Formação Rio Claro é composta por arenitos arcosianos pouco consolidados, arenitos conglomeráticos e argilitos (SCHNEIDER *et al*., 1974). A associação litológica e as estruturas sugerem um paleoambiente de sedimentação fluvial meandrante, em clima úmido (FULFARO e SUGUIO, 1968; MELO, 1995). A acumulação desses sedimentos e a formação dessa unidade se deram por reativações tectônicas no domo de Pitanga, o qual causou o barramento e assoreamento dos rios. A área-tipo dessa unidade é o município de Rio Claro, onde ocorre capeando os interflúvios aplainados dos rios Corumbataí, Passa Cinco, Cabeças e ribeirão Claro, com espessura máxima de 30 metros (FREITAS *et al*., 1979).

Os depósitos colúvio-eluvionares são compostos por sedimentos arenosos, areno-argilosos e conglomeráticos, que ocorrem nas porções centro-norte e nordeste do município, e também em certas porções capeiam a Formação Rio Claro (MELO, COIMBRA e CUCHIERATO, 1997; RIO CLARO, 2014). Os depósitos aluvionares são compostos por sedimentos argilosos, siltosos, arenosos, areno-argilosos e cascalhos, e ocorrem nas planícies de inundação, nos terraços fluviais e nos canais atuais (RIO CLARO, 2014).

3.5. Geologia Local

Abaixo da zona central do município de Rio Claro ocorre a sequência representada na coluna estratigráfica elaborada por Perinotto (2008), figura 3.4. Das unidades representadas, este trabalho tem como foco a Formação Rio Claro, unidade que compreende o Aquífero Rio Claro, e a Formação Corumbataí, que é o principal contato de base do aquífero na área.

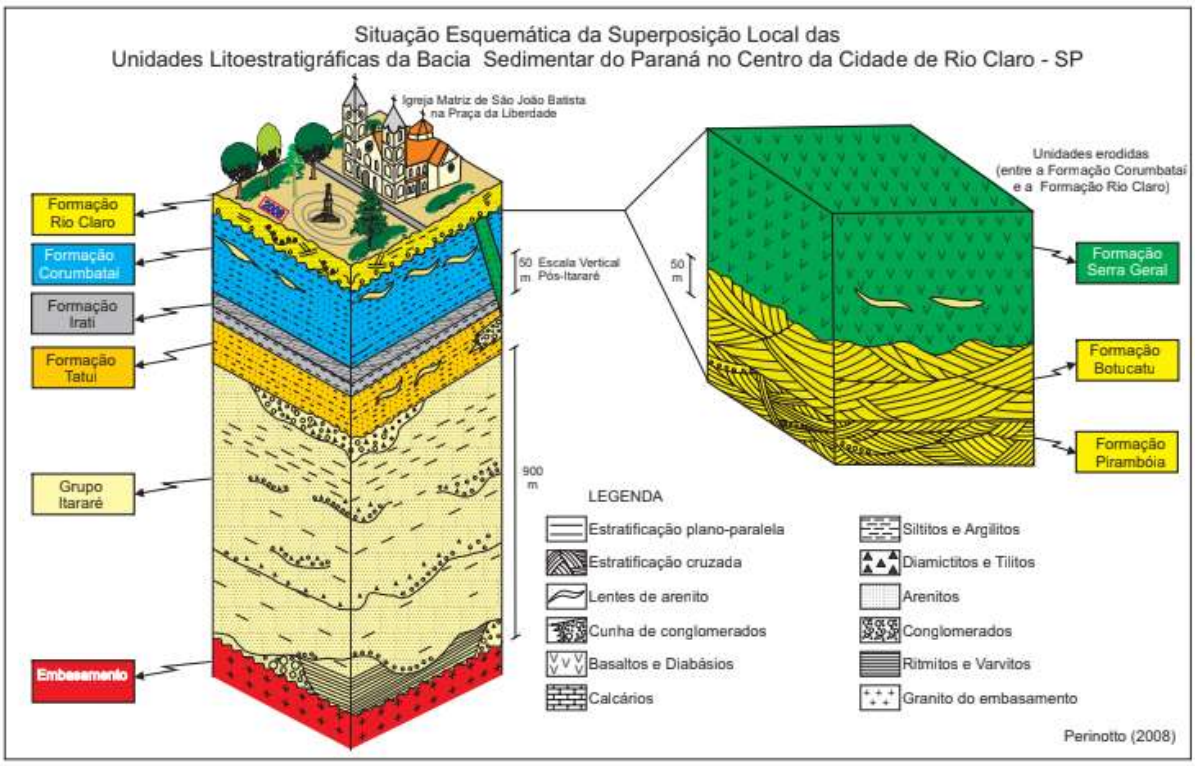


Figura 3.4: Coluna estratigráfica esquemática da suposta coluna litoestratigráfica presente da área central do Município de Rio Claro-SP (retirado de Perinotto, 2008).

Os litotipos da Formação Rio Claro e Corumbataí são os principais substratos do município de Rio Claro, além de suítes básicas relacionadas à Formação Serra Geral, encontrado nas áreas próximas ao Horto Florestal, a oeste da área de estudo.

A Formação Rio Claro é marcada por fraca litificação, profunda alteração pedogenética para um solo arenoso espesso e domínio de litotipos arenosos, finos a grossos, de coloração esbranquiçada, amarelada e avermelhada, com intercalação de camadas conglomeráticas e lentes de argila (ZAINE, 1994). Sua ocorrência predominante é capeando os grandes interflúvios, o que coincide com o assentamento das áreas urbanas.

Segundo Melo *et al*. (1997), a formação pode ser dividida em quatro litofácies principais: (1) lamitos de processos gravitacionais; (2) cascalhos e areias de canais e barras fluviais; (3) areias finas de rompimento de diques marginais e; (4) argilas de transbordamento em planícies de inundação. Além dessas, ainda há o horizonte de conglomerado. Em questão de sequência deposicional, Fulfaro e Suguio (1968) identificaram duas sequências principais: (1) a basal, com predomínio de sucessão de estratos arenosos com intercalações subordinadas de leitos argilosos, interpretada como depósitos de paleocanal fluvial; e (2) a superior,

constituída dominantemente por sedimentos argilosos, com brechas intraformacionais e lentes arenosas subordinadas, interpretada como depósitos de acreção vertical, em planície de inundação.

Conforme estudos petrográficos de Oliva e Kiang (2002), o quartzo é o principal constituinte do arcabouço mineralógico do aquífero Rio Claro. A matriz é composta por películas de argila e os poros são preenchidos por caolinita, além de ocorrem ilmenita como mineral acessório. Devido à variação na quantidade da matriz, o litotipo pode ser classificado como quartzo-arenito a quartzo-arenito imaturo, variando de 70-80% de quartzo e de 0-30% de matriz, e a porosidade intergranular varia de 6-25% (OLIVA e KIANG, 2002).

O evento de origem da deposição desta formação é controverso. Fúlfaro e Suguio (1968) interpretam como depósito fluvial de um pretérito Rio Corumbataí, do qual os sedimentos foram barrados pela reativação estrutural do Domo de Pitanga. Enquanto isso, Penteado (1976) assume ação tectônica e climática. Bjornberg e Landim (1966) assumem apenas o fator climático, associado a variação dos ciclos erosivos e de deposição. Já Soares e Landim (1976), Freitas *et al*. (1979) e Zaine (1994) assumem causas tectônicas, seja por basculamentos regionais ou tectônica rúptil, com geração de falhas e barramentos de drenagem ou depressões.

Quanto às características geológicas-geotécnicas, as rochas da Formação Rio Claro apresentam propensão para o desenvolvimento de feições erosivas, evidenciadas pela presença de voçorocas e solos colapsáveis. Zaine (2000) destacou uma ligação entre o comportamento colapsível do solo com o vazamento de tubulações enterradas ou a períodos de grande concentração pluviométrica.

3.6. Caracterização hidrogeológica

O município de Rio Claro encontra-se em um contexto hidrogeológico caracterizado pela presença de três sistemas aquíferos: o Aquífero Rio Claro, Aquífero/aquiclude Passa Dois e o Sistema Aquífero Tubarão (DAEE, 1981; OLIVA, 2006).

O Aquífero Rio Claro trata-se de um aquífero livre e raso, de espessura de aproximadamente 30 metros, correlacionável aos litotipos da Formação Rio Claro, constituída por materiais pouco consolidados (OLIVA, 2006).

O Aquífero Passa Dois, na área de estudo, compreende principalmente os litotipos da Formação Corumbataí, constituídos predominantemente por siltitos, além da Formação Irati, constituída por folhelhos e pelitos. Regionalmente essa unidade atua como um aquiclude, mas localmente, a depender de sua estrutura e litologia, atua como unidade aquífera cujo armazenamento de água ocorre na porosidade intersticial ou em fissuras (OLIVA, 2006; PAULO E SILVA e CHANG, 2017). Seu solo, de granulometria argilo-siltosa, varia de 2 a 7 metros de espessura, atua como zona aquífera local, apesar da baixa condutividade (PAULO E SILVA e CHANG, 2017). A espessura dessa unidade sã é de aproximadamente 220 metros (OLIVA, 2006).

O Sistema Aquífero Tubarão é composto por litotipos da Formação Tatuí e do Grupo Itararé, em um aquífero do tipo confinado, cuja profundidade na área de estudo ocorre em aproximadamente 200 metros (OLIVA, 2006).

3.6.1. Características hidrodinâmicas

O Aquífero Rio Claro apresenta uma vazão estimada varia entre 5 m³/h a 25 m³/h e a transmissividade varia entre 2 m²/dia a 50 m²/dia. A permeabilidade aparente é menor que 2 m/dia e a capacidade específica alterna entre 0,1 m3/h/m e 5 m3/h/m (OLIVA, 2006). Quanto a condutividade hidráulica, pelo teste slug a Formação Rio Claro varia de $2{,}3x10^{-3}$ a $5.3x10^{-5}$ cm/s., sendo que pelos testes geofísicos e método Guelph a faixa predominante é na ordem de 10^{-3} (OLIVA, 2006).

Estudos geofísicos de Oliva (2006) determinou que a espessura saturada do aquífero Rio Claro varia de 2 a 36,3 metros, sendo de 16 a 20 metros a faixa dominante, com maiores espessuras a norte.

O Aquífero Passa Dois, em sua unidade do Corumbataí, apresenta uma vazão de cerca de 10 m^3/h, transmissividade abaixo de 10 m^2/dia, permeabilidade aparente entre 0,001 e 0,2 m/dia e capacidade específica entre 0,01 e 1,00 m^3/h/m (OLIVA, 2006). Segundo Paulo e

Silva e Chang (2017), no siltito alterado de topo, a condutividade hidráulica varia de 0,05 a 0,014 m/d, e a porosidade efetiva varia de 0,06 a 0,08%.

Gonçalves e Chang (2018) realizaram estimativas de condutividade hidráulica nas diferentes litofácies predominantes no aquífero Rio Claro e na Formação Corumbataí. Os autores concluíram que os resultados de condutividade hidráulica mais próximos aos determinados pelos testes de *slug* foram obtidos a partir da aplicação do método de Shepard, obtendo os seguintes resultados:

- nas fácies do aquífero Rio Claro com até 20% de lamas, a condutividade hidráulica varia entre 2,2 x 10^{-3} cm/s e 8,3 x 10^{-3} cm/s;
- nas fácies com 20% a 40% de lamas, varia entre 1,2 x 10^{-3} cm/s e 2,5 x 10^{-3} cm/s;
- nas fácies com mais de 40% de lamas, varia entre 5,0 x 10^{-6} cm/s e 5,0 x 10^{-5} cm/s.
- nas amostras da Formação Corumbataí, a condutividade hidráulica varia de 9,6 x 10^{-7} cm/s a 2,5 x 10^{-7} cm/s;
- nas amostras junto ao contato apresenta uma ampla variação, de 10^{-2} cm/s a 10^{-4} cm/s.

Os valores de 10^{-6} obtidos nas fácies arenosas do aquífero Rio Claro refletem a presença de lentes de argila (GONÇALVES e CHANG, 2018). Nogueira e Chang (2015) também observaram essa grande variedade textural na Formação Rio Claro, obtendo valores de condutividade na oordem de 10^{-6} a 10^{-4} m/s, por meio dos testes *slug*.

Já o Sistema Aquífero Tubarão é composto por litotipos da Formação Tatuí e do Grupo Itararé, em um aquífero do tipo confinado, cuja profundidade na área de estudo ocorre em aproximadamente 200 metros (OLIVA, 2006). A vazão predominante está entre 0 m³/h e 10 m³/h, transmissividade entre 0,3 m²/dia e 40 m²/dia, permeabilidade aparente variando entre 0,002 m/dia e 0,7 m/dia e capacidade específica entre 0,002 m³/h/m e 4,67 m³/h/m (ROCHA *et al*., 2005; OLIVA, 2006).

3.6.2. Hidroquímica

Os aquíferos siliciclásticos presentes na região de Rio Claro apresentam composição bicarbonatada cálcica e magnesiana (Aquífero Rio Claro) e bicarbonatada sódica (Aquífero

Tubarão), enquanto o aquífero carbonático (Aquífero Passa Dois) mostra composição bicarbonatada cálcica (OLIVA e KIANG, 2002).

Stradioto e Kiang (2010), em estudo hidroquímico e isotópico, classificaram as águas superficiais, pluviais e subterrâneas do município de Rio Claro. As amostras do Aquífero Rio Claro são classificadas como cloretadas sódicas, bicarbonatadas cálcicas e bicarbonatadas sódicas. As análises químicas indicaram altos teores de cloreto e nitrato, que podem estar associados à contaminação por fontes antrópicas, algo que já havia sido alertado por Oliva (2002), que mostrou, ademais, presença de sulfato, relacionado à contaminação industrial. Quanto às águas superficiais e pluviométricas, estas apresentaram pH, em média, de 6,3 e 5,7, respectivamente, e foram classificadas como bicarbonatadas cálcicas magnesianas.

Oliva e Kiang (2002) e Stradioto e Kiang (2010) atribuem origem meteórica para as águas dos corpos superficiais (nascentes e lagoas) e às águas subterrâneas rasas do Aquífero Rio Claro. Essa relação é condizente com o modelo geoquímico de intensa lixiviação, associado à alta pluviosidade, demonstrado por Oliva (2006), que também indica maior grau de mineralização para as águas provenientes dos aquíferos Tubarão e Passa Dois.

3.6.3. Características isotópicas

Stradioto e Kiang (2010), por meio da avaliação isotópica das águas superficiais, pluviais e subterrâneas, obtiveram as concentrações isotópicas de ^{18}O no intervalo de -7,87‰ a -3,06‰, e de -53,4‰ a -6,3‰ para D, sendo que os valores mais altos de ^{18}O e de D ocorreram nas amostras de águas pluviais coletadas no período de estiagem. Por meio da comparação das diferentes amostras, Stradioto e Kiang (2010) observaram que as águas subterrâneas possuem as mesmas características das águas de chuva coletadas nos períodos de alta pluviosidade, além de apresentam um comportamento próximo à linha meteórica local (Figura 3.5), que atribui uma origem meteórica às águas do Aquífero Rio Claro.

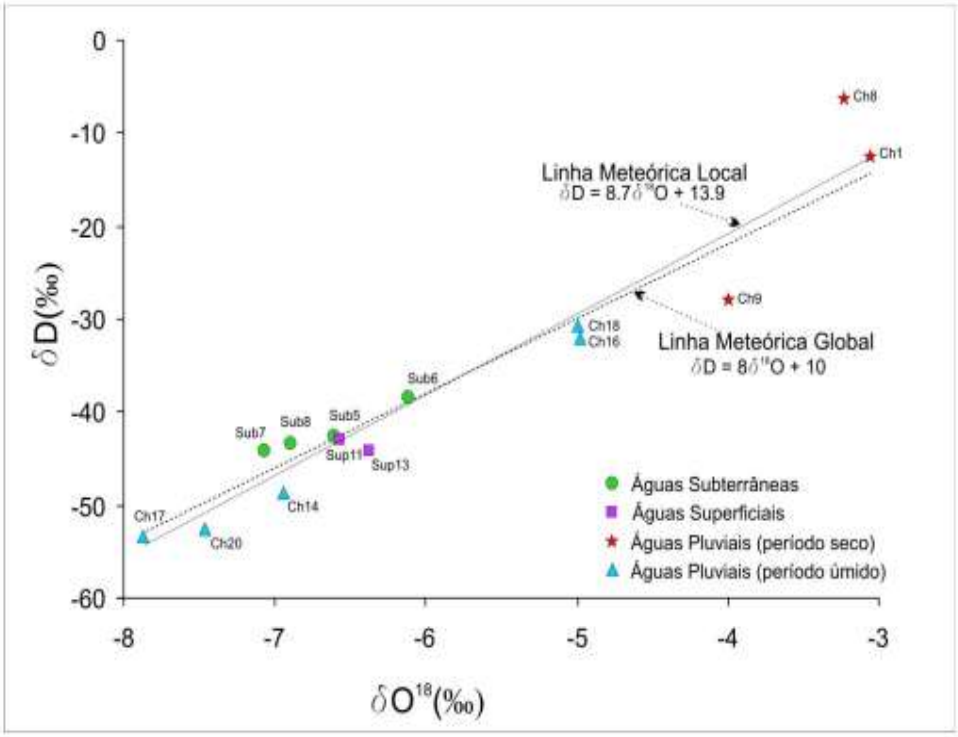


Figura 3.5: Comportamento das amostras de água do município de Rio Claro em comparação com a linha meteórica global (retirado de STRADIOTO e KIANG, 2010).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

No estudo foram aplicadas diferentes metodologias para buscar compreender o padrão de contaminação do aquífero Rio Claro e suas áreas fonte, com base, prioritariamente, em amostras de água de nascentes. Basicamente, as análises físico-químicas, isotópicas e estatísticas tiveram por objetivo determinar a qualidade da água e inferir possíveis fontes para os seus íons. A modelagem de fluxo e o cálculo de idade advectiva da água serviram para determinar as áreas de recarga e a forma de ocupação urbana no período de recarga até o momento recente.

4.1. Revisão bibliográfica

Esta etapa, que se estende do início ao fim do projeto, consiste na consulta bibliográfica em artigos, teses, relatórios, livros, entre outros, que fornecem um suporte técnico e teórico para a execução do projeto. Sua aplicação é fundamental no entendimento geológico e das características gerais da área de estudo; fornece suporte quanto aos métodos de análise dos dados químicos, isotópicos e estatísticos, bem como nos conceitos e técnicas de modelagem de fluxo subterrâneo, além de ser a fonte dos parâmetros hidráulicos aplicados nas simulações de fluxo neste trabalho.

4.2. Mapeamento e coleta de dados em campo

Para determinar as possíveis localizações das nascentes, além da utilização de trabalhos prévios, como os de Zaine (2004), Oliva (2006), Perinotto (2008) e Gonçalves (2016), utilizou-se da avaliação de imagem de satélite do Google Earth e cartas topográficas, a fim de buscar feições que sinalizassem nascentes, como o início dos cursos d'água, áreas de preservação permanente (APP) e o comportamento das curvas de nível.

A confirmação da presença de nascentes foi feita por meio de visitas de campo, realizadas entre os meses de janeiro e abril de 2022, considerado um período de altas taxas pluviométricas no município. As coordenadas foram registradas utilizando o GPS do aplicativo Avenza Maps e a coleta das amostras foi realizada no mesmo dia. Além disso,

registros descritivos e fotográficos foram realizados em campo, a fim de complementar o conceito teórico a ser aplicado no modelo hidrogeológico e interpretação hidroquímica.

Foram coletadas 21 amostras de nascentes (P1 a P21) (Figura 4.1) e 3 amostras de água subterrânea em poços de bombeamento (Sub1, Sub2 e Sub3), distribuídas ao longo da área de estudo, conforme mostra a figura 4.2. Vale ressaltar que a amostra P15 encontra-se geograficamente fora da área de estudo e a Sub1 está litologicamente fora da área de estudo, uma vez que a seção filtrante do poço está na unidade sã da Formação Corumbataí.

Para cada ponto foram coletadas quatro alíquotas de água (diferentes frascos), cada qual destinada a um tipo de análise, conforme especificada na tabela 4.1. As alíquotas foram enviadas ao Laboratório de Hidrogeologia e Hidroquímica, do Departamento de Geologia (DG) da UNESP – Rio Claro, o qual realizou as análises conforme os métodos que serão descritos no item 4.3.1..



Figura 4.1: Coleta de água em nascente (P15), no sítio Altarujo, na parte rural do bairro Jardim Nova Rio Claro.

Tabela 4.1: Especificações dos frascos de amostragem para análises hidroquímicas de laboratório.

Parâmetro	Frasco	Volume (ml)
Alcalinidade	Plástico	200
Ânions	Plástico	100
Metais	Plástico	100
Isótopos	Plástico âmbar	50

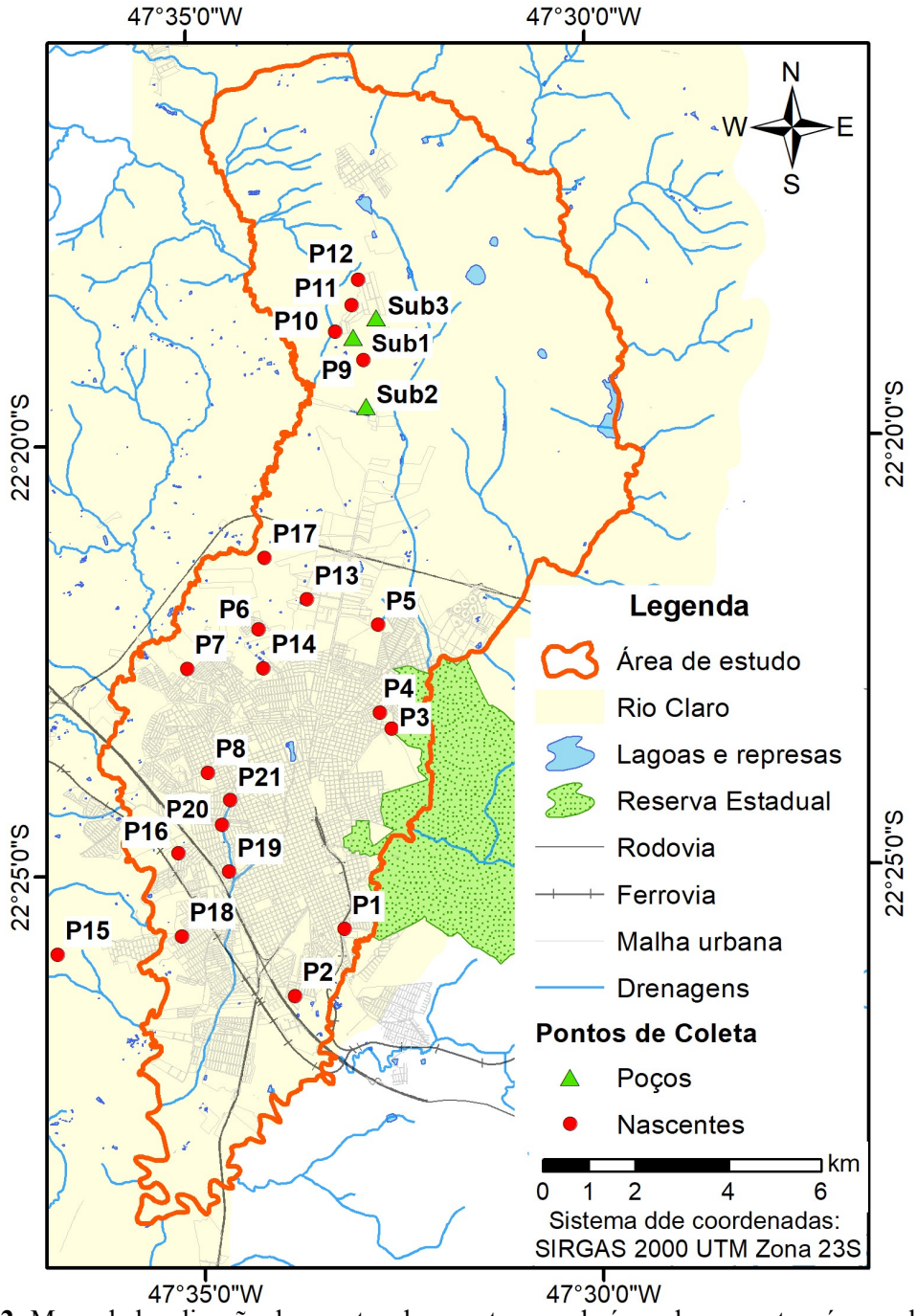


Figura 4.2: Mapa de localização dos pontos de amostragem de água de nascente e água subterrânea.

4.3. Análise hidroquímica

4.3.1. Quantificação hidroquímica

As análises de alcalinidade, ânions e metais fornecem a composição química da água e comporá a classificação hidroquímica, análise de razão iônica e de componentes principais (PCA).

Antes das alíquotas partirem para os procedimentos analíticos dos íons, foi realizada, em laboratório, a medição do pH e da condutividade elétrica (CE). Posteriormente, a água foi filtrada com a membrana de filtro de seringa $Millipore^{MR}$, de 0,45 μm. A determinação da alcalinidade foi feita pela quantificação de carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-), por meio da titulação potenciométrica, com o titulador automático, modelo 960, da ORION. As amostras destinadas para análise de metais foram acidificadas com ácido nítrico concentrado (7,2 molar), com duas gotas para cada 50 mL de amostra. Para determinação dos elementos Ca, Fe, Mg, Mn, Sr, Ba, Cu, Zn, Pb, Si e Al foi utilizada a espectrometria de indução em plasma, no equipamento ARL/3410. Para a determinação dos ânions Cl^-, NO_3^- e SO_4^{2-} e os cátions Na^+ e K^+ foi realizada cromatografia de íons (IC), segundo o padrão estabelecido por *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2012).

4.3.2. Classificação hidroquímica

Para obter a classificação hidroquímica das amostras foram utilizados os diagramas de Piper e de Stiff. O diagrama de Piper (PIPER, 1944) é comumente utilizado quando o conjunto amostral é denso. Ele é formado por dois diagramas triangulares que representam as proporções dos cátions e ânions maiores, expressos em % meq/L, e um diagrama ao centro, em formato de diamante. Ao projetar as proporções de cátions e ânions no diagrama central, a intersecção fornece a classificação hidroquímica. Basicamente, as águas com características similares caem em áreas semelhantes no diagrama, sendo possível observar fenômenos, como o de mistura de águas, precipitação e dissolução (PIPER, 1944; FREEZE e CHERRY, 1979). Já o diagrama de Stiff (STIFF, 1951) permite observar os padrões de água a partir da geração de figuras geométricas, construídas de modo gráfico, por meio de linhas horizontais, cada

linha representando o confronto da concentração de um ânion e um cátion maior, em meq/L. Uma vantagem desse segundo diagrama para o primeiro é a possibilidade de observar as diferentes proporções de concentração dos íons em cada amostra.

Para compor o conjunto amostral e propor uma discussão mais concreta, foram utilizados resultados de amostras de chuva e de fossa obtidos por Santos e Gastmans (2016) e Costa (2018), respectivamente. Os diagramas foram gerados no software RockWorks15 (2011), da RockWare© .

4.3.3. Razão iônica

O uso de razões iônicas é uma ferramenta amplamente utilizada na hidroquímica para avaliar e interpretar os mecanismos de gênese (PAN el al.,2018), processos de dissolução e lixiviação (PAN *et al*., 2018), e interferências antrópicas (GRIMMEISEN *et al*., 2017). Para este último caso, alguns íons são bons indicadores de contaminação por esgoto doméstico, industrial e fertilizante, como o NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, Ca^{2+} e Na^+ (ROBERTSON *et al*., 1991; REDWAN *et al*., 2020). Neste trabalho, foi aplicada a razão iônica NO_3^-/Cl^- versus Cl^- para determinar as prováveis fontes de recarga dos íons de nitrogênio.

O Cl^- por ser um elemento estável e conservativo, não é afetado pelos processos físicos, químicos e microbiológicos, e, portanto, é utilizado como elemento traçador. Sua origem está associada a depósitos evaporíticos, a deposição atmosférica, cujos altos valores acontecem em regiões influenciadas pela água oceânica, ou a fontes antroprópicas, principalmente os esgotos, além de fertilizantes amônio clorados (KOPACEK *et al*., 2014; REDWAN *et al*., 2020).

O NO_3^- tem sua origem associada a esgotos, esterco, fertilizantes agrícolas e a parques, jardins e gramados, onde ocorre o nitrogênio natural (REDWAN *et al*., 2020). O nitrogênio em sua forma NH_4^+ dificilmente é preservado, por ser facilmente absorvido no solo e pelas plantas, ou transformado em sua forma oxidada, NO_3^- (RAJU *et al*., 2009; REDWAN *et al*., 2020).

Trabalhos, como Mengis (1999), Liu *et al*. 2006; Xing *et al*. (2013); Pasten-Zapata *et al*., (2014); Vystavna *et al*., (2017; 2018); Yue *et al*., (2017); Grimmensein *et al*., 2017 e

Torres-Martínez *et al*., (2021), utilizaram a razão molar NO_3^-/Cl^- , em mg/L, e NO_3^-/Cl^- versus Cl^-, em mmol/L ou meq/L, na determinação da qualidade da água e as fontes de contaminação, respectivamente. Águas subterrâneas influenciadas por terras agrícolas e ao uso de fertilizantes apresentam valores de NO_3^- mais elevados do que aos de Cl^-, refletindo na alta razão NO_3^-/Cl^-, associado a uma baixa concentração de Cl^-. Já águas que sofrem com misturas de efluentes domésticos, industriais e esterco de gado apresentam maiores concentrações de Cl^- ao NO_3^-, mostrando baixos valores na razão NO_3^-/Cl^-, associado a altos valores de Cl^- (GRIMMENSEIN *et al*., 2017; YUE *et al*., 2017).

4.3.4. Análises estatísticas

A fim de tentar obter uma melhor compreensão da correlação entre as variáveis químicas das amostras de água, foram empregadas duas diferentes análises estatísticas, o coeficiente de correlação de Pearson e a análise de componentes principais (PCA, em inglês *principal component analysis*). Esses dados foram gerados no *software* Past 4.11, e as variáveis utilizadas foram CE, pH, Na, K, Ca, Mg, Cl, HCO_3, SO_4 e N total (somatória do N-NO_3^- e NH_4^+).

A PCA é uma análise estatística multivariada que tem por objetivo entender a relação hidroquímica entre as variáveis e determinar quais delas atuam mais ativamente no controle do conjunto de dados. Para isso, é calculada a matriz de covariância, os autovalores e os autovetores. O resultado final é um novo conjunto de valores linearmente não correlacionáveis do conjunto de dados originais (BERNDARDI *et al*., 2006). O número de componentes principais gerado é igual ou inferior ao número de variáveis utilizadas, sendo que a primeira componente é responsável por explicar a maior variância dos dados.

O coeficiente de correlação de Pearson, ou r Pearson, mede o grau de relação entre duas variáveis. É comumente usado para avaliar possíveis fontes comuns, ou correlacionáveis, para os elementos. Para valores superiores a 0,6 é considerado como tendo forte correlação, enquanto que valores inferiores são tidos como de fraca correlação (NAIDU *et al*., 2021).

4.4. Análise isotópica

Durante a coleta das alíquotas de isótopos foi necessário garantir o total preenchimento do frasco, verificar a ausência de bolhas e o bom fechamento das tampas rosqueáveis, a fim de evitar a evaporação de água e o fracionamento da amostra. No laboratório, as amostras de isótopos ^{18}O e D foram analisadas por espectroscopia isotópica de absorção laser em cavidade ressonante (em inglês, *CRDS, Cavity Ring-down Spectroscopy*), através do instrumento Liquid Water Isotope Analyzer (LWIA-24d, Los Gatos Research Inc.). As análises foram referenciadas segundo o V-SMOW, e reportadas na notação δ, em ‰ de desvio do V-SMOW

A partir da comparação de diferentes assinaturas isotópicas, tanto pelos valores de $\delta^{18}O$, δD ou excesso de deutério (d-excess), é possível determinar a origem e processos de misturas entre as água superficiais, subterrâneas ou de chuva. O d-excess é dado pela seguinte equação (Eq. 4.1):

$$d - excess = \delta D - 8.\delta^{18}O \text{ (‰)} \qquad \text{(Eq. 4.1)}$$

4.5. Modelo Conceitual

O modelo conceitual, no âmbito do trabalho, envolve a caracterização geológica e hidroestratigráfica, as direções de fluxo para definição dos limites do modelo, as propriedades hidrodinâmicas e a taxa de recarga e descarga, a fim de ser a premissa para a construção do modelo numérico. Para o desenvolvimento do modelo conceitual foram utilizados dados da literatura, de sites públicos e de relatórios técnicos.

A seguir estão listadas as premissas adotadas no modelo conceitual, ilustrado na figura 4.3.

1. O aquífero Rio Claro trata-se de um aquífero livre e homogêneo em toda a sua extensão. Na escala de estudo, não foram consideradas as lentes de argila e as camadas conglomeráticas;
2. Admite-se que o fluxo é topograficamente controlado e que o rio Corumbataí e o ribeirão Claro são os limites laterais e sul do aquífero,

atribuindo a eles condição de contorno de carga especificada (Tipo I), cuja carga é igual à elevação. A porção norte é delimitada pelo divisor de águas, com condição de não fluxo. Às drenagens interiores do modelo foram atribuídas condição de contorno de carga especificada, assim como nas bordas;

3. A descarga de água do aquífero acontece apenas pelas drenagens e nascentes contidas nas formações Rio Claro e Corumbataí alterado;
4. As principais nascentes encontram-se na unidade alterada da Formação Corumbataí, portanto, essa unidade atua como a principal zona de descarga do aquífero. Essa premissa é adotada devido às observações de campo;
5. A Formação Corumbataí sã e outras unidades abaixo da Formação Rio Claro e Corumbataí alterado foram adotadas como impermeáveis, ou seja, de fluxo nulo. Trabalhos de hidrogeologia aplicados a criação de modelos sustentam o princípio de que, contrastes de condutividade hidráulica superiores a duas ordens de grandeza, pode-se adotar fluxo paralelo a este contato;
6. Para a Formação Rio Claro, foi estabelecido de $1{,}2x10^{-3}$ a $2{,}3x10^{-3}$ cm/s o intervalo de valores de condutividade hidráulica aceitáveis para a calibração dessa unidade, conforme a coletânea dos trabalhos de Oliva (2006) e Gonçalves (2016);
7. Para a unidade alterada da Formação Corumbataí, adotou-se de $1{,}58x10^{-5}$ a $9{,}29x10^{-5}$ cm/s o intervalo de valores de condutividade hidráulica aceitáveis para a calibração dessa unidade, conforme o trabalho de Paulo e Silva e Chang (2017);
8. Foi adotada uma faixa de valores mais abrangente para a condutividade hidráulica dos aluviões, de $1{,}2x10^{-3}$ a $5{,}25x10^{-3}$ cm/s, conforme o valor mínimo estabelecido para a Formação Rio Claro e a média dos valores obtidos para a Formação Rio Claro com menos de 20% de argila, do trabalho de Gonçalves (2016);
9. A variação das taxas de recarga ao longo da área do modelo seguiu critérios de topográficos e de uso e ocupação do solo.

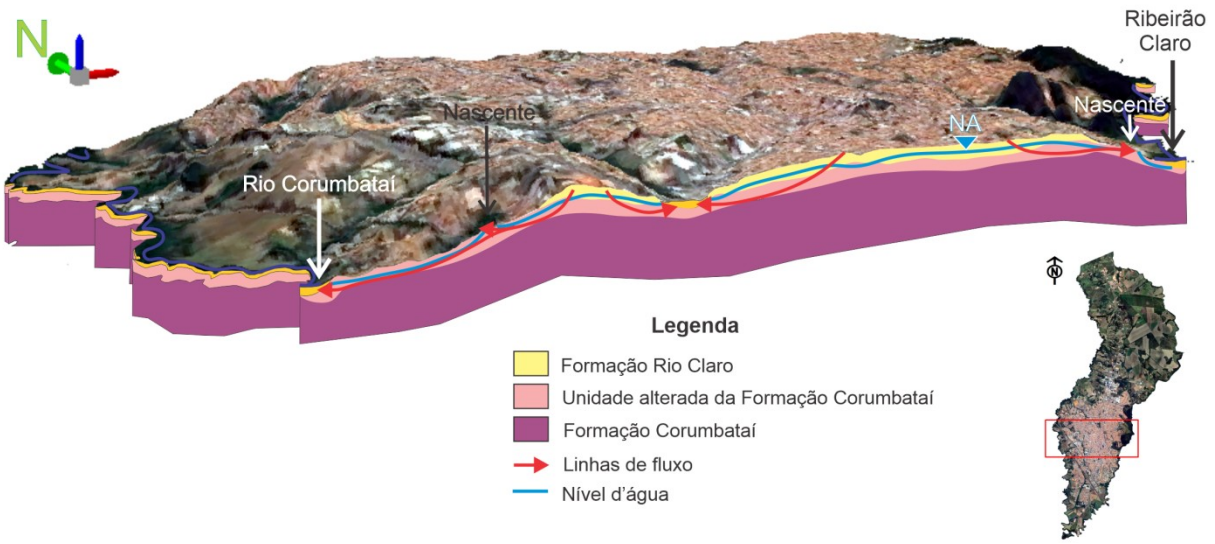


Figura 4.3: Modelo conceitual para o aquífero Rio Claro na área de estudo.

4.6. Modelo de Fluxo

Essa etapa trata-se da criação do modelo matemático de fluxo subterrâneo do aquífero Rio Claro. Objetivo foi obter a potenciometria do aquífero, as direções de fluxo e as consequentes áreas de contribuição das nascentes. Para a sua realização, foi utilizado o *software* FEFLOW®, versão 7.5, da empresa DHI.

4.6.1. Malha do modelo

O modelo simulado possui uma área de 143,7 km² e volume de aproximadamente 3.013,7 km³. A malha construída contém 699.694 elementos triangulares por camada e 359.855 nós. Os triângulos são irregulares e apenas 12,3% apresentam ângulo superior a 90°, sendo considerada uma malha de boa qualidade, que não viola os critérios de triângulos de Delaunay. Os nós apresentam uma distância que varia de 412,6 a 2 metros, com maior refinamento nas bordas do modelo, nas drenagens secundárias, nos poços de observação e nos pontos de amostragem. Os poços de observação utilizados no modelo foram fornecidos por Gonçalves (2016). A figura 4.4 representa a configuração da malha adotada para o modelo.

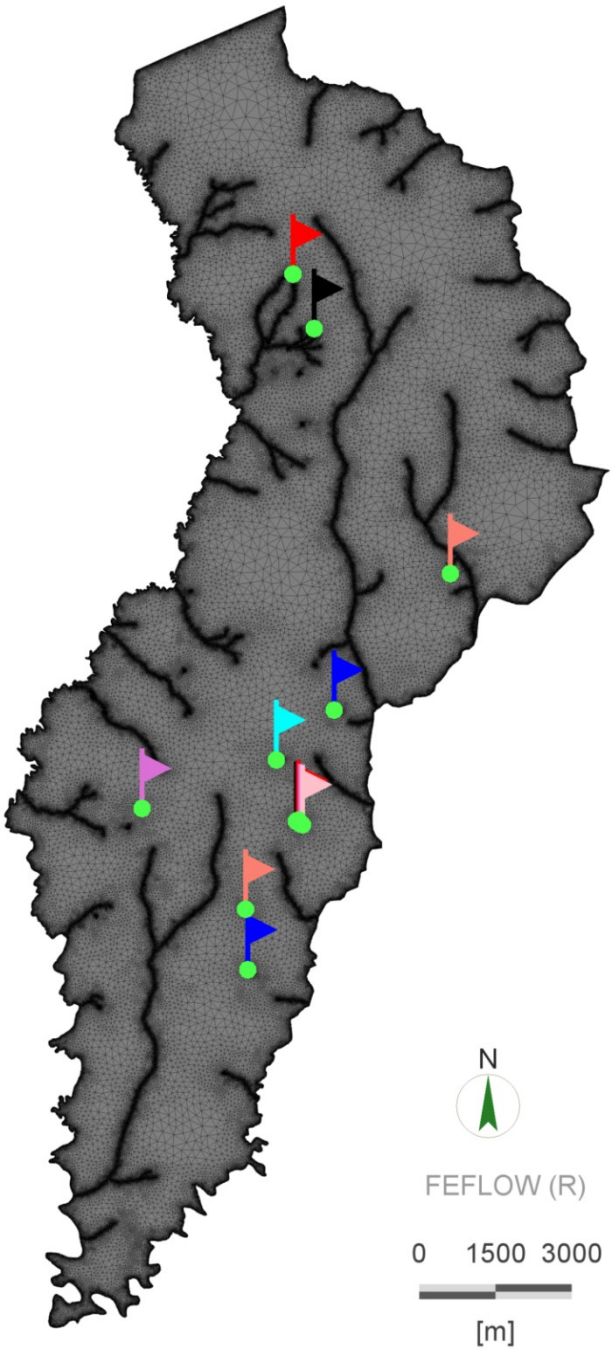


Figura 4.4: Malha do modelo e localização dos pontos de observação.

4.6.2. Discretização vertical

A superfície topográfica do modelo foi gerada a partir das informações do radar ALOS Palsar, de resolução 12,5 m (Figura 4.5). Os contatos geológicos foram gerados a partir da interpolação dos dados disponíveis na literatura (OLIVA, 2002; ZAINE, 2004; PERINOTTO,

2008), dos perfis de poços do SIAGAS e informações de campo. Na discretização vertical do modelo, foram criadas quatro camadas com o intuito de representar a variação da extensão lateral da Formação Rio Claro e Corumbataí alterado em diferentes profundidades, permitindo uma melhor discriminação das linhas de fluxo.

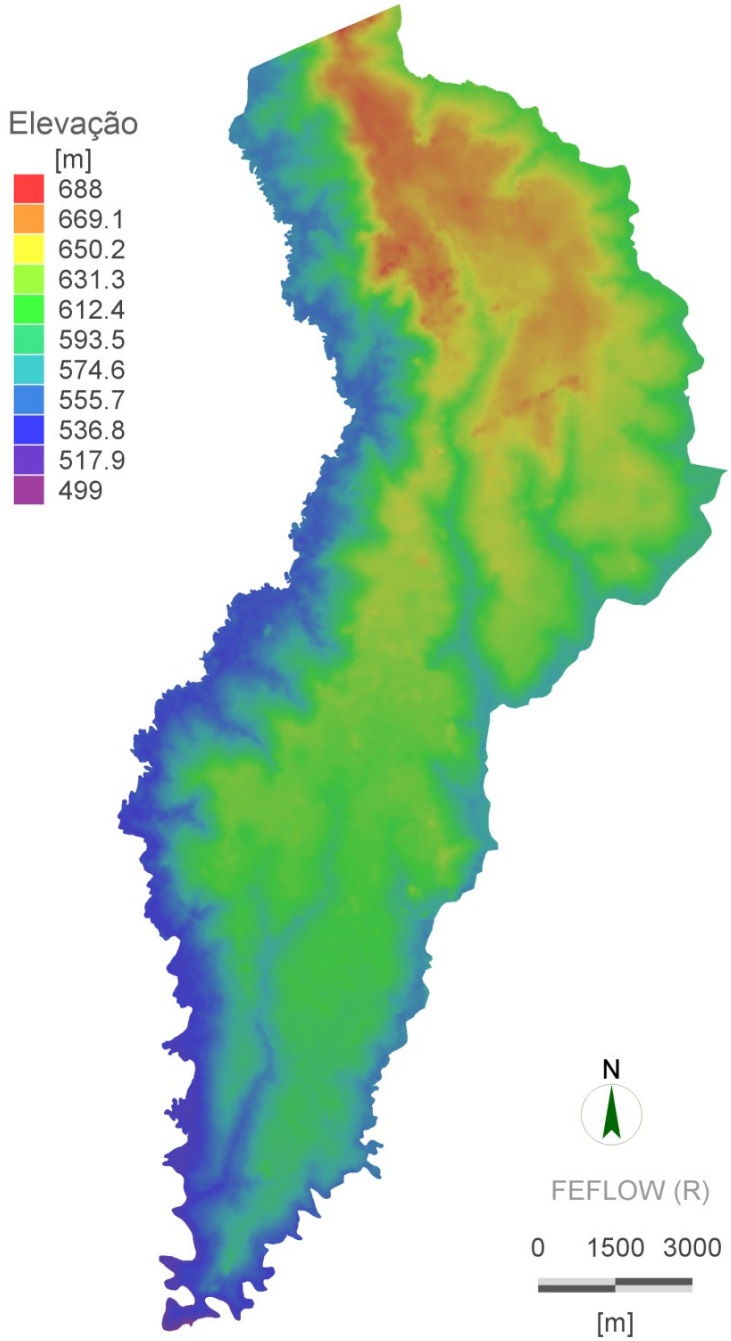


Figura 4.5: Mapa de elevação da topografia do modelo.

4.6.3. Condições de contorno

Como enunciado no modelo conceitual, para as drenagens, tanto as secundárias, localizadas no interior do modelo, como o rio Corumbataí e ribeirão Claro, localizados nas fronteiras do modelo, foi adotada uma condição de contorno de carga especificada do tipo *seepage face*, cuja carga adotada foi igual à elevação e com fluxo de recarga nulo, ou seja, assume-se que pelas drenagens não ocorre recarga. No limite norte, marcado por um divisor de águas, foi adotado uma condição de fluxo nulo, pois as linhas de fluxo são paralelas a esse limite, correndo as águas até as drenagens principais. No limite inferior também foi imposta uma condição de fluxo nulo para a unidade sã da Formação Corumbataí, conforme postulado no modelo conceitual. A figura 4.6 representa os elementos de contorno do modelo.

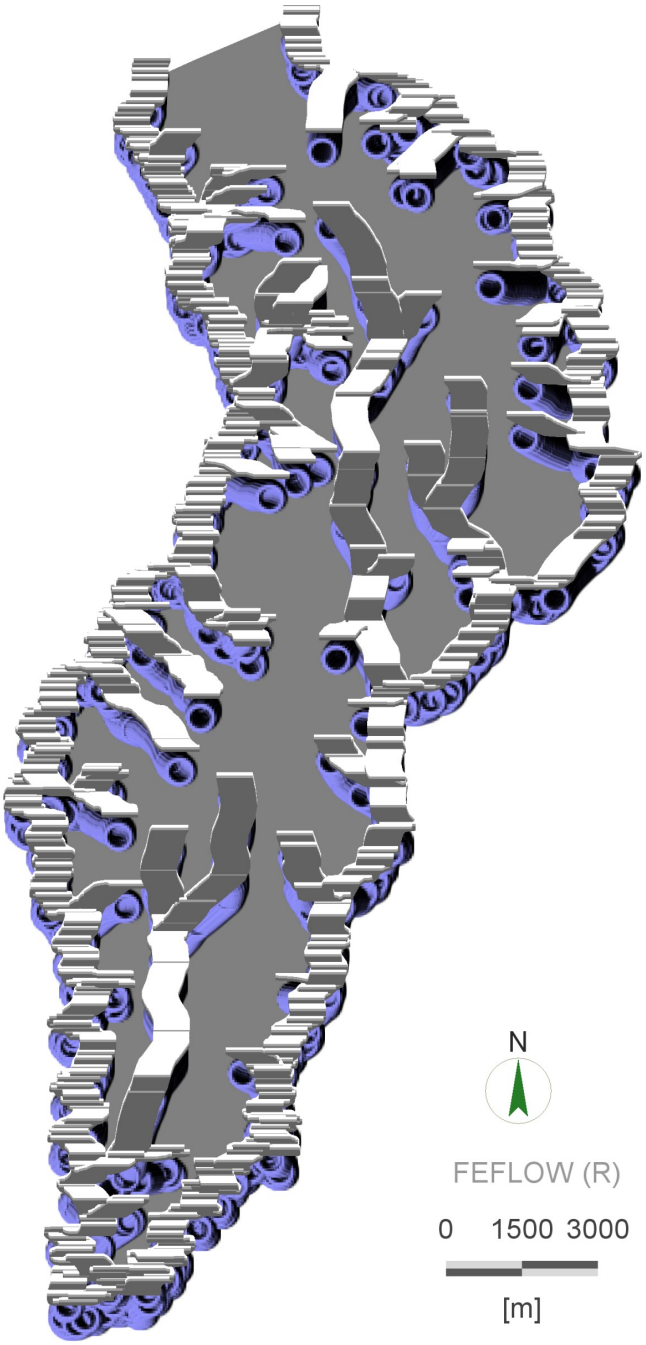


Figura 4.6: Condição de contorno aplicada no modelo simulado.

4.6.4. Calibração

Poços de observação são pontos onde a carga hidráulica é conhecida, ou seja, valores obtidos por meio de medições em campo. Ao confrontar o valor medido pelo valor calculado na simulação obtém-se um parâmetro para a calibração do modelo. Nesse trabalho, foram utilizados 12 poços de observação obtidos de Gonçalves (2016), cedidos pelo mesmo autor. O

critério de calibração utilizado foi o NRMSE (em inglês, *normalized root mean square error*) < 5%, que é dado pela equação 4.2.

$$NRMSE = \frac{RMSE}{X_{obs,máx} - X_{obs,min}} \quad \text{(Eq. 4.2)}$$

Onde o RMSE é fornecido pelo FEFLOW, $X_{obs,máx}$ é a maior carga hidráulica medida e $X_{obs,min}$ é a menor carga hidráulica medida nos poços de observação.

4.6.5. Simulação de fluxo retrógrado

O *software* FEFLOW fornece a ferramenta de rastreamento de partículas de trajetória aleatória (em inglês, *Random-walk particle tracking*), através de uma análise das linhas de campo, incorporando puramente os processos de dispersão por advecção. Como o âmbito deste trabalho não se insere em modelo de transporte de massa, a ferramenta aplicada é a "*streamline*", ou linha de fluxo, necessitando apenas da solução de carga hidráulica obtida em estado permanente.

O *software* disponibiliza dois tipos de processamento das linhas de fluxo: (1) adiante e (2) retrógrado. Essas linhas partem de um ponto inicial, no caso, os pontos de nascente, e percorrem uma trajetória em uma das duas direções. Para o trabalho foi utilizado o segundo tipo, objetivando determinar as áreas de contribuição da carga iônica.

O solver utilizado pelo *software* baseia-se na equação diferencial estocástica (*Stochastic Differential Equation* - SDE, em inglês), que teoricamente consiste na equação de Fokker-Plank. Partindo da SDE, formulada conforme a equação 4.3. A partir dela é possível desenvolver equações diferenciais ordinárias, pelo método Runge-Kutta. Para o transporte retrógrado, o FEFLOW aplica o Backward Îto, dado pela equação 4.4.

$$X_p(t + \Delta t) = X_p(t) + A\big(X_p, t\big)\Delta t + B\big(X_p, t\big).\varepsilon(t)\sqrt{\Delta t} \quad \text{(Eq. 4.3)}$$

Onde A é o vetor de deriva, responsável pelo movimento advectivo de uma partícula. É dado pela soma da velocidade do fluido e da velocidade que parte da variação espacial do tensor de dispersão e da porosidade. B é a matriz de difusão. $\varepsilon(t)$ é um vetor de variáveis aleatórias independentes, com média zero e variância unitária.

$$X_p(t+\Delta t) = X_p(t) + v\big(X_p, t\big)\Delta t + B\big(X_p + Y_p(t), t\big).\varepsilon(t)\sqrt{\Delta t} \qquad \text{(Eq. 4.4)}$$

Onde $Y_p(t) = B\big(X_p, t\big).\varepsilon(t)\sqrt{\Delta t}$.

4.6.5.1. Idade de advecção

Como citado anteriormente, as trajetórias das partículas geradas pelo método *streamline* é puramente determinado pelo processo de advecção. Varni e Carrera (1998), ao rastrearem uma partícula que seguiu o processo advectivo até seu ponto de recarga, obtiveram a seguinte equação para o cálculo da idade da água (Eq. 4.5):

$$I_a(x) = \int_{x_0}^{x} \frac{dl}{v} \qquad \text{(Eq. 4.5)}$$

Onde x é a localização da partícula no aquífero, x_0 é a localização da recarga, v é a velocidade e dl é a distância discreta percorrida.

A idade advectiva da água é também conhecida como idade verdadeira ou idade cinemática. Trata-se do tempo que a água leva para se mover da zona de recarga até o local de amostragem, apenas pelo processo de advecção (MCCALLUM *et al*., 2015). Essa trajetória reflete o movimento da água induzido pelo forçamento hidráulico, que decorre da recarga, descarga, diferenças de gradiente hidráulico, condutividade hidráulica e porosidade efetiva (MCCALLUM *et al*., 2015).

O FEFLOW calcula automaticamente a idade advectiva ao aplicar o rastreamento de partículas de trajetória aleatória. Para esse trabalho, o resultado teve por objetivo avaliar a relação da idade da água com as características hidroquímicas das amostras de nascentes, além de observar se as formas de ocupação da área fonte influenciam nessa característica. Para este último propósito, utilizaram-se as imagens do Google Earth no ano próximo ao calculado e o mapa da evolução do espaço urbano de Rio Claro, entre os anos de 1827 a 1993, produzido por Troppmair (1992).

5. RESULTADOS

5.1. Caracterização Geológica

Durante as visitas de campo foi observado que a maioria das nascentes, exceto a P5 e P15, encontra-se na porção de topo da Formação Corumbataí, formada por um solo-saprolítico areno-argiloso, que varia de bastante a moderadamente alterado, denominado, neste trabalho, de unidade alterada da Formação Corumbataí. A figura 5.1 representa essa unidade.

As nascentes do ponto P5 e P15 encontram-se no litotipo da Formação Rio Claro. A descarga do P5 ocorre em uma voçoroca no bairro Mãe Preta, já descrita na literatura (ZAINE, 2000). Litologicamente a área é marcada por um arenito fino a médio, bastante friável, com presença de níveis lamíticos e clastos de tamanho grânulo (Figura 5.2). Já a descarga do P15 ocorre em um nível com bastante matéria orgânica, fresca e decomposta, podendo estar associado ao nível turfoso dentro da unidade Rio Claro.

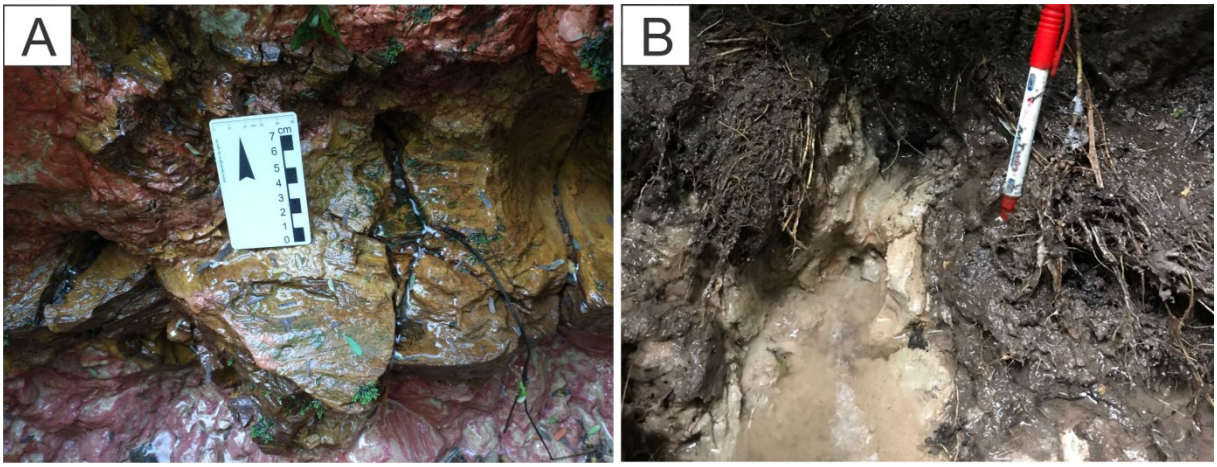


Figura 5.1: Afloramento de água na unidade alterada da Formação Corumbataí. (A) afloramento do ponto 1 (P1); (B) afloramento do ponto 20 (P20).

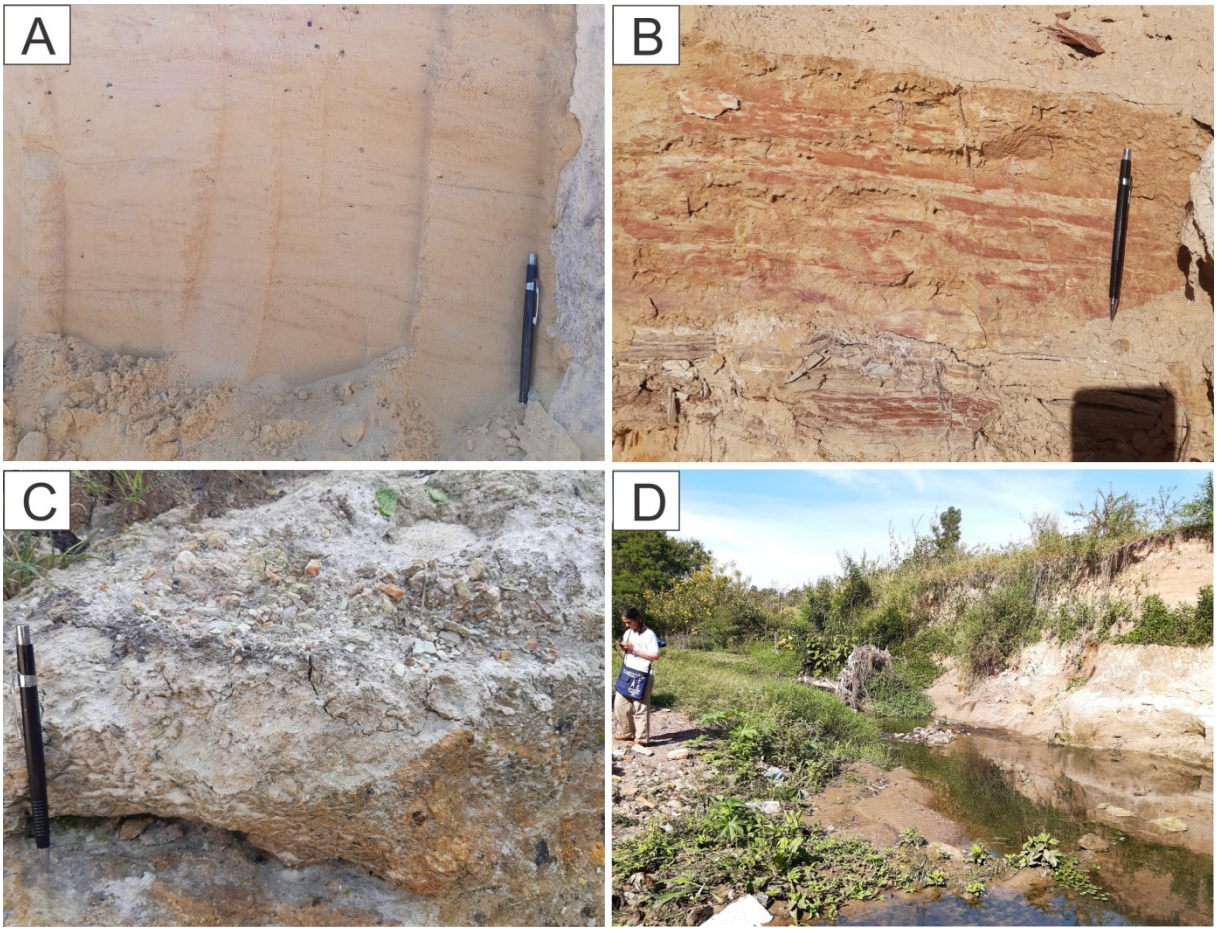


Figura 5.2: Formação Rio Claro no bairro Mãe Preta, em Rio Claro/SP. (A) Unidade areanosa, com sútis marcas de estratificação cruzada; (B) Lâmina de argila dentro da porção arenosa; (C) unidade arenosa com grãos do tamanho grânulo; (D) visão ampla da área de drenagem no ponto P5.

5.2. Hidroquímica

5.1.1. Caracterização hidroquímica

A tabela 5.1 apresenta os resultados físico-químicos das amostras coletadas nesse trabalho e a tabela 5.2 apresenta os resultados das amostras de fossa e de chuva de Santos e Gastmans (2016) e Costa (2018). O erro laboratorial foi inferior a 5% em 90,48% das amostras, apresentando apenas em P15 (5,47%) e P21 (-12,94) valores superiores.

Considerando os principais íons de origem antropogênica, NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-} e Na^+, a média das concentrações nas nascentes foram de 6,12 ± 7,5 mg/L, 11,38 ± 10,34 mg/L, 4,33 ± 6,11 mg/L e 9,23 ± 7,51 mg/L, respectivamente.

Tabela 5.1: Resultado físico-químicos dos íons principais das amostras coletadas. Sub = poços; P = nascentes.

Amostra	CE	pH	Na	K	Ca	Mg	Fe	Al	Ba	Mn	Si	Sr	$N\text{-}NH_4$	$N\text{-}NO_3$	Cl	HCO_3	SO_4	F
	µS/cm		mg/L															
Sub1	543,0	7,56	45,00	1,73	55,40	10,60	0,00	0,09	0,51	0,01	15,50	0,88	0,00	0,31	7,76	359,00	5,37	0,18
Sub2	38,9	4,81	3,60	1,15	0,71	0,16	0,00	0,17	0,03	0,02	2,91	0,01	0,00	2,63	1,75	1,00	0,08	0,02
Sub3	193,0	4,94	3,97	1,17	19,10	3,56	0,05	0,46	0,10	0,08	3,81	0,18	0,00	4,52	46,80	3,43	0,15	0,00
P01	70,3	4,98	7,12	3,25	1,25	0,72	0,02	0,07	0,03	0,02	2,73	0,01	0,00	4,47	6,59	1,00	0,08	0,03
P02	51,0	4,76	6,46	0,49	1,21	0,18	0,00	0,06	0,02	0,01	2,06	0,00	0,00	2,80	5,61	1,00	0,04	0,00
P03	235,0	7,47	14,10	2,93	21,00	5,53	0,20	0,12	0,03	0,04	4,49	0,10	0,23	2,98	12,20	85,70	11,00	0,14
P04	127,0	6,56	15,70	7,64	20,20	5,44	1,86	0,56	0,03	0,23	8,22	0,09	0,57	0,00	22,20	105,00	2,57	0,08
P05	6,6	4,74	1,08	0,26	0,19	0,03	0,16	0,18	0,00	0,01	3,21	0,00	0,08	0,03	0,76	3,88	0,05	0,02
P06	28,0	5,60	2,36	1,80	1,77	2,61	0,02	0,10	0,21	0,10	7,36	0,06	0,04	0,62	10,50	4,64	0,33	0,06
P07	89,9	5,93	9,65	2,26	14,30	4,12	0,00	0,08	0,08	0,24	7,39	0,10	1,45	0,12	22,30	41,10	12,00	0,28
P08	430,0	7,16	32,00	6,08	140,00	8,55	0,01	0,28	0,15	0,49	11,70	0,47	7,76	0,05	32,40	488,00	10,30	0,70
P09	507,0	6,96	17,40	7,94	59,40	11,90	0,01	0,10	0,34	2,10	7,48	0,39	0,45	0,12	34,44	258,00	14,19	0,31
P10	186,0	7,74	10,10	4,06	17,70	4,53	0,01	0,05	0,08	0,00	5,56	0,12	0,00	3,53	10,90	73,30	5,31	0,13
P11	35,0	5,60	0,95	1,63	1,51	1,49	0,03	0,08	0,09	0,04	4,36	0,01	0,00	1,86	2,32	3,88	0,21	0,03
P12	54,5	4,94	4,41	3,58	1,25	0,46	0,00	0,10	0,03	0,04	2,41	0,01	0,00	3,97	4,47	1,00	0,31	0,03
P13	43,2	5,64	8,33	0,37	0,12	0,02	0,01	0,05	0,00	0,00	3,23	0,00	0,00	2,82	3,64	4,90	0,06	0,02
P14	101,0	7,33	6,88	4,71	8,43	3,02	0,22	0,17	0,04	0,01	14,90	0,13	0,00	0,19	0,81	61,10	0,30	0,23
P15	10,2	5,15	0,86	0,14	0,12	0,05	0,00	0,04	0,01	0,01	1,95	0,00	0,00	0,00	0,48	3,09	0,01	0,03
P16	205,0	6,90	8,46	3,37	15,70	7,47	0,10	0,05	0,05	0,01	5,52	0,12	0,00	0,17	19,09	55,10	21,90	0,17
P17	62,9	6,48	3,44	1,78	5,69	2,32	0,00	0,03	0,08	0,00	11,30	0,04	0,00	0,21	1,70	33,60	1,10	0,11
P18	110,0	6,70	8,06	0,22	8,83	3,38	0,00	0,05	0,02	0,00	6,06	0,04	0,00	4,58	4,74	36,10	0,55	0,15
P19	201,0	6,98	8,35	1,20	24,20	4,70	0,07	0,12	0,04	0,29	6,81	0,09	1,37	0,00	10,62	104,00	0,54	0,33
P20	105,0	6,13	6,97	0,96	8,15	2,47	1,60	0,09	0,01	0,12	2,60	0,03	0,66	0,10	10,01	37,60	4,71	0,07
P21	274,0	6,85	21,10	3,16	19,50	4,13	1,61	0,05	0,09	0,31	4,30	0,08	0,98	0,42	23,24	111,00	5,29	0,39

Tabela 5.2: Resultado físico-químicos das amostras de fossa e a mediana do resultado da amostras de chuva (Retirado de SANTOS e GASTMANS, 2016; COSTA, 2018).

Amostra	CE	pH	Na	K	Ca	Mg	Cl	HCO_3	SO_4	$N\text{-}NO_3$	$N\text{-}NH_4$
	µS/cm		mg/L								
F1	2640,00	7,63	102,00	50,20	19,20	4,47	168,00	883,00	47,40	< 5	132,00
F2	1280,00	8,17	46,30	26,20	13,10	2,32	86,20	444,00	19,30	< 5	80,75
Chuva	7,70	5,73	0,09	0,15	0,49	0,11	0,26	0,91	0,67	0,17	0,20

A condutividade elétrica, que indiretamente quantifica a concentração de íons metálicos, apresenta valor médio de 154,5 µS/cm. Os valores mais elevados, e anômalos para a média das amostras, ocorrem nos pontos P08, P09 e Sub1, com valores de 430 µS/cm, 507 µS/cm e 543 µS/cm, respectivamente. Os menores valores, que se aproximam da mediana das águas de chuva, de 7,7 µS/cm, ocorrem nos pontos P05 e P15, com 6,6 µS/cm e 10,2 µS/cm, respectivamente.

Comparando os resultados com os valores máximos permitidos pela Portaria n° 888/2021, o alumínio (VMP = 0,2 mg/L) apresenta-se elevado para as amostras P04, P08 e Sub3; o ferro (VMP = 0,3 mg/L) está elevado nas amostras P04, P20 e P21; o manganês (VMP = 0,1 mg/L) está elevado nas amostras P04, P07, P08, P09, P19, P20 e P21. Quanto ao nitrogênio, em laboratório não foi realizada a medição do composto amônia (NH_3), apenas do íon amônio (NH_4^+). Para permitir a comparação com a Portaria nº 888/2021, foi realizada a conversão do VMP de $N\text{-}NH_3$ para o equivalente em $N\text{-}NH_4^+$, apresentando um VMP de 1,59 mg/L para o amônio. Desta forma, este íon encontra-se elevado nas amostras P07, P08 e P19.

A figura 5.3 apresenta a distribuição espacial das concentrações dos íons mais relevantes na análise de poluição antrópica. Nota-se que o nitrato encontra-se em maiores concentrações na porção norte e leste da área de estudo. Para a amônia, a nascente P08 apresenta um valor muito acima dos demais. Já o sulfeto e o cloreto ocorrem mais distribuídos pela área. Avaliando a similaridade entre os altos valores desses íons, os pontos P08 e Sub3 mostram altas concentrações de Cl^- e N, sendo um indicativo de interferência por esgoto doméstico.

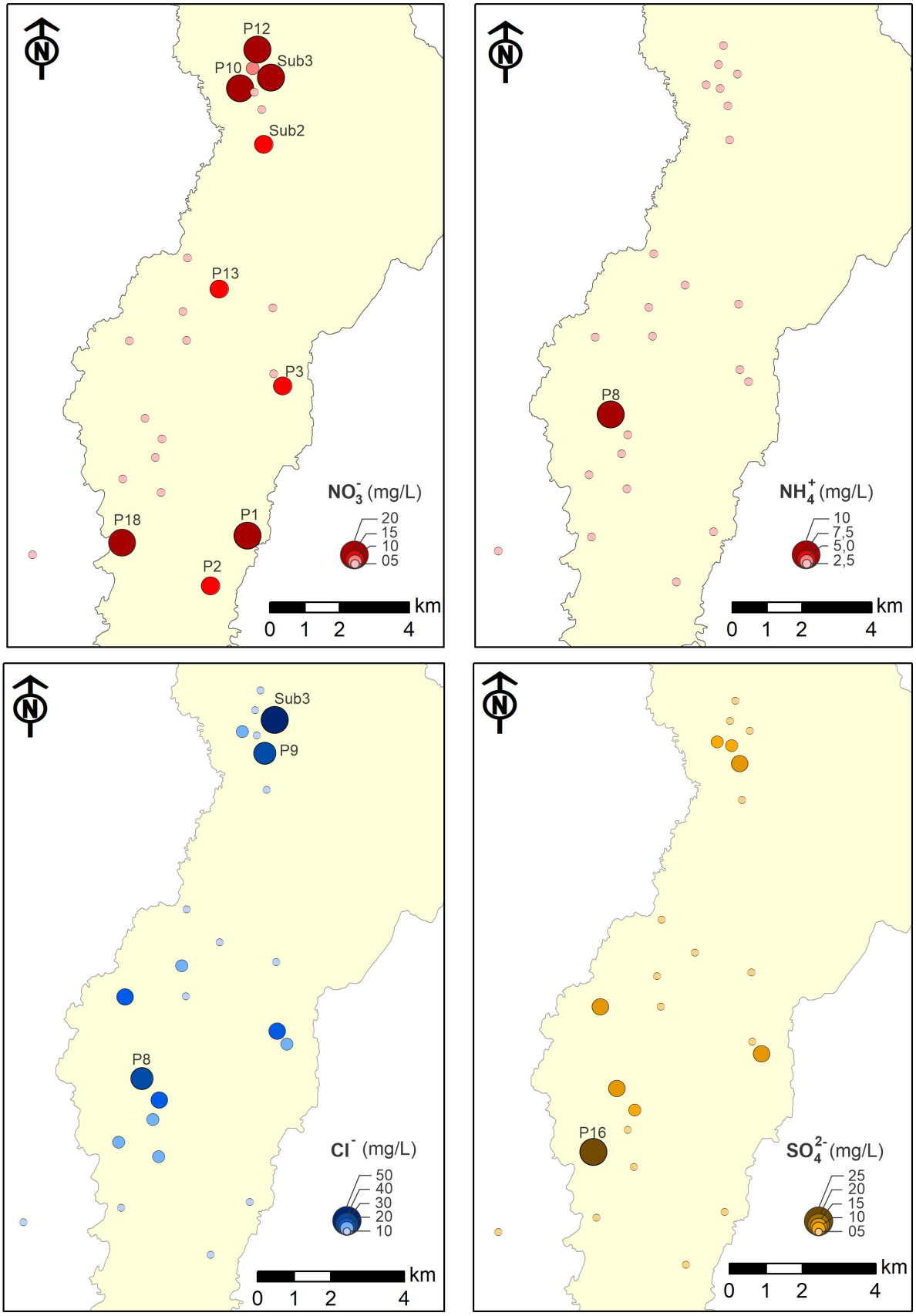


Figura 5.3: Distribuição das concentrações de NO_3^-, NH_4^+, Cl^- e SO_4^{2-} em cada ponto de nascente e água subterrânea.

Projetando as amostras no diagrama de Piper para classificação hidroquímica (Figura 5.4), 52,4% das nascentes são classificadas como bicarbonatadas cálcicas a cálcio-magnesianas, 19,0% como cloretadas sódicas, 14,3% como cloretadas cálcicas a cálcio-magnesianas e 9,5% como bicarbonatadas sódicas. A tabela 5.3 detalha essa classificação por amostras e a figura 5.5 localiza-as espacialmente. Nota-se que as amostras P5 e P15, cuja área de descarga é a Formação Rio Claro, são consistentes e foram semelhantemente classificadas como bicarbonatadas sódicas.

Quanto às amostras de água subterrânea, cada qual obteve uma classificação, sendo a Sub1, com seção filtrante na Formação Corumbataí sã, classificada como bicarbonatada cálcio-magnesiana; a Sub2 e Sub3, com seções filtrantes na Formação Rio Claro, classificadas como cloretada sódica e cloretada cálcica, respectivamente. Nota-se que, apesar da amostra Sub1 coincidir, em classificação, com a maioria das nascentes, no diagrama de Piper ela se encontra mais afastada desse aglomerado, mostrando maior grau de mineralização.

No geral, as amostras desse trabalho apresentam a seguinte ordem de abundância dos cátions: Ca > Na > Mg > K. Quanto à dos ânions, a ordem de abundância é: HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}.

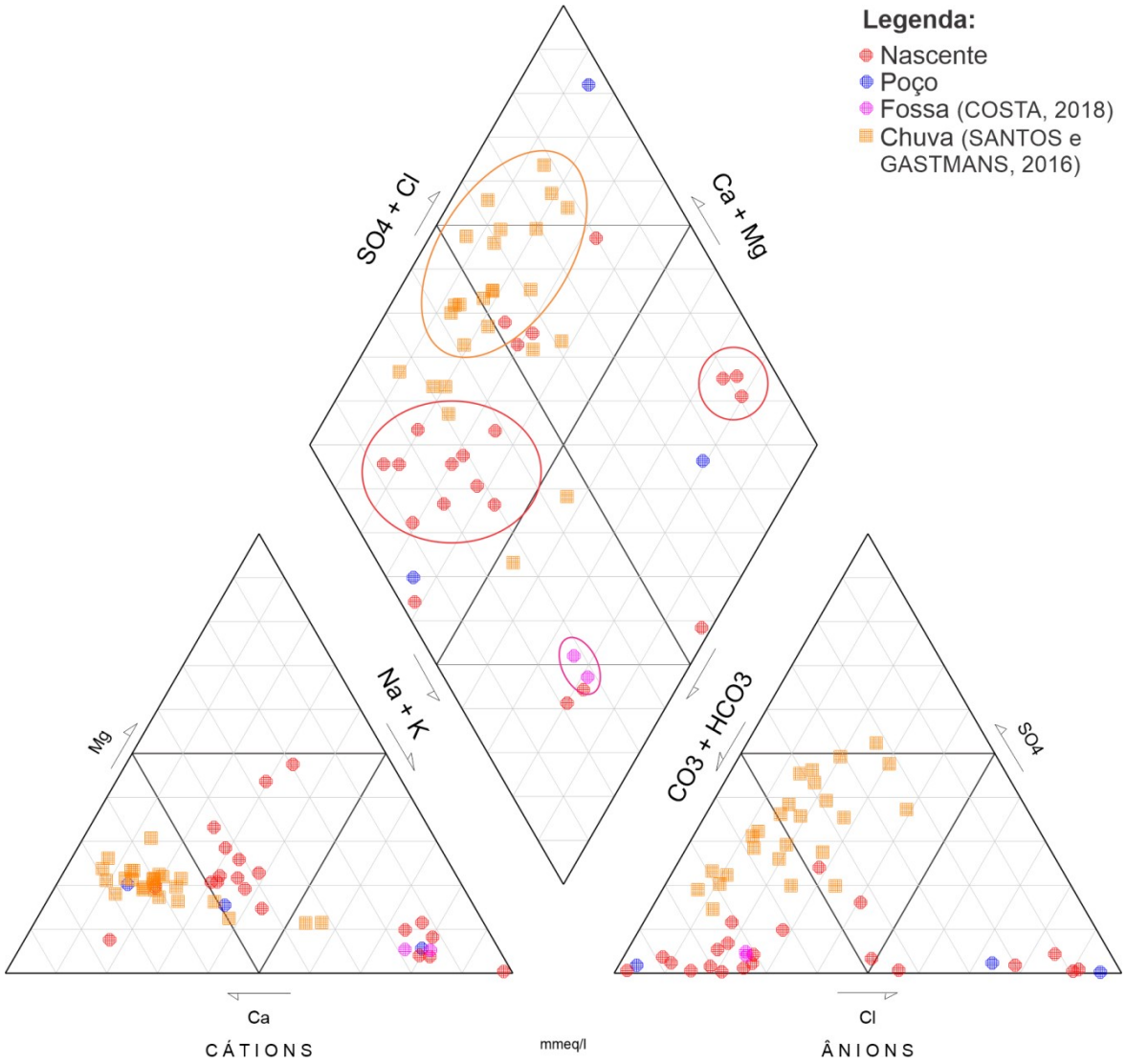


Figura 5.4: Amostras da área de estudo projetadas no diagrama de Piper, junto de amostras de água de chuva (retirado de SANTOS e GASTMANS, 2016) e de fossa (COSTA, 2018) adotadas como referência.

Tabela 5.3: Classificação hidroquímica das amostras.

Classificação hidroquímica	Amostras
Bicarbonatada cálcica	P8, P9 e P19
Bicarbonatada cálcio-magnesiana	P3, P4, P10, P14, P17, P18, P20, P21e Sub1
Cloretada sódica	P1, P2, P12, P13 e Sub2
Cloretada cálcio-magnesiana	P6
Cloretada a sulfatada cálcio-magnesiana	P7, P11 e P16
Cloretada cálcica	Sub3
Bicarbonatada sódica	P5 e P15

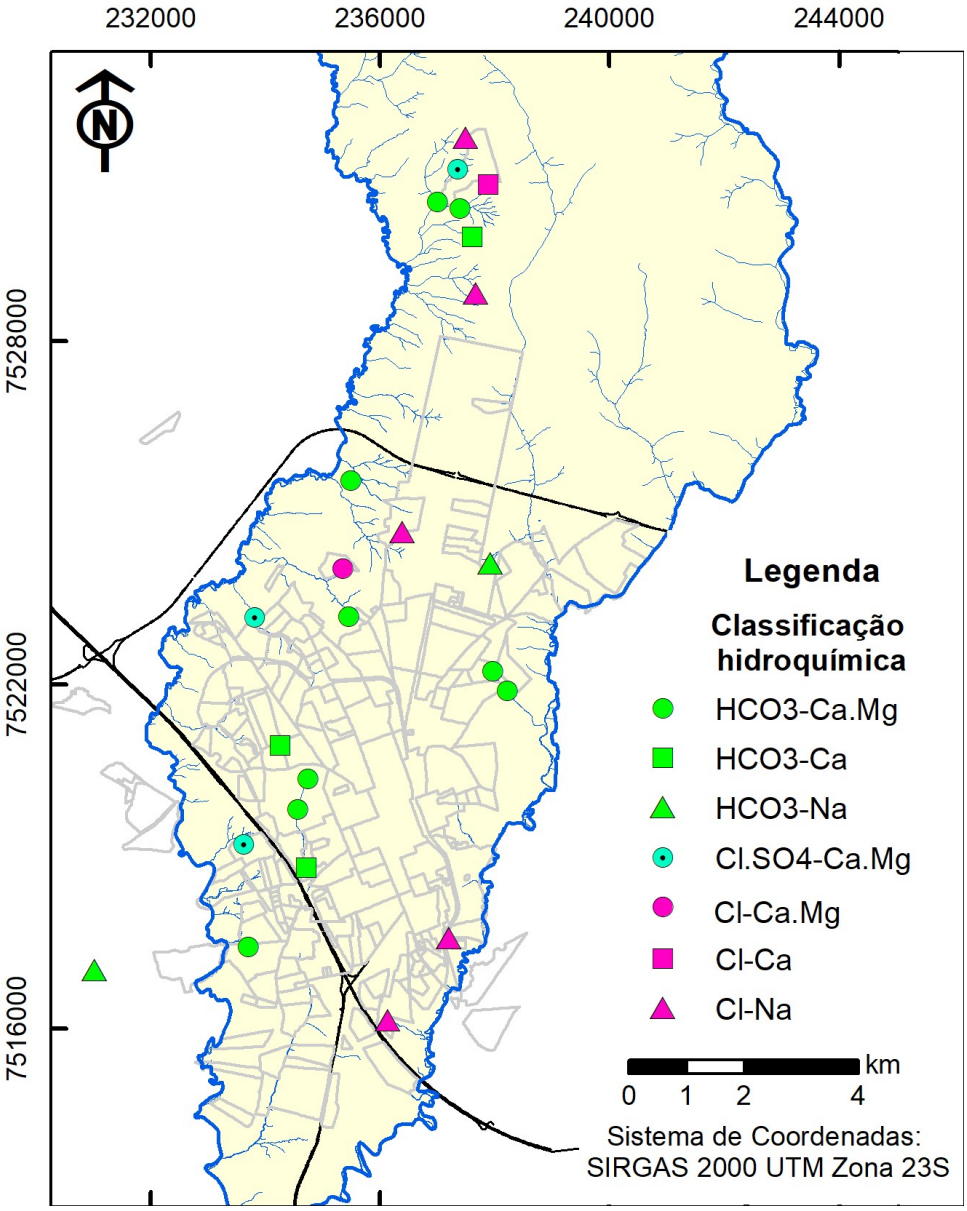


Figura 5.5: Distribuição da classificação hidroquímica nos pontos de descarga estudados.

Acrescentando o diagrama de Stiff na análise, onde é possível visualizar as diferenças de concentrações iônicas, observa-se que, apesar das amostras P5 e P15 caírem próximas as amostras de fossa no diagrama de Piper, suas concentrações iônicas são bem diferentes, assemelhando-se mais à geometria da amostra de chuva.

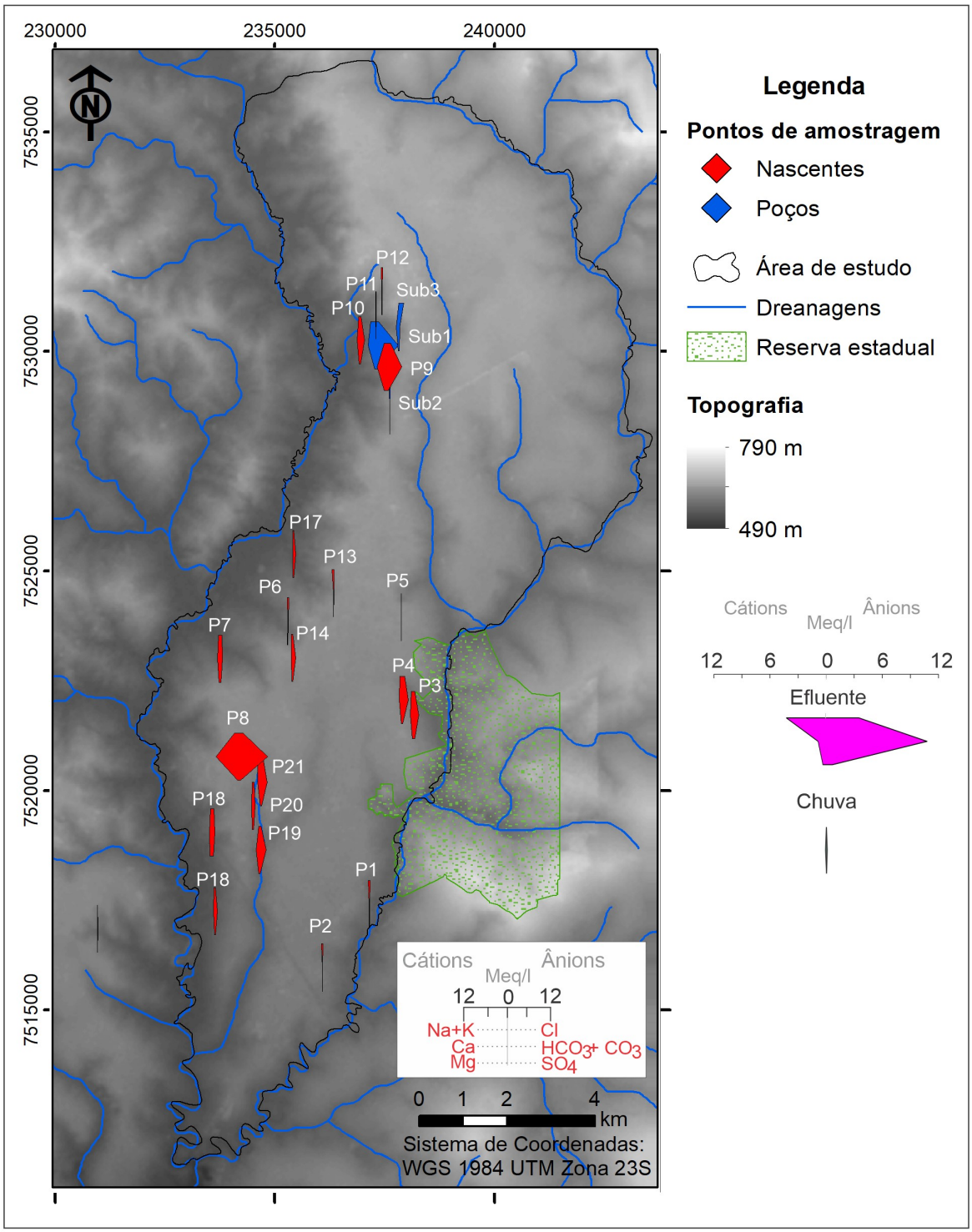


Figura 5.6: Mapa com distribuição dos diagramas de Stiff nos pontos de descarga estudados, em comparação com a média dos valores das análises de fossa e a mediana das amostras de chuva.

5.1.2. Razões iônicas

Com base nas razões NO_3^-/Cl^- versus Cl^- (Figura 5.7) foi possível caracterizar as fontes do nitrogênio e os possíveis caminhos de misturas. Os campos com linhas contínuas são aqueles determinados pelo trabalho de Torres-Martínez *et al*. (2021), e os tracejados são projeções feitas com base nos resultados desse trabalho. Os pontos P5, P14, P15 e P17 caíram dentro, ou muito próximos, do campo de água de chuva, com baixos valores de Cl^- e NO_3^-. Os pontos que apresentaram elevado Cl^- aproximaram-se do campo de esgoto, sendo que o P8, P9 e Sub3 enquadraram-se neste campo, segundo a delimitação de Torres-Martínez *et al*., 2021. Os pontos P6, P20 e Sub1 mostraram uma assinatura de nitrogênio fixado no solo.

Quanto às tendências de misturas, observou-se que o Sub2 mostra uma forte tendência para nitrogênio proveniente da agricultura. Além disso, é possível observar um conjunto de amostras com tendência a nitrificarão e a interferência de nitrogênio de esgoto (P1, P2, P3, P10, P11, P12, P13, P18), com razão NO_3^-/Cl^- próximo a 1, e outro conjunto basicamente tendendo a influência de esgoto (P4, P7, P16, P19 e P21).

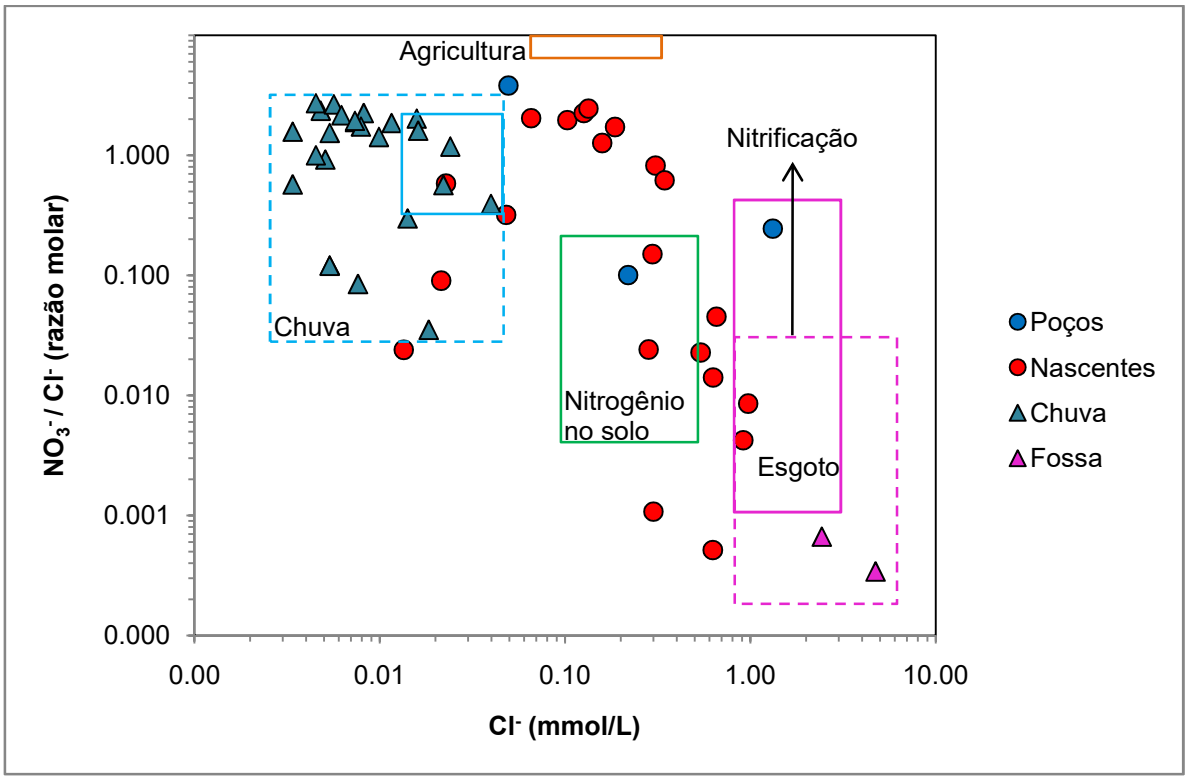


Figura 5.7: Gráfico da razão NO_3^-/Cl^- versus Cl^- para determinação das possíveis fontes do nitrogênio (modificado de TORRES-MARTÍNEZ *et al*., 2021).

5.1.3. PCA

A PC1 é responsável pela maior variância das amostras, com 98,4%, sendo o HCO_3^- e Ca^{2+} os principais íons, com pesos de 0,969 e 0,228. A PC2 é responsável por 0,99% de variância, sendo o Cl^-, Ca^{2+} e SO_4^{2-} os principais íons (Tabela 5.4).

A figura 5.8 apresenta o gráfico de distribuição das amostras. Basicamente, as amostras que se encontram acima do eixo X apresentam altas concentrações dos íons Ca^{2+} e HCO_3^-, além do Cl^-, SO_4^{2-} e Na, sendo esse conjunto circulado pela linha rosa (C1), formado pelos pontos P3, P4, P7, P8, P9, P10, P16, P19, P21 e Sub3. O segundo conjunto (C2), circulado pela linha verde, é formado por amostras com concentrações intermediárias dos íons anteriormente citados. Esse conjunto é formado pelas amostras P14, P17, P18 e P20. O último conjunto (C3), circulado pela linha azul, representa amostras cujas concentrações iônicas são menores, o pH é inferior a 6,0 e apresentam altas concentrações de NO_3^-. É formado pelas amostras P1, P2, P5, P11, P12, P13 e P15.

Tabela 5.4: Autovetores de cada variável e o peso da variância das principais componentes.

Variável	PC 1	PC 2
pH	0,004504	-0,010276
Na	0,072528	-0,15373
K	0,009375	0,045111
Ca	0,22861	0,54563
Mg	0,021491	0,037045
Cl	0,042954	0,79167
HCO_3	0,96933	-0,15682
SO_4	0,020966	0,14252
N total	0,0043945	0,05912
Variância	98,409%	0,995%

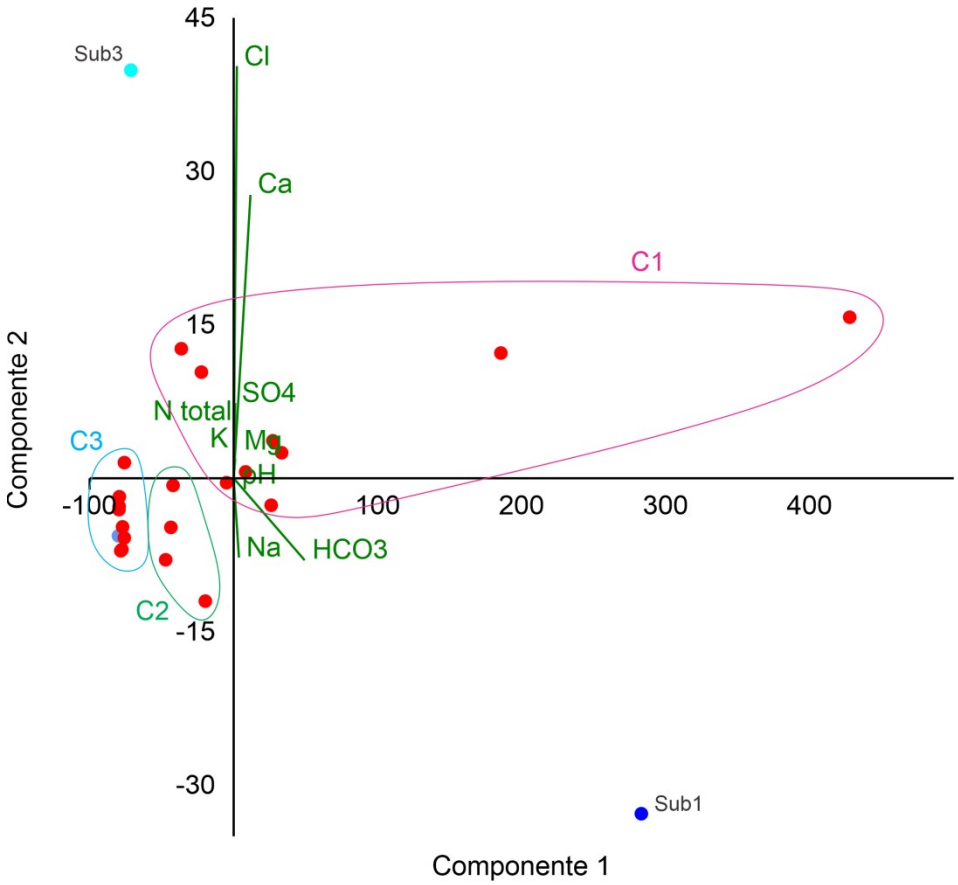


Figura 5.8: Gráfico de Principais Conponentes entre as PCs de maiores variâncias. A linha em rosa representa o Conjunto 1, em verde o Conjunto 2 e em azul o Conjunto 3.

5.3. Análise de correlação

Segundo a análise de correlação de Pearson (Fig. 5.9), as maiores correlações (>60%) ocorrem entre o HCO_3^- e o Na^+, Ca^{2+} e Mg^{2+}, entre o Ca^{2+} e o Na^+, entre o Mg^{2+} e o Na^+, K^+ e Ca^{2+}, entre o Cl^- e Mg^{2+}, e entre o SO_4^{2-} e Mg^{2+}. O nitrogênio não apresenta forte correlação com nenhum dos íons, ocorrendo os maiores valores com o Ca^{2+} (43%), seguido do Cl^- (29%) e o HCO_3^- (25%).

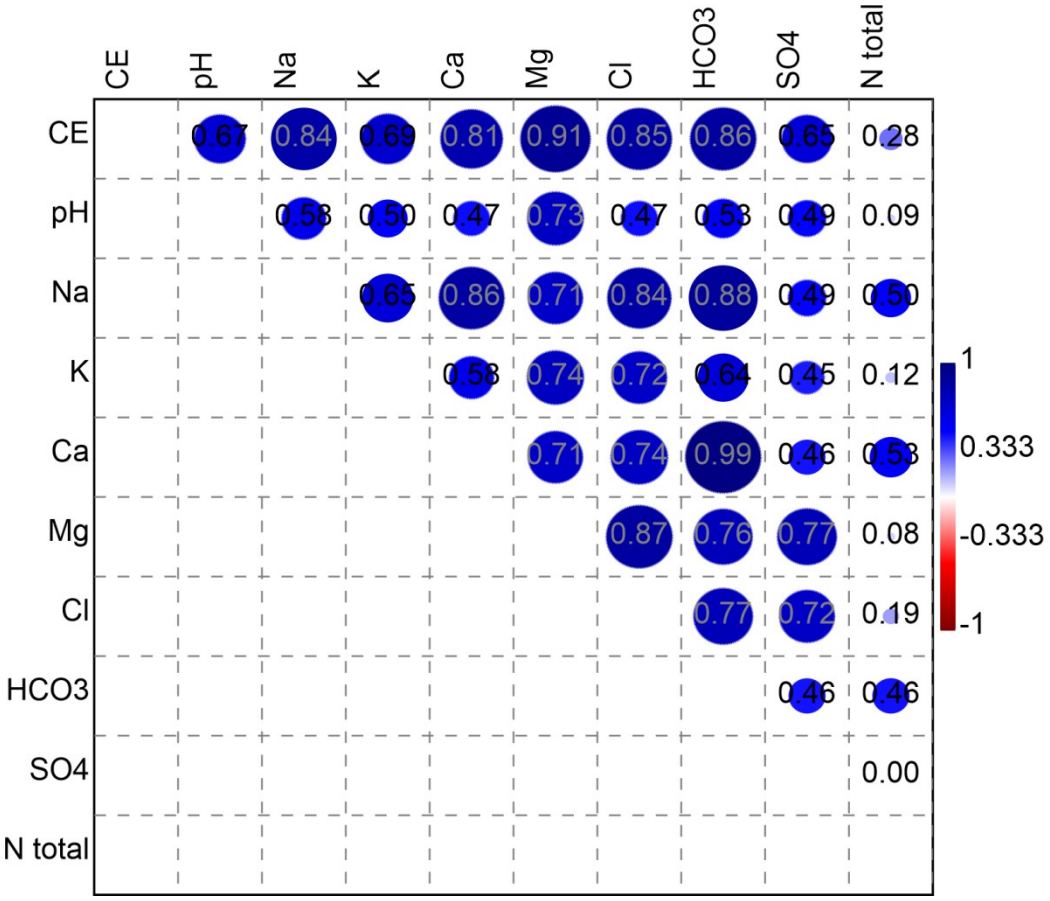


Figura 5.9: Matriz de correlação de Pearson para as amostras de nascentes.

5.4. Isótopos

As amostras de nascentes mostram uma média de $\delta^{18}O$ igual a -6,2 ± 0,54‰ e δD igual a 37,4 ± 3,36‰. O diagrama $\delta^{18}O$-$\delta^{2}H$, apresentado na figura 5.10, demonstra a distribuição da razão isotópica das amostras analisadas. As amostras P1, P3, P4, P5, P7 e P16 caem exatamente sobre a reta meteórica local (LMG). A amostra P11 cai sobre a reta meteórica global (GML). As amostras P6, P9, P17, P18, P19, P20 e P21 caem acima da RML. As amostras P2, P8 e P12 caem abaixo da RML. Essas últimas amostras apresentam valores de d-excess baixas, com média de 8,6 ± 0,4‰, semelhantes às de amostras de torneira (9,3 ± 0,4‰). As amostras P9, P18, P20 e P21 apresentam os maiores valores de d-excess, com média de 15,1 ± 1,0‰, mais próximos as de água subterrânea (15,5 ± 0,5‰).

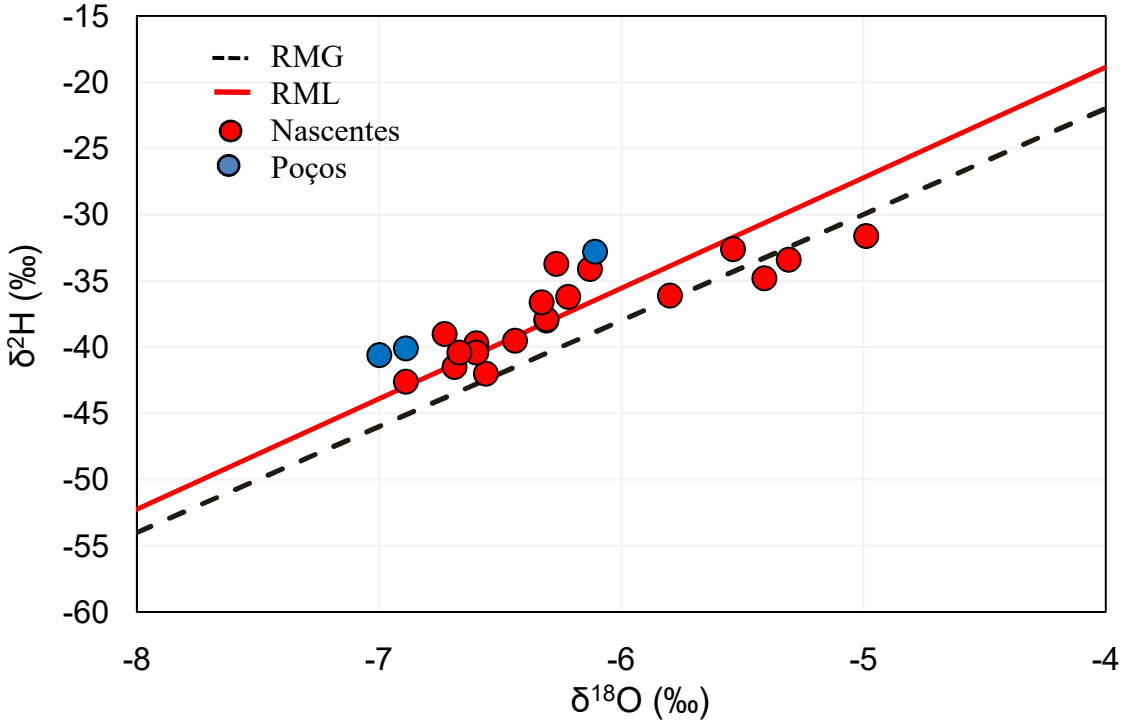


Figura 5.10: Gráfico entre os isótopos estáveis ^{18}O e ^{2}H.

5.5. Simulação em regime estacionário

5.5.1. Recarga

A figura 5.11 representa os valores de recarga obtidos com a simulação. As áreas de vertentes e dominadas pela Formação Corumbataí alterado apresentam as mais baixas recargas no modelo, atribuídas como 0,36 m m/ano, sendo praticamente impermeáveis. Para as regiões dominadas por área urbana, foi atribuída uma recarga entre 67,57 a 91,31 mm/ano. As zonas de alta recarga acontecem no domínio da Formação Rio Claro, sendo as mais altas taxas nas zonas de alta topografia e com domínio de áreas verdes/agricultura, com 347 mm/ano, e a segunda por áreas de menor topografia, com taxa de 326,9 mm/ano.

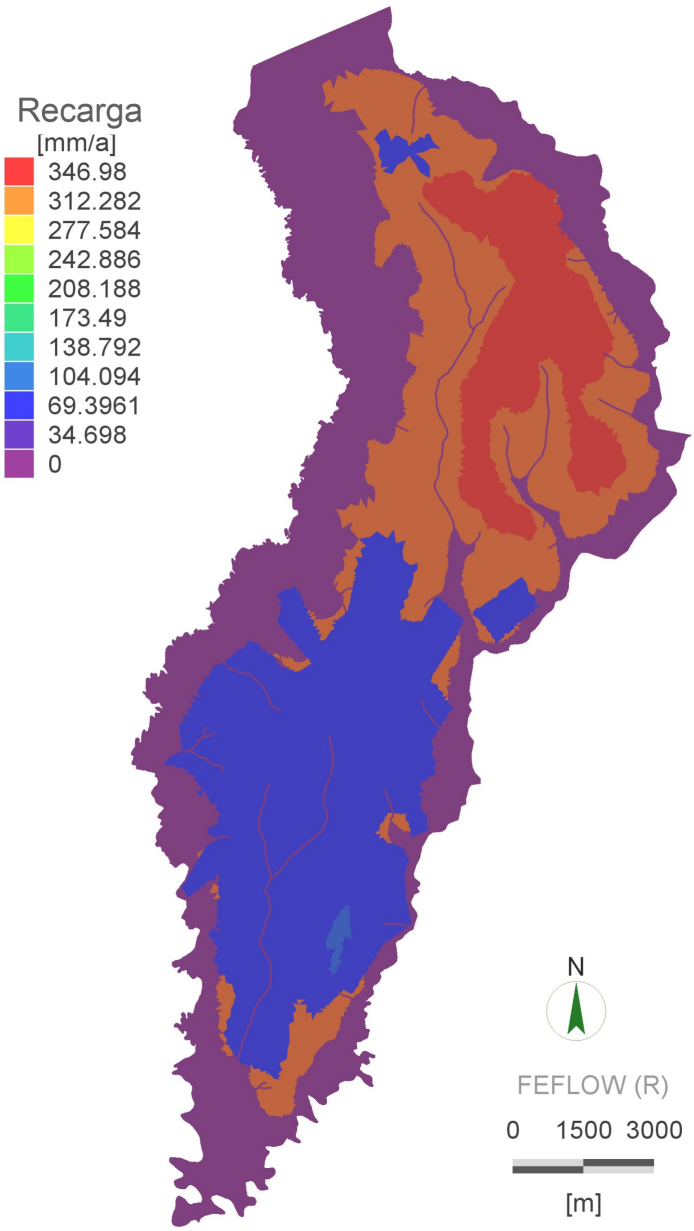


Figura 5.11: Distribuição dos valores de recarga com melhor resposta na simulação.

5.5.2. Condutividade hidráulica

A figura 5.12 representa a distribuição dos valores de condutividade hidráulica adotada no modelo. Formação Rio Claro foi representada, em quase toda a sua extensão, como uma unidade homogênea, assumindo o valor de $1{,}94 \times 10^{-3}$ cm/s, apenas uma área ao sul demonstrou precisar de menor condutividade hidráulica, sendo atribuído a ela um valor de $1{,}74 \times 10^{-4}$ cm/s. Para os aluviões também foi atribuído um valor constante em toda a extensão, de $3{,}82 \times 10^{-3}$ cm/s.

Para a unidade alterada da Formação Corumbataí assumiu-se o valor de $5{,}79 \times 10^{-5}$ cm/s para a primeira camada, enquanto que para as demais foi adotado um valor de $2{,}31 \times 10^{-5}$ cm/s. O intuito foi representar o intemperismo e consequente redução da condutividade para as porções mais profundas.

Esses valores citados foram adotados na condutividade hidráulica horizontal, ou seja, para os eixos X e Y, enquanto que para condutividade hidráulica vertical, eixo Z, foi adotado 10% do valor horizontal.

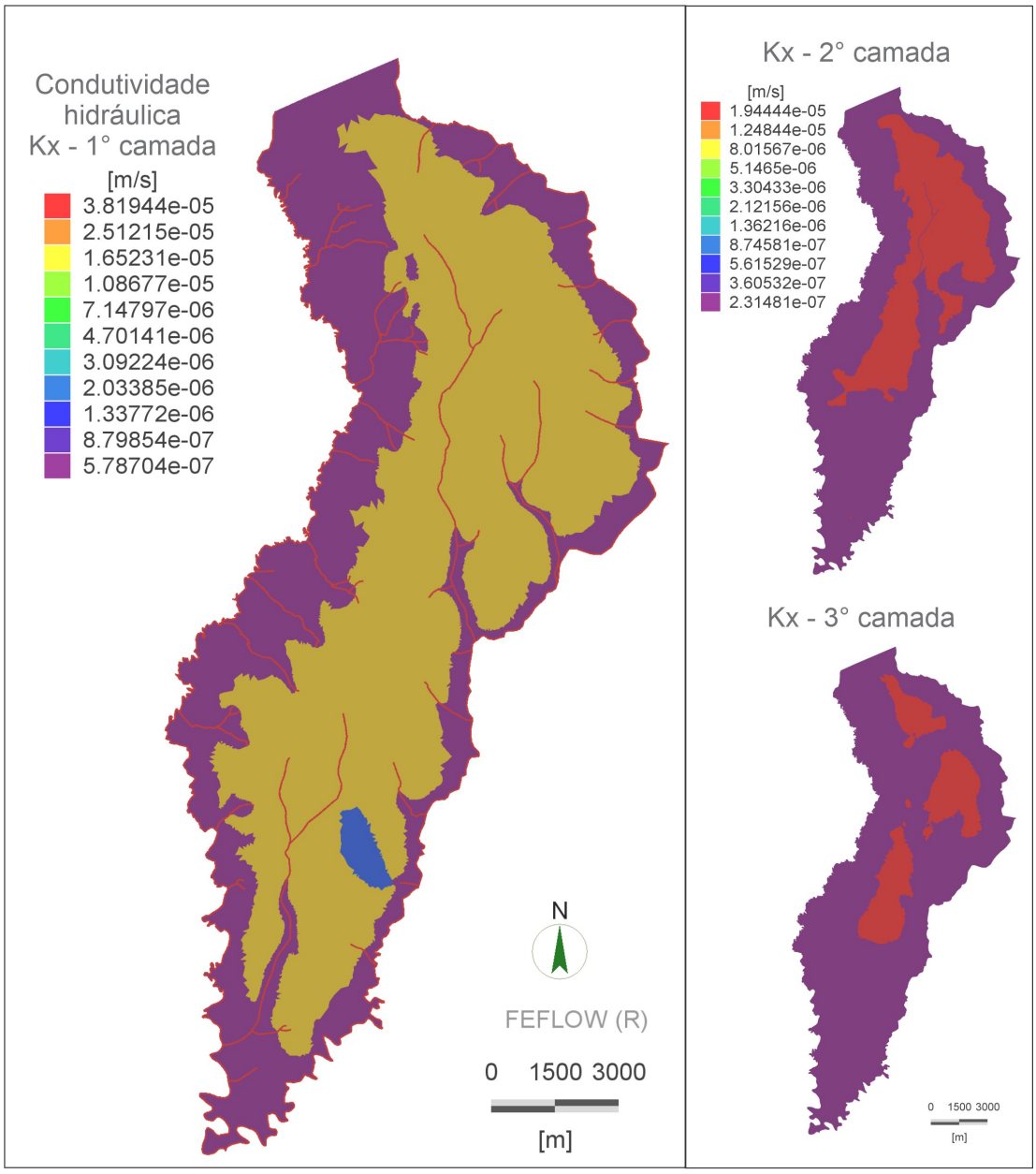


Figura 5.12: Distribuição dos valores de condutividade hidráulica horizontal.

5.5.3. Calibração do modelo

A calibração foi feita através dos 12 pontos de observação. A figura 5.13 apresenta o gráfico de dispersão entre os valores de carga hidráulica calculada e as observadas. Foi obtido um valor de NRMSE = 2,46%.

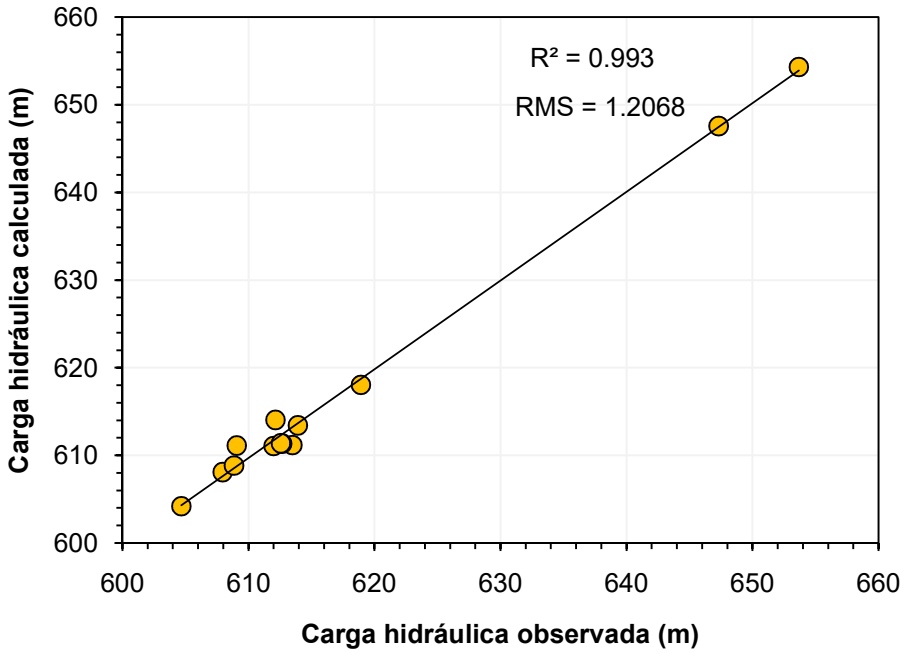


Figura 5.13: Gráfico de correlação dos valores de carga hidráulica observados nos poços de observação versus os calculados pela simulação.

5.5.4. Potenciometria simulada

A figura 5.14 apresenta a distribuição das cargas hidráulicas obtidas na simulação. Nota-se um nível potenciométrico mais elevado ao norte e segue caindo para sul, em conformidade com a topografia.

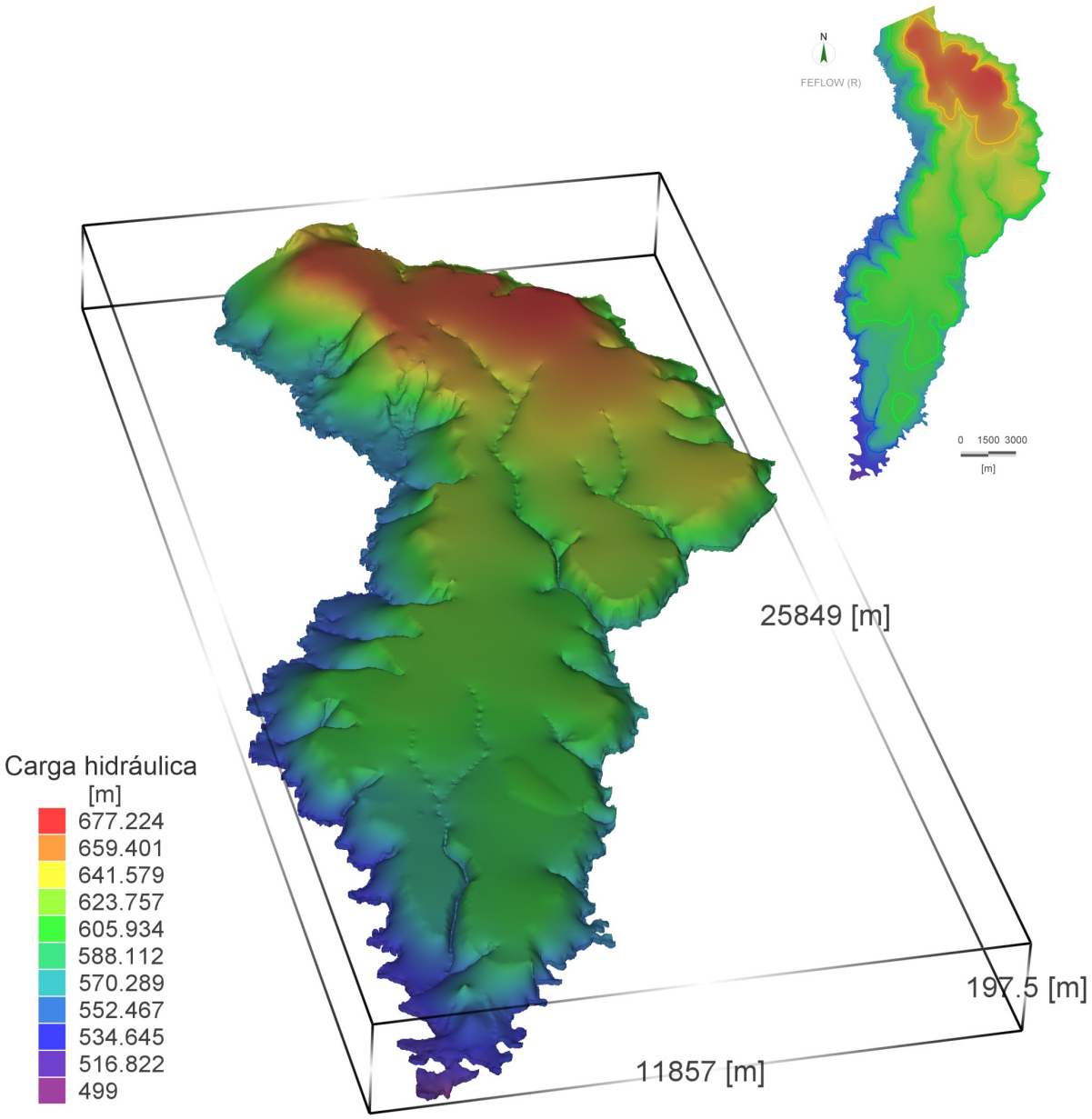


Figura 5.14: Mapa potenciométrico obtido na simuação em regime estacionário.

5.6. Zonas de recarga

A figura 5.14 apresenta a trajetória das partículas. A direção da seta indica de onde a partícula está vindo, ou seja, sua possível trajetória da área fonte até a área de descarga (nascente). Algumas amostras apresentam área-fonte mais distante, enquanto outras nem é possível, na escala do mapa, observar a sua trajetória, pois a área fonte é bem próxima da zona de descarga. A tabela 5.5, no tópico seguinte, apresenta a distância de trajeto de cada ponto de descarga juntamente do comparativo com a idade de advecção da amostra. A maior

distância de trajeto é de 1258 metros (P17), e a menor é de 0 m (P12). A média de distância percorrida é de 406,5 ± 426 m.

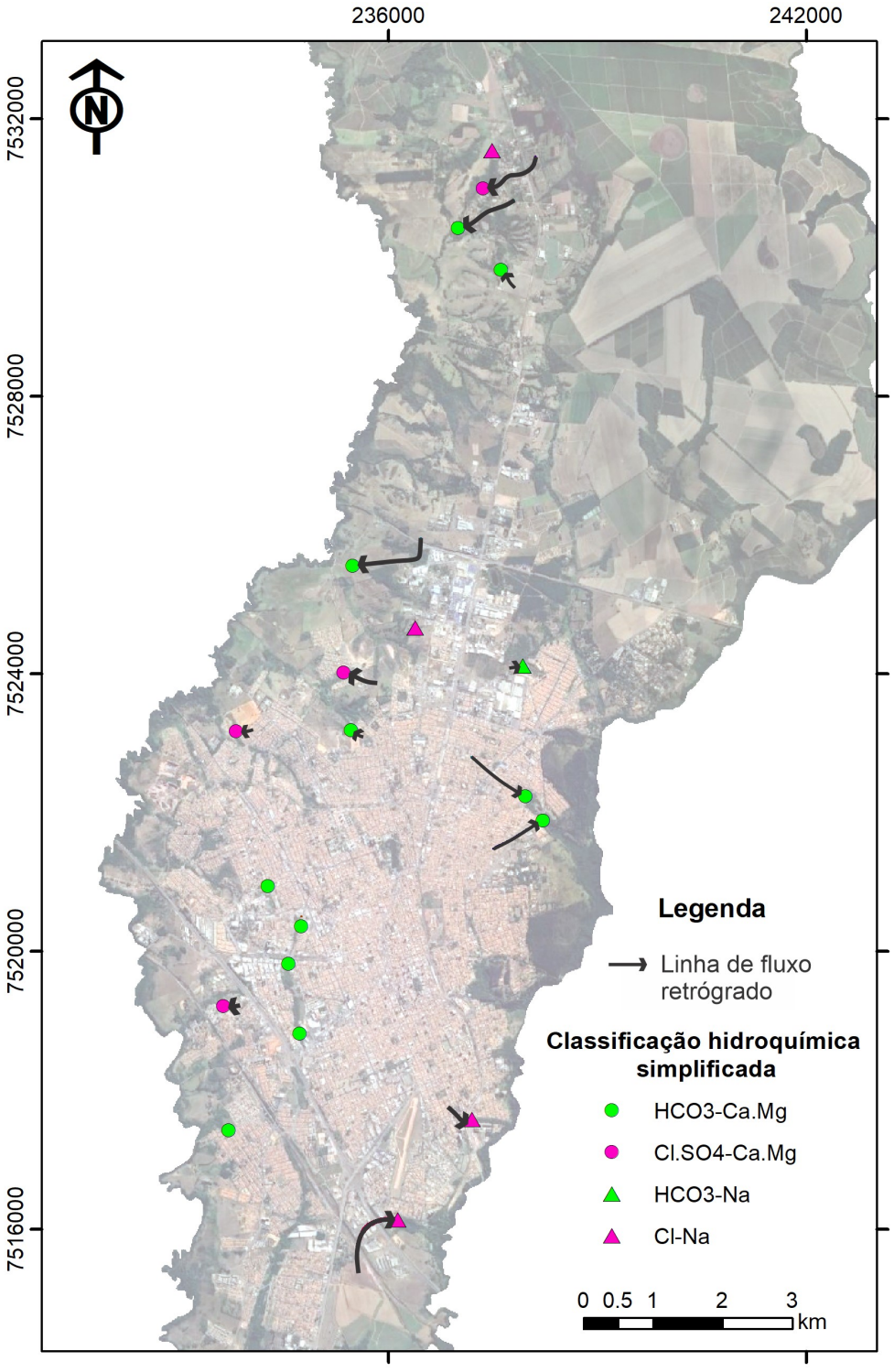


Figura 5.15: Trajetória de fluxo da área de recarga até as nascentes.

5.6.1. Idade de advecção

A tabela 5.5 apresenta a idade de advecção das amostras de água. A idade mais antiga acontece em P1, com 71,9 ± 1,26 anos, enquanto a mais recente acontece em P12, com 0 dias. Com essa informação, foi possível determinar a forma de ocupação presente no período de recarga do aquífero.

Tabela 5.5: Idade de advecção das amostras de nascentes e distância média da trajetória percorrida.

Amostra	Idade média (dias)			Distância (m)			Zona de recarga
P1	-26244	±	459,9	474,0	±	5,2	Rural a pouco urbanizada
P2	-14673	±	2248,4	1015,0	±	89,0	Rural a pouco urbanizada
P3	-6351	±	182,5	814,6	±	6,5	Urbana
P4	-15768	±	383,3	947,9	±	11,0	Urbana
P5	-1179	±	21,9	186,7	±	2,9	Industrial a mista
P6	-11016	±	73,0	515,4	±	1,3	Rural
P7	-193	±	7,3	257,3	±	6,6	Urbana
P8	-6	±	5,8	1,5	±	0,6	Urbana
P9	-3139	±	32,9	319,6	±	1,7	Rural
P10	-2635	±	21,9	913,5	±	1,9	Rural a urbana
P11	-4599	±	94,9	987,0	±	1,7	Rural a mista
P12	0	±	0,0	0,2	±	0,1	Rural
P13	-29	±	0,4	28,0	±	0,2	Industrial a rural
P14	-3165	±	62,1	185,3	±	1,6	Urbana
P16	-310	±	2,2	212,6	±	4,9	Urbana
P17	-1891	±	3,3	1258,0	±	1,3	Rural
P18	-11	±	3,7	8,4	±	2,4	Urbana
P19	-4	±	2,6	3,7	±	2,7	Urbana
P20	-3	±	2,6	1,8	±	1,5	Urbana
P21	-3	±	2,2	0,4	±	0,3	Urbana

6. DISCUSSÃO

A caracterização mineralógica de Oliva e Kiang (2002) demonstraram que a mineralogia do Aquífero Rio Claro é representada apenas por quartzo e caulinita. Desta sorte, não é esperado que a interação rocha/fluído represente um fator determinante para as variações da qualidade da água deste aquífero. Este fato, aliado ao tempo de residência reduzido da água subterrânea, sugere que, em suas condições naturais, a água subterrânea do Aquífero Rio Claro retenha composição próxima da água meteórica. Tal premissa é sustentada pelas características observadas nas amostras P5 e P15, que possuem características hidroquímicas similares àquelas observadas em amostras de água de chuva, descritas por Santos e Gastmans (2006). Em contrapartida, as demais amostras de nascentes e poços rasos que extraem água do Aquífero Rio Claro ostentam, em algum grau, influência de contaminação antrópica, embora as concentrações de NO_3^- não tenha sido excedido em nenhuma das amostras avaliadas.

O diagrama de Piper mostrou que algumas amostras de nascentes apresentam tendência de mineralização, seguindo uma trajetória entre a água de chuva e a água da Formação Corumbataí sã (Sub1), no diagrama (Fig. 5.4). Não é atribuída essa mineralização aos particulados atmosféricos somente, devido à elevada concentração dos íons quando comparado ao padrão das amostras de chuva, evidenciado no diagrama de Stiff (Fig. 5.6). Essa tendência pode estar associada, em partes, à sutil interação água-rocha com a unidade alterada da Formação Corumbataí, o que corrobora com o predomínio de nascentes nessa unidade, conforme observado em campo.

Os métodos de razão iônica NO_3^-/Cl^- e a PCA foram bastante concordantes em classificar as amostras com tendências de contaminação, apontando ainda alta correlação com as elevadas concentrações de íons metálicos segundo os padrões da portaria n° 888/2021 (Tabela 6.1). O aumento de metais na água pode ocorrer pela alteração local das condições ambientais, passando de oxidante a redutora, e favorecendo a solubilização dos metais, situação que pode estar atrelada a interferências antrópicas.

Tabela 6.1: Camparação dos resultados obtidos pelo método de razão iônica, PCA e os íons que ultrapassaram o VMP pela Portaria 888/2021.

Amostra	Razão NO3/Cl	PCA	Íons	Amostra	Razão NO3/Cl	PCA	Íons
P1	T. nitrificação	C3		P11	T. nitrificação	C3	
P2	T. nitrificação	C3		P12	T. nitrificação	C3	
P3	T. nitrificação	C1		P13	T. nitrificação	C3	
P4	**T. esgoto**	**C1**	**Al, Fe, Mn**	P14	Chuva	C2	
P5	Chuva	C3		P16	**T. esgoto**	**C1**	
P6	Solo	C3		P17	Chuva	C2	
P7	**T. esgoto**	**C1**	**Mn, NH_4**	P18	T. nitrificação	C2	
P8	**Esgoto**	**C1**	**Al, Mn, NH_4**	P19	**T. esgoto**	**C1**	**Mn, NH_4**
P9	**Esgoto**	**C1**	**Mn**	P20	Solo	C2	Fe, Mn
P10	T. nitrificação	C1		P21	**T. esgoto**	**C1**	**Fe, Mn**

T = tendência

Apesar da boa classificação obtida pelo método de razão iônica, ele não é totalmente acurado, pois faz uso de apenas duas variáveis para a classificação. Avaliando por meio dele e das demais análises, principalmente pelos valores de CE, reitera-se a afirmação de que, dentro da área de estudo, apenas a amostra P5 assemelha-se à água de chuva. Isso porque, além da constituição minelarógica da Formação Rio Claro, não foi alertado poluição antrópica significativa neste ponto.

O modelo de fluxo retrógrado apresentou uma boa resposta para determinação das áreas de recarga e da idade advectiva da água. Em um primeiro momento havia duas hipóteses:

(i) Quanto mais antiga a água, maior a concentração de íons antropogênicos, devido ao maior tempo de exposição;

(ii) Quanto mais antiga a água, menor a concentração de íons antropogênicos, devido à menor taxa de urbanização.

A tabela 6.2 reúne os principais resultados físico-químicos e isotópicos para comparação com os resultados de idade e ocupação do solo A primeira hipótese é refutada ao comparar a idade da água com os íons antropogênicos, como o NO_3^-, ou com a CE, que indica indiretamente a concentração total de íons (Figura 6.1). O resultado dessa comparação não mostra correlação, demonstrando a inexistência de uma relação de causalidade entre idade e grau de contaminação do aquífero.

Tabela 6.2: Comparação entre os resultados físico-químicos, isotópicos, idade advectiva e classificação hidroquímica das amostras de nascentes.

Amostra	Idade (anos)	CE (µS/cm)	d-excess (‰)	Dist. (m)	NO_3^- (mg/L)	Cl^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	Classificação Hidroquímica
Zona de baixa ocupação urbana (Rural a industrial)								
P1	-71,9	70,3	12,48	474	19,80	6,59	0,08	Cl.Na
P2	-40,2	51	8,32	1015	12,40	5,61	0,04	Cl.Na
P5	-3,23	6,6	12,58	186,7	0,12	0,76	0,05	HCO_3.Na
P6	-30,18	28	13,1	515,4	2,76	10,50	0,33	Cl.Ca-Mg
P9	-8,6	507	14,04	319,6	0,51	34,44	14,19	HCO_3.Ca
P10	-7,22	186	10,1	913,5	15,63	10,90	5,31	HCO_3.Ca-Mg
P11	-12,6	35,0	10,3	987	8,25	2,32	0,21	Cl-SO_4.Ca-Mg
P12	0	54,5	8,48	0,16	17,55	4,47	0,31	Cl.Na
P13	-0,08	43,2	11,72	27,95	12,48	3,64	0,06	Cl.Na
P17	-5,18	62,9	12,96	1258	0,95	1,70	1,10	HCO_3.Ca-Mg
Zona urbanizada								
P3	-17,4	235	12,02	814,6	13,20	12,20	11,00	HCO_3.Ca-Mg
P4	-43,2	127	12,52	947,9	0,02	22,20	2,57	HCO_3.Ca-Mg
P7	-0,53	89,9	12,02	257,3	0,55	22,30	12,00	Cl-SO_4.Ca-Mg
P8	-0,016	430	9,08	1,52	0,24	32,40	10,30	HCO_3.Ca
P14	-8,67	101	10,48	185,3	0,82	0,81	0,30	HCO_3.Ca-Mg
P16	-0,85	205	12,4	212,6	0,76	19,09	21,90	Cl-SO_4.Ca-Mg
P18	-0,03	110	14,84	8,4	20,25	4,74	0,55	HCO_3.Ca-Mg
P19	-0,01	201	13,56	3,7	0,02	10,62	0,54	HCO_3.Ca
P20	-0,009	105	14,94	1,8	0,42	10,01	4,71	HCO_3.Ca-Mg
P21	-0,007	274	16,46	0,35	1,84	23,24	5,29	HCO_3.Ca-Mg

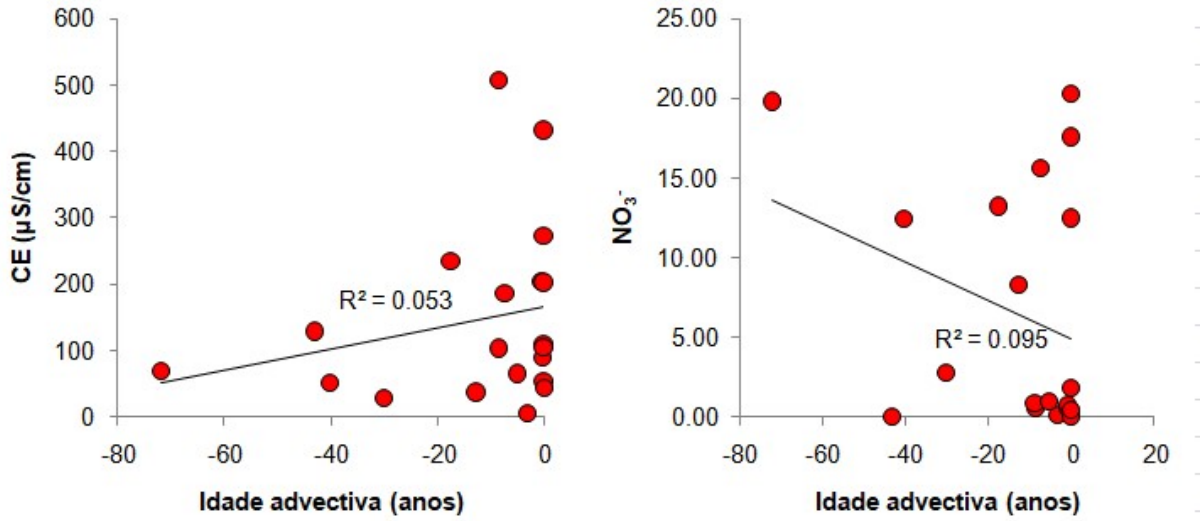


Figura 6.1: Gráfico de correlação entre a idade advectiva da água versus condutividade elétrica e nitrato.

Ao analisar as respostas dos íons antropogênicos e da CE face à ocupação presente durante o período de recarga, observa-se um padrão iônico (Figura 6.2). As concentrações de cloreto e sulfato são superiores na zona urbana, bem como os valores de condutividade elétrica, enquanto na zona rural as maiores concentrações são de nitrato, fato que contradiz os resultados observados por Vystavna *et al*. (2017). No entanto, ao avaliar o íon amônio, este se mostra superior na zona urbana frente à zona rural (Figura 6.3). Portanto, visto este padrão, entende-se que a tendência a contaminação é controlada pela forma de ocupação superficial.

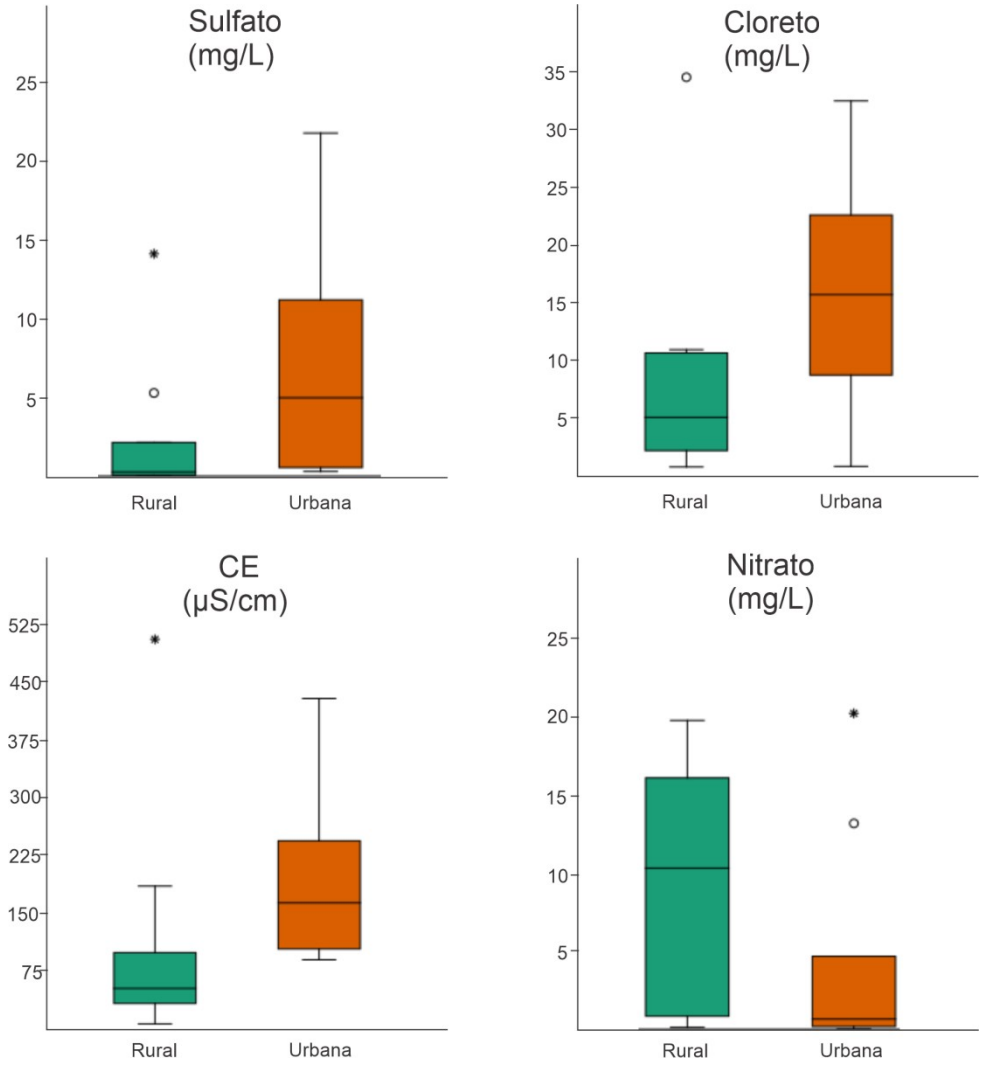


Figura 6.2: Boxplot comparando a variação das concentrações dos íons SO_4^{2-}, Cl^- e NO_3^- e o valor de CE entre as amostras de nascentes da zona rural e da zona urbana.

Carter e Knox (1998) e Varnier (2001) mostraram que as fossas sépticas apresentam cerca de 75% de nitrogênio na forma amoniacal em sua composição e que conforme a pluma de contaminação se afasta da origem, o amônio tende a se converter em nitrato. Portanto, as elevadas concentrações de nitrogênio na forma de NH_4^+ sugerem proximidade da área-fonte e idade recente à carga de contaminante, indicando que o esgoto lançado não teve tempo de se oxidar para NO_3^- antes de atingir a nascente. Esta situação é observada, de maneira bem evidente, na amostra P8, cujas características hidroquímicas e sua idade advectiva sugerem contaminação recente por esgoto doméstico.

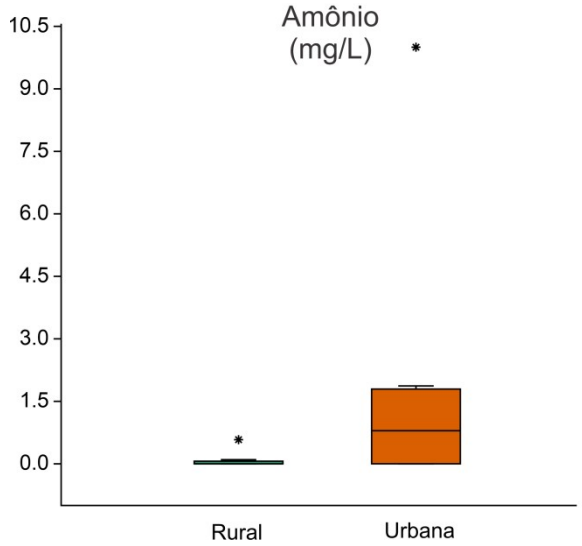


Figura 6.3: Boxplot comparando a concentração de NH_4^+ nas amostras de nascentesda zona rural e urbana.

A classificação hidroquímica também mostra correlação com a forma de ocupação territorial (Tabela 6.2). Na zona urbana há um domínio de amostras bicarbonatadas cálcio-magnesianas, enquanto que as amostras da zona rural, ou que passaram por variações de ocupação territorial (P1 e P2), mostram maior variação hidroquímica. Esse fato pode estar associado à diversidade de atividades potencialmente poluidoras ou uma fonte de contaminação de composição complexa, o que explicaria a variação hidroquímica expressiva em áreas muito próximas, como mostra a figura 5.5.

A análise de correlação não apresentou uma resposta muito esclarecedora ao avaliar o conjunto amostral total (Figura 5.9), devido à grande variação das características

hidroquímicas das amostras. Poderia ser afirmado por meio dela que o NO_3^- e o Cl^- são provenientes de fontes diferentes, devido a baixa correlação (WALI *et al*., 2018). No entanto, como o NO_3^- não é um íon conservativo, como o Cl^-, pode existir a redução da concentração deste íon em decorrência das reações de desnitrificação em porções redutoras do aquífero.

Aplicando a análise de correlação de Pearson separadamente para o conjunto amostral da zona rural e da zona urbana (Figura 6.4), observa-se uma resposta semelhante à classificação hidroquímica. Na zona rural, a alta correlação é geral entre os íons, reiterando uma contaminação complexa, enquanto que na zona urbana há uma forte correlação entre o Cl^-, Na^+ e NH_4^+, que são íons indicativos de contaminação por esgoto doméstico.

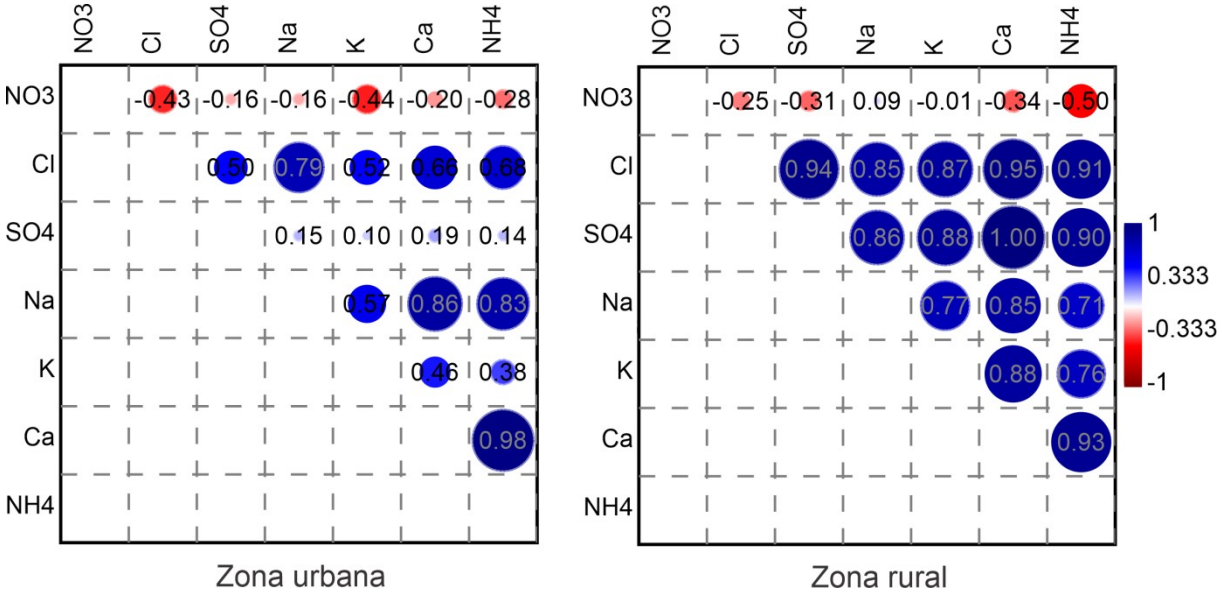


Figura 6.4: Matriz de correlação de Pearson para amostras de nascentes na zona urbana e zona rural.

Essa fonte complexa apontada nas amostras da zona rural poderia ser atribuída ao uso de variados fertilizantes de base nitrogenada e/ou a vinhaça. Segundo Murbach (2017) e Luciano (2017), a zona rural do município de Rio Claro apresenta domínio de atividade agrícola e pecuária, com destaque a cana-de-açúcar e hortaliças, além do uso residencial e industrial. A produção agrícola comumente faz uso de fertilizantes nitrogenados que podem contribuir para o aumento da concentração do íon nitrato nessa área (RIBEIRO e GALBIATTI, 2004; DEGASPARI, 2020), explicando as maiores concentrações deste íon na zona rural. Além disso, o poço Sub3 apresenta indícios de contaminação por esgoto

doméstico/fossa séptica, segundo a abordagem da razão iônica e PCA. Ou seja, a área rural não está isenta desta fonte de contaminação, a pesar de ser demonstrado não ser a única fonte atuante.

A análise por isótopos estáveis não apresentou uma resposta que permitisse ampliar o entendimento sobre as fontes de contaminação. Era esperada uma disparidade da linha meteórica local para as amostras que sofrem com interferências antrópicas. No entanto, a pesar das amostras P2, P12 e P8 se distanciarem da RML, essas amostras e o conjunto total não se distanciam do observado para o padrão isotópico de água meteórica do município de Rio Claro, apontado por Santos (2015). Isso poderia apenas reafirmaria a origem meteórica para as águas do Aquífero Rio Claro.

7. CONCLUSÃO

A avaliação da influência antrópica no aquífero raso do município de Rio Claro através da aplicação de variadas abordagens permitiu estabelecer padrões de contaminação e relacioná-los as possíveis áreas-fonte. Esse entendimento torna-se um primeiro passo para auxiliar no gerenciamento e prevenção da poluição de aquíferos rasos em zonas urbanas.

A primeira e mais simples técnica é a análise físico-química, a qual já havia sido empregada em trabalhos anteriores, que indicaram presença de contaminação por nitrato. Por esta abordagem, nesse trabalho não foram identificados valores excedentes aos permitidos para os principais íons de origem atropogênica. No entanto, foram identificados valores elevados para o nitrato em sua forma reduzida, NH_4^+, e para os íons metálicos Al_2^+, Fe^{2+} e Mn^{2+}, sendo indícios de contaminação recente por esgoto doméstico.

O trabalho de campo se mostrou essencial para a construção do modelo conceitual do aquífero Rio Claro, apontando uma zona condutiva na unidade alterada da Formação Corumbataí, onde ocorre a maioria das nascentes. O modelo de fluxo de trajetória retrógrada permitiu determinar as áreas-fonte de recarga do aquífero e calcular a idade advectiva da água. Por meio disso foi possível avaliar as formas de uso e ocupação da terra desde a idade mais antiga de recarga até o momento atual.

O confronto do uso da terra com as concentrações de íons de origem antropogênica sugerem um padrão de contaminação. Os maiores valores de Cl^-, NH_4^+, SO_4^{2-} e CE ocorrem na zona urbana, enquanto na zona rural o principal íon é NO_3^-. Essa subdivisão amostral mediante a forma de ocupação territorial foi importante para se conseguir observar correlação entre os íons, concluindo que o uso da terra é fator fundamental na caracterização química da água.

O método da razão iônica, a PCA e a correlação de Pearson sugerem que as nascentes presentes na zona urbana sofrem interferências de contaminação por esgoto doméstico. Na zona rural a fonte de contaminação não foi tão explícita como na zona urbana. Os resultados obtidos até o momento apontam para uma possível influência de fertilizantes de base nitrogenada e/ou vinhaça, além do esgoto doméstico.

Esses resultados demonstram que, apesar de haver a interferência do vazamento da rede de esgoto doméstico e/ou fossas sépticas, essas não são as únicas fontes de contaminação das águas do aquífero Rio Claro. No entanto, a proveniência dessa terceira fonte ainda se mostra indistinta.

Recomenda-se a realização de campanhas de amostragem adicionais em períodos de seca, a fim de avaliar a ocorrência de variações na concentração dos íons antropogênicos ao longo do ano. A menor diluição com a água meteórica pode aportar contaminações excedentes, as quais não foram observadas aqui, e/ou melhorar a correlação entre os íons. Além disso, um mapeamento de maior detalhe do uso e ocupação do solo pode auxiliar no esclarecimento da terceira fonte de contaminação observada na zona rural.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, F. F. M.. Fundamentos geológicos do relevo paulista. Bol. **Instituto Geográfico e Geológico**, n. 41, p. 169-263, 1964.

ANDERSON, M. P.; *et al*.,. Applied groundwater modeling: simulation of flow and advective transport. **Academicpress**, 2015.

ANDRADE, S. M.; SOARES, P. C. Geologia de semi-detalhe do centro-leste do Estado de São Paulo. **Ponta Grossa, Petrobrás.(Relatório interno, DESUL, 407)**, 1971.

ASSINE, M. L.; ZACHARIAS, A. A.; PERINOTTO, J. A. J. Paleocorrentes, paleogeografia e sequências deposicionais da Formação Tatuí, centro-leste do Estado de São Paulo. **Brazilian Journal of Geology**, v. 33, n. 1, p. 33-40, 2003.

BACARO, F. Vulnerabilidade natural e risco à contaminação do aquífero livre da área urbana de Rio Claro-SP. 2015.

BAIR, E. Scott. Model (in) validation--A view from the courtroom. **Ground Water**, v. 32, n. 4, p. 530, 1994.

BARBOSA, Octavio; DE ANDRADE GOMES, Franklin. Pesquisa de petróleo na bacia do rio Corumbataí, Estado de São Paulo. **Ministério da Agricultura**, Departamento Nacional da Produção Mineral, Divisão de Geologia e Mineralogia, 1958.

BERNANRDI, J. V. E. *et al*. Aplicação da análise das componentes principais na ordenação dos parâmetros físico-químicos no alto rio Madeira e afluentes, Amazônia Ocidental. 2009.

BJORNBERG, A. J. S.; LANDIM, P. M. B. Contribuição ao estudo da formação Rio Claro (Neocenozóico). **Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia**, v. 15, n. 4, p. 43-67, 1966.

BONOTTO, D. M.; MANCINI, L. H. Estudo hidroquimico e isotópico dos aquiferos de Rio Claro (SP). **Geochimica Brasiliensis**, v. 6, n. 2, 1992.

CAETANO-CHANG, M. R. A formação Pirambóia no centro-oeste do estado de São Paulo. Tese de Doutorado. **Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista**. 1997.

CANTER, L. W.; KNOX, R. C. Septic tank system effects on ground water quality. **Routledge**, 2017.

CLARK, I. D.; FRITZ, P. Environmental isotopes in hydrogeology. **CRC press**, 1st ed., 328 p., 1997.

CLARK, I. D.; FRITZ, P. Environmental isotopes in hydrogeology. **CRC press**, 2013.

CLEMENT, T. P. Complexities in hindcasting models—When should we say enough is enough?. **Groundwater**, v. 49, n. 5, p. 620-629, 2011.

COSTA, P. P. B. Modelagem geológica e análise hidroquímica sobre ocorrências de nitrato nas águas subterrâneas no aquífero Rio Claro (SP). 2018.

CRAIG, H. Isotopic variations in meteoric waters. **Science**, v. 133, n. 3465, p. 1702-1703, 1961b.

CRAIG, H. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. **Science**, v. 133, n. 3467, p. 1833-1834, 1961a.

DAEE - Estudo de Águas Subterrâneas, Região Administrativa 5 (Campinas), SP. São Paulo, 2V. 1981.

DANELON, Olga M.; MOREORA-NORDEMANN, L. M. Ocorrência natural e antropogênica de Cl-, Na+, NO3-, NH4+ e SO4-na bacia do Rio Quilombo, Cubatâo-SP. **Rev. Bras. Geociênc**, v. 21, n. 1, p. 96-101, 1991.

DANSGAARD, W. Stable isotopes in precipitation. **tellus**, v. 16, n. 4, p. 436-468, 1964.
DELLAGIUSTINA, A. Determinação das concentrações de nitrogênio e fósforo dissolvidos em diferentes locais do Rio Itajaí-Açu. Dissertação. UFSC. 2000.

FETTER, C. W. Applied hydrogeology. **Waveland Press**, 2018.

FEITOSA, F. A. C. *et al*. Hidrogeologia: conceitos e aplicações. **CPRM**, 2008.

FOSTER, S. S. D.; HIRATA, R. C. A. Groundwater pollution risk assessment; a methodology using available data. In: **Groundwater pollution risk assessment; a methodology using available data**. 1988. p. 86-86.

FRANÇA, Almério Barros; WINTER, Wilson Rubem; ASSINE, Mario Luís. Arenitos Lapa-Vila Velha: um modelo de trato de sistemas subaquosos canal-lobos sob influência glacial, Grupo Itararé (CP), Bacia do Paraná. **Brazilian Journal of Geology**, v. 26, n. 1, p. 43-56, 1996.

FREEZE, A.; J. A. CHERRY. Groundwater. Prentice Hall, Inc., **Eaglewood Cliffs, New Jersey**, 604 p., 1979.

FREITAS, R. O. *et al*. Projeto de levantamento geológico de formações superficiais. **Atas**, v. 2, p. 263-277, 1979.

FULFARO, V. J. *et al*. A Formação Tatuí (P) no Estado de São Paulo. **In: SBG, 33 Congresso Brasileiro de Geologia, Rio de Janeiro, Anais**, v.2, p. 711-724. 1984.

FÚLFARO, V. J.; SUGUIO, K. A formação Rio Claro (Neocenozóico) e seu ambiente de deposição. **Revista do Instituto Geográfico e Geológico**, v. 20, p. 45-60, 1968.

GHESQUIÈRE, O. *et al*. Scenarios of groundwater chemical evolution in a region of the Canadian Shield based on multivariate statistical analysis. **Journal of Hydrology: Regional Studies**, v. 4, p. 246-266, 2015.

GLEICK, P. H. Water in crisis: paths to sustainable water use. **Ecological applications**, v. 8, n. 3, p. 571-579, 1998.

GONÇALVES, R. D.; CHANG, H. K. Condutividade hidráulica da formação rio claro a partir de ensaios granulométricos. **Holos Environment**, v. 18, n. 1, p. 44-58, 2018.

GONÇALVES, R. D. Modelagem Numérica e Avaliação Hidrogeológica do Aquífero Rio Claro. 2016.

GRIMMEISEN, F. *et al*. Isotopic constraints on water source mixing, network leakage and contamination in an urban groundwater system**. Science of the Total Environment**, v. 583, p. 202-213, 2017.

HACHIRO, J.; COIMBRA, A. M.; MATOS, S. L. F. Caráter cronoestratigráfico da unidade Irati. 1993, Anais.. Rio Claro: p. 62-63.Unesp, 1993.

HIRATA, R.; CONICELLI, B. P. Groundwater resources in Brazil: a review of possible impacts caused by climate change. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 84, p. 297-312, 2012.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo. São Paulo, 1981b. 2 mapas Escala 1:1.000.000. (Série Monografias)**.
JASECHKO, S. Global isotope hydrogeology—Review. **Reviews of Geophysics**, v. 57, n. 3, p. 835-965, 2019.

KAMAUNJI, V. D. *et al*. Hydrogeochemical evolution and groundwater quality assessment using chemical systematics, statistical techniques, and pollution index of groundwater (PIG): a case study. 2021.

KELEPERTZIS, E. *et al*. Assessment of natural and anthropogenic contamination sources in a Mediterranean aquifer by combining hydrochemical and stable isotope techniques. **Science of The Total Environment**, p. 159763, 2022.

KLAAS, D. K. S. Y. *et al*. Development of groundwater vulnerability zones in a data-scarce eogenetic karst area using Head-Guided Zonation and particle-tracking simulation methods. **Water research**, v. 122, p. 17-26, 2017.

KOHN, K. E. Conceptualization and characterization of ground-water systems using Geographic Information Systems. **Engineering Geology**, v. 42, n. 2-3, p. 111-118, 1996.

KOPÁČEK, J. *et al*. Sulphate leaching from diffuse agricultural and forest sources in a large central European catchment during 1900–2010. **Science of the Total Environment**, v. 470, p. 543-550, 2014.

KÖPPEN, W.; GEIGER, R. Das geographische System der Klimate. Handbuch der Klimatologie. – Gebru¨der Borntra¨ger, v.1, 1–44, part C.Berlim,1936.

LANDIM, P. M. B.; SOARES, P. C.; GAMA, J. R. E. Estratigrafia do noroeste da bacia sedimentar do Paraná, p.45 **(Curso de Especialização: Convênio IPT.- UNESP - Rio Claro)**.1980.

LANDIM, P. M. B. O Grupo Passa Dois (P) na Bacia do Rio Corumbataí (SP). 1970. **Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo**.

LANG, Y. C. *et al*. Geochemistry of surface and ground water in Guiyang, China: water/rock interaction and pollution in a karst hydrological system. **Applied geochemistry**, v. 21, n. 6, p. 887-903, 2006.

LIU, C. Q. *et al*. Using δ15N-and δ18O-values to identify nitrate sources in karst ground water, Guiyang, Southwest China. **Environmental science & technology**, v. 40, n. 22, p. 6928-6933, 2006.

LUCIANO, W. R. Agricultura familiar no contexto da Feira do Produtor Rural Feira Corujão no município de Rio Claro-SP. Rio Claro. Trabalho de Graduação. **UNESP-IGCE**.2017.

MACHADO, Fabio Braz *et al*. As rochas intrusivas da formação Serra Geral na porção leste da bacia do Paraná no estado de São Paulo: aspectos petrográficos e geoquímicos–resultados preliminares. **Geosciences= Geociências**, v. 24, n. 1, p. 5-17, 2005.

MAJUMDER, P.; ELDHO, T. I. A new groundwater management model by coupling analytic element method and reverse particle tracking with cat swarm optimization. **Water resources management**, v. 30, n. 6, p. 1953-1972, 2016.

MASSOLI, M. Caracterização litofaciológica das formações Pirambóia e Botucatu, em superfície, no município de Ribeirão Preto (SP), e sua aplicação na prospecção de águas subterrâneas. Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista**. Instituto de Geociências e Ciências Exatas.** 2007.

MCCALLUM, J. L.; COOK, P. G.; SIMMONS, C. T. Limitations of the use of environmental tracers to infer groundwater age. **Groundwater**, v. 53, n. S1, p. 56-70, 2015.

MEDEIROS, C B. Avaliação da vulnerabilidade a contaminação das águas subterrâneas do aquífero Rio Claro na mineração Mandu, distrito de Ajapi-Rio Claro-SP. 2012.

MELO, M.S. *et al*. Fácies sedimentares da Formação Rio Claro, neocenozóico da depressão periférica paulista. **Revista do Instituto Geológico**, v. 18, n. 1-2, p. 49-63, 1997.

MELO, M. S.; COIMBRA, A. M.; CUCHIERATO, G. Fácies sedimentares da Formação Rio Claro, neocenozóico da depressão periférica paulista. **Revista do Instituto Geológico**, v. 18, n. 1/2, p. 49-63, 1997.

MENGIS, M. *et al*. Multiple geochemical and isotopic approaches for assessing ground water NO3− elimination in a riparian zone. **Groundwater**, v. 37, n. 3, p. 448-457, 1999.
MILANI, E. J. *et al*. Bacias sedimentares brasileiras: cartas estratigráficas. **Boletim de Geociencias da PETROBRAS**, v. 15, n. 2, p. 183-205, 2007.

MILANI, E. J. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental. Tese de Doutorado. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**. 1997.

MONTEIRO, CA de F. A dinâmica climática e as chuvas no estado de São Paulo: estudo geográfico sob forma de atlas. **Universidade de São Paulo, Instituto de Geografia, São Paulo**, 1973.

MURBACH, B. A. Organização do espaço agrário e dinâmica em área de expansão periurbana no município de Rio Claro-SP. Rio Claro. Trabalho de Graduação. **UNESP-IGCE**. 2017.

NAIDU, S. *et al*. Hydrogeochemical processes regulating the groundwater quality and its suitability for drinking and irrigation purpose in parts of coastal Sindhudurg District, Maharashtra. **Journal of the Geological Society of India**, v. 97, n. 2, p. 173-185, 2021.

NEUPAUER, R. M.; WILSON, J. L. Adjoint method for obtaining backward-in-time location and travel time probabilities of a conservative groundwater contaminant. **Water Resources Research**, v. 35, n. 11, p. 3389-3398, 1999.

NEUPAUER, R. M.; WILSON, J. L. Backward probabilistic model of groundwater contamination in non-uniform and transient flow. **Advances in Water Resources**, v. 25, n. 7, p. 733-746, 2002.

NEUPAUER, R. M.; WILSON, J. L. Numerical implementation of a backward probabilistic model of groundwater contamination. Groundwater, v. 42, n. 2, p. 175-189, 2004.

NOGUEIRA, G. E. H.; CHANG, H. K. Simulação numérica de fluxo de águas subterrâneas do Aquífero Rio Claro, porção nordeste do município de Rio Claro, SP. **Águas Subterrâneas**, v. 29, n. 2, p. 175-190, 2015.

OLIVA, A. Estudo hidrogeológico da Formação Rio Claro no município de Rio Claro – SP. 71 f. (Dissertação de Mestrado) - **Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Unesp**, Campus de Rio Claro, 2002.

OLIVA, A. Estudo hidrofaciológico do aquífero Rio Claro no município de Rio Claro-SP. Tese de Doutorado. **Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista** 2006.
OLIVA, A.; KIANG, C. H. Caracterização hidroquímica de águas subterrâneas no município de Rio Claro-SP. **Águas Subterrâneas**, 2002.

PAN, G. *et al*. Groundwater-flow-system characterization with hydrogeochemistry: A case in the lakes discharge area of the Ordos Plateau, China. **Hydrogeology Journal**, v. 27, n. 2, p. 669-683, 2019.

PASTÉN-ZAPATA, E. *et al*. Assessment of sources and fate of nitrate in shallow groundwater of an agricultural area by using a multi-tracer approach. **Science of the Total Environment,** v. 470, p. 855-864, 2014.

PAZINI, K. C. Estimativa da vulnerabilidade natural e perigo de contaminação do aquífero Rio Claro. 2016.

PAULO E SILVA, F.; CHANG, H. K. Interferências da atividade mineraria argileira nos recursos hídricos da bacia do Ribeirão Santa Gertrudes/SP – Estudo de Caso. São Paulo. 2017.

PEATE, D.W.; HAWKESWORTH, C. J.; MANTOVANI, M. S. M. Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. Bulletin **of Volcanology**, v. 55, n. 1, p. 119-139, 1992.

PEDDE, S.; KROEZE, C.; RODRIGUES, L. N. Escassez hídrica na América do sul: situação atual e perspectivas futuras. **XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos**, 2013.

PENTEADO, M. M. Geomorfologia do setor centro-ocidental da Depressão Periférica Paulista. **Universidade de S. Paulo, Instituto de Geografia**, 1976.

PERINOTTO, A. RC Turismo pedagógico: uma ferramenta para educação ambiental. **Caderno virtual de Turismo**, v. 8, n. 1, p. 100-103, 2008.

PERINOTTO, J. A. J. Análise estratigráfica da sequência portadora de carvão na região de Cerquilho (SP). **Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo**. 1987.

PIPER, A. M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. Eos, **Transactions American Geophysical Union**, v. 25, n. 6, p. 914-928, 1944.

QUIRINO, R. C. Tratamento de dados hidroquímicos dos aquíferos do município de Rio Claro (SP) e adjacências. 2016.

RAJU, N. J.; RAM, P.; DEY, S. Groundwater quality in the lower Varuna river basin, Varanasi district, Uttar Pradesh. **Journal of the Geological Society of India**, v. 73, n. 2, p. 178-192, 2009.

REDWAN, M. *et al*. Sources and health risk assessments of nitrate in groundwater, West of Tahta area, Sohag, Egypt. **Episodes Journal of International Geoscience**, v. 43, n. 2, p. 751-760, 2020.

REN, X. *et al*. Mechanism of groundwater recharge in the middle-latitude desert of eastern Hunshandake, China: diffuse or focused recharge?. **Hydrogeology Journal**, v. 27, n. 2, p. 761-783, 2019.

RIBEIRO, A. G.; GALBIATTI, J. A. Contaminação por nitrato e sódio da água percolada e da planta de alface irrigada com água residuária. **Holos Environment**, v. 4, n. 1, p. 56-67, 2004.

RIO CLARO. Prefeitura Municipal de Rio Claro - SP. Diagnóstico Ambiental e Desenvolvimento de Sistemas de Implementações de Projetos de Recuperação da Qualidade dos Corpos d'água. Volume I. **Rio Claro**, 2014a. 87 p. Disponível em: <VolumeILevantamento.pdf (rioclaro.sp.gov.br)> Acesso em: 13 nov. 2022.

ROBERTSON, W. D.; CHERRY, J. A.; SUDICKY, E. A. Ground-water contamination from two small septic systems on sand aquifers. **Groundwater**, v. 29, n. 1, p. 82-92, 1991.

ROCHA, G. *et al*. Mapa de águas subterrâneas do Estado de São Paulo: escala 1: 1.000. 000: nota explicativa. **IG-Instituto Geológico: IPT Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo: CPRMServiço Geológico do Brasil**, 2005.

ROZANSKI, K. *et al*. Isotopic patterns in modern global precipitation. **Geophysical Monograph-American Geophysical Union**, v. 78, p. 1-1, 1993.

SATO, V. S. Simulação numérica de fluxo de águas subterrâneas: projetos Ambrósia e Bonsucesso, Paracatu (MG). 2018.

SANTOS, V.; GASTMANS, D. Composição química da água de chuva em Rio Claro (SP). **Revista do Instituto Geológico**, v. 37, n. 2, p. 45-60, 2016.

SCHNEIDER, R. *et al*. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: **Congresso brasileiro de Geologia**. p. 41-65. 1974.

SECOFEHIDRO. Diagnóstico Ambiental e Desenvolvimento de Sistemas de Implementações de Projetos e Recuperação da Qualidade dos Corpos D'água. EcosBio. Vol. I. 2013.
SEPE, P. M. Comportamento do aquífero Itararé no município de Piracicaba e áreas vizinhas. **Rio Claro. 182p. Instituto de Geociências/UNESP (Dissertação de Mestrado)**, 1990.

SINGH, A. K. *et al*. Precipitation chemistry and occurrence of acid rain over Dhanbad, coal city of India. **Environmental monitoring and assessment**, v. 125, n. 1, p. 99-110, 2007.

SOARES, P. C; LANDIM, P. M. B. Depósitos cenozóicos na região centro sul do Brasil. **Notícia Geomorfológica**, v. 16, n. 31, p. 17-39, 1976.

SOARES, P. C. O limite glacial/pós-glacial do Grupo Tubarão no Estado de São Paulo. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 44, p. 333-342, 1972.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater is a joint publication of the American Public Health Association (APHA), the American Water Works Association (AWWA), and the Water Environment Federation (WEF). 1368 pages. 2012.

STIFF, H. A. The interpretation of chemical water analysis by means of patterns. **Journal of petroleum technology**, v. 3, n. 10, p. 15-3, 1951.

STRADIOTO, M. R. Estudo hidroquímico das águas superficiais e de chuva na área de ocorrência da formação Rio Claro no município de Rio Claro/SP. **Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, Trabalho de Conclusão de Graduação–Geologia**, 2004.

STRADIOTO, M. R.; KIANG, C. H. Caracterização hidroquímica e isotópica das águas superficiais, pluviais e subterrâneas do município de Rio Claro/SP. **Águas Subterrâneas**, 2010.

TERAMOTO, E. H. *et al*. Probabilistic backward location for the identification of multi-source nitrate contamination. **Stochastic Environmental Research and Risk Assessment**, v. 35, n. 4, p. 941-954, 2021.

TONETTO, Érica Martini; BONOTTO, Daniel Marcos. MAPEAMENTO HIDROQUÍMICO NA REGIÃO DE RIO CLARO E ADJACÊNCIAS (SÃO PAULO-BRASIL). **Águas Subterrâneas**, 2002.

TORRES-MARTÍNEZ, J.A.; MORA, A.; MAHLKNECHT, J; DAESSLÉ, L.W; CERVANTES-AVILÉS,P.A.; LEDESMA-RUIZ, R. Estimation of nitrate pollution sources and transformations in groundwater of an intensive livestock-agricultural area (Comarca Lagunera), combining major ions, stable isotopes and MixSIAR model. **Environmental Pollution**, v. 269, p. 115445, 2021.

TROPPMAIR, H. Aspectos geográficos. Rio Claro Sesquicentenária. **Museu Histórico e Pedagógico Amador Bueno da Veiga**, p. 75-87, 1978.

TROPPMAIR, H. Atlas da qualidade ambiental e de vida de Rio Claro-SP. **Rio Claro: UNESP**, 1992.

VARNI, M.; CARRERA, J. Simulation of groundwater age distributions. **Water Resources Research**, v. 34, n. 12, p. 3271-3281, 1998.

VARNIER, C. O efeito do nitrogênio proveniente de sistemas de saneamento "in situ" na qualidade das águas subterrâneas em aquíferos livres e rasos. Dissertação (Mestrado) – **Universidade de São Paulo**, São Paulo, 2001.

VIEIRA, R. F. Ciclo do nitrogênio em sistemas agrícolas. **Embrapa Meio Ambiente-Livro científico (ALICE)**, 2017.

VYSTAVNA, Y. *et al*. Nitrate contamination in a shallow urban aquifer in East Ukraine: evidence from hydrochemical, stable isotopes of nitrate and land use analysis**.** **Environmental Earth Sciences**, v. 76, n. 13, p. 1-13, 2017.

VYSTAVNA, Y. *et al*. Quantification of water and sewage leakages from urban infrastructure into a shallow aquifer in East Ukraine. **Environmental Earth Sciences**, v. 77, n. 22, p. 1-13, 2018.

WALI, S. U. *et al*. Evaluation of shallow groundwater in Cretaceous and Tertiary aquifers of northern Kebbi State, Nigeria. **SF J Environ Earth Sci**. 2018; 1 (1), v. 1005, 2018.

WANG, Herbert F.; ANDERSON, Mary P. **Introduction to groundwater modeling: finite difference and finite element methods**. Academic Press, 1995.

WEDLAND, E. *et al*. Modelos matemáticos e métodos numéricos em águas subterrâneas. **SBMAC**, 2003.

WILSON, J. L.; LIU, J. Backward tracking to find the source of pollution. **WaterManage. Risk Remed**, v. 1, p. 181-199, 1994.

WU, F. T. Proveniência das rochas arenosas do subgrupo Itararé no sul do Estado de São Paulo. **Tese de Doutorado**. Universidade de São Paulo. 1989.
YE, M. *et al*. A model-averaging method for assessing groundwater conceptual model uncertainty. **Groundwater**, v. 48, n. 5, p. 716-728, 2010.

YUE, F. J. *et al*. Tracing nitrate sources with dual isotopes and long term monitoring of nitrogen species in the Yellow River, China. **Scientific reports**, v. 7, n. 1, p. 1-11, 2017.

ZAINE, J. E. Geologia da Formação Rio Claro na Folha Rio Claro –SP. 90p. **(Dissertação de Mestrado- Instituto de Geociências e Ciências Exatas /Unesp- Rio Claro)**. 1994.

ZAINE, J. E. Mapeamento geológico-geotécnico por meio do método do detalhamento progressivo: ensaio de aplicação na área urbana do município de Rio Claro (SP). **Tese de Doutorado, Instituto de Geociências e Ciências Exatas da UNESP, Campus de Rio Claro**, 149p. 2000.

ZALÁN, P.V. *et al*. A DIVISÃO TRIPARTITE DO SILURIANO DABACIA DO PARANA. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 17, p. 243, 1987.