

---

**ECOLOGIA**

---

**BÁRBARA SAETA FARINHA**

**VARIAÇÕES SAZONAIS NAS COMPOSIÇÕES QUÍMICAS E  
ISOTÓPICA DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS NA BACIA DO RIO  
JACARÉ-PEPIRA/SP.**

BÁRBARA SAETA FARINHA

**VARIAÇÕES SAZONAIS NAS COMPOSIÇÕES QUÍMICA E  
ISOTÓPICA DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS NA BACIA DO  
RIO JACARÉ-PEPIRA/SP.**

Orientador: Prof. Dr. Didier Gastmans

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Instituto de Biociências da  
Universidade Estadual Paulista “Júlio de  
Mesquita Filho” - Câmpus de Rio Claro,  
para obtenção do grau de Ecóloga.

Rio Claro  
2016

551.49 Farinha, Bárbara Saeta  
F226v      Variações sazonais nas composições química e isotópica  
das águas superficiais na Bacia do Rio Jacaré-Pepira/SP /  
Bárbara Saeta Farinha. - Rio Claro, 2016  
33 f. : il., figs., gráfs., tabs., mapas

Trabalho de conclusão de curso (Ecologia) - Universidade  
Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Rio Claro  
Orientador: Didier Gastmans

1. Hidrogeologia. 2. Hidrogeoquímica. 3. Bacias  
hidrográficas. 4. Sistema Aquífero Guarani. I. Título.

## RESUMO

Em uma bacia hidrográfica o fluxo superficial no canal do rio representa a soma da contribuição das águas subterrâneas (fluxo de base) e do fluxo superficial (run-off), que contribuem em proporções variáveis ao longo do ano. A utilização de traçadores isotópicos e químicos para a quantificação dessas contribuições em bacias hidrográficas de diversas escalas é ferramenta bastante utilizada mundialmente, entretanto, pouco aplicada em território brasileiro. Nesse sentido foram avaliadas as variações sazonais das composições químicas e isotópicas das águas superficiais em duas pequenas bacias hidrográficas na Bacia do Rio Jacaré-Pepira, na cidade de Brotas (SP), com o objetivo de se averiguar a contribuição de cada uma dessas componentes no fluxo superficial. Foram coletadas amostras mensais, entre os meses de dezembro/2014 e novembro/2015, das águas superficiais e da precipitação. A precipitação apresentou composição isotópica empobrecida durante a estação chuvosa (dez/2014-abril/2015) e valores mais enriquecidos durante o restante do período, entretanto, sem ser reconhecido o efeito quantidade sobre esses valores. No período, a condutividade elétrica das águas superficiais apresentou valores médios de  $16,25\mu\text{S cm}^{-1}$  para o ponto 1, e de  $78,09\mu\text{S cm}^{-1}$  no ponto 2, refletindo diferentes graus de mineralização, associados as diferenças no substrato geológico das bacias. As águas superficiais foram classificadas como Bicarbonatadas Calcio-Sódicas no ponto 1 e Bicarbonatadas Calcicas no ponto 2. Ao longo do período de monitoramento observou-se correlação negativa entre a precipitação e as concentrações de nitrato medidas nas águas superficiais, indicando que as maiores contribuições desse composto estão associadas à descarga das águas subterrâneas. As variações observadas na composição isotópica da precipitação refletem-se nas águas superficiais, nos períodos mais chuvosos as águas superficiais apresentam maiores variações na sua composição isotópica, enquanto durante a estiagem os dois pontos apresentam composições isotópicas similares e estáveis, indicando a contribuição da descarga das águas subterrâneas na manutenção do fluxo nos canais. Essa relação águas superficiais com as águas subterrâneas reforça a necessidade de proteção das áreas de recarga do Sistema Aquífero Guarani (SAG), uma vez que são responsáveis pela manutenção do fluxo de água dos cursos d'água, e que ainda apresentam qualidade.

Palavras chave: Hidrogeoquímica. Bacias Hidrográficas. Rio Jacaré-Pepira. Sistema Aquífero Guarani.

## ABSTRACT

In a watershed, the surface flow in the river channel is the sum of the contribution of groundwater (base flow) and surface flow (run-off), each one contributing in different proportions throughout the year. The use of isotopic and chemical tracers to quantify these contributions in watersheds of various scales is a widely used tool worldwide, but much less used in Brazil. Seasonal variations of the chemical and isotopic compositions of surface water in two small catchments in the Alligator-Pepira River watershed in the city of Brotas (SP) were evaluated, in order to determine the contribution of each of these components in surface flow. Monthly samples of surface water and rainfall were collected between the months of December / 2014 and November / 2015. Rainfall had poor isotopic composition during the rainy season (Dec / 2014 to April / 2015) and higher values for the remainder of the period, without recognizing the effect of the quantity on these values. During the period, the electrical conductivity of surface water showed values of  $16,25\mu\text{S cm}^{-1}$  for point 1, and  $78.09\mu\text{S cm}^{-1}$  for point 2, reflecting different degrees of mineralization, associated with differences in the geological substratum of the watershed. Surface waters were classified as bicarbonate sodium-calcic in point 1 and bicarbonate calcic in 2. During the monitoring period there was a negative correlation between precipitation and nitrate concentrations measured in surface waters, indicating that the major contributions of this compound are associated to the discharge of the groundwater. The observed variations in the isotopic composition of precipitation are reflected in the surface water, with surface waters having higher variations in isotopic composition during rainy periods. Also, both points presented similar and stable isotopic compositions during the dry season, indicating the discharge contribution of groundwater flow in maintaining the channels. This relationship between surface water and groundwater reinforces the need for protection of recharge areas of the Guarani Aquifer System (SAG), since they are responsible for maintaining the water flow of the watercourses, and still present quality.

Key words: Hydrogeochemistry, Watersheds, Jacaré-Pepira river, Guarani Aquifer System.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>6</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>7</b>
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>8</b>
3.1 Ciclo Hidrológico na Bacia Hidrográfica.....	8
3.2 Traçadores Químicos e Isotópicos.....	10
<b>4 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA.....</b>	<b>11</b>
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>14</b>
5.1 Coletas de Amostras e Análises Físico-Químicas e Isotópicas.....	14
<b>6 RESULTADOS.....</b>	<b>16</b>
6.1 Precipitação.....	16
6.2 Variações na Composição Química das Águas Superficiais .....	18
6.2.1 Parâmetros físico-químicos .....	20
6.2.2 Composição química.....	21
6.2.2.1 Classificação hidroquímica.....	21
6.2.3 Análise Estatística.....	22
6.2.4 Variações Sazonais.....	24
6.2.5 Composição isotópica.....	28
<b>7 CONCLUSÃO.....</b>	<b>29</b>
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>31</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A água doce é um recurso natural essencial, meio de suporte à vida de espécies vegetais e animais, essencial na manutenção das condições de vida para os seres vivos, além de ser representativa em valores culturais e sociais, alcançando até a produção de bens de consumo. O Brasil é um país privilegiado em respeito à quantidade de água doce, possuindo cerca de 12% do total mundial disponível desse recurso, o que constitui uma das maiores reservas da Terra.

Entretanto, modelos climáticos indicam que o território brasileiro, especialmente a região sudeste, pode vir a ser fortemente afetada pelas mudanças climáticas, especialmente àquelas que apontam para a diminuição das chuvas na região em função do desmatamento crescente da região amazônica (IPCC, 2013).

Nesse contexto de grande disponibilidade hídrica, a bacia hidrográfica do Rio Jacaré-Pepira, inserida na UGRHI 13 - Bacia Hidrográfica do Rio Tietê-Jacaré (BH-TJ), localizada na porção central do Estado de São Paulo, apresenta um cenário peculiar: Por estar localizada em área de recarga do Sistema Aquífero Guarani, as relações existentes entre águas superficiais e subterrâneas representam um importante campo de pesquisa, pois excedentes hídricos são fundamentais para a recarga profunda do SAG (WENDLAND et al, 2007).

Associado a este aspecto, a bacia encontra-se localizada em uma Área de Proteção Ambiental (APA), na qual os recursos hídricos representam uma importante atração turística, especialmente para a cidade de Brotas. Por isso o frágil equilíbrio ecológico da área, balanceado pela interação entre o meio físico-químico e biológico, vem sofrendo com a influência antrópica. O que pode causar alterações na qualidade da água, resultado das ações diretas ou indiretas do homem sobre o meio ambiente, dificultando o próprio consumo, prejudicando a biota existente nos rios, e podendo contaminar o aquífero, parte integrante do meio ecológico.

Nesse cenário de incertezas, torna-se premente o conhecimento da interação entre águas superficiais e subterrâneas na área da Bacia do Rio Jacaré-Pepira, seja devido à importância dessas interações para a manutenção dos fluxos de base dos principais rios que cortam a área, seja na compreensão das reações químicas que fornecem as principais características químicas dessas águas. Além disso, mostra-se de igual relevância a avaliação dos processos erosivos, associados ao uso e a ocupação do solo e com a variabilidade temporal da precipitação.

Nesse sentido, a aplicação de traçadores isotópicos possui grande utilidade no esclarecimento das fontes e da história biogeoquímica do material dissolvido nas águas do rio (SCHULTE et al., 2011), bem como a observação de séries temporais, a fim de quantificar com precisão os fluxos anuais e compreender os processos que controlam as propriedades químicas dos rios (KIRCHNER; NEAL, 2013). A dinâmica das contribuições sazonais e de origem perto da foz de um rio, incluindo suas variabilidade espaciais e temporais, somente pode ser compreendida fazendo uso de apropriadas técnicas de amostragem.

A determinação da movimentação da água no interior de bacias hidrográficas, em superfície ou em subsuperfície, constitui um dos principais desafios do conhecimento científico relacionados à dinâmica do ciclo hidrológico em áreas continentais. As interações existentes entre as águas subterrâneas e as águas superficiais, e que envolvem a quantificação das descargas subterrâneas em direção ao canal dos rios, a decomposição de hidrógrafas e o conhecimento dos tempos de residência da água subterrânea em pequenas bacias hidrográficas, podem ser avaliadas com a utilização de traçadores isotópicos e químicos (KENDALL; MCDONNELL, 1997; LADOUCHE et al., 2001; KLAUS; MCDONNELL, 2013). Todas essas questões são pertinentes à gestão responsável do recurso, fornecendo informações que poderão auxiliar os gestores na tomada de decisões.

## **2 OBJETIVOS**

O objetivo principal desse trabalho foi o de avaliar a composição química e isotópica das águas superficiais, bem como suas variações sazonais, em duas pequenas sub-bacias inseridas em distintos contextos geológicos na bacia do Rio Jacaré-Pepira no município de Brotas (SP), associando essas variações ao arcabouço geológico e a fatores antrópicos, bem como as variações sazonais observadas no regime climático e na composição isotópica da precipitação.

Os seguintes objetivos secundários são apontados:

- a. Determinação dos parâmetros físico-químicos (pH, Condutividade Elétrica e Oxigênio Dissolvido) das águas superficiais dessas duas sub-bacias;

- b. Avaliação das cargas de sedimentos transportados pelos rios, por meio da determinação dos sólidos suspensos totais (SST) nos pontos de amostragem.

### **3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### *3.1 Ciclo hidrológico na bacia hidrográfica*

Para a promoção de uma gestão integrada dos recursos hídricos, é essencial o conhecimento sobre os meios superficiais e subterrâneos, como um sistema integrado, dinâmico e complexo (CASTANY, 1971; WINTER et al., 1971). Tal conexão deve ser considerada nos estudos sobre planejamento, recuperação e preservação dos recursos hídricos e ambientais, uma vez que as interferências em um destes meios podem acarretar consequências em todo o sistema.

O ciclo hidrológico é iniciado a partir do vapor de água presente na atmosfera. As microgotículas de água, que são formadas através da condensação, e o vapor de água, juntos, formam as nuvens. A precipitação é gerada através da movimentação das massas de ar e o acúmulo de vapor d'água em nuvens atuadas pela força da gravidade, ocorrendo a transferência de água da atmosfera para a superfície, no caminho podendo já sofrer evaporação parcial ou até mesmo total (TUCCI, 2009).

Se a superfície em que a precipitação cai é coberta por vegetação, ocorre a interceptação em folhas e caules, onde é evaporada, e também ocorre o fenômeno da infiltração, onde o solo não é saturado, podendo seguir diversos caminhos. A umidade do solo em partes é aproveitada pelos vegetais, absorvida através das raízes, devolvida para atmosfera através da transpiração das plantas. O que não é aproveitado pelos vegetais é percolado para o lençol freático, contribuindo o escoamento de base dos rios (TUCCI, 2009).

Segundo Martinelli et al. (1993), em uma bacia de drenagem, a redução da espessura dos solos e das rochas é controlada fisicamente pela erosão mecânica, desagregando partículas sólidas, que são transportadas em suspensão por meio do escoamento superficial rápido para os rios, indo sedimentar os oceanos. Os sedimentos finos são transportados rio abaixo, na mesma velocidade das águas, enquanto que os sedimentos mais grosseiros são mais lentos, permanecendo no local por mais tempo.

Para o estudo das principais características hidrogeoquímicas das águas, é preciso avaliar os processos erosivos mecânicos e químicos presentes na bacia de drenagem, sendo possível através da dinâmica dos materiais particulados e dissolvidos fluvialmente, considerando a influência antrópica e atmosférica (MORTATTI; PROBST, 1998).

A composição química das águas superficiais é controlada por inúmeros processos naturais que ocorrem no interior da bacia hidrográfica, associados especialmente às componentes dos fluxos, que incluem: a composição das águas de alimentação dos cursos d'água, que podem estar associada à dissolução dos minerais presentes nas rochas que constituem os aquíferos (fluxo de base), ou da composição atmosférica carregada pelas águas da chuva; dos processos intempéricos (intemperismo físico e químico), biológicos (cobertura vegetal, presença de organismos), geomorfológicos (variações de relevo), climáticos (temperatura, precipitação, evaporação), geológicos e pedológicos (espécies minerais, tipos de solos), químicos (solubilidade dos minerais), além da ação antrópica (MORTATTI, 1998; LADOUCHE et al., 2001; KALBUS et al., 2006).

Segundo Chow et al (1988), podemos definir água superficial como a parcela armazenada ou fluindo sobre a superfície, que está continuamente interagindo com a atmosfera e com o solo. Porém, pode ocorrer uma parcela de chuva que não é absorvida pelo solo através da infiltração, chamada de escoamento superficial, ocorre quando a capacidade de infiltração do solo é ultrapassada pela intensidade de chuva. Portanto nessas circunstâncias, o fluxo subterrâneo passa a ser o principal mecanismo de transporte de águas de chuva para rios.

O ponto central no processo de interação entre água superficial e subterrânea é o fenômeno de infiltração, que pode ser definida como o processo de penetração de água no estado líquido da superfície do solo para seu interior (CHOW et al., 1988).

As águas superficiais e subterrâneas são interligadas por processos hidrológicos que estão inclusos por etapas como, a transpiração das plantas, a precipitação, o escoamento superficial e subterrâneo, a infiltração e a percolação. Essas ocorrências são espacialmente e temporalmente distribuídas, dependendo dos fatores climáticos, topográficos, tipo de cobertura vegetal e das propriedades hidráulicas do solo (KOLLET; MAXWELL, 2006).

### 3.2 Traçadores químicos e isotópicos

A utilização crescente de métodos geoquímicos e isotópicos para a determinação dos componentes do fluxo de água em bacias hidrográficas das mais diferentes escalas vem possibilitando a melhor compreensão das origens das águas superficiais, por meio da utilização de técnicas de separação de hidrógrafas (KENDALL; McDONNELL, 1997; LADOUCHE et al., 2001; KLAUS; MCDONNELL, 2013, dentre outros). No contexto hidrológico e hidrogeológico os isótopos ambientais são utilizados como traçadores, de águas superficiais e subterrâneas ( $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ ), em estudos de recarga e de idade de um aquífero (CLARK; FRITZ, 1997), servindo como ferramenta auxiliar na determinação da origem da água e suas trajetórias dentro do ciclo hidrológico. Utilizados dessa forma, os isótopos ambientais são particularmente indicados, pois representam os melhores traçadores uma vez que, no caso do  $^3\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  e  $^{18}\text{O}$  constituem as próprias moléculas de água (SILVEIRA et al., 2002).

Variações naturais na sua composição química e isotópica, observadas dentro de uma bacia hidrográfica, são utilizadas como ferramentas complementares na quantificação do balanço hidrológico, uma vez que, distinções existentes entre as composições das águas dos diversos compartimentos, devido a estreita relação com sua origem, possibilitam a determinação das distintas contribuições, e a compreensão da dinâmica do ciclo hidrológico em bacias hidrográficas de diferentes escalas, desde  $10^0$  até  $10^2$  km<sup>2</sup>, e com diferentes tipos de usos da terra (TURNER; BARNES, 1998).

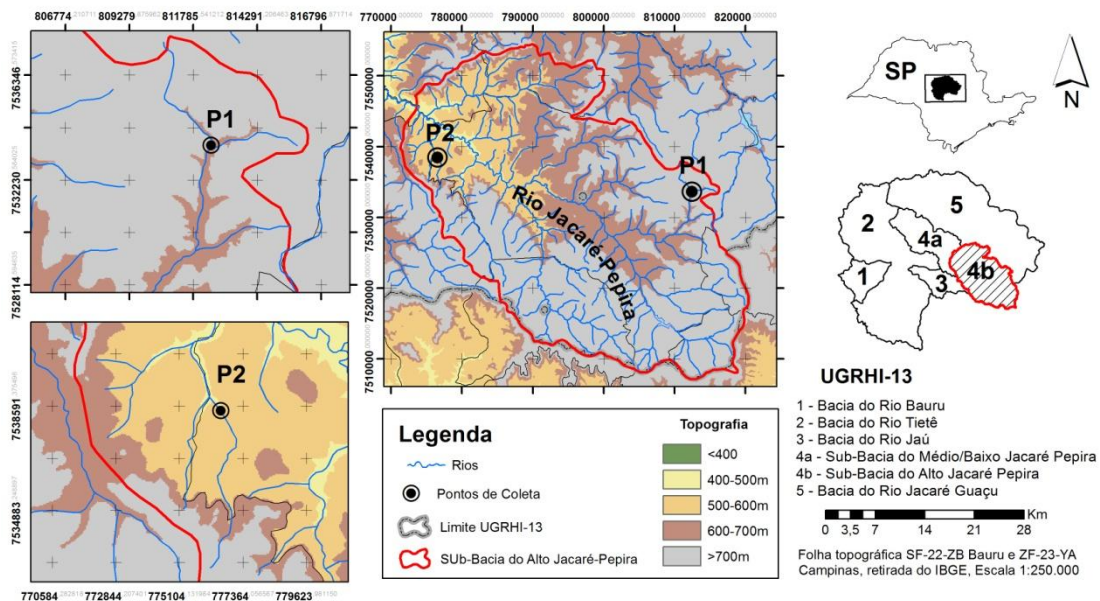
Os isótopos de um elemento químico são caracterizados pelo mesmo número atômico e diferentes números de massa. Esta diferença no número de massa é provocada pela variação do número de nêutrons do elemento e é condicionado comportamentos distintos do elemento em relação a um determinado isótopo, modificando localmente a abundância relativa entre os vários isótopos na natureza, em um processo denominado de fracionamento isotópico (SILVEIRA et al., 2002). Quanto maior a diferença de massa entre eles, maior o fracionamento. O fracionamento pode ocorrer por mudança de fase ou estado, diferença na taxa de reação química e diferença na velocidade de difusão molecular (CLARK; FRITZ, 1997). Os isótopos podem ser radioativos (estarem sujeitos a desintegração no tempo por emissão de radioatividade) ou não.

As quantidades absolutas de isótopos presentes em uma amostra são difíceis de serem determinadas. Porém, as diferenças relativas entre os isótopos podem ser determinadas facilmente através de medição da relação diferencial, com espectrômetros de massa. Esta relação diferencial ou concentração isotópica ( $\delta$ ) é expressa, como uma proporção (partes por mil - ‰) entre a razão medida na amostra e a razão medida em um padrão de referência internacional (antigamente SMOW - *Standard Mean Ocean Water* e atualmente VSMOW - *Viena Standard Mean Ocean Water*), medidos simultaneamente no mesmo aparelho (CLARK; FRITZ, 1997). Até a chuva alcançar o lençol freático e mesmo depois, no fluxo da água subterrânea na zona saturada, a água tem sua composição modificada pelo fracionamento gerado pelos processos de evaporação, uso pelas plantas, mudanças climáticas e reações com o solo/rocha (CLARK; FRITZ, 1997).

A utilização de isótopos na avaliação de questões ambientais deve-se ao fato de que a composição isotópica de um determinado elemento em um determinado meio é mensurável, e até mesmo previsível, já que se pode supor a variação dessa composição com a mudança de ambiente (CLARK; FRITZ, 1997). Nesse sentido a utilização de isótopos ambientais, que são elementos de ocorrência natural encontrados em abundância no meio ambiente, é crescente. Os elementos H, C, Sr, N, O e S, são os principais constituintes dos sistemas hidrogeológicos, geológicos e biológicos (CLARK; FRITZ, 1997; MARTINELLI et al., 2009).

#### **4 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA**

Foram definidas como áreas para o desenvolvimento desse projeto, duas sub-bacias localizadas na bacia Hidrográfica na porção de montante do Rio Tietê-Jacaré (BH-TJ). Essa Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI-13) está situada na porção central do Estado de São Paulo, estendendo-se por 15.808 km<sup>2</sup>, e que foi dividida em sub-bacias a partir de critérios hidrológicos, com seus limites definidos a partir dos principais divisores das bacias de captação dos rios de maior porte, compreendendo as sub-bacias dos rios Tietê, Jacaré-Guaçu e Jacaré-Pepira (IPT, 2000).



**Figura 1.** Localização das sub-bacias selecionadas para o estudo, e sua localização dentro da sub-bacia do Rio Jacaré-Pepira, parte integrante da UGRHI-13.

A classificação das águas superficiais segundo a resolução normativa do CONAMA nº357/2005, definindo os parâmetros de qualidade a serem atendidos para cada classe, de acordo com o uso pretendido. As águas da Bacia Hidrográfica do Alto Jacaré-Pepira, se encaixam como rios de classe 2, conforme a resolução CONAMA nº357/2005 (IPT, 2000).

A nascente principal do rio, que dá nome a sub-bacia, está localizada na Serra de Itaqueri, próxima à divisa dos municípios São Pedro/ Itirapina/ Brotas, a uma altitude aproximada de 960 metros, e deságua no rio Tietê, no município de Ibitinga, situado a aproximadamente 400 metros acima do nível médio do mar, apresentando, portanto ao longo do seu curso um desnível de quase 500 metros (IPT, 2000).

A população total dos municípios situados na sub-bacia do Alto Jacaré-Pepira é de 140.000 habitantes aproximadamente (IBGE, 2010). Dentre as principais atividades agrícolas destacam-se as culturas de laranja, cana-de-açúcar, reflorestamento e pastagem. Em relação as atividades industriais, as mais relevantes são a sucroalcooleira, mineração, fundição, refino de óleos vegetais e calçados (CETESB, 2007).

O clima da região, pela classificação de Köppen, pode ser definido como tropical úmido, com verão chuvoso (de outubro a março) e inverno seco (de abril a setembro). A precipitação média anual varia entre 1.100 e 1.400 mm, sendo julho o

mês mais seco (30 mm) e dezembro o mês mais chuvoso (250 mm). A temperatura média anual varia entre 21°C e 23°C. O mês com temperatura média mais alta é fevereiro (25,1°C) e o de temperatura média mais baixa é julho (18,7°C) (IPT, 2000).

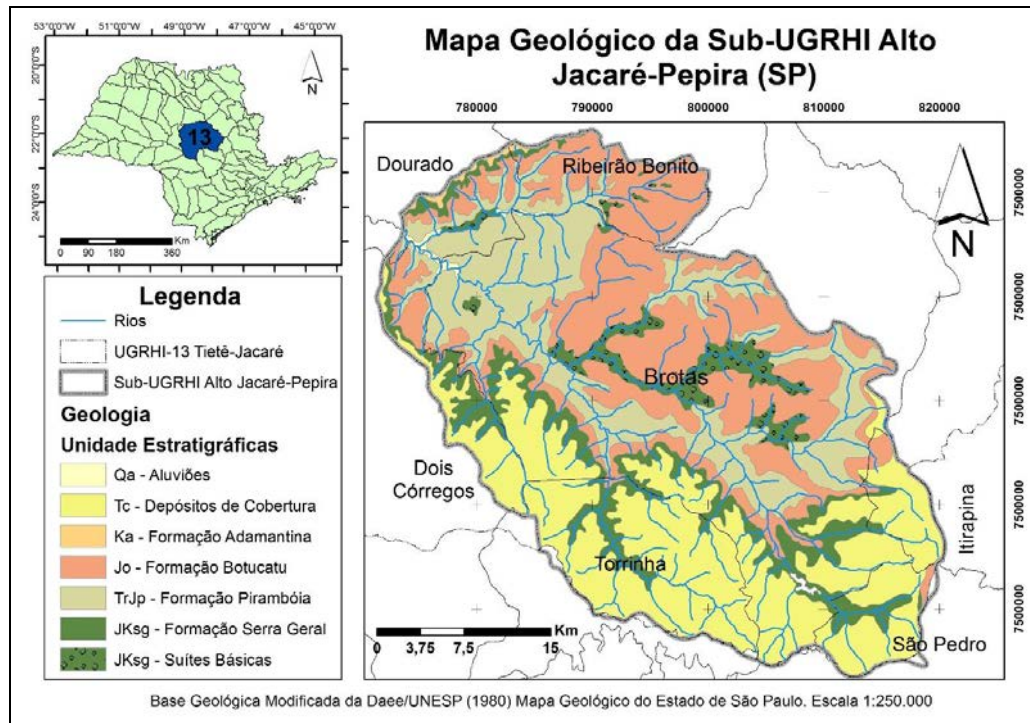
A área de estudo possui 1.106 km<sup>2</sup> de vegetação natural remanescente, que ocupam, aproximadamente, 9% da área da UGRHI. As categorias de maior ocorrência são Savana, Savana Florestada, Floresta Estacional Semidecidual e sua formação de vegetação secundária, e Formação Arbórea/Arbustiva-Herbácea em Região de Várzea (IPT, 2010).

Segundo o Mapa Geomorfológico do estado de São Paulo (IPT, 1981) a sub-bacia do Jacaré-Pepira possui mais de 2/3 da sua área sobre a Província de Cuestas Basálticas, com apenas o seu terço final assentado sobre o Planalto Ocidental. As nascentes dos principais cursos d'água são constituídas por vários riachos, que caem por escarpas festonadas (4,7%), encostas desfeitas em anfiteatro separado por espigões angulosos (6,1%), formando vales bastante fechados, com declividade superior a 30%, apresentando drenagem de alta densidade. Após este trecho, o rio Jacaré-Pepira corre sobre uma planície aluvial composta de terreno baixo e plano sujeito a inundações periódicas, que está separada da principal planície aluvial no final do rio por uma sequência de colinas amplas, colinas médias e mesas basálticas.

As colinas amplas apresentam superfícies de aproximadamente 4 km<sup>2</sup> e com leve inclinação formando vales abertos com drenagem de densidade baixa, enquanto que as colinas médias possuem áreas menores (de 1 a 4 km<sup>2</sup>) e mais inclinadas formando vales mais fechados com drenagem de baixa a média densidade. Há ainda morros testemunhos arredondados formando mesas basálticas, locais escarpados com exposição de rochas formando vales fechados com drenagem de alta densidade produzindo um longo trecho de corredeiras no rio (IPT, 1981).

A sub-bacia do Rio Jacaré-Pepira está inserida geologicamente sobre os sedimentos clásticos, predominantemente arenosos, das formações Botucatu e Pirambóia e sobre as rochas ígneas basálticas da Formação Serra Geral, da Bacia Sedimentar do Paraná. Essas unidades têm idades mesozoicas (Figura 2). Além dessas unidades, afloram rochas sedimentares pertencentes ao Grupo Bauru, sedimentos pertencentes à Formação Itaqueri e depósitos correlatos, situados nas serras de São Carlos, os primeiros de idade cretácea, e a segunda unidade de idade

cezoica, e pelos sedimentos aluvionares quaternários associados à rede de drenagem (CETESB, 2010).



**Figura 2.** Mapa geológico da sub-bacia do Alto Rio Jacaré-Pepira-SP.

A área da UGRHI-13 está inserida na área de recarga do Sistema Aquífero Guarani, associada aos afloramentos das unidades geológicas que constituem essa importante unidade hidroestratigráfica do continente Sul Americano. Além dessa unidade são reconhecidos os seguintes aquíferos: Cenozóico, Sistema Aquífero Bauru, Aquífero Serra Geral (IPT, 2000).

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Coletas de Amostras e Análises Físico-Químicas e Isotópicas

Com vistas à melhor compreensão da dinâmica do ciclo hidrológico na área de estudo, levantamentos hidrológicos, hidroquímicos e isotópicos vêm sendo realizados pelo grupo de pesquisa coordenado pelo Pesquisador Dr. Didier Gastmans do CEA, e amostras de água de diversos cursos d'água estão sendo coletadas desde 2013, dentre elas as amostras que serão utilizadas no presente estudo, que engloba um ciclo hidrológico entre novembro/2014 e novembro/2015.

Amostras de água foram coletadas mensalmente nos pontos selecionados, preferencialmente no meio do canal do curso d'água, de maneira a se evitar a coleta de água estagnada e que não represente o fluxo superficial, com a utilização de uma garrafa de Van Dorn. Foram determinados *in situ* os parâmetros relacionados à temperatura da água, pH, oxigênio dissolvido (OD), condutividade elétrica (CE) e TDS (sólidos totais dissolvidos), com o auxílio de uma sonda Multiparâmetros da marca YSI, modelo 556 MPS.

Amostras mensais da precipitação foram coletadas nas proximidades do Ponto 02, através de coletor especialmente desenhado para se evitar a evaporação, visando a determinação do seu conteúdo isotópico.

Das amostras de água superficial coletadas, alíquotas foram separadas para a determinação de cátions e ânions principais dissolvidos e dos isótopos estáveis ( $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ ) e, para a determinação dos sólidos suspensos totais (SST).

Para a determinação dos SST nas águas superficiais foram coletadas alíquotas de 1L em frasco de polietileno. A determinação do SST foi efetuada em laboratório, por meio da filtração dos sólidos suspensos em filtro de lã de vidro  $0,45\mu\text{m}$ , seguido de secagem a  $105^\circ\text{C}$  por 2 horas, e por fim, a pesagem em balança analítica, seguindo a metodologia proposta por APHA (2005).

Para a determinação de cátions, ânions e isótopos estáveis as amostras foram filtradas em filtro de acetato de celulose com abertura  $0,45\mu\text{m}$ . Três alíquotas foram separadas: a primeira para a determinação de cátions preservada com a adição de ácido nítrico (solução 2N) até pH inferior a 2, a alíquota para a determinação de ânions apenas mantida sob refrigeração, ambas armazenadas em frascos de polietileno, enquanto as amostras destinadas a determinação de seu conteúdo isotópico, foram armazenadas em frascos de vidro âmbar com dupla vedação, evitando-se grandes volumes de ar no interior do frasco, de modo a evitar a ocorrência de fracionamento por evaporação.

A determinação das concentrações dos cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) foi efetuada por ICP-MS, a de ânions ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) por Cromatografia Iônica, e conteúdo isotópico ( $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$ ) foram determinados por Espectrometria Laser de Cavidade Oca (*Cavity Ring Laser Spectroscopy*) (WASSENAAR et al., 2013), e os resultados expressos em relação ao VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water). Todas as análises foram efetuadas no

Laboratório de Hidrogeologia e Hidroquímica do Departamento de Geologia Aplicada do IGCE/UNESP.

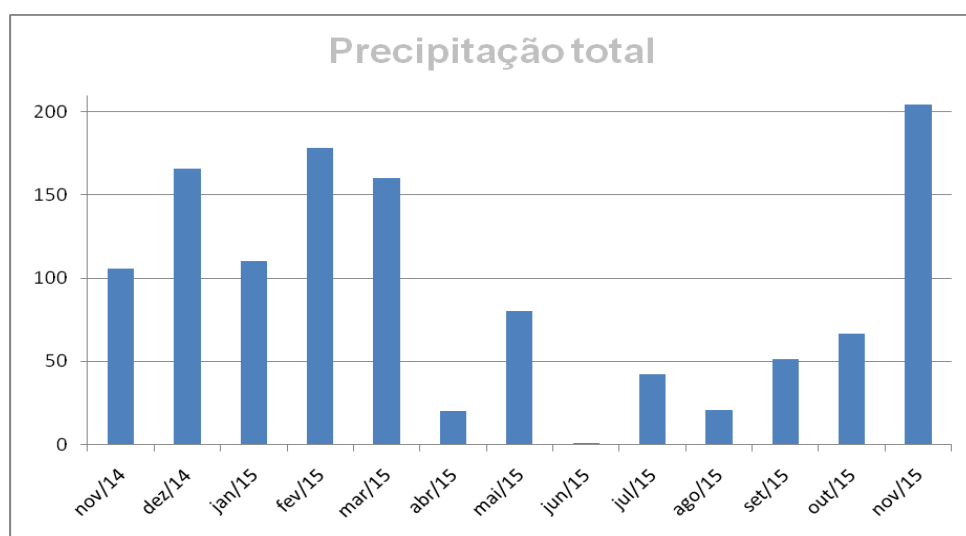
A classificação hidroquímica foi feita com a utilização do diagrama de Piper (HEM, 1985), através do programa Diagrammes, versão 6.4 (SMILER, 2015). O Diagrama de Piper é comumente empregado para classificação e comparação de distintos grupos de águas quanto aos íons dominantes, que é adequado para salientar a influência dos macro-constituintes iônicos das águas naturais. Este diagrama também se caracteriza por evidenciar possíveis processos de mistura de águas diferentes.

Para efetuar as análises estatísticas foi utilizado o programa BioEstat, versão 5.0 de 2007 (AYRES M., et al 2007) para a matriz de correlação entre os elementos.

## 6 RESULTADOS

### 6.1. Precipitação

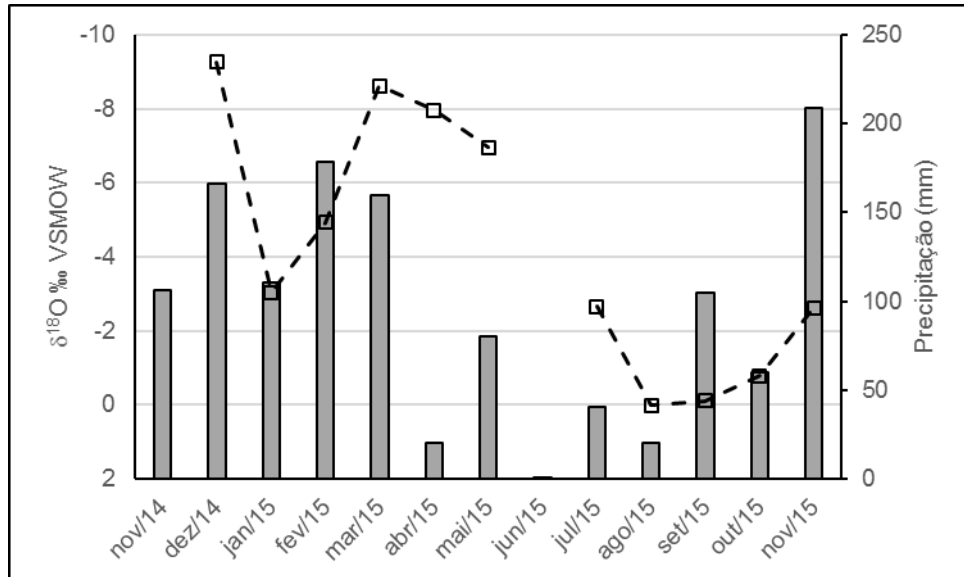
A precipitação total no período de realização do estudo foi de 1205,9 milímetros, distribuídas de acordo com o gráfico da Figura 3. O período de maior precipitação estendeu-se de novembro/2014 a março/2015, concentrando 144,06 mm de precipitação, enquanto a estação seca estendeu-se de abril a outubro/2015, com precipitação acumulada de 40,14 mm.



**Figura 3.** Quantidade total de precipitação de Novembro/2014 à Novembro/2015.

No período a composição isotópica da precipitação apresentou uma variação para  $\delta^{18}\text{O}$  de -9,26‰ a 0,02‰ VSMOW, com média aritmética de -4,26‰ VSMOW e

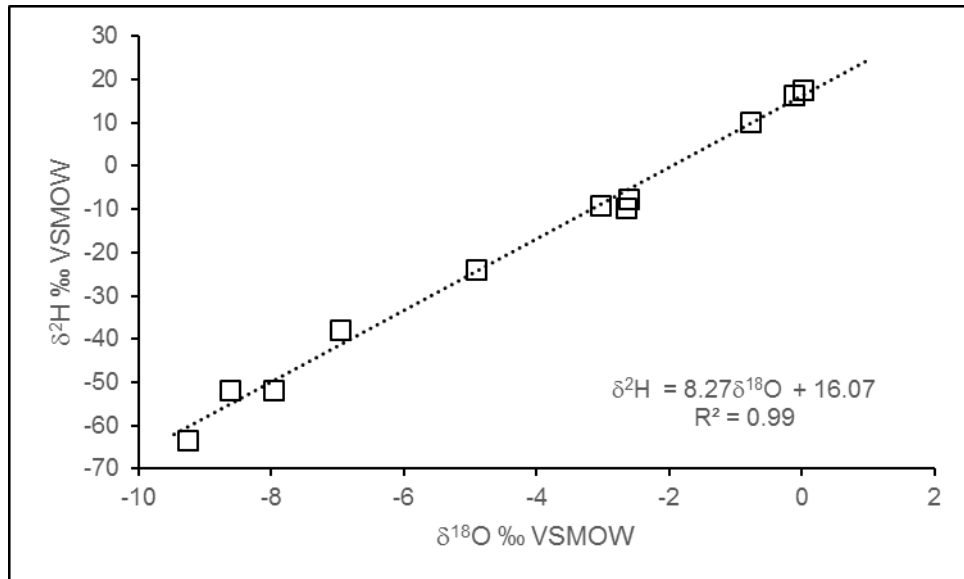
média ponderada de  $-4,83\text{‰}$  VSMOW, enquanto as razões  $\delta^2\text{H}$  variaram de  $-63,3\text{‰}$  a  $17,6\text{‰}$  VSMOW, com média aritmética de  $-19,19\text{‰}$  VSMOW e média ponderada de  $-23,86\text{‰}$  VSMOW. A figura 4 apresenta a variação temporal das razões isotópicas da precipitação.



**Figura 4.** Valorização de isótopos ambientais e quantidade de chuva, nos meses de Novembro de 2014 à Novembro de 2015.

No gráfico acima (Figura 4) é possível observar a variação dos valores dos isótopos em questão. Nos meses de dezembro de 2014 à abril de 2015 os isótopos apresentam empobrecidos, já na segunda metade de julho de 2015 à novembro de 2015 os isótopos estão mais enriquecidos, não sendo observada relação direta com a quantidade de chuva.

A reta meteórica local obtida a partir das amostras coletadas no período apresenta um excesso de deutério superior ao da reta meteórica global, com uma inclinação similar, indicando a ocorrência de processos de recirculação atmosférica na geração das precipitações que caem sobre a cidade de Brotas (Figura 5).



**Figura 5.** Resultados dos isótopos  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  das amostras coletadas e das amostras de água da chuva.

### 6.2. Variações na Composição Química das Águas Superficiais

Os resultados dos parâmetros físico-químicos medidos em campo, assim como as determinações realizadas em laboratório, são apresentadas na Tabela 1 e 2.

Rio - JP (BSF 01)								Cátions				Anions				Isótopos		Chuva	Isótopos chuva		
Data	H	T° (H2O)	pH	CE	OD	TDS	SST	Ca	Na	Mg	K	Cl	SO4	NO3	HCO3	Si	δ H2-1	δ O18-1	Rainfall amount (mm)	δ18O (‰) Brotas	δ2H (‰) Brotas
nov/14	09:10	22,4	6,71	14,93	4,90	10,64	6,40	0,55	0,44	0,61	1,71	0,71	0,12	0,5	6	6,3	-40,9	-6,64	105,9	NM	NM
dez/14	14:20	25	6,7	17,8	12,40	10,91	12,00	0,063	0,44	0,63	1,99	1,32	0,18	0,51	5,78	6,46	-46,0	-7,22	165,9	-9,26	-63,3
fev/15	14:34	25	6,45	14,76	NM	9,02	6,40	0,73	0,29	0,5	2,09	0,86	0,18	0,28	4,09	5,58	-37,0	-6,24	178,2	-4,92	-24
mar/15	14:00	24,7	6,15	17,8	5,04	13,17	7,40	0,67	0,73	0,62	1,6	3,07	0,22	0,34	5,92	5,25	-49,7	-7,66	159,9	-8,6	-51,9
abr/15	13:50	24,2	6,7	15,55	5,61	12,73	12,60	1,07	0,67	0,65	1,52	1,52	0,15	0,55	6,6	5,84	-44,5	-6,86	20,1	-7,96	-51,8
mai/15	14:40	21,6	6,33	13,08	5,80	10,33	2,20	0,88	0,68	0,53	1,41	1,07	0,11	0,5	5,15	5,44	-44,2	-7,02	80,1	-6,96	-37,9
jun/15	13:45	17	5,87	12	11,42	11,96	2,6	1,67	0,53	0,53	1,63	1,57	0,17	0,69	5,17	4,66	-44,2	-6,57	0,9	NM	NM
jul/15	10:30	18	7,2	19,92	4,80	12,89	3,4	0,59	0,76	0,57	2,33	1,82	0,37	0,85	5,6	5,51	-39,1	-6,35	42,2	-2,65	-9,7
ago/15	09:55	20	7,1	13,95	5,10	11,82	2,4	0,74	0,76	0,61	2,2	1,2	0,28	0,63	5,4	5,64	-40	-6,38	20,4	0,02	17,6
set/15	09:35	23	7,15	16,08	5,88	11,95	7,8	0,6	0,61	0,73	2,17	0,8	0,27	0,55	6,22	5,67	-35,6	-6,09	51	NM	0,5
out/15	09:45	23,8	7,15	24,1	4,50	11,87	14,4	0,94	0,61	0,78	1,61	0,78	0,18	0,2	6,77	6,14	-39,1	-6,45	66,3	-0,78	10,2
nov/15	18:00	25,8	8	15,12	5,50	12,13	6,8	1,11	0,78	0,71	1,87	1,15	0,26	0,49	5,76	5,49	-33,6	-5,83	204,6	-2,62	-7,6

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos e isotópicos, ponto 1.

Rio - JP (BSF 02)								Cátions				Anions				Isótopos		Chuva	Isótopos chuva		
Data	H	T°	pH	CE	OD	TDS	SST	Ca	Na	Mg	K	Cl	SO4	NO3	HCO3	Si	δ H2-2	δ O18-2	Rainfall amount (mm)	δ18O (‰) Brotas	δ2H (‰) Brotas
nov/14	10:37	22,70	6,69	77,10	4,60	65,49	2,00	10,50	1,32	2,94	2,04	1,65	0,33	3,91	42,80	12,30	-45,10	-7,10	105,9	NM	NM
dez/14	15:15	26,50	6,53	78,90	12,08	67,42	2,20	10,90	1,42	3,02	2,27	1,96	0,40	4,15	43,30	12,40	-47,40	-7,84	165,9	-9,26	-63,3
fev/15	15:17	25,11	6,60	87,90	NM	75,24	12,60	11,70	1,55	3,43	3,19	3,24	0,69	3,14	48,30	13,10	-38,50	-6,42	178,2	-4,92	-24
mar/15	15:20	24,61	7,09	86,70	5,37	76,19	10,40	11,70	2,04	3,54	2,46	4,06	0,61	3,98	47,80	11,60	-45,70	-7,09	159,9	-51,9	-51,9
abr/15	15:05	25,00	NM	77,00	5,92	67,69	4,20	10,50	1,88	3,03	2,09	3,22	0,54	4,93	41,50	11,20	-45,30	-6,93	20,1	-7,96	-51,8
mai/15	15:25	24,70	7,34	73,09	5,66	62,8	3,60	10,20	1,72	2,80	1,97	1,86	0,42	5,23	38,60	10,80	-44,10	-6,90	80,1	-6,96	-37,9
jun/15	14:50	17,00	7,44	81,00	10,91	62,29	2,00	9,39	0,55	2,55	1,89	2,15	0,48	5,58	39,70	8,93	-43,50	-6,59	0,9	NM	NM
jul/15	14:30	20,70	6,78	82,70	3,45	62,22	2,60	9,75	1,71	3,08	2,20	1,96	0,61	5,81	37,10	11,40	-44,10	-6,86	42,2	-2,65	-9,7
ago/15	11:50	23,30	6,95	66,60	4,75	61,87	3,40	9,44	1,69	2,90	2,24	2,02	0,56	5,72	37,30	11,20	-45,70	-6,98	20,4	0,02	17,6
set/15	10:10	22,80	6,95	72,00	4,50	68,21	2,80	10,60	1,81	3,42	2,53	2,12	0,52	4,61	42,60	11,90	-43,10	-6,74	51	NM	0,5
out/15	12:05	24,20	6,70	71,70	3,30	66,13	4,80	10,50	1,76	3,16	2,36	1,69	0,43	4,53	41,70	11,60	-42,80	-6,71	66,3	-0,78	10,2
nov/15	14:45	26,30	7,99	82,50	6,27	77,55	4,20	11,90	2,06	3,94	2,63	2,55	0,60	3,77	50,10	12,60	-39,90	-6,40	204,6	-2,62	-7,6

Tabela 2. Parâmetros físico-químicos e isotópicos, ponto 2.

### 6.2.1 Parâmetros físico-químicos

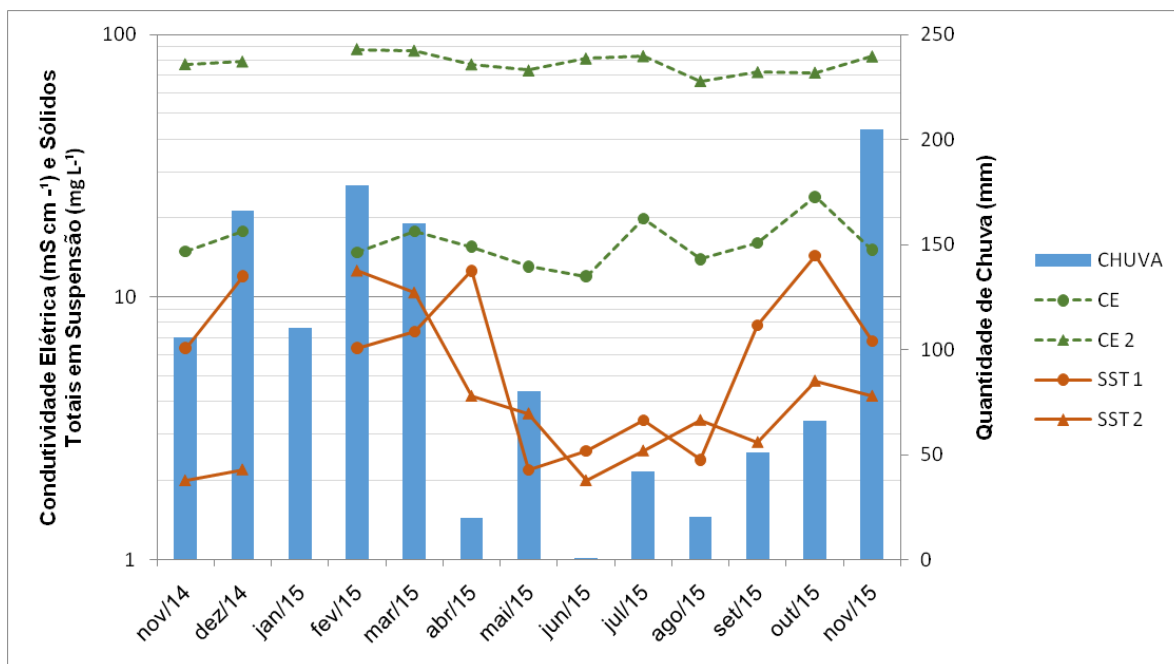
#### ❖ *Variação dos parâmetros físico-químicos (Condutividade elétrica e SST)*

Ao longo do período de monitoramento a condutividade elétrica das águas superficiais na área em questão apresentaram valores que variam de 12,00  $\mu\text{S cm}^{-1}$  a 24,10,  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (com valor médio de 16,25 $\mu\text{S cm}^{-1}$ ), para o ponto 1, e de 66,60  $\mu\text{S cm}^{-1}$  a 87,90  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (com valor médio de 78,09  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) no ponto 2. No ponto 1 o período que obteve maior valor foi o de Outubro de 2015 já o de menor valor ocorreu em Junho de 2015. Para o ponto 2 o maior valor está em Fevereiro de 2015 e o menor em Agosto de 2015.

As diferenças observadas indicam diferentes graus de mineralização das águas, e podem estar associadas a diferenças no arcabouço geológico entre as duas sub-bacias. Enquanto no ponto 1, a drenagem está instalada sobre sobre substrato arenoso, no ponto 2 a porção de montante da bacia, drena rochas basálticas, rocha de composição mineralógica mais variada que os arenitos, além de ser facilmente afetada pelo intemperismo, que fornece os elementos dissolvidos que aumentam a CE.

Já os sólidos totais em suspensão, de acordo com o monitoramento variam de 2,20  $\text{mg L}^{-1}$  a 14,40  $\text{mg L}^{-1}$  (com média de 7,0  $\text{mg L}^{-1}$ ), para o ponto 1, e de 2,0  $\text{mg L}^{-1}$  a 12,60  $\text{mg L}^{-1}$  (com média de 4,56  $\text{mg L}^{-1}$ ), no ponto 2. No ponto 1 o período que obteve maior valor foi o de Outubro de 2015 já o de menor valor ocorreu em Maio de 2015. Para o ponto 2 o maior valor está em Fevereiro de 2015 e o menor em Novembro de 2014 e Junho de 2015.

De acordo com o gráfico abaixo é possível observar que um aumento da precipitação leva ao aumento da condutividade elétrica, devido ao aumento dos sólidos em suspensão, que leva a maior mineralização das águas.



**Figura 6.** Contuidade elétrica ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) e Quantidade de chuva (mm), de Novembro de 2014 à Novembro de 2015 no ponto 1 e no ponto 2.

### 6.2.2 Composição química

A composição química das águas superficiais na sub-bacia do Rio Jacaré-Pepira foi avaliada com base nas concentrações dos principais cátions e ânions dissolvidos:  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ .

#### 6.2.2.1 Classificação hidroquímica

O Diagrama de Piper, proposto por Piper (1944), é utilizado em trabalhos com números significativos de análises químicas de água, atendendo a classificação e comparando os distintos grupos de água quanto aos íons dominantes. Este diagrama combina três diferentes campos para a plotagem, sendo dois campos triangulares e um romboédrico. Os triangulares estão situados na parte inferior, onde são plotados os cátions, à esquerda, e os ânions, à direita. São plotados os resultados das análises em porcentagem. Os pontos são marcados nos triângulos, indicando as concentrações relativas dos diversos constituintes dissolvidos na amostra de água.

As amostras coletadas no ponto 1, representadas pelos pontos em laranja na Figura 7, podem ser classificadas como Águas Bicarbonatadas

Calcio-Sódicas, mostrando uma grande variação na sua composição química ao longo do período monitorado.

Já as amostras do ponto 2, representadas pelos pontos em verde na Figura 7, podem ser classificadas como Águas Bicarbonatadas Cálcicas, apresentando pequena variação na sua composição ao longo do período monitorado.

Essas variações podem estar associadas à mineralização das águas. No ponto 1 as águas são pouco mineralizadas (baixos valores de condutividade elétrica), pequenas variações nas concentrações dos cátions, especialmente, acabam produzido variações nas proporções. Já no ponto 2, com águas mais mineralizadas, pequenas variações não promovem alteração nas proporções dos cátions.

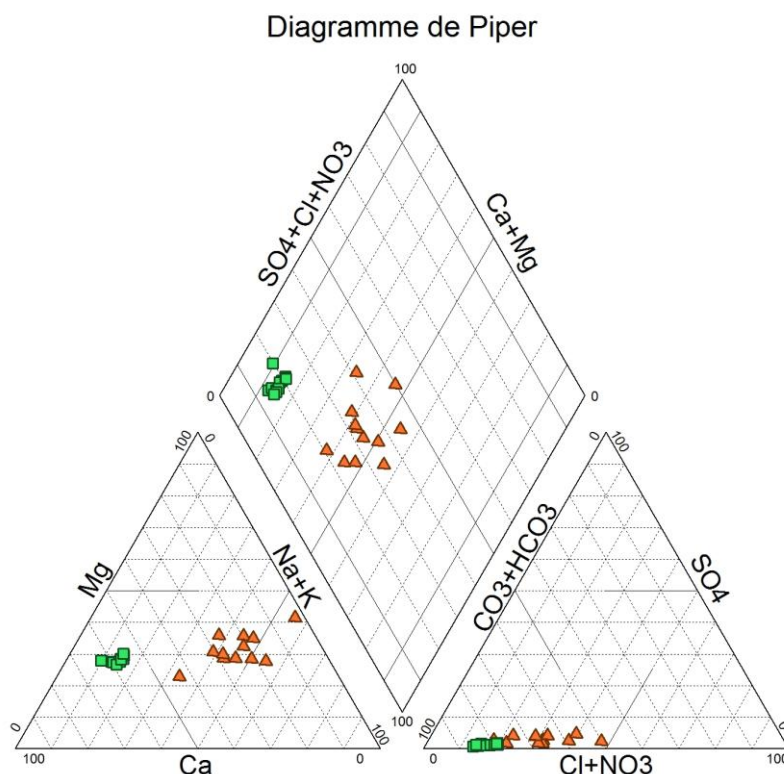


Figura 7. Diagrama de Piper.

### 6.2.3 Análise Estatística

Foram criadas matrizes de correlação, com o auxílio do programa BioEstat (versão 5.0, de 2007), para os parâmetros físicos-químicos

(Condutividade elétrica, Sólidos totais dissolvidos, Sólidos em suspensão, Cálcio, Sódio, Magnésio, Potássio, Cloreto, Sulfato, Nitrato, Bicarbonato e Sílica) e da precipitação mensal na área, de maneira a se verificar se as correlação indicam algum tipo de processo geoquímico, bem como avaliar a influência da variação climática nesses processos. As matrizes de correlação são apresentadas nas tabelas 3 e 4, indicando quais as correlações são significativas a um valor de  $p < 0,005$ .

De acordo com o resultado obtido na matriz de correlação do ponto 1 (Tabela 3), observa-se correlação significativa entre Sólidos totais dissolvidos (TDS) e as concentrações de Sódio (Na) ( $r=0,76$ ), bem como entre o Magnésio (Mg) e Bicarbonato ( $\text{HCO}_3$ ) ( $r=0,82$ ) e Sulfato ( $\text{SO}_4$ ) ( $r=0,78$ ).

	CE	TDS	SST	Ca	Na	Mg	K	Cl	SO4	NO3	HCO3	Si	Rainfall
CE	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
TDS	0,32	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SST	0,63	0,12	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca	-0,34	0,21	-0,24	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na	0,12	0,76	-0,2	0,2	1	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg	0,59	0,43	0,66	-0,09	0,32	1	—	—	—	—	—	—	—
K	0,11	-0,02	-0,22	-0,44	-0,02	-0,01	1	—	—	—	—	—	—
Cl	0,08	0,62	-0,1	0,03	0,41	-0,18	-0,14	1	—	—	—	—	—
SO4	0,28	0,51	-0,24	-0,16	0,51	0,17	0,78	0,25	1	—	—	—	—
NO3	-0,33	0,36	-0,55	0,09	0,35	-0,31	0,39	0,13	0,48	1	—	—	—
HCO3	0,55	0,63	0,65	-0,06	0,39	0,82	-0,27	0,04	0,01	-0,07	1	—	—
Si	0,46	-0,25	0,64	-0,71	-0,29	0,43	0,1	-0,44	-0,19	-0,3	0,42	1	—
Rainfall	0,08	-0,34	0,2	-0,39	-0,26	0,03	0,03	0,07	-0,09	-0,52	-0,25	0,24	1

**Tabela 3.** Matriz de correlação do ponto 1. As correlações significativas estão hachuradas na tabela a cima.

Na matriz de correlação do ponto 2 (tabela 4) foi possível observar mais correlações significativas e diferentes entre si, isso se da a partir da obtenção de condutividade elétrica mais elevada do ponto 2 em relação ao ponto 1.

Observa-se correlação significativa entre Sólidos totais dissolvidos (TDS) com o Cálcio (Ca) ( $r=0,96$ ), o Magnésio (Mg) ( $r=0,88$ ), Potássio (K) ( $r=0,75$ ), Sulfato ( $\text{SO}_4$ ) ( $r=0,78$ ) e Bicarbonato ( $\text{HCO}_3$ ) ( $r=0,97$ ). Além da correlação também com a Precipitação (Rainfall) ( $r=0,81$ ).

Sólidos totais dissolvidos (TDS) com o Cálcio (Ca), Magnésio (Mg), Bicarbonato ( $\text{HCO}_3$ ) e Sílica (Si) estão associados ao intemperismo da rocha. Em relação ao Nitrato ( $\text{NO}_3$ ) e ao Potássio (K), podemos relacionar a contaminação agrícola com uso de fertilizantes, ação antrópica, como o NPK. O mesmo pode-se dizer em relação aos Sólidos totais dissolvidos (SST)

apresentando valores de correlação como, Potássio (k) ( $r=0,75$ ) e Cloreto (Cl) ( $r=0,78$ ).

Também podemos ressaltar a correlação entre o Nitrato ( $\text{NO}_3$ ) e a precipitação, valor de  $r=-0,85$ , obtendo uma correlação negativa. Ou seja, quando há menor quantidade de chuva, as concentrações do nitrato são maiores, não ocorrendo lixiviação do solo, e sim infiltração desse contaminante, causando contaminação das águas subterrâneas, que irão alimentar futuramente a vazão dos rios nos períodos de estiagem.

	CE	TDS	SST	Ca	Na	Mg	K	Cl	SO4	NO3	HCO3	Si	Rainfall
CE	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
TDS	0,62	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SST	0,57	0,7	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca	0,58	0,96	0,65	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na	-0,04	0,49	0,32	0,52	1	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg	0,4	0,88	0,49	0,84	0,7	1	—	—	—	—	—	—	—
K	0,43	0,75	0,75	0,72	0,39	0,75	1	—	—	—	—	—	—
Cl	0,62	0,71	0,78	0,6	0,36	0,48	0,46	1	—	—	—	—	—
SO4	0,5	0,51	0,65	0,34	0,37	0,55	0,66	0,67	1	—	—	—	—
NO3	-0,5	-0,83	-0,59	-0,9	-0,24	-0,65	-0,7	-0,4	-0,12	1	—	—	—
HCO3	0,62	0,97	0,62	0,95	0,33	0,81	0,71	0,59	0,35	-0,9	1	—	—
Si	0,23	0,62	0,4	0,73	0,55	0,69	0,72	0,16	0,2	-0,77	0,62	1	—
Rainfall	0,57	0,81	0,51	0,89	0,35	0,7	0,63	0,36	0,2	-0,85	0,85	0,75	1

**Tabela 4.** Matriz de correlação do ponto 2. As correlações significativas estão hachuradas na tabela a cima.

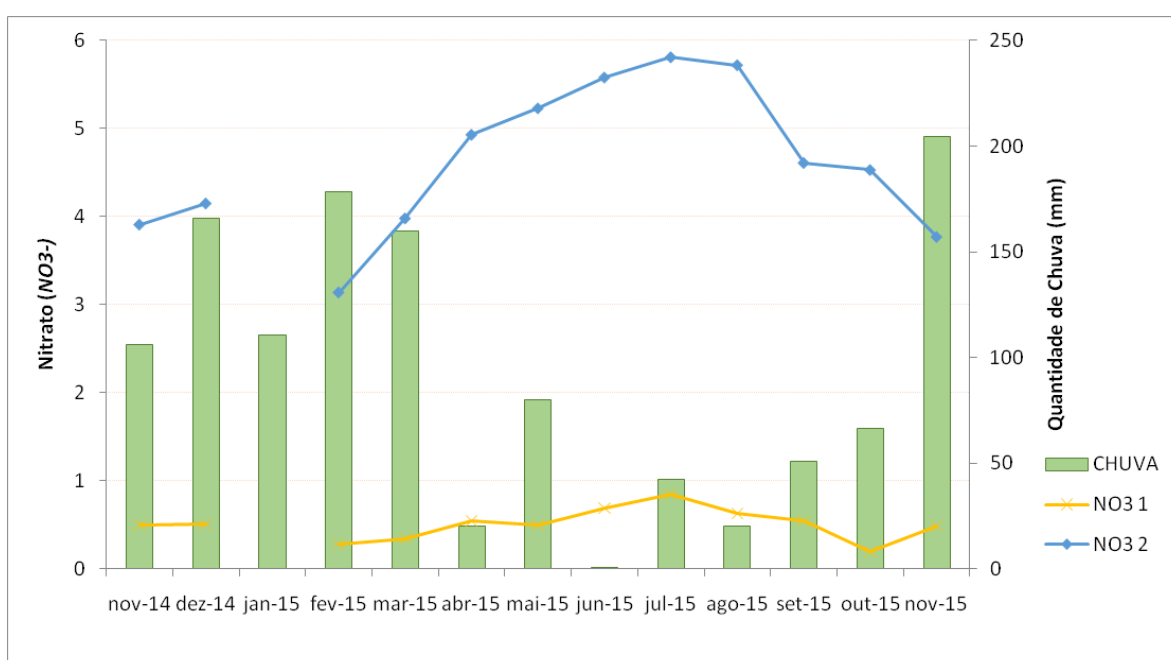
#### 6.2.4 Variações Sazonais

##### ❖ Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e chuva

O contaminante inorgânico de preocupação maior em águas subterrâneas é o nitrato,  $\text{NO}_3^-$ , que normalmente ocorre em aquíferos de zonas rurais e suburbanas. O nitrato em águas subterrâneas origina-se principalmente de quatro fontes: aplicação de fertilizantes com nitrogênio, bem como inorgânicos e de esterco animal, em plantações; cultivo do solo; esgoto humano depositado em sistemas sépticos e deposição atmosférica (BAIRD; CANN, 2011).

As concentrações de nitrato nas águas superficiais na área de estudo variam de 0,2 a 0,85 mg/L no ponto 1 e de 3,14 a 5,81 mg/L no ponto 2. Porém teores acima de 5 mg/L é que podem indicar a contaminação da água por atividade humana (MEIO AMBIENTA PAULISTA, 2010). Claramente observável as mudanças no período de seca e no período chuvoso. Devido a alta solubilidade do  $\text{NO}_3^-$ , observou-se que nos períodos chuvosos ocorre a diminuição das concentrações de nitrato (figura 8). Nos meses de Maio 2015 à

Agosto de 2015, quando a quantidade de chuva diminui, a concentração de nitrato aumenta. Esse comportamento está associado a facilidade de remoção do nitrato das camadas do solo para a água, por isso se destacam em águas subterrâneas e superficiais (CUSTÓDIO & LLAMAS, 2001). A presença do nitrato pode estar associada a possíveis fontes de contaminação antrópica, pois é o produto do estágio final da oxidação de matéria orgânica, como, adubos nitrogenados, esgoto, depósito de lixo, fertilizantes, resíduos de criação de animais etc.



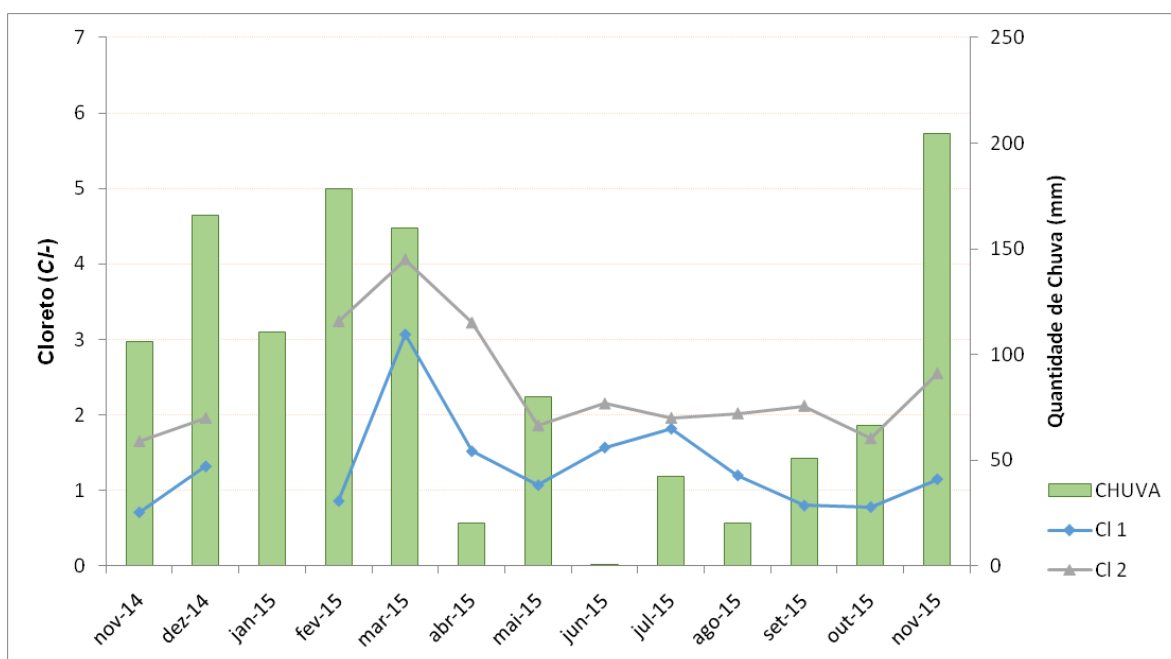
**Figura 8.** Nitrato ( $NO_3^-$ ) e Quantidade de chuva (mm), de Novembro de 2014 à Novembro de 2015 nos pontos 1 e 2.

#### ❖ Cloreto ( $Cl^-$ ) e chuva

Os sais de cloro estão entre os mais comuns da química inorgânica, estando presentes em muitas substâncias naturais de nosso contexto. “Os cloretos estão presentes em todas as águas naturais, em concentrações variáveis, como em amostras de águas, tais como: Água Potável; Água de Poço; Água para Caldeira e Água Destilada”. Em vista de sua solubilidade com a maioria das formações, talvez o cloreto insolúvel mais importante seja o cloreto de prata, pode-se considerar sua importância como fonte de minerais ao organismo humano, tais como no caso do cloreto de sódio (NaCl) e do cloreto de potássio (KCl).

As concentrações de cloreto nas águas superficiais na área de estudo variam de 0,71 a 3,07 no ponto 1 e de 1,65 a 4,06 no ponto 2.

Segundo a definição de Custódio & Llamas (2001), o íon cloreto geralmente é muito solúvel e estável, dificilmente se precipita, oxida ou mesmo reduz, podendo ser proveniente da lixiviação de minerais ferromagnesianos ou de rochas sedimentares e sedimentos de ambiente marinho, além de estar associado a precipitação. Quando associado a altas concentrações de nitrato, é indicador de poluição antrópica.



**Figura 9.** Cloreto (Cl-) e Quantidade de chuva (mm), de Novembro de 2014 à Novembro de 2015 nos pontos 1 e 2.

Em relação aos demais componentes, não há nenhuma variação significativa. Todos se comportam de forma relativamente estável em relação à contribuição dos componentes do ciclo hidrológico, nesse caso a precipitação.

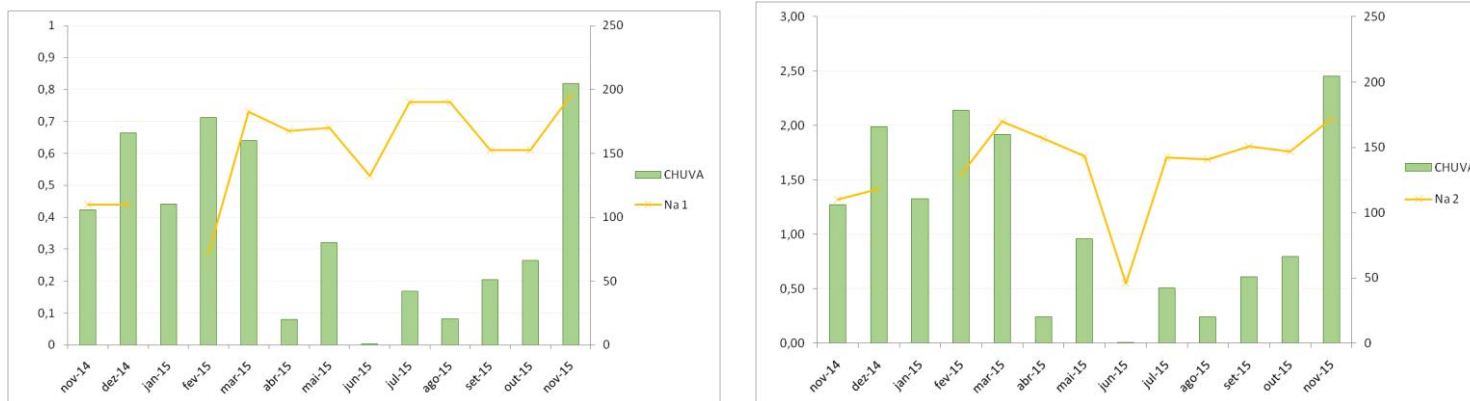


Figura 10. Sódio (Na) e Quantidade de chuva (mm), de Novembro de 2014 à Novembro de 2015 nos pontos 1 e 2.

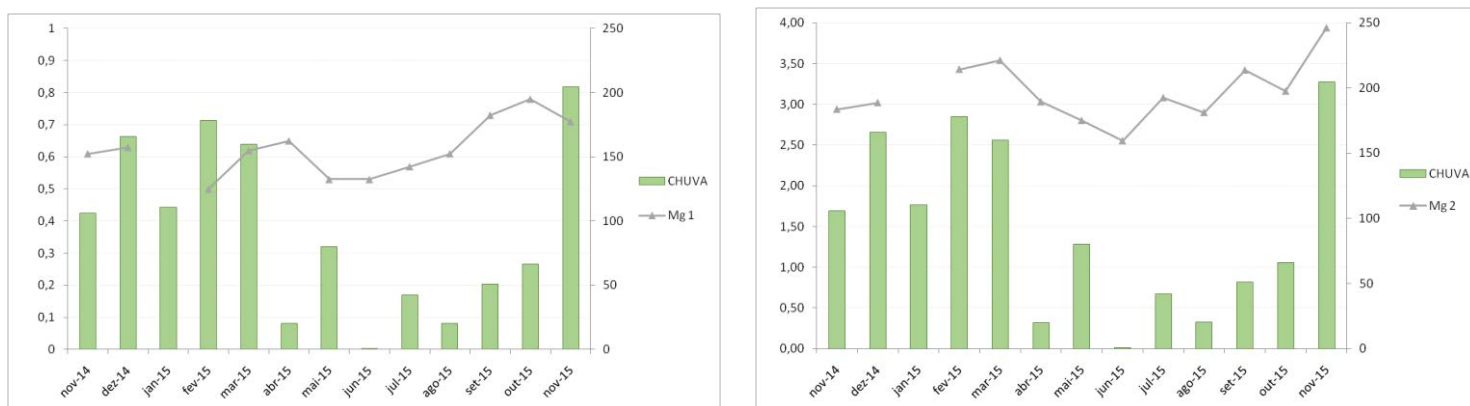


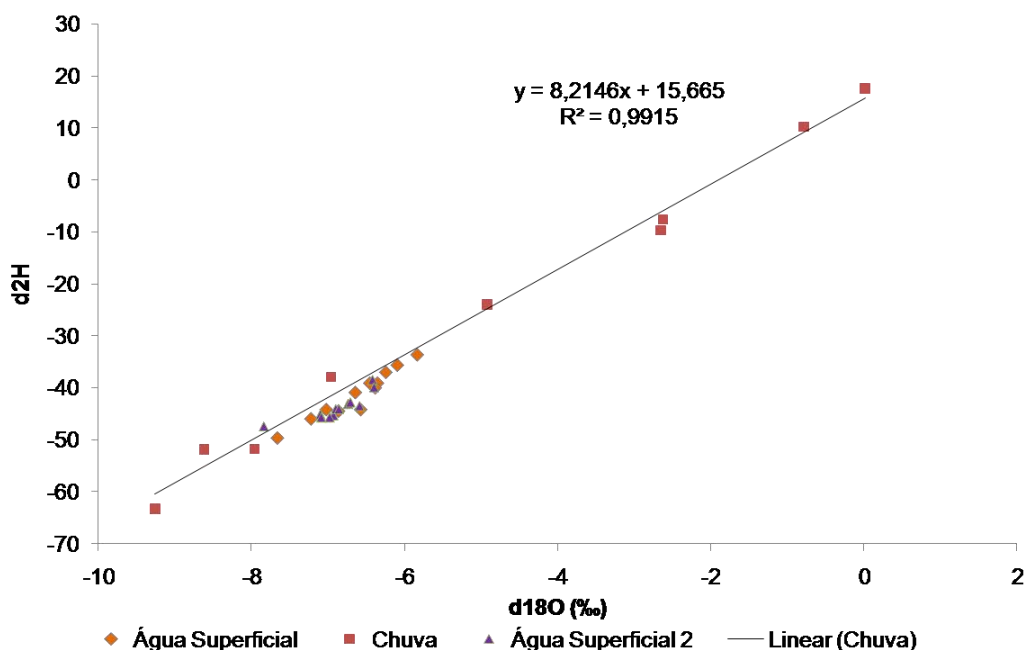
Figura 11. Magnésio (Mg) e Quantidade de chuva (mm), de Novembro de 2014 à Novembro de 2015 nos pontos 1 e 2.

### 6.2.5 Composição isotópica

#### ❖ Isótopos ambientais ( $\delta^2H$ e $\delta^{18}O$ )

As razões isotópicas das águas superficiais de  $\delta^2H$  no ponto 1 varia de -33,6 a -49,70‰ V-SMOW e os valores de  $\delta^{18}O$  variam de -5,83 a -7,66‰ V-SMOW. No ponto 2 as razões isotópicas de  $\delta^2H$  variam de -38,50 a -47,40‰ V-SMOW e para  $\delta^{18}O$  variam de -6,40 a -7,84‰ V-SMOW.

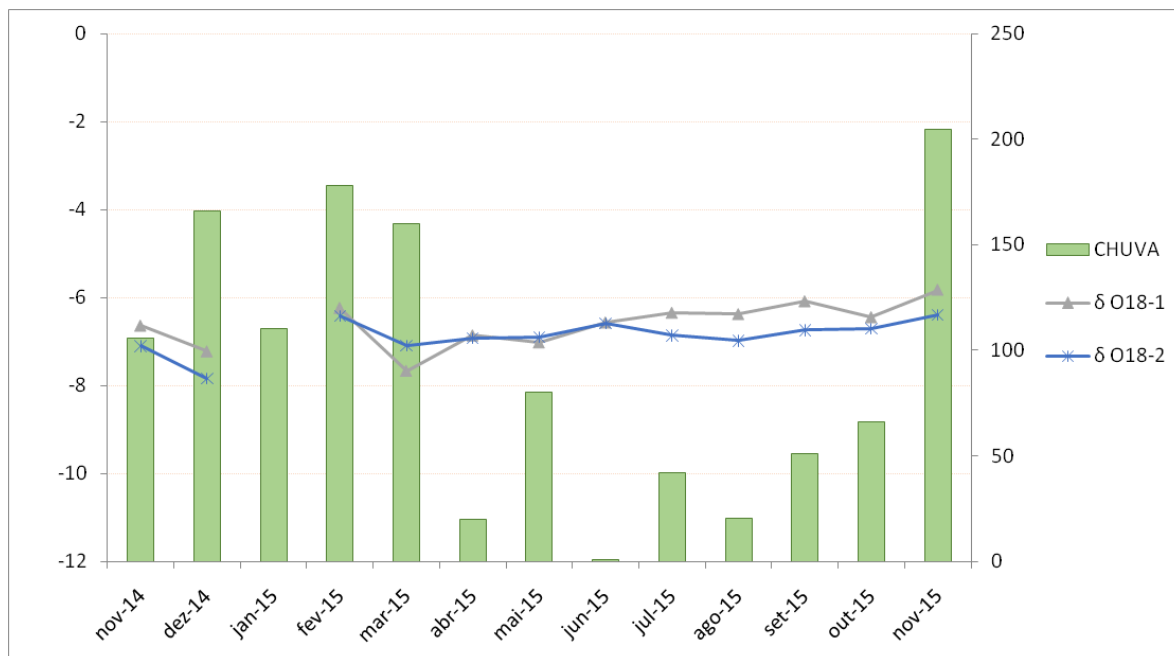
As amostras foram alinhadas em relação à Reta Meteórica Global (GMWL), como é mostrado na figura 12. É possível observar que as amostras de água superficial e as amostras de água da chuva possuem composições isotópicas próximas, justifica-se pelo rio ser originado da água da chuva, mesmo havendo valores de precipitação mais elevados (enriquecido) que o rio. Essas ressalvas permitem deduzir que no período de seca, majoritariamente inverno, os canais dos rios têm uma contribuição expressiva da descarga das águas subterrâneas, uma vez escoada pela precipitação na época chuvosa.



**Figura 12.** Resultados dos isótopos de  $\delta^{18}O$  e  $\delta^2H$  das amostras de água superficial e das amostras de precipitação.

Em relação a figura 13 é observável a curva do ponto 1 e do ponto 2, onde há maior alinhamento entre elas na época de estiagem, de Junho de 2015 à Outubro de 2015, significando composições semelhantes, ou seja, a descarga dos aquíferos alimentam o fluxo dos rios ao longo do inverno.

Obtendo-se importância nas relações entre água superficial, precipitação e águas subterrâneas.



**Figura 13.** Variação sazonal da composição isotópica (O18) das águas superficiais em relação a precipitação nos meses de Novembro de 2014 à Novembro de 2015 nos pontos 1 e 2.

## 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

No presente projeto foram avaliadas as composições químicas, isotópicas e as características hidroquímicas em duas sub-bacias na região de montante da Bacia do Rio Jacaré-Pepira, e os resultados mostraram que existe uma relação direta entre a variação das propriedades químicas da água superficial e subterrânea da sub-bacia e a precipitação. Através de modelos estatísticos e de análises gráficas, foi possível considerar a influência do aumento da chuva principalmente para os parâmetros de condutividade elétrica e sólidos em suspensão.

As águas superficiais da bacia estudada podem ser classificadas como Bicarbonatadas Calcio-Sódicas ou Calcicas, devido associação com mineralização ocorrida em cada ponto em questão. O fato de haver fontes de contaminação de nitrato e cloreto não interfere na qualidade global das águas dessa sub-bacia, não comprometendo a salinização das mesmas. Podemos

relacionar essa contaminação agrícola com uso de fertilizantes, ação antrópica, a partir do uso de NPK.

Com a análise da composição isotópica foi possível consolidar o trajeto da água superficial, concluindo que as razões isotópicas da água superficial se aproximam dos valores isotópicos das águas subterrâneas, pelo fato do rio ser originado da água da chuva, mesmo havendo valores de precipitação mais elevados (enriquecido) que o rio.

No verão, época em que ocorre maior precipitação, o rio é imediatamente abastecido pela água da chuva, enquanto no inverno, onde há um déficit de chuva, a água do rio é majoritariamente fornecida pelas águas subterrâneas, provenientes também da precipitação, ocorrendo uma contribuição expressiva da descarga das águas subterrâneas.

Em resumo, a perspectiva da recarga dos corpos d'água da sub-bacia ocorre preferencialmente através das águas subterrâneas, que mantém o fluxo de base nessa rede de drenagem. Eventos de chuva ocasionariam o aumento instantâneo das vazões nos rios, como de fato é observado durante o verão.

Esses resultados afirmam a necessidade de proteção das áreas de recarga do SAG nestas sub-bacias, uma vez que são responsáveis pela manutenção do fluxo de água dos cursos d'água, que ainda apresentam qualidade.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. AWWA, WEF. 21<sup>st</sup> ed. Washington, D.C., 2005.

AYRES M., AYRES JR M., DOS SANTOS A. **Bio Estat, Aplicações Estatísticas nas Áreas das Ciências Bio-Médicas**. Belém/Pará, Brasil, 2007.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**, 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BATISTA, L.V. **Hidrogeoquímica e Qualidade das Águas Superficiais na Bacia do Alto Jacaré Pepira (SP)**. 107 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, 2015.

CASTANY, G. **Tratado Practico de las Aguas Subterraneas**. Barcelona: Omega, 1971.

CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB

\_\_\_\_\_. Relatório da Situação dos Recursos Hídricos das Bacias Hidrográficas Tietê-Jacaré.2006/2007.

\_\_\_\_\_. Relatório da Situação dos Recursos Hídricos das Bacias Hidrográficas Tietê-Jacaré.342p. 2009/2010.

CHOW V. T; MAIDMENT D. R.; MAYS L. W. **Applied hydrology**. New York: McGraw-Hill; 1988.

CLARK, I.; FRITZ, P. **Environmental Isotopes in Hydrogeology**. New York, CRC Press.328p, 1997.

CUSTODIO, E.; LLAMAS, M. R. **Hidrologia Subterrânea**. Barcelona: Ediciones Omega. Segunda Edición corregida, Tomo I, 2001.

HEM, J. D. **Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Waters**. US Geol. Surv. Water Supply Paper 2254, 1985.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo Populacional 2010**. Rio de Janeiro: IBGE, 2010. Disponível em: <<http://www.censo2010.ibge.gov.br>>.Consultado em: 25 Març. 2015.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGES – IPCC. **Working Group I Contribution to the 5<sup>th</sup> Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Changes**. Cambridge University Press. 1552p, 2013.

IPT. INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. Comitê de Bacia Hidrográfica do Tietê/Jacaré (CBH-TJ). Relatório Zero UGRHI13:

\_\_\_\_\_. Mapa Geológico do Estado de São Paulo, Escala 1:500.000. São Paulo, IPT, 46-81.(Programa de Desenvolvimento de Recursos Minerais-PRÓ-MINÉRIO), 1981.

\_\_\_\_\_. Diagnóstico da Situação Atual dos Recursos Hídricos e Estabelecimento de Diretrizes Técnicas para a Elaboração do Plano da Bacia Hidrográfica do Tietê/Jacaré. Araraquara: CBHTJ,2000.

\_\_\_\_\_. Diagnóstico da Situação Atual dos Recursos Hídricos e Estabelecimento de Diretrizes Técnicas para a Elaboração do Plano da Bacia Hidrográfica do Tietê/Jacaré. Araraquara: CBHTJ, 2010.

KALBUS E.; REINSTORF F.; SCHIRMER M. **Measuring methods for groundwater, surface water and their interactions: A review.** Hydrology and Earth System Sciences Discussions, European Geosciences Union, 10 (6), p.873-887, 2006.

KENDALL, C.; McDONNELL, J.J., (Eds.). **Isotope tracers in isotope hydrology.** Elsevier Publisher. 840p, 1997.

KIRCHNER J. W.; NEAL C. **Universal fractal scaling in stream chemistry and its implications for solute transport and water quality trend detection.** Proc. Natl. Acad. Sci. 110, 12213–12218, 2013.

KLAUS, J.; McDONNELL, J.J. **Hydrograph separation using stable isotopes: Review and evaluation.** Journal of Hydrology, 505: 47-64, 2013.

LADOUCHE, B.; PROBST, A.; VIVILLE, D.; IDIR, S.; BAQUÉ, D.; LOUBET, M.; PROBST, J.L.; BARIAC, T. **Hydrograph separation using isotopic, chemical and hydrological approaches (Sterngbach catchment, France).** Journal of Hydrology, 242: 255-274, 2001.

MARTINELLI, L.A.; VICTORIA, R. L.; DEMATTE, J. L.; RICHEY, J.E.; DEVOL, A. H. **Chemical and mineral composition of Amazon River floodplain sediments, Brazil.** Applied Geochemistry, Oxford, 8: 391-402, 1993.

MARTINELLI, L.A.; OMETTO, J.P.H.B.; FERRAZ, E.S.; VICTORIA, R.L.; DE CAMARGO, P.B.; MOREIRA, M.Z. **Desvendando Questões Ambientais com Isótopos Estáveis.** São Paulo: Oficina de Textos, 144p, 2009.

MEIO AMBIENTA PAULISTA. **Relatório de Qualidade Ambiental.** São Paulo. 2010.

MORTATTI, J.; PROBST, J. L. **Hidrogeoquímica de Bacias de Drenagem.** Piracicaba: CPG/CENA, Série didática, v.1, 239 p., 1998.

SCHULTE, P.; VAN GELDERN, R.; FREITAG, H.; KARIM, A.; NEGREL, P.; PETELET-GIRAUD, E.; PROBST, A.; PROBST, J.L.; TELMER, K.; VEIZER, J. & BARTH, J. A. C. **Applications of stable water and carbon isotopes in**

**watershed research:** Weathering, carbon cycling, and water balances. *Earth-Sci. Rev.* 109, 20–31, 2011.

SILVEIRA, C.; SILVA JUNIOR C. G. **O uso de Isótopos Ambientais em Estudos Hidrogeológicos no Brasil:** Uma Resenha Crítica. Anuário do Instituto de Geociências v.25 – UFRJ, 2002.

SMILER, R. **Diagrammes version 6.4:** Logiciel d'hydrochimie Multilanguage en distribution libre. Laboratoire d'Hydrogeologie d'Avignon. 2015.

STEFAN J. KOLLET; REED M. MAXWELL. **Integrated Surface-Groundwater flow modeling:** A free-surface overland flow boundary condition in a parallel groundwater flow model. Elsevier. Volume 29, Issue 7, p.945-958, Julho 2006.

TURNER, J.V.; BARNES, C.J. **Modeling of isotope and hydrogeochemical responses in catchment hydrology.** In: Kendall, C. and Mc Donnell, J.J (Editors) *Isotope Tracer in Catchment Hydrology*, Ed. Elsevier Publisher. p. 721-760, 1998.

TUCCI E. M. C.; SILVEIRA L.L. A. **Hidrologia:** ciência e aplicação. Quarta edição, Porto Alegre: Editora da UFRGS/ABRH, 2007.

WASSENAAR, L.I.; COPLEN, T.B.; AGGARWAL, P.K. **Approaches for achieving long-term accuracy and precision of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  for water analyzed using Laser Absorption Spectrometers.** *Environmental Science and Technology*, 48:1123-1131, 2013.

WENDLAND, E.; BARRETO, C.; GOMES, L.H. **Water balance in the Guarani Aquifer outcrop zone based on hydrogeological monitoring.** *Journal of Hydrology*, v. 342(1-2): 262-269, 2007.

WINTER, T. C.; HARVEY, J.W.; FRANKE, O.L.; ALLEY, W.M. **Ground Water and Surface Water.** A Single Resource, U.S. Geological Survey Circular 1139, Denver, 1971.

*Rio Claro, 12 de Dezembro de 2016*

---

Aluna

---

Orientador