

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Geologia

Tratamento de dados hidroquímicos dos aquíferos do município de Rio Claro (SP) e
adjacências

Raquel Curtolo Quirino

Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto

Rio Claro (SP)

2016

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

Raquel Curtolo Quirino

Tratamento de dados hidroquímicos dos aquíferos do município
de Rio Claro (SP) e adjacências

Trabalho de Conclusão de Curso 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

2016

Raquel Curtolo Quirino

TRATAMENTO DE DADOS HIDROQUÍMICOS DOS AQUÍFEROS DO MUNICÍPIO RIO CLARO (SP) E ADJACÊNCIAS

Trabalho de Conclusão de Curso 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.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto (orientador)

Profa. Dra. Vania Silvia Rosolen

Prof. Dr. Marcelo Loureiro Garcia

Rio Claro, 25 de novembro de 2016.

Assinatura do aluno

Assinatura do orientador

Aos meus pais, irmão e meus avós.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais por todo o apoio, não só durante a graduação, mas em toda a minha vida, graças aos seus esforços diários pude completar mais uma etapa e sem eles não chegaria onde cheguei. Agradeço ao meu irmão, meus queridos avós, primos e a Tequila. A Aline e Isabelle agradeço por estarem ao meu lado desde do início.

Agradeço ao Pr. Dr. Daniel Bonotto por aceitar me guiar no fim desta jornada e me orientar a fim de realizar o melhor trabalho. Agradeço a todos os professores e funcionários da UNESP Rio Claro, em especial aos funcionários da biblioteca, por serem parte essencial na minha formação acadêmica. A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) agradeço pela bolsa de estudos para a realização do intercâmbio.

A trajetória acadêmica muitas vezes se mostra tortuosa e sobrecarregada, mas dela provém grandes amizades que caminham e caminharão conosco: Danilo, Victor Cabral, Thamiris, Rafaela, Murilo, Tatiany, Vanessa, Eduardo Hansen, Guilherme, Fernando, José Eduardo, Eduardo Félix e Victor Arroyo. Agradeço a todos pelos momentos, alegrias e conquistas compartilhadas.

A vida acadêmica nos leva a lugares inimagináveis e nos traz experiências enriquecedoras em todos os aspectos e, portanto, sou imensamente grata por cada momento durante meu intercâmbio. Agradeço a Inglaterra que me recebeu e se tornou meu lar e pelas pessoas incríveis que pude conhecer.

Aos geólogos, geofísicos e engenheiros de minas: André Renan, Anna, Alice, Nina, Lucan, Bruno, Luiz e Vanessa. Descobri que o nosso país é feito de pessoas maravilhosas e extraordinárias em todos os lugares e agradeço aos meus amigos André, Leôncio, Lucas, Alison, Lorena e Camila por me mostrarem isso. Agradeço a University of Derby por me receber e fazer parte da minha formação, ao Dave, Amy e Joy pelo suporte e aos professores Adrian Watson e Hugh Rollison por agregarem conhecimento e diferentes pontos de vista à minha bagagem geológica.

Por fim, agradeço a todos que, de alguma maneira, contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional ao longo desta etapa.

“Se puede caer y volverse a levantar y siempre vale la pena volver a empezar un y mil veces mientras uno esté vivo. Ese es el mensaje más grande de la vida. Derrotados son los que dejan de luchar, y dejar de luchar es dejar de soñar. ”

José Mujica, 2015

RESUMO

Os aquíferos são essenciais na manutenção do ciclo hidrológico e suas águas estão sendo cada vez mais utilizadas no abastecimento público no estado de São Paulo. O estudo hidroquímico baseia-se na utilização final das águas subterrâneas e tem como finalidade identificar e quantificar suas principais propriedades e constituintes. Portanto, com o aumento do uso dessas águas se faz cada vez mais importante o estudo detalhado de sua composição e sua relação com processos biológicos e antrópicos. Os aquíferos que ocorrem na região de Rio Claro (SP) são: Serra Geral, Tubarão, Guarani, e Rio Claro e também o aquíclode Passa Dois, todos inseridos no contexto geológico da Bacia do Paraná. Os dados hidroquímicos foram selecionados de trabalho realizado na região e para o seu tratamento foram utilizados os softwares *The Geochemist's Workbench 11.0*, para a análise hidroquímica, e *Microsoft Excel 2013*, para a análise estatística. Os parâmetros físicos e físico-químicos foram escolhidos a partir da composição básica encontrada nas águas subterrâneas e dos principais parâmetros utilizados nos padrões de potabilidade da CETESB e Ministério da Saúde. Para a classificação das águas amostradas foram elaborados diagramas colunares, de Piper, Stiff, Schoeller e Durov. O tratamento estatístico foi apresentado em tabelas e gráficos *box plot*. As águas amostradas para os aquíferos estudados obtiveram, de maneira geral, uma classificação cloro-sulfatada sódica de acordo com os gráficos obtidos. Observou-se uma dominância do sódio quanto à concentração catiônica e de sulfato quanto à concentração aniônica, para a maioria das amostras. Em grande parte dos poços amostrados observou-se a possibilidade de mistura entre águas de diferentes aquíferos. De maneira geral, a maior parte das amostras se enquadra nos parâmetros de potabilidade exigidos pelas instituições regulamentadoras, com exceção principalmente do nitrato que apresentou teores elevados, talvez devido a ação antrópica na região.

Palavras-chave: hidroquímica, águas subterrâneas, Rio Claro, potabilidade

ABSTRACT

Aquifers are essential for the maintenance of the water cycle and its use as water supply in the State of São Paulo has been increasing every year. The main purpose of hydrochemical studies is to identify and quantify major components based on the final destination of groundwater. Therefore, a detailed study of groundwater elements is necessary to establish their relation with biological and anthropic processes. The aquifers that occur in the Rio Claro region are Serra Geral, Tubarão, Guarani and Passa Dois aquicludes, and the geological context of these aquifers is the Paraná sedimentary basin. The hydrochemical data were selected from previous research within the area and The Geochemist's Workbench 11.0 and Microsoft Excel 2013 were the softwares used for the hydrochemical and statistical data treatment, respectively. The physical and physical-chemical parameters were selected from the basic composition of groundwaters and from the main drinking water standards required by CETESB and Ministry of Health. For the classification of the sampled water, columnar, Piper, Stiff and Durov diagrams were produced and the statistical results were arranged in tables and box plot graphs. Generally, the samples of the chosen aquifers in this study consist in a sodium chlorosulphate-rich type water according to the graphs obtained. For most of them, the cationic concentration is observed by sodium dominance whilst sulphate concentration represents the anionic part. The sampled wells indicate a possible mixing between different aquifer water supplies. The samples usually meet the standards for drinking water required by regulatory institutions, with exception for high levels of nitrate associated to anthropic events in the region.

Keywords: hydrochemistry, groundwater, Rio Claro, potability

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: MAPA DE USO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO ESTADO DE SÃO PAULO.	1
FIGURA 2.1: LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.	3
FIGURA 2.2: GRÁFICO DE PRECIPITAÇÃO E TEMPERATURA ANUAIS MÉDIAS DOS MUNICÍPIOS DA REGIÃO.	4
FIGURA 2.3: UNIDADES DE VEGETAÇÃO QUE RECOBREM A ÁREA DE ESTUDO.	5
FIGURA 2.4: COMPARTIMENTOS GEOMORFOLÓGICOS NA REGIÃO DE RIO CLARO.	7
FIGURA 2.5: LOCALIZAÇÃO DA BACIA DO PARANÁ NO TERRITÓRIO BRASILEIRO.	8
FIGURA 2.6: COLUNA ESTRATIGRÁFICA DA BACIA DO PARANÁ NA REGIÃO ESTUDADA.	9
FIGURA 2.7: MAPA LITOLÓGICO SIMPLIFICADO DA ÁREA ESTUDADA.	12
FIGURA 2.8: MAPA DOS SISTEMAS DE AQUÍFEROS FRATURADOS E SEDIMENTARES DO ESTADO DE SÃO PAULO.	13
FIGURA 2.9: SISTEMAS AQUÍFEROS QUE OCORREM NA REGIÃO ESTUDADA.	14
FIGURA 2.10: OCORRÊNCIA DO AQUÍFERO GUARANI NO ESTADO DE SÃO PAULO, EVIDENCIANDO AS ÁREAS LIVRES E CONFINADAS.	16
FIGURA 3.1: MAPA DE AMOSTRAGEM COM POÇOS LEVANTADOS E ANALISADOS HIDROQUIMICAMENTE.	18
FIGURA 4.1: FLUXOGRAMA SINTETIZANDO OS MÉTODOS UTILIZADOS.	24
FIGURA 4.2: ESQUEMA GEOMÉTRICO DO PADRÃO DO DIAGRAMA DE PIPER.	28
FIGURA 4.3: CAMPOS DE CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS NATURAIS SEGUNDO DIAGRAMA DE PIPER.	28
FIGURA 4.4: ESTRUTURA PADRÃO DOS DIAGRAMAS DE STIFF.	29
FIGURA 4.5: DETERMINAÇÃO DA ORIGEM DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS A PARTIR DO DIAGRAMA DE STIFF.	29
FIGURA 4.6: PADRÃO GEOMÉTRICO UTILIZADO NO DIAGRAMA DE DUROV.	30
FIGURA 5.1: BOX PLOT ILUSTRANDO A VARIAÇÃO DE PH PARA AMOSTRAS DO AQUÍFERO SERRA GERAL.	31
FIGURA 5.2: GRÁFICOS BOX PLOT APRESENTANDO O COMPORTAMENTO ESTATÍSTICO DOS PRINCIPAIS ÂNIONS DISSOLVIDOS NAS ÁGUAS AMOSTRADAS DO AQUÍFERO SERRA GERAL.	33
FIGURA 5.3: VARIAÇÃO TRIENAL DE PH, CLORETO, NITRATO E FLUORETO DAS ÁGUAS DO AQUÍFERO SERRA GERAL EM SÃO PAULO COMPARADO COM OS VALORES ENCONTRADOS POR TONETTO (2001).	34

FIGURA 5.4: DIAGRAMAS COLUNARES DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS DO AQUÍFERO SERRA GERAL.	35
FIGURA 5.5: DIAGRAMAS DE STIFF PARA AS ÁGUAS AMOSTRADAS DO AQUÍFERO SERRA GERAL.	36
FIGURA 5.6: DIAGRAMA DE PIPER DAS AMOSTRAS DE ÁGUA DO SERRA GERAL.	36
FIGURA 5.7: DIAGRAMA DE SCHOELLER DAS ÁGUAS DO AQUÍFERO SERRA GERAL.	37
FIGURA 5.8: DIAGRAMA DE DUROV PARA AMOSTRAS DE ÁGUAS DO AQUÍFERO SERRA GERAL.	37
FIGURA 5.9: BOX PLOT SINTETIZANDO A VARIAÇÃO DE PH PARA ÁGUAS AMOSTRADAS DO SAG.	38
FIGURA 5.10: DIAGRAMAS BOX PLOT PARA OS PRINCIPAIS ÂNIONS DISSOLVIDOS NAS ÁGUAS AMOSTRADAS DO SAG.	40
FIGURA 5.11: VARIAÇÃO TRIENAL DE PH, CLORETO, NITRATO E FLUORETO DAS ÁGUAS DO SAG COMPARADO COM OS VALORES ENCONTRADOS POR TONETTO (2001).	41
FIGURA 5.12: DIAGRAMAS COLUNARES DAS ÁGUAS AMOSTRADAS DO SAG.	42
FIGURA 5.13: DIAGRAMAS DE STIFF DAS ÁGUAS AMOSTRADAS DO SAG.	43
FIGURA 5.14: DIAGRAMA DE PIPER DAS ÁGUAS AMOSTRADAS DO SAG.	44
FIGURA 5.15: DIAGRAMA DE SCHOELLER DAS ÁGUAS AMOSTRADAS DO SAG.	44
FIGURA 5.16: DIAGRAMA DE DUROV PARA AMOSTRAS DE ÁGUAS DO SAG.	45
FIGURA 5.17: DIAGRAMAS COLUNARES PARA AMOSTRAS DE ÁGUAS DO AQUICLUDE PASSA DOIS.	48
FIGURA 5.18: DIAGRAMAS DE STIFF PARA ÁGUAS AMOSTRADAS DO AQUICLUDE PASSA DOIS.	48
FIGURA 5.19: DIAGRAMA DE PIPER PARA AS AMOSTRAS DE ÁGUAS DO AQUICLUDE PASSA DOIS.	49
FIGURA 5.20: DIAGRAMA DE SCHOELLER DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS DO AQUICLUDE PASSA DOIS.	49
FIGURA 5.21: DIAGRAMA DE DUROV DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS DO AQUICLUDE PASSA DOIS.	50
FIGURA 5.22: BOX PLOT DOS VALORES DE PH PARA ÁGUAS AMOSTRADAS DO AQUÍFERO TUBARÃO.	51
FIGURA 5.23: BOX PLOTS DOS PRINCIPAIS ÂNIONS DISSOLVIDOS NAS ÁGUAS AMOSTRADAS DO SAT.	53
FIGURA 5.24: VARIAÇÃO TRIENAL DE PH, CLORETO, NITRATO E FLUORETO DAS ÁGUAS DO SAT EM SÃO PAULO COMPARADO COM OS VALORES ENCONTRADOS POR TONETTO (2001).	54
FIGURA 5.25: DIAGRAMAS COLUNARES DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS DO AQUÍFERO TUBARÃO.	55
FIGURA 5.26: DIAGRAMAS DE STIFF DAS ÁGUAS AMOSTRADAS DO AQUÍFERO TUBARÃO.	56

FIGURA 5.27: DIAGRAMA DE PIPER DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS DO AQUÍFERO TUBARÃO.....	57
FIGURA 5.28: GRÁFICO DE SCHOELLER DAS ÁGUAS DO AQUÍFERO TUBARÃO.....	57
FIGURA 5.29: DIAGRAMA DE DUROV DAS ÁGUAS AMOSTRADAS DO AQUÍFERO TUBARÃO.	58
FIGURA 5.30: COMPARAÇÃO ENTRE O BOX PLOT DE PH PARA ÁGUAS DO AQUÍFERO SERRA GERAL E A OS PARÂMETROS DE QUALIDADE.....	59
FIGURA 5.31: COMPARAÇÃO DO DIAGRAMA BOX PLOT DE PH DOS VALORES ENCONTRADOS PARA O SAG COM OS PADRÕES DE QUALIDADE DAS ÁGUAS.....	60
FIGURA 5.32: COMPARAÇÃO DO DIAGRAMA BOX PLOT DE PH DAS ÁGUAS AMOSTRADAS DO SAT COM OS PARÂMETROS DE QUALIDADE.....	60

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1: AS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM CADA MUNICÍPIO POR UGRHI.	6
TABELA 3.1: PRINCIPAIS COMPONENTES DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, DE ACORDO COM AS CONCENTRAÇÕES.....	21
TABELA 4.1: EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA COLETA E ANÁLISE DOS PARÂMETROS FÍSICO- QUÍMICOS.....	25
TABELA 4.2: MÉTODOS UTILIZADOS PARA DETERMINAR A CONCENTRAÇÃO DOS CONSTITUINTES ANALISADOS.....	26
TABELA 4.3: PARÂMETROS DE QUALIDADE UTILIZADOS PELA CETESB (2016), DESTACANDO-SE EM NEGRITO AQUELES UTILIZADOS NESTA MONOGRAFIA.....	27
TABELA 5.1: DADOS ESTATÍSTICOS DOS PARÂMETROS FÍSICOS E FÍSICO-QUÍMICOS DAS ÁGUAS DO AQUÍFERO SERRA GERAL.....	32
TABELA 5.2: DADOS ESTATÍSTICOS PARA SÍLICA E PRINCIPAIS ÍONS DISSOLVIDOS DO AQUÍFERO SERRA GERAL.....	32
TABELA 5.3: DADOS ESTATÍSTICOS DOS ELEMENTOS TRAÇOS DISSOLVIDOS NAS ÁGUAS DO AQUÍFERO SERRA GERAL.....	32
TABELA 5.4: DADOS ESTATÍSTICOS DOS PARÂMETROS FÍSICO E FÍSICO-QUÍMICOS DAS ÁGUAS AMOSTRADAS DO SAG.	39
TABELA 5.5: DADOS ESTATÍSTICOS PARA SÍLICA E PRINCIPAIS ÍONS DISSOLVIDOS NAS ÁGUAS DO SAG.	39
TABELA 5.6: DADOS ESTATÍSTICOS DOS ELEMENTOS DISSOLVIDOS NAS ÁGUAS DO SAG.	39
TABELA 5.7: DADOS ESTATÍSTICOS DOS PARÂMETROS FÍSICO E FÍSICO-QUÍMICOS DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS DO AQUÍFERO PASSA DOIS.....	46

TABELA 5.8: DADOS ESTATÍSTICOS PARA SÍLICA E PRINCIPAIS ÍONS DISSOLVIDOS NAS ÁGUAS DO AQUICLUDE PASSA DOIS.....	46
TABELA 5.9: DADOS ESTATÍSTICOS DOS ELEMENTOS TRAÇOS NAS AMOSTRAS DE ÁGUAS DO AQUICLUDE PASSA DOIS.....	46
TABELA 5.10: DADOS ESTATÍSTICOS DOS PARÂMETROS FÍSICO E FÍSICO-QUÍMICOS DAS AMOSTRAS DO AQUÍFERO TUBARÃO.	51
TABELA 5.11: DADOS ESTATÍSTICOS PARA SÍLICA E PRINCIPAIS ÍONS DISSOLVIDOS NAS ÁGUAS DO AQUÍFERO TUBARÃO.....	52
TABELA 5.12: DADOS ESTATÍSTICOS DOS ELEMENTOS TRAÇOS DISSOLVIDOS NAS ÁGUAS DO AQUÍFERO TUBARÃO.....	52

SUMÁRIO

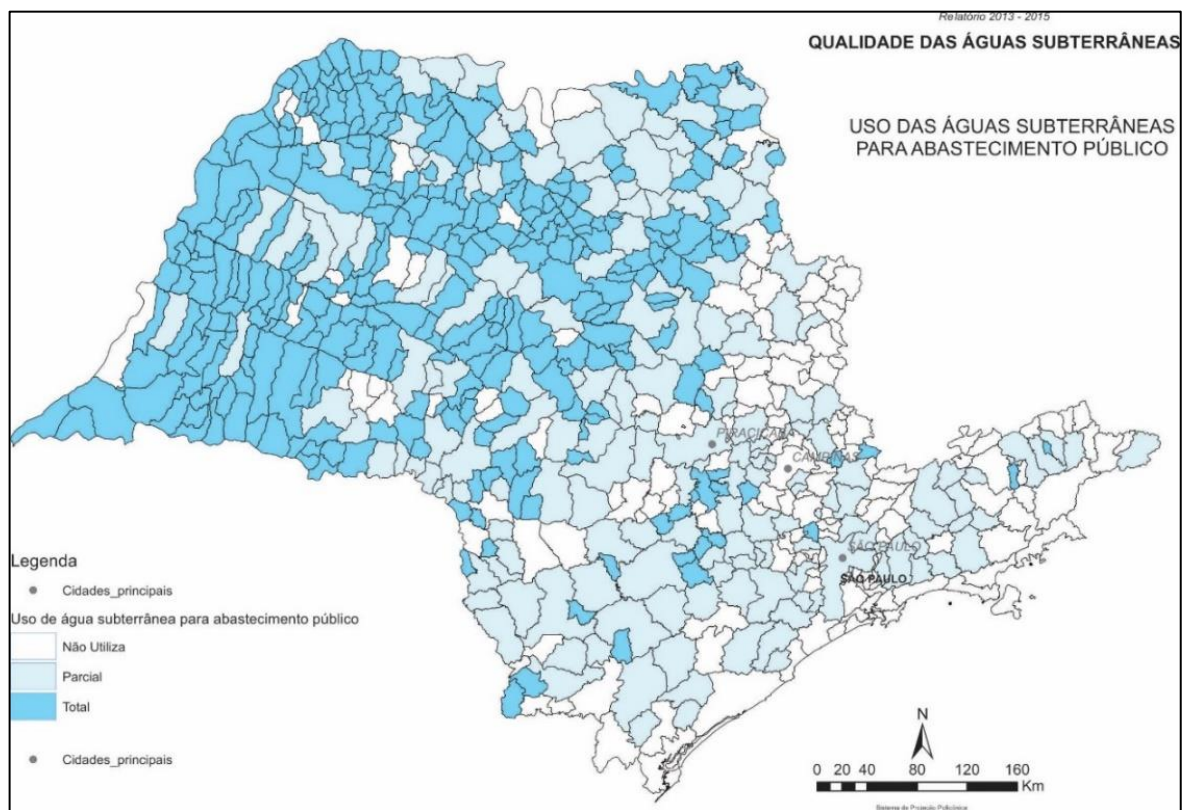
1. INTRODUÇÃO	1
2. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA	3
2.1. LOCALIZAÇÃO	3
2.2. CARACTERIZAÇÃO FISIAGRÁFICA	4
2.2.1. <i>Clima e vegetação</i>	4
2.2.2. <i>Hidrografia</i>	5
2.2.3. <i>Geomorfologia</i>	6
2.3. CONTEXTO GEOLÓGICO.....	7
2.3.1. <i>Geologia Regional</i>	7
2.3.2. <i>Geologia Local</i>	8
2.3.2.1. Supergrupo Tubarão	9
2.3.2.1.1. Grupo Itararé.....	9
2.3.2.1.2. Formação Tatuí.....	9
2.3.2.2. Grupo Passa Dois	10
2.3.2.2.1. Formação Irati.....	10
2.3.2.2.2. Formação Corumbataí	10
2.3.2.3. Grupo São Bento	10
2.3.2.3.1. Formação Pirambóia.....	11
2.3.2.3.2. Formação Botucatu.....	11
2.3.2.3.3. Serra Geral.....	11
2.3.2.4. Depósitos Cenozóicos	11
2.3.2.4.1. Formação Rio Claro	11
2.4. CONTEXTO HIDROGEOLÓGICO	13
2.4.1. <i>Aquífero Rio Claro</i>	14
2.4.2. <i>Aquífero Serra Geral</i>	14
2.4.3. <i>Aquífero Guarani</i>	15
2.4.4. <i>Aquicluda Passa Dois</i>	15
2.4.5. <i>Aquífero Tubarão</i>	16
3. DADOS HIDROQUÍMICOS	18
3.1. PARÂMETROS FÍSICOS E FÍSICO-QUÍMICOS	19
3.1.1. <i>Temperatura (T) e condutividade elétrica (CE)</i>	19

3.1.2. <i>pH</i>	19
3.1.3. <i>Oxigênio dissolvido (OD)</i>	19
3.1.4. <i>Sólidos totais suspensos (STS)</i>	19
3.1.5. <i>Resíduo seco (RS) e sólidos totais dissolvidos (STD)</i>	20
3.1.6. <i>Dureza e alcalinidade</i>	20
3.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS	20
3.2.1. <i>Elementos maiores</i>	20
3.2.2. <i>Elementos menores</i>	22
3.2.3. <i>Elementos traços</i>	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1. AMOSTRAGEM E ANÁLISE HIDROQUÍMICA	25
4.1.1. <i>Valores de referência para qualidade das águas</i>	27
4.1.2. <i>Classificação das águas subterrâneas</i>	27
4.1.2.1. Diagrama de Piper	27
4.1.2.2. Diagrama de Stiff.....	29
4.1.2.3. Diagramas colunares, de Schoeller e de Durov	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1. SISTEMA AQUÍFERO SERRA GERAL	31
5.2. SISTEMA AQUÍFERO GUARANI (SAG).....	38
5.3. AQUICLUDE PASSA DOIS	45
5.4. SISTEMA AQUÍFERO TUBARÃO (SAT)	50
5.5. QUALIDADE DAS ÁGUAS AMOSTRADAS	58
6. CONCLUSÃO	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

1. INTRODUÇÃO

As águas subterrâneas ocorrem abaixo do nível freático (saturação) preenchendo poros ou vazios intergranulares das formações geológicas e são de extrema importância no ciclo hidrológico e na manutenção de solos, rios e lagos. De acordo com dados da CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo), em 2016 cerca de 80 % dos municípios paulistas utilizavam águas subterrâneas no abastecimento público, sendo que 52% de forma exclusiva e 19 % de forma mista (águas subterrâneas e superficiais), incluindo o município de Rio Claro (Figura 1.1). Os aquíferos, além de sua função produtiva, são essenciais na esfera ambiental, na perenização de rios, manutenção de ecossistemas e ciclo hidrológico e no âmbito de gestão de recursos hídricos.

Figura 1.1: Mapa de uso das águas subterrâneas do estado de São Paulo.



Fonte: CETESB (2016).

A hidrogeoquímica é definida como o estudo dos aspectos geoquímicos das águas e suas relações com as rochas da superfície terrestre. A aplicação do estudo geoquímico geralmente está associada à verificação de potabilidade das águas, porém sua extensão é muito mais ampla como: correlação água – litologia, mineralogia do aquífero, estudo de estruturas geológicas, construção civil, mapas hidroquímicos, entre outros (SZIKSZAY, 1993).

Uma das vantagens do abastecimento por águas subterrâneas é a qualidade da água que, na maioria das vezes, é boa e necessita apenas da adição de cloro e flúor. Portanto o estudo hidroquímico se faz muito importante e tem por finalidade identificar e quantificar as principais propriedades e os constituintes das águas (MANZIONE, 2015).

As análises hidroquímicas são realizadas baseando-se no uso final das águas, como abastecimento público, uso industrial, uso comercial, agricultura entre outros. O conjunto de todos os elementos que constituem as águas permitem estabelecer os padrões de qualidade, de acordo com o destino final. É de vital importância conhecer seus componentes e os efeitos que causam na vida humana, flora e fauna quando estes encontram-se acima ou abaixo dos padrões estabelecidos.

Acerca dos trabalhos desenvolvidos na região do município de Rio Claro podemos citar, além de Tonetto (2001), os estudos realizados por Bonotto & Mancini (1992), Oliva & Kiang (2002) e Oliva (2006) na caracterização hidroquímica das águas subterrâneas da região. Também podem-se destacar os relatórios anuais realizados pela CETESB a respeito da qualidade das águas e os estudos feitos pelo DAEE (Departamento de Águas e Energia Elétrica).

O principal objetivo da presente monografia é utilizar ferramentas disponíveis para o tratamento de dados hidroquímicos da região de Rio Claro (SP) possibilitando uma nova abordagem dos resultados obtidos anteriormente por Tonetto (2001). Métodos estatísticos serão aplicados aos dados disponíveis visando estabelecer comparações com o que se encontra relatado na literatura recente.

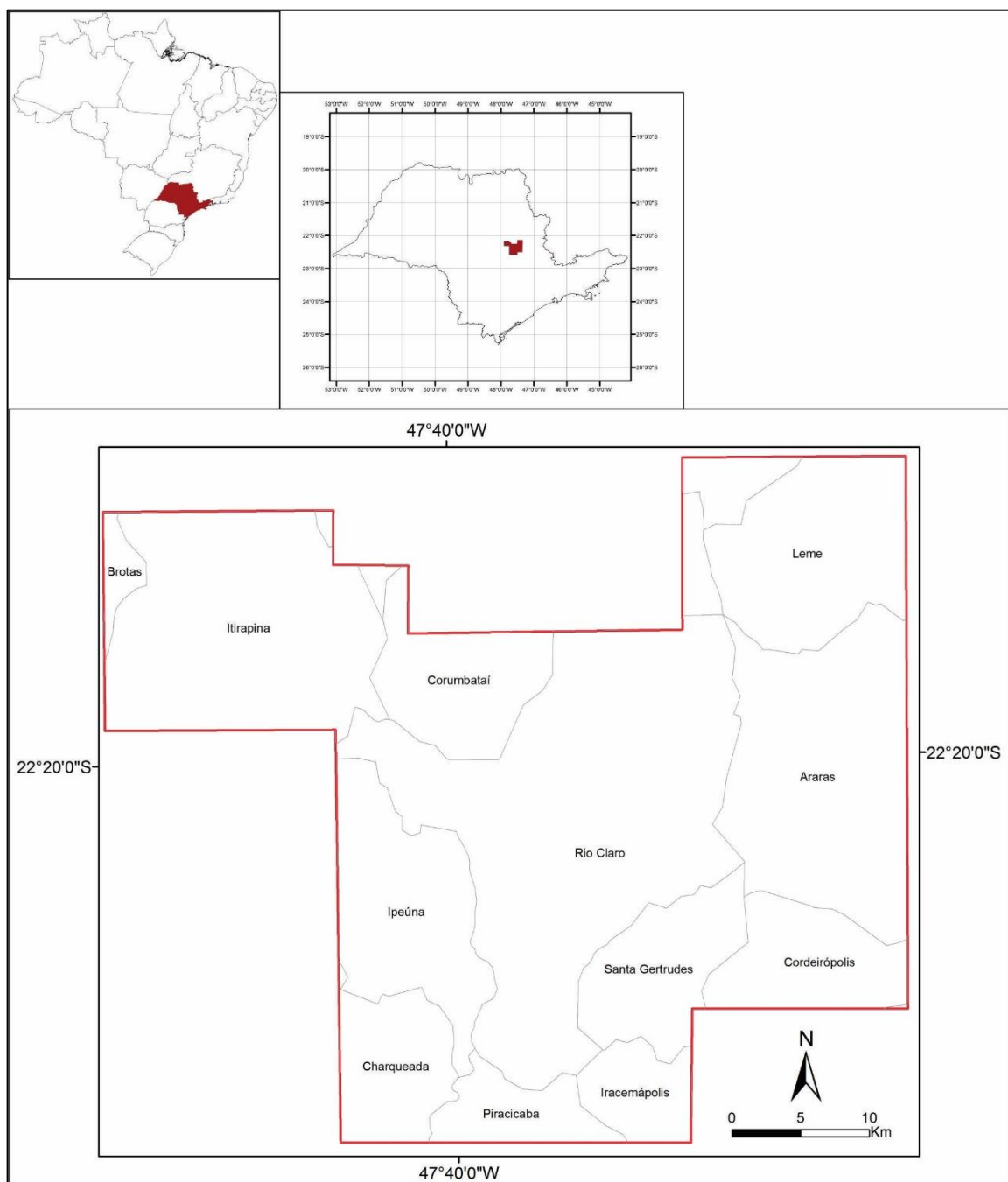
Com o aumento do uso das águas subterrâneas para o abastecimento público e outras finalidades, se faz cada vez mais necessário um estudo detalhado de sua composição e a relação e evolução de acordo com processos biológicos e antrópicos bem como o meio geológico onde estão inseridos. Este conhecimento contribui para a identificação de áreas problemáticas e manutenção dos padrões de qualidade. Uma reflexão sobre a importância da água subterrânea na gestão dos recursos hídricos tornou-se evidente na recente crise hídrica que assolou o estado de São Paulo em 2015.

2. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

2.1. Localização

A área de estudo é definida por um polígono de 1.880 km² localizado no sudeste do estado de São Paulo, como mostra a Figura 2.1, e compreende o município de Rio Claro e suas adjacências: Itirapina, Corumbataí, Leme, Araras, Cordeirópolis, Santa Gertrudes, Charqueada e Ipeúna.

Figura 2.1: Localização da área de estudo.



Fonte: Elaborado pela autora.

A área abrange uma população de aproximadamente 520 mil habitantes (IBGE, 2016) e está inserida na mesorregião de Piracicaba, sendo os principais acessos, partindo da cidade de São Paulo, as rodovias dos Bandeirantes, Anhanguera e Washington Luís.

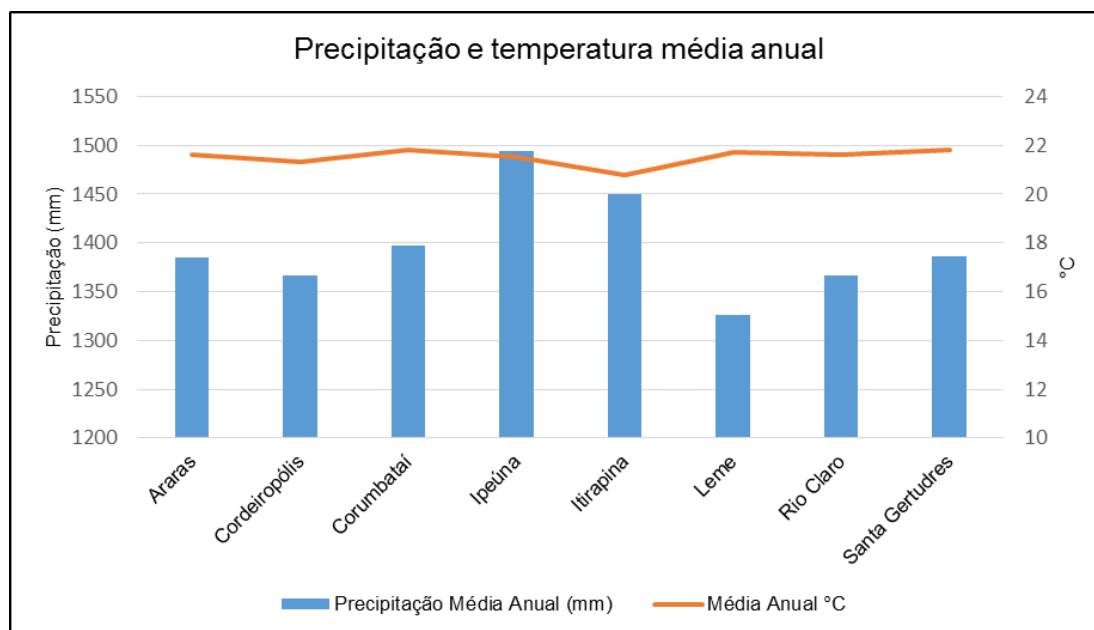
Na região de Rio Claro, Cordeirópolis e Santa Gertrudes destaca-se como principal atividade econômica a indústria cerâmica que se configura como o maior polo do país, com 48 indústrias. Além disso, as indústrias sucroalcooleiras, de laranja, e agropecuária representam outras atividades econômicas na área de estudo. No polo industrial do município de Rio Claro destacam-se as indústrias Whirpool, Tigre, Brascabos, entre outras.

2.2. Caracterização fisiográfica

2.2.1. Clima e vegetação

A região possui duas variações climáticas, segundo a classificação de Köppen-Geiger, isto é, a) clima tropical, com estação seca de inverno (Leme, Corumbataí, Santa Gertrudes) e, b) clima temperado húmido, com inverno seco e verão quente. As precipitações anuais da região oscilam entre mínimas de 25 e 35 mm e máximas de 235 e 250 mm, com acumulado entre 1325 e 1500 mm (CEPAGRI, 2016). O gráfico na Figura 2.2 sintetiza as médias anuais de temperatura e pluviosidade dos municípios estudados.

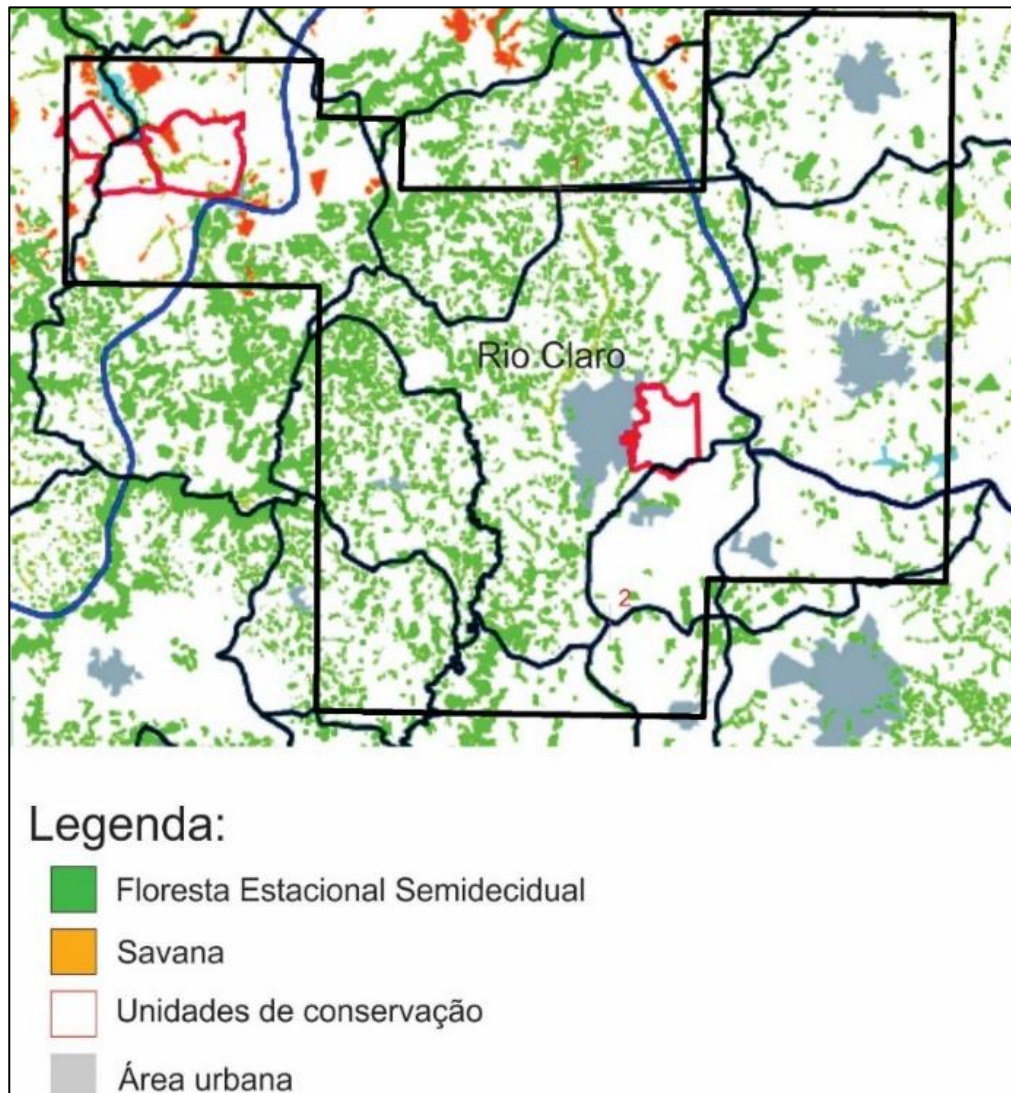
Figura 2.2: Gráfico de precipitação e temperatura anuais médias dos municípios da região.



Fonte: Disponível em <http://www.cepagri.unicamp.br/outras-informacoes/clima-dos-municipios-paulistas.html>, acessado em 27 de julho de 2016.

A vegetação que recobre a área, segundo o Instituto Florestal (2009), é majoritariamente caracterizada por floresta estacional semidecidual, com vestígios de savana, em Itirapina e formação arbórea em Rio Claro (Figura 2.3).

Figura 2.3: Unidades de vegetação que recobrem a área de estudo.



Fonte: Instituto Florestal (2009).

2.2.2. Hidrografia

O sistema hidrográfico do estado de São Paulo é dividido em unidades denominadas UGRHI (Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos), sendo a área de estudo inserida na junção de três unidades: Mogi-Guaçu, a sudeste; Piracicaba/Capivari/Jundiaí a sul; Tietê/Jacaré a noroeste. A Tabela 2.1 sintetiza as principais informações relacionadas às águas subterrâneas em cada UGRHI.

Tabela 2.1: As águas subterrâneas em cada município por UGRHI.

Município	UGRHI	Sub-bacia	Área (km ²)	População Total (2014)	R.E	D.T	D.T.S	D.P.C
Araras	9	Alto Mogi	643.43	123863	1.01	1.167	0.098	257150
Cordeirópolis	5	Jaguari e Piracicaba	137.34	22457	0.22	0.133	0.036	308942
Corumbataí	5 e 9	Corumbataí e Alto Mogi	278.14	3910	0.45	0.076	0.003	3629463
Ipeúna	5	Corumbataí	190.53	6617	0.31	0.026	0.013	1477431
Itirapina	5 e 13	Corumbataí e Jacaré-Guaçú	564.26	16191	0.69	0.275	0.192	1343947
Leme	9	Alto Mogi	403.08	95535	0.63	0.182	0.016	207962
Rio Claro	5 e 9	Corumbataí e Jacaré-Guaçú	498.01	192460	0.8	1.164	0.097	131086
Santa Gertrudes	5	Jaguari	97.69	23450	0.16	0.183	0.057	215171

UGRHI: 5 – Piracicaba/ Capivari/ Jundiá; 9 – Mogi-Guaçu; 13 – Tietê/Jacaré. R.E: reserva explotável; D.T: demanda total de água (m³/s); D.T.S: demanda total de águas subterrâneas (m³/s); D.P.C: disponibilidade *per capita* (m³/ hab.ano). Fonte: Comitê das bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá (2015).

O município de Rio Claro está incluído na bacia hidrográfica do rio Corumbataí, abrangendo, além deste os seguintes: Analândia, Itirapina, Corumbataí, Santa Gertrudes, Ipeúna, Charqueada e Piracicaba. Os principais afluentes são, à margem direita, o rio Passa Cinco e, a margem esquerda, o Ribeirão Claro (FEHIDRO, 2014). Cerca de 95 % do abastecimento provém das águas superficiais do rio Corumbataí (60 %) e ribeirão Claro (40 %), e 5 % é retirado de águas subterrâneas, atendendo também ao distrito de Assistência (FEHIDRO, 2014).

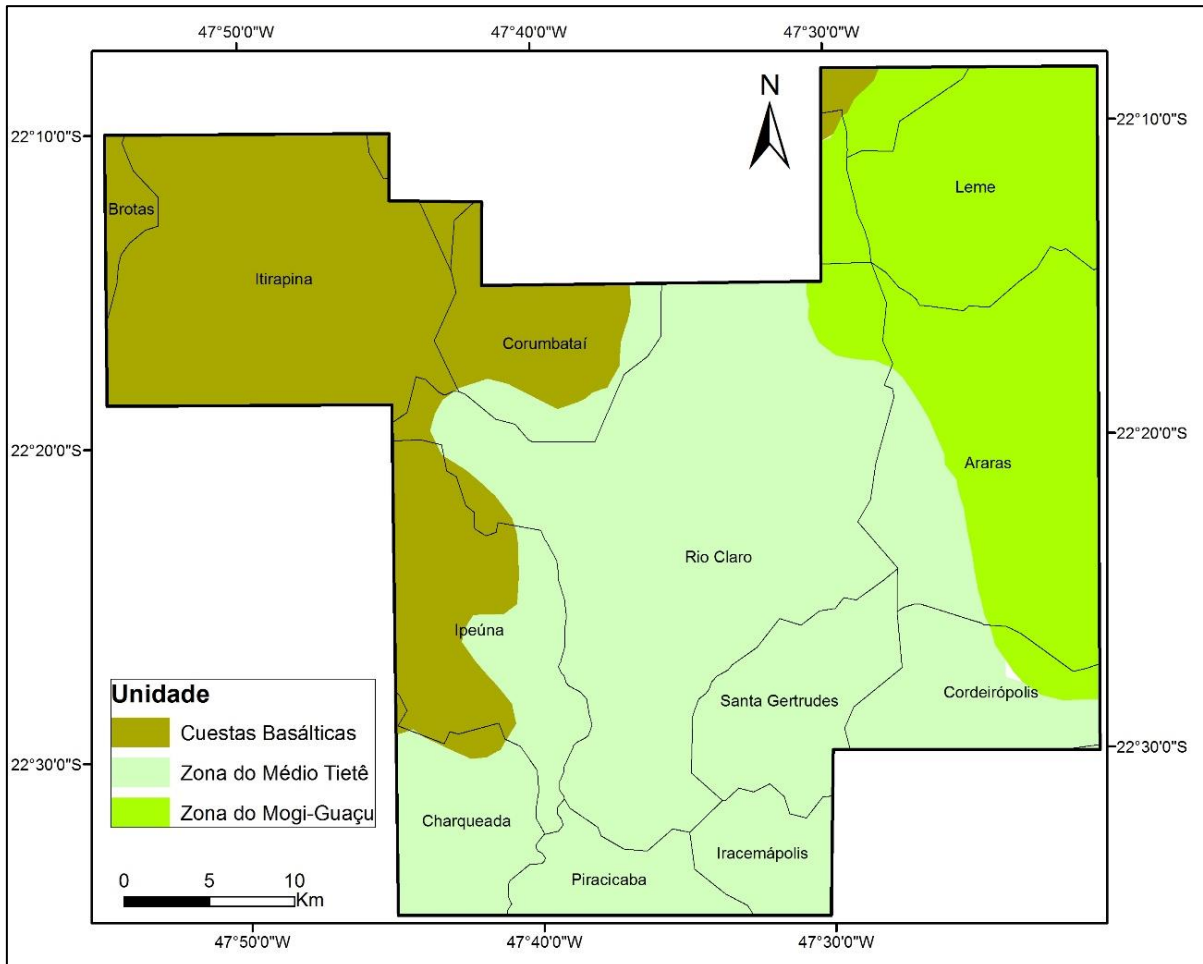
2.2.3. Geomorfologia

O mapa geomorfológico elaborado pelo IPT (1981) estabelece cinco províncias geomorfológicas no estado de São Paulo. A região estudada está inserida nas províncias III e IV, Depressão Periférica e Cuestas Basálticas, respectivamente.

A área que corresponde à Depressão Periférica se encontra na zona do Mogi-Guaçu e do Médio Tietê, com altimetria ente 500 e 650 m, marcada por colinas de topos amplos, tabulares e convexos, sendo que, em de Rio Claro predominam colinas tabuliformes (ZAINÉ & PENTEADO-ORELLANA, 1994). O domínio das Cuestas Basálticas possui altitudes de até

850 m é caracterizado pelas serras que ocorrem no entorno da região: Itaqueri, dos Padres e São Pedro (ZAINE, 2000). A Figura 2.4 abaixo ilustra os domínios na região estudada.

Figura 2.4: Compartimentos geomorfológicos na região de Rio Claro.



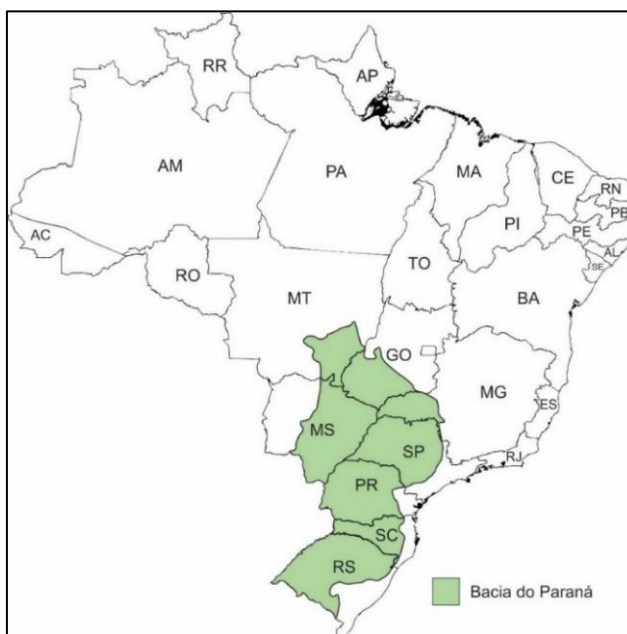
Fonte: IPT (1981).

2.3. Contexto Geológico

2.3.1. Geologia Regional

A Bacia do Paraná é caracterizada como uma bacia intracratônica que recobre uma área de cerca de 1.100.000 km² no território brasileiro, que se estende entre os estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul e recobre parte do Mato Grosso do Sul, Mato Grosso, Goiás, Minas Gerais e São Paulo (Figura 2.5). É uma bacia do tipo sinéclise, com formato elíptico, com eixo maior N-S, tendo seus limites atuais definidos por processos erosivos relacionados em grande parte à evolução mesozóica da plataforma sul-americana (MILANI et al, 2007).

Figura 2.5: Localização da Bacia do Paraná no território brasileiro.



Fonte: Elaborado pela autora.

O substrato é formado por blocos cratônicos consolidados nos eventos tectonomagmáticos ocorridos no Ciclo Brasileiro, que conviveram com ativos cinturões colisionais (Gondwanides) durante todo o Fanerozóico, segundo Milani et al. (2007). O pacote estratigráfico compreende sedimentos cujas idades variam do Neo-Ordoviciano ao Neocretáceo e atingem cerca de 7.000 m próximo ao depocentro (Figura 2.6).

Milani (1997) propõe uma divisão deste pacote baseado em ciclos de deposição marcados por superfícies de discordância de caráter regional: Rio Ivaí (Ordoviciano ao Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero ao Eotriássico), Gondwana II (Meso a Neotriássico), Gondwana III (Neojurássico ao Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo).

O arcabouço estrutural é composto por elementos lineares de caráter tectônico nas seguintes direções: NW-SE, NE-SW e E-W. Esses elementos são falhas e zonas de falha que se interceptam criando a morfologia de blocos que compõem o embasamento. Zalán et al. (1990) demonstram que NW-SE marca extensa zonas de falhas, NE-SW deriva dos cinturões móveis que se estendem por baixo da bacia e E-W são decorrentes da propagação, para o interior do continente, dos esforços provenientes da abertura do Atlântico.

2.3.2. Geologia Local

Na área de estudo, próximo à borda noroeste da bacia, afloram as unidades descritas na coluna estratigráfica da região (Figura 2.6). O mapa simplificado ilustra as litologias aflorantes na região (Figura 2.7).

Figura 2.6: Coluna estratigráfica da Bacia do Paraná na região estudada.

ERA	PERÍODOS	GRUPO	FORMAÇÃO	LITOLOGIA	Espes. Aprox. (metros)	DESCRIÇÃO SUCINTA	AMBIENTE DE DEPOSIÇÃO
CENOZÓICA	QUATERNÁRIO		RIO CLARO		30	ARENITOS POUCO CONSOLIDADOS COM LENTES DE ARGILAS E NIVEIS CONGLOMERÁTICOS NA BASE <i>(Arenitos = reservatório de água subterrânea em poços rasos da região de Rio Claro)</i>	CONTINENTAL: PLANÍCIE ALUVIAL E LACUSTRES. COLUVIÕES
	TERCIÁRIO		ITAQUERI		100	ARENITOS CONGLOMERÁTICOS E ARENITOS SILICIFICADOS / FERRICRETES	CONTINENTAL: LEQUES ALUVIAIS
MESOZÓICA	CRETÁCEO	SÃO BENTO	SERRA GERAL		100	DERRAMES DE BASALTOS COM LENTES DE ARENITO NA BASE, DIQUES E SOLEIRAS DE DIABÁSIO <i>(Basalto e diabásio = matéria-prima para brás)</i>	MAGMATISMO FISSURAL
	JURÁSSICO		BOTUCATU		100	ARENITOS BEM SELECIONADOS COM GRÃS BEM ARREDONDADOS E SEM ESFÉRICOS, POUCA ARGILA	CONTINENTAL DESÉRTICO
	TRIÁSSICO		PIRAMBÓIA		150	ARENITOS COM GRÃS ARREDONDADOS E ESFÉRICOS, DIVERSOS NIVEIS DE LAMITOS	CONTINENTAL: FLUVIAL E DESÉRTICO
				CORUMBATAI		100	SILTITOS CONTENDO LENTES DE ARENITOS FINOS ARGILITOS, SILTITOS, ARENITOS FINOS, NIVEIS DE CALCÁRIOS DOLOMÍTICOS E COQUINAS <i>(Argilitos = matéria-prima para a indústria cerâmica da região de Rio Claro)</i>
PALEOZÓICA	PERMIANO	PASSA DOIS	IRATI		40	FOLHELHOS, SILTITOS, FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS, CALCÁRIOS DOLOMÍTICOS <i>(produtos de calcário na região de Aratitinga, Iporanga e Piratitinga/Saibão)</i>	MISTO-LAGUNA/PLATAFORMA
			TATUI		50	SILTITOS E SILTITOS ARENOSOS	MISTO:PLANÍCIE COSTEIRA/PLATAFORMA
	CARBONÍFERO	ITARARÉ	Grupo ITARARÉ <i>(dividido no Estado de São Paulo)</i>		900	ARENITOS, SILTITOS, VARVITOS E DIAMICTITOS (ALGUNS VERDADEIROS TILTITOS) <i>(Arenitos = reservatórios de água subterrânea em poços profundos da região)</i>	CONTINENTAL: GLACIAL FLUVIAL LACUSTRE MISTO MARINHO (GLÁCIO-MARINHO)
			EMBASAMENTO			GRANITOS, MIGMATITOS, GNAISSES, XISTOS, QUARTZITOS	

Fonte: Perinotto & Zaine (2008).

2.3.2.1. Supergrupo Tubarão

2.3.2.1.1. Grupo Itararé

O Grupo Itararé é formado por sedimentos de idade permocarbonífera com espessuras entre 600 e 1200 m na área (ZAINÉ, 1994). O ambiente deposicional é variado com condições lacustres e flúvio-glaciais na porção sul do estado e condições marinhas e deltaicas na porção leste, segundo Soares *et al.* (1974). De acordo com Arab *et al.* (2009), na região próxima a Rio Claro e Limeira, o grupo Itararé apresenta uma diversidade de litotipos: arenitos, diamictitos, folhelhos, lamitos, siltitos e ritmitos, sedimentados em sistema glacio-marinho.

2.3.2.1.2. Formação Tatuí

A Formação Tatuí, de idade eopermiana, é composta por sedimentos pelíticos que formam espessas camadas de siltitos argilosos intercalados com arenitos, calcários, folhelhos e sílex (BARBOSA-GIMENEZ & CAETANO-CHANG, 2010). Apresenta uma faixa bem

desenvolvida de afloramentos na porção centro-leste do estado, sendo os vales dos rios Corumbataí, Passa Cinco e Cabeça as áreas aflorantes na região estudada, com até 80 m de espessura (ZAINÉ, 1994).

O ambiente deposicional, conforme Assine et al. (2003), é definido como transicional de planície costeira e marinho raso plataformal. Arenitos grossos e conglomerados ricos em clastos de sílex, resultantes de leques transgressivos, caracterizam uma camada com ampla continuidade lateral, denominada de fácies Ibicatu.

2.3.2.2. Grupo Passa Dois

O Grupo Passa Dois na região é composto pelas Formações Irati e Corumbataí.

2.3.2.2.1. Formação Irati

A Formação Irati, de idade permiana, é considerada, por muitas vezes, o “horizonte-guia” nas unidades da bacia devido a sua homogeneidade e extensão lateral. Possui espessura média de 40 m e atinge 25 m na região estudada (ZAINÉ, 1994), seus sedimentos são divididos em dois membros: Taquaral e Assistência. O Membro Taquaral corresponde a sequência basal formada por folhelhos e siltitos, enquanto o Membro Assistência, sequência superior é composto por folhelhos e folhelhos pirobetuminosos, associados a calcários dolomíticos (SCHNEIDER *et al.*, 1974).

Segundo Perinotto & Zaine (2008) a Formação Irati marca o ápice do evento transgressivo que afetou a sequência permocarbonífera da bacia, assinalando uma fase de grande estabilidade tectônica, inerente a um ambiente deposicional marinho de águas calmas, para a sequência basal, e marinho de águas rasas, para sequência superior.

2.3.2.2.2. Formação Corumbataí

A Formação Corumbataí pertence ao Permiano Superior e é composta por argilitos, siltitos e folhelhos com uma média de 100 m de espessura na bacia, alcançando entre 60 e 130 m na região de Rio Claro (calha do rio Corumbataí) (ZAINÉ, 1994).

As condições de deposição foram marinhas em águas gradativamente mais rasas com condições redutoras, na seção superior, e deposição em águas rasas, com influência de marés sob ambiente oxidante (PERINOTTO & ZAINÉ, 2008).

2.3.2.3. Grupo São Bento

Na região, o Grupo São Bento é representado pelas Formações Pirambóia, Botucatu e Serra Geral, marcando um registro de sedimentação exclusivamente continental na bacia.

2.3.2.3.1. Formação Pirambóia

A Formação Pirambóia, de idade eo-triássica, ocorre no estado em uma faixa que abrange a divisa do Paraná até a divisa de Minas Gerais com uma espessura máxima de 300 m, sendo que, na região de Rio Claro, atinge cerca de 150 m (ZAINE, 1994).

Caetano-Chang (1997) estabelece um ambiente deposicional continental desértico associado a influência fluvial, onde a porção basal possui uma maior subordinação fluvial e as porções superiores têm uma dominância eólica. Os sedimentos desta formação são compostos por arenitos bem selecionados com estratificações cruzadas e em alguns casos plano paralelas, além de níveis lamíticos.

2.3.2.3.2. Formação Botucatu

A Formação Botucatu é caracterizada como um pacote de arenitos de 150 m de espessura, no estado de São Paulo, de idade jurássica (ZAINE, 1994). Na região de Rio Claro, os pacotes possuem uma média de 50 a 70 m de espessura.

Os arenitos possuem como característica fundamental estratificações cruzadas, acanaladas e planares, de médio a grande porte, com raras intercalações de estratificações plano paralelas. Essas características são resultantes do Paleodeserto Botucatu, o grande sistema eólico em que os arenitos foram depositados em grandes campos de dunas com nível freático baixo com raros depósitos iterdunas, acarretando em estratificações plano paralelas (ASSINE *et al.*, 2004).

2.3.2.3.3. Serra Geral

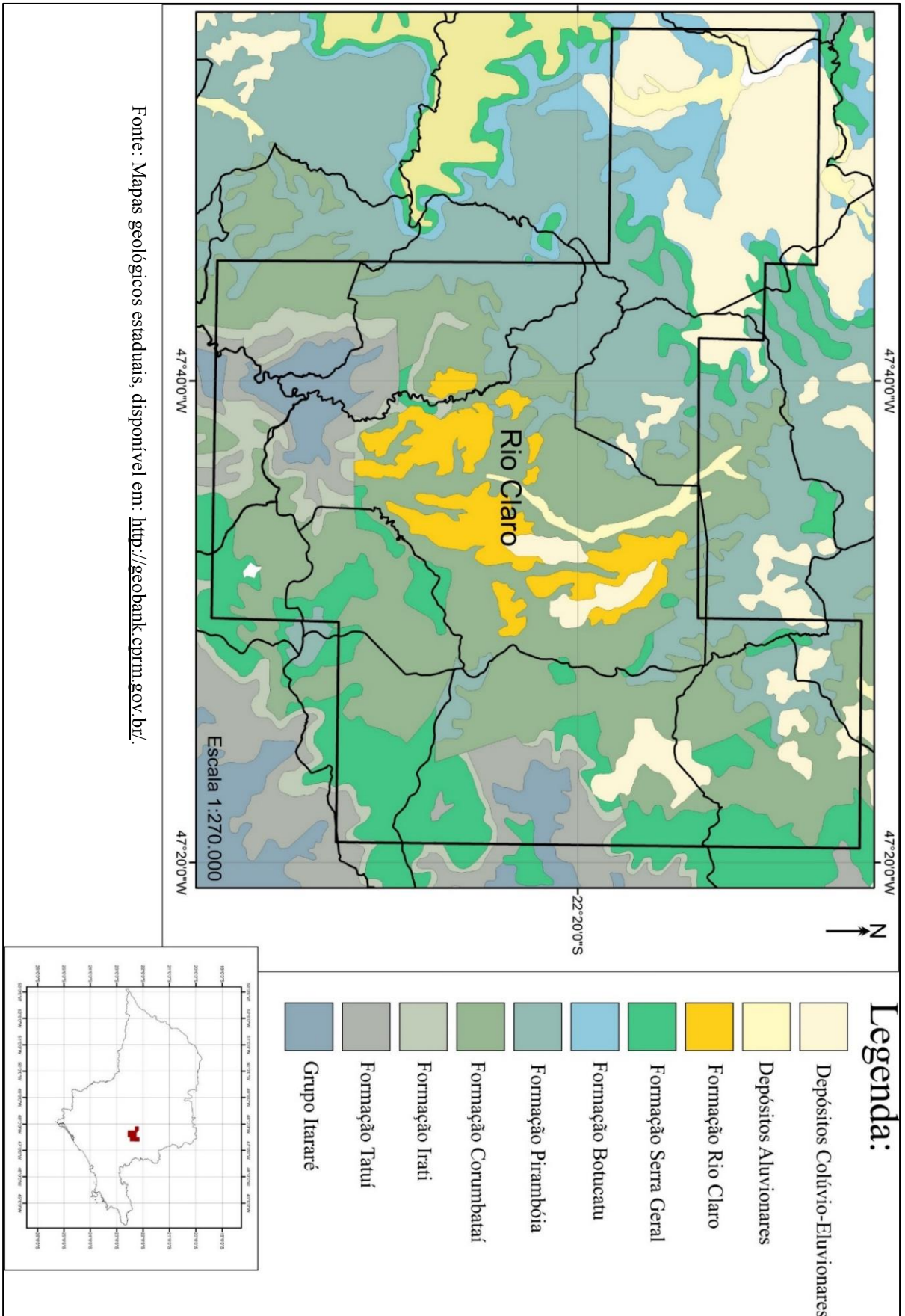
A Formação Serra Geral é definida como o registro histórico do evento vulcânico fissural e intracratônico associado aos estágios iniciais de ruptura do Gondwana, culminando na abertura do Oceano Atlântico. O magmatismo atingiu espessuras de até 2000 m através de diques e soleiras basálticas que intrudiram e recobriram os sedimentos da Bacia do Paraná (MIZUSAKI & THOMAS FILHO, 2004).

2.3.2.4. Depósitos Cenozóicos

2.3.2.4.1. Formação Rio Claro

A Formação Rio Claro, de idade quaternária ocorre, de forma restrita, na região de mesmo nome com cerca de 30 m de espessura. É composta por arenitos arcossianos pouco consolidados, arenitos conglomeráticos e argilitos avermelhados, com ambiente deposicional lacustre e de planície aluvionar, de acordo com Perinotto & Zaine (2008).

Figura 2.7: Mapa litológico simplificado da área estudada.

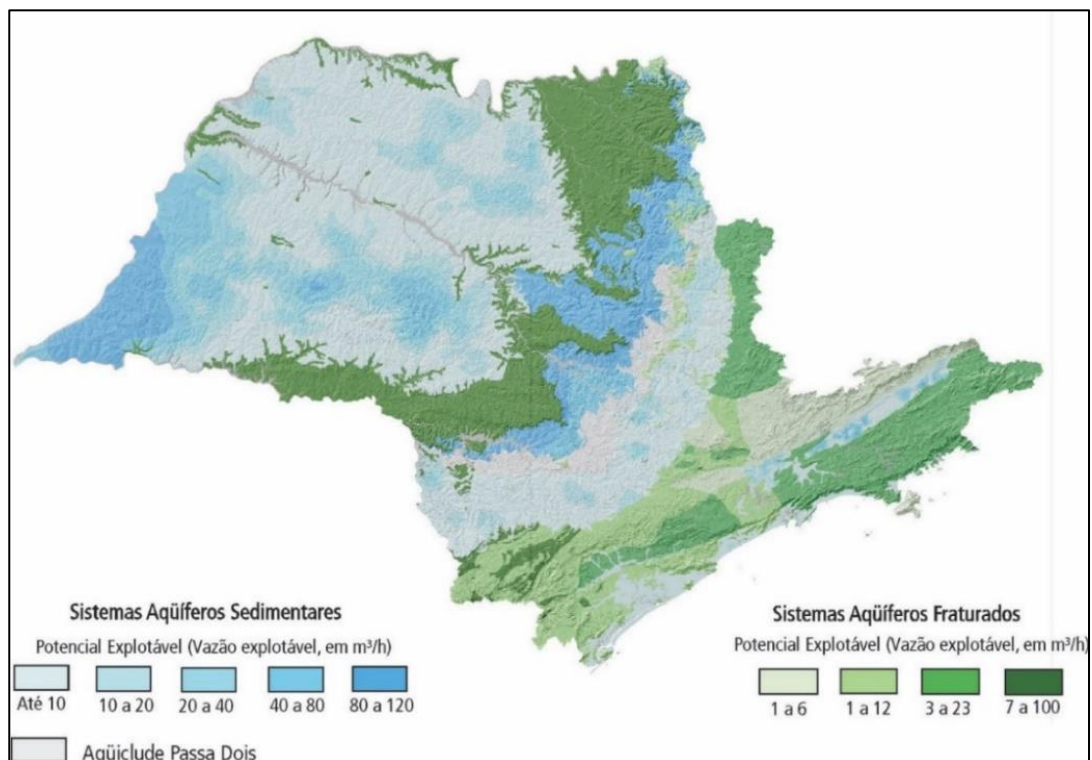


2.4. Contexto hidrogeológico

Segundo Manzione (2015), as condições hidrogeológicas de uma região estão subordinadas a fatores geológicos, climáticos, geomorfológicos e de uso e ocupação do meio físico. Seguindo tais critérios, é possível reconhecer dez províncias hidrogeológicas no Brasil (ANA, 2016), sendo a área de estudo inserida na Província do Paraná, que constituindo a mais importante província do país, com cerca de 32 % da população nacional e possui 45 % das reservas de água subterrânea.

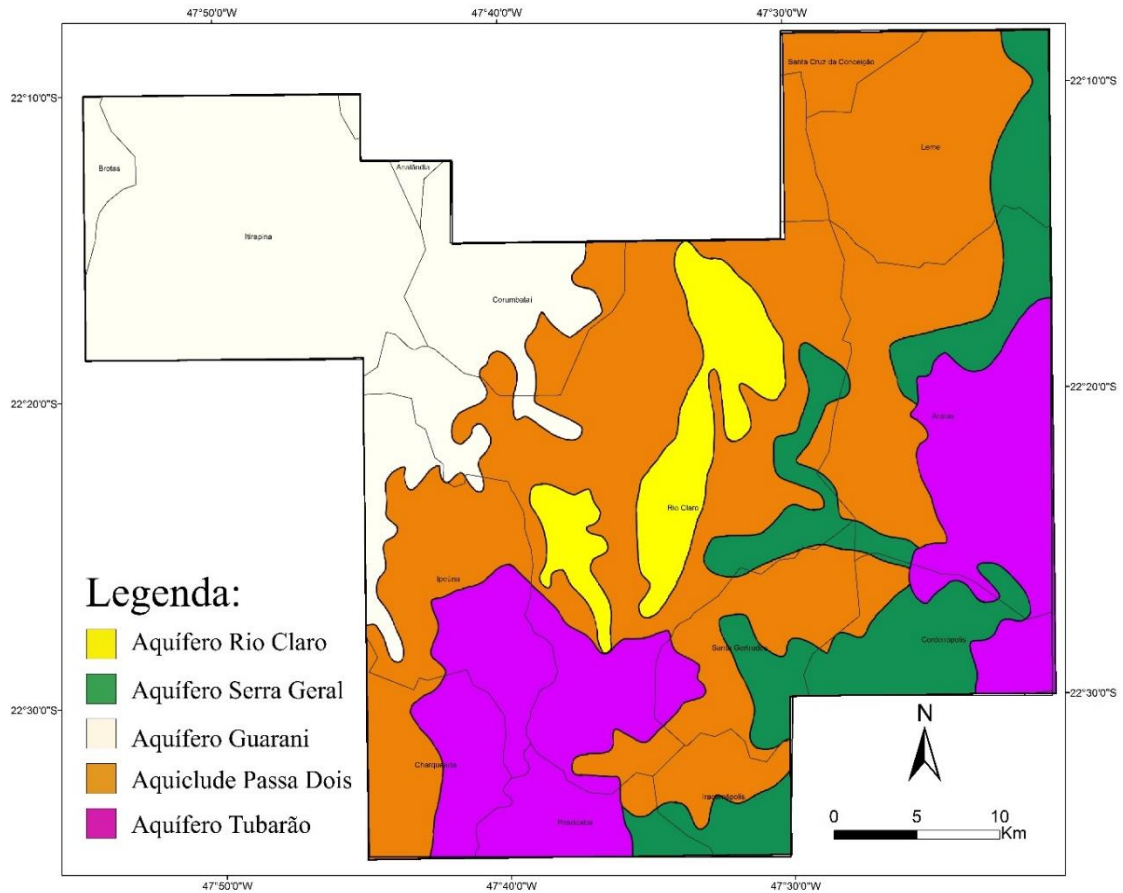
No estado de São Paulo, os aquíferos são divididos em dois grandes grupos: aquíferos sedimentares e aquíferos fraturados (Figura 2.8). Na região fazem parte os aquíferos sedimentares Rio Claro, Tubarão e Guarani, enquanto o aquífero Serra Geral se insere nos aquíferos fraturados (Figura 2.9). Também ocorre na região estudada o aquíclode Passa Dois, que se trata de uma camada que contém água em seus poros, mas não permite a sua transmissão em condições naturais. Apesar das características semelhantes, que os colocam em um mesmo conjunto, os aquíferos não se apresentam de forma rigorosamente homogênea, podendo apresentar variações no tamanho dos grãos, quantidade e tipo de poros, entre outras características.

Figura 2.8: Mapa dos sistemas de aquíferos fraturados e sedimentares do estado de São Paulo.



Fonte: DAEE/IG/IPT/CPRM (2005).

Figura 2.9: Sistemas aquíferos que ocorrem na região estudada.



Fonte: DAEE/LEBAC (2013).

2.4.1. Aquífero Rio Claro

O aquífero Rio Claro é uma unidade restrita de ocorrência local na região de estudo, cujo arcabouço litológico é composto por arenitos inconsolidados e intercalados por finas camadas argilosas que constituem a Formação Rio Claro.

O aquífero Rio Claro é do tipo livre e possui uma espessura média de 30 m. Segundo Oliva (2006) a vazão das águas varia entre 5 e 25 m³/h. O uso dessas águas se restringe ao bairro do Distrito Industrial, para uso de algumas indústrias, já que o abastecimento público se dá pelas águas superficiais.

2.4.2. Aquífero Serra Geral

O aquífero Serra Geral é caracterizado por ser do tipo fraturado e ocupa parte do oeste paulista com 31.900 km² de área aflorante, porém, em sua maior parte, encontra-se recoberto pelo aquífero Bauru (MANZIONE, 2015). Abrange importantes municípios como Ourinhos, Franca, Ribeirão Preto e São Carlos.

Os derrames basálticos que ocorreram entre 138 e 127 milhões de anos atrás formam hoje as rochas que armazenam as águas do aquífero. A retenção dessas águas se dá através das fraturas originadas tanto durante o resfriamento dos basaltos e intrusões de diabásio, como por esforços tectônicos posteriores. Além das estruturas lineares, o armazenamento pode ocorrer em restritas camadas arenosas e níveis de amígdalas e vesículas (DAEE/IG/IPT/CPRM, 2005). De acordo com Iritani & Ezaki (2009), nas áreas aflorantes, a espessura média do aquífero é de 300 m, atingindo cerca de 1.500 m em Presidente Prudente.

O potencial de abastecimento do aquífero Serra Geral é variável, visto que fatores como densidade de faturamento, grau de alteração dos níveis vesiculares, sistemas de alimentação e inter-relação com outras unidades podem influenciar na vazão dos poços. Segundo estudos (DAEE/IG/IPT/CPRM, 2005) a vazão das águas do Serra Geral varia de 7 a 100 m³/h, com uma mediana de 23 m³/h.

2.4.3. Aquífero Guarani

O aquífero Guarani é uma unidade de representatividade regional, considerada uma das maiores do mundo, com uma extensão total de 1.195.500 km². Ocorre a oeste do estado de São Paulo, ocupando 76% do território paulista, sendo que sua faixa aflorante tem uma extensão de 17.700 km², com espessura média de 100 m entre os municípios de Rifaina e Fartura. A maior parte do aquífero, no estado (137.700 km²) se encontra confinada entre os aquíferos Serra Geral e Bauru (Figura 2.10) (DAEE/IG/IPT/CPRM, 2005).

O arcabouço litológico do aquífero Guarani é composto pelos sedimentos depositados entre 200 e 132 milhões de anos das formações Pirambóia e Botucatu. Tais sedimentos são constituídos por arenitos bem selecionados, com uma alta quantidade de poros interconectados, o que concede uma elevada capacidade de armazenamento.

As águas do aquífero abastecem muitas cidades do oeste paulista como São José do Rio Preto, Presidente Prudente, Ribeirão Preto, Araraquara, São Carlos e Marília. Possui diferentes vazões nas áreas livres e confinadas, com valores inferiores a 20 m³/h, próximo ao limite com a Formação Passa Dois, e chegando a vazões superiores a 500 m³/h na área confinada. Iritani & Ezaki (2009) apontam vazões de até 360 m³/h para exploração.

2.4.4. Aquiclude Passa Dois

O aquiclude Passa Dois é descrito como unidade hidrogeológica que separa os aquíferos Tubarão e Guarani, cujas características dos litotipos que o compõem dificultam a movimentação vertical da água, sendo assim, em escala regional, é considerado um aquiclude.

Figura 2.10: Ocorrência do aquífero Guarani no estado de São Paulo, evidenciando as áreas livres e confinadas.



Fonte: DAEE/IG/IPT/CPRM (2005).

Aflora de maneira longitudinal no estado de São Paulo, em aproximadamente 6.900 km², passando por Rio Claro, Porto Ferreira, Pirassununga, entre outros (MANZIONE, 2015).

Formados entre 250 e 230 milhões de anos, os sedimentos são, basicamente, folhelhos, siltitos, argilitos, calcários e dolomitos, o que configura um caráter heterogêneo a essa unidade. Devido a espessura variada das camadas, que por vezes se encontram intercaladas, além do predomínio de sedimentos finos, a capacidade de fornecer água é muito baixa, com uma produtividade insuficiente para o abastecimento (IRITANI & EZAKI, 2009).

2.4.5. Aquífero Tubarão

O aquífero Tubarão é definido como um aquífero sedimentar que aflora do sul ao nordeste do estado com uma extensão de 20.700 km² passando por importantes municípios como Araras, Itu, Itapetininga e Casa Branca.

Formados há 250 milhões de anos, os sedimentos do Grupo Itararé se configuram como principal unidade aquífera e são constituídos por siltitos, argilitos, folhelhos, diamictitos e arenitos com granulometria variável (DAEE/IG/IPT/CPRM, 2005). Na região aflorante a leste, o aquífero Tubarão possui um comportamento livre com espessuras médias de 800 m que

crecem para oeste, podendo atingir 2.000 m onde a unidade mergulha suavemente sob o aquíclode Passa Dois, adquirindo um comportamento confinado.

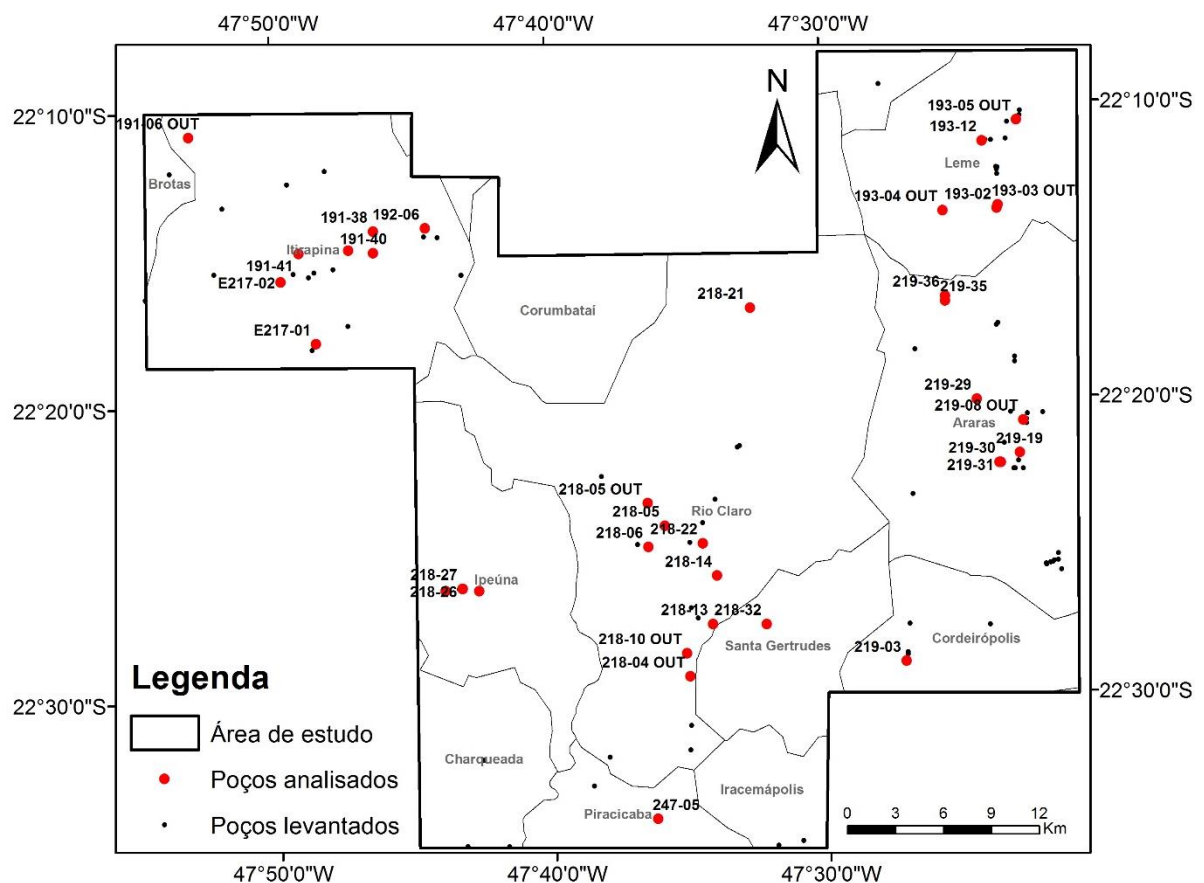
A produtividade do aquífero Tubarão é, de maneira geral, baixa, com uma vazão média de 10 m³/h, sendo que sua exploração se dá nas áreas aflorantes do aquífero livre. Segundo Manzione (2015), foi verificado uma alta produtividade na região entre os municípios de Araras e Casa Branca.

3. DADOS HIDROQUÍMICOS

A caracterização de águas subterrâneas é feita através dos processos de análises hidroquímicas, que são realizadas a partir de um conjunto de parâmetros, geralmente pré-estabelecidos pelas finalidades e objetivos do estudo.

A base de dados hidroquímicos são o objeto de estudo desta monografia e foram selecionados a partir do levantamento realizado por Tonetto (2001). Segundo Tonetto (2001), foram identificados 162 poços na região, dos quais 41 tiveram suas águas analisadas. Do total de poços amostrados, 7 pertencem ao aquífero Serra Geral, 10 ao aquífero Guarani, 2 ao aquíclode Passa Dois, 21 ao aquífero Tubarão e 2 amostras foram coletadas de fontes de águas minerais próximas ao município de Rio Claro (Figura 3.1).

Figura 3.1: Mapa de amostragem com poços levantados e analisados hidroquimicamente.



Fonte: Elaborado pela autora a partir de dados de Tonetto (2001).

Para o tratamento dos dados foi utilizado o software *The Geochemist's Workbench Student Edition* versão 11.0.5, empregado para gerar gráficos hidroquímicos com diversas finalidades e o software *Microsoft Excel 2013* para a análise estatísticas.

3.1. Parâmetros físicos e físico-químicos

3.1.1. Temperatura (T) e condutividade elétrica (CE)

A temperatura é um fator importante, pois, afeta reações químicas, como a solubilidade dos gases, podendo acentuar o odor e o sabor das águas naturais. A temperatura das águas subterrâneas independe da atmosférica, com exceção de aquíferos freáticos pouco profundos. Em poços profundos a variação da temperatura acompanha o grau geotérmico, com aumento de 1°C a cada 30 m, aproximadamente (SANTOS, 2008).

A condutividade elétrica mensura a facilidade das águas em conduzir corrente elétrica, que ocorre através dos íons provenientes dos sais dissolvidos. Segundo Custodio & Llamas (2001), existe uma forte relação entre o resíduo seco e a condutividade elétrica para águas de composição química semelhante, perante a distribuição de cátions e ânions. A condutividade elétrica é elevada quando há aumento de temperatura.

3.1.2. pH

O pH é um parâmetro que mede a atividade dos íons H^+ dissolvidos na água, através da equação: $pH = -\log [H^+]$. Portanto quando o pH varia uma unidade, significa um aumento de 10 vezes na atividade do íon hidrogênio. A escala do pH varia de 1 a 14, com 7 sendo o valor considerado neutro. Valores abaixo de 7 ocorrem em meios ácidos e valores acima de 7 em meios considerados básicos. Os principais fatores que influenciam o pH das águas subterrâneas são a alcalinidade e a quantidade de gás carbônico dissolvido. Santos (2008) afirma que as águas subterrâneas têm valores de pH variando entre 5,5 e 8,5, porém, em alguns casos excepcionais pode-se chegar entre 3 e 11.

3.1.3. Oxigênio dissolvido (OD)

A quantidade de gás O_2 tem um papel de grande importância na atividade de microrganismos e na solubilidade de íons que trocam de valência com facilidade. Além disso, determina a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) através de análises específicas. Águas subterrâneas possuem uma quantidade de oxigênio dissolvido que varia entre 0 e 5 ppm, mas que geralmente encontra-se abaixo de 2 ppm (CUSTODIO & LLAMAS, 2001). Em relação à DBO, que mede a quantidade de oxigênio necessária para consumir a matéria orgânica, as águas subterrâneas possuem valores geralmente inferiores a 5 mg/L.

3.1.4. Sólidos totais suspensos (STS)

Os sólidos totais em suspensão (STS) correspondem à carga sólida que fica retida após um processo simples de filtração, podendo ser caracterizados por silte, argila, matéria orgânica, microrganismos e partículas inorgânicas (SANTOS, 2008).

As águas subterrâneas, geralmente, não possuem material sólido em suspensão, com exceção de poços mal desenvolvidos, que produzem areia, silte ou argila, e águas que percolam o meio cárstico. Os valores de STS para águas de origem subterrânea, em sua maioria, não ultrapassam 1 ppm.

3.1.5. Resíduo seco (RS) e sólidos totais dissolvidos (STD)

O peso dos sais resultantes da evaporação de 1 litro de água filtrada é denominado de resíduo seco. De acordo com Santos (2008), a soma de todos os cátions, ânions e coloides subtraídos da metade do íon bicarbonato deverá ser igual ao total de resíduo seco: $\Sigma \text{cátions} + \Sigma \text{ânions} + \Sigma \text{coloides} - \frac{1}{2} \text{HCO}_3^-$. Muitas vezes, o resíduo seco é utilizado como estimativa dos sólidos totais dissolvidos.

Os sólidos totais dissolvidos (STD) correspondem ao peso total dos constituintes minerais por unidade de volume, exceto materiais em suspensão, coloides e gases dissolvidos. Os valores de STD são maiores que os encontrados no RS devido a decomposição do HCO_3^- , em CO_3^{2-} e CO_2 em temperaturas acima de 100 °C.

3.1.6. Dureza e alcalinidade

Alcalinidade é definida como a capacidade das águas de neutralizar ácidos e está relacionado com o pH das águas, que é afetado pela presença de bicarbonato, carbonato e hidróxido dissolvido. Águas com pH entre 8,3 e 4,6 (faixa estudada) possuem alcalinidade de bicarbonato.

O fator dureza é definido como o poder de neutralizar o sabão pelo efeito do cálcio, magnésio e outros elementos. Para determinar os valores de dureza usa-se o teor de cálcio e magnésio expresso em teores de carbonato de cálcio.

3.2. Composição química das águas

As águas subterrâneas são compostas por substâncias que se encontram dissolvidas no estado iônico e são divididas em três grupos: os elementos maiores, elementos menores e elementos traços. A Tabela 3.1 indica os principais íons e suas respectivas concentrações.

3.2.1. Elementos maiores

Os elementos maiores são íons dissolvidos que representam, praticamente, o total de íons presentes nas águas. De maneira geral, consideram-se íons fundamentais o cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), sódio (Na^+), bicarbonato (HCO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}) e cloreto (Cl^-). Por muitas vezes consideram-se os íons potássio (K^+), nitrato (NO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}), mesmo que estes se apresentem em menor proporção (CUSTODIO & LLAMAS, 2001).

Os sais de cálcio são um dos principais constituintes das águas, possuem uma solubilidade que varia de moderada a alta, com facilidade se precipitando carbonato e bicarbonato de cálcio (CaCO_3). São eles os principais responsáveis pela dureza das águas, parâmetro ligado à presença de íons de cálcio e magnésio associados a sulfatos, cloretos e nitratos, com sua presença aumentando a solubilidade de sais de sódio e potássio. O cálcio, geralmente, é o elemento mais abundante nas águas subterrâneas, com teores entre 10 e 100 mg/L. O magnésio possui propriedades semelhantes à do cálcio, com uma maior solubilidade de seus sais. Nas águas subterrâneas, sua concentração varia geralmente entre 1 e 40 mg/L.

Tabela 3.1: Principais componentes das águas subterrâneas, de acordo com as concentrações.

Elementos maiores (> 5 mg/L)	Elementos menores (0,01 e 5 mg/L)	Elementos traços (<0,01 mg/L)
Bicarbonato	Boro	Alumínio, Arsênico, Antimônio, Bário, Berílio, Bismuto, Bromo, Cádmio, Césio, Chumbo, Cromo, Cobalto, Cobre, Escândio, Estanho, Fosfato, Gálio, Germânio, Índio, Iridio, Iodo, Lantânio, Lítio, Mercúrio, Manganês, Molibdênio, Níquel, Nióbio, Ouro, Prata, Platina, Radio, Rubídio, Rutênio, Selênio, Tálcio, Titânio, Tungstênio, Urânio, Vanádio, Zinco e Zircônio.
Cálcio	Carbonato	
Cloreto	Estrôncio	
Magnésio	Ferro	
Sílica	Fluoreto	
Sódio	Nitrato	
Sulfato	Potássio	

Fonte: Manzione (2015)

O sódio configura-se como íon de alta solubilidade, constantemente associado ao cloreto nas águas naturais, o que faz dele o principal agente no aumento da salinidade. Possui uma solubilidade elevada, com dificuldade de precipitação. Portanto, a maioria dos seus sais se encontra em solução. É um dos metais alcalinos mais abundantes nas águas subterrâneas, com teor entre 0,1 e 100 mg/L, sendo que sua concentração tende a aumentar gradativamente a partir da zona de recarga em direção às áreas mais confinadas. A concentração elevada de sódio pode

levar a uma redução da permeabilidade dos solos, principalmente quando os teores de cálcio e magnésio são baixos, prejudicando a vegetação (SANTOS, 2008).

O ânion bicarbonato está associado à alcalinidade das águas e facilmente se precipita em CaCO_3 , estando associado ao pH das águas, já que predomina sobre o carbonato, nos valores entre 6 e 10. O excesso de bicarbonato nas águas pode levar à fixação de sódio no solo, o que cria um meio alcalino que pode prejudicar a vegetação (CUSTODIO & LLAMAS, 2001).

Os sulfatos são originários da lixiviação do enxofre presente nas rochas e nos compostos sulfatados. Possuem uma solubilidade que varia de moderada a alta, exceto sulfatos de bário e estrôncio, possuindo nas águas subterrâneas concentrações inferiores a 100 mg/L (SANTOS, 2008). Altas concentrações de sulfato nas águas para abastecimento podem levar a um sabor amargo e, se estiverem associados a magnésio, podem adquirir propriedades laxantes.

Os íons de cloreto são extremamente solúveis e raramente se precipitam, geralmente encontrando associados aos íons de sódio. São encontrados com valores abaixo de 100 mg/L nas águas subterrâneas e, devido ao lento movimento destas nos aquíferos, ocorre um aumento da concentração gradativo e constante na direção do fluxo.

3.2.2. Elementos menores

Os elementos menores são aqueles que aparecem frequentemente na composição das águas com concentrações entre 0,01 e 5 mg/L, e que geralmente correspondem a menos de 1% de todo o conteúdo iônico. Entre os principais íons menores podemos destacar o nitrato (NO_3^-), carbonato (CO_3^{2-}), potássio (K^+), fluoreto (F^-), ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) e a sílica (SiO_2), que se encontra pouco ionizada ou em estado coloidal na água.

O potássio é um elemento vital e abundante na maioria das rochas, porém, nas águas subterrâneas, está ausente ou possui teores baixos, entre 1 e 5 mg/L. É um íon altamente solúvel e suas baixas concentrações se devem ao fato de que o potássio é absorvido por argilas para formar parte de sua estrutura, sendo um processo praticamente irreversível (CUSTODIO & LLAMAS, 2001).

Os íons de nitrato são muito solúveis e raramente precipitam, ocorrendo naturalmente em pequenas concentrações, nas águas subterrâneas entre 0,1 e 10 mg/L, correspondendo ao final do ciclo de decomposição da matéria orgânica. Devido à sua mobilidade, podem ser removidos facilmente das camadas superiores do solo para as águas (SANTOS, 2008). Altas concentrações de nitrato podem indicar a presença de contaminantes nas águas subterrâneas provenientes de ações antrópicas como depósitos de lixo, esgotos, fossas sépticas, cemitérios, dentre outras.

Os fluoretos possuem uma solubilidade limitada e são encontrados em pequenas quantidades nas águas subterrâneas, entre 0,1 e 1,5 mg/L. O flúor é um elemento que, em baixos teores (até 1,5 mg/L) é benéfico para saúde, porém altas concentrações podem levar à fluorose dental e deformação nos ossos, inclusive ocasionando a morte, em casos extremos.

O ferro pode ocorrer de diversas formas nas águas, tanto ferroso como férrico, mas também na forma de hidróxidos, geralmente estando associado ao manganês. Nas águas subterrâneas, seus teores são baixos (<0,3 mg/L) e altas concentrações podem estar associadas à presença de ferrobactérias ou à corrosão do revestimento de poços.

O silício, devida à sua alta estabilidade química nos minerais, ocorre em concentrações muito baixas nas águas e frequentemente sob a forma coloidal (SiO_4H_4), com teores abaixo de 20 mg/L.

3.2.3. Elementos traços

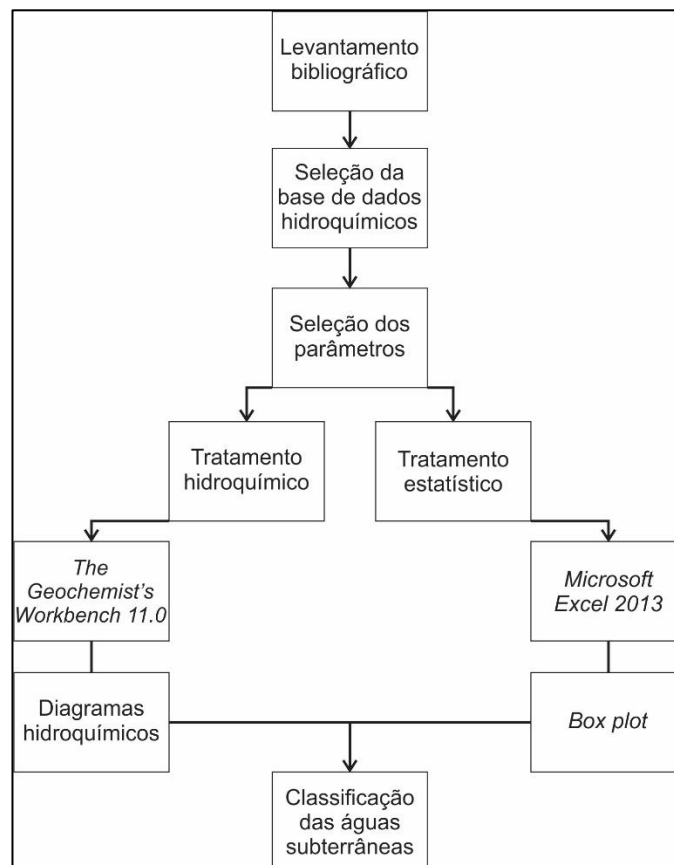
Nesta monografia, os seguintes elementos traços serão abordados: manganês (Mn), cobre (Cu), cobalto (Co), cromo (Cr^{6+}), níquel (Ni) e molibdênio (Mo). Quando os elementos traços exibem concentrações próximas à dos elementos maiores, há uma grande possibilidade de contaminação, pois eles são elementos de difícil detecção, que exigem equipamentos e técnicas sofisticadas. O manganês possui um comportamento químico semelhante ao do ferro, e, nas águas subterrâneas, apresenta teores abaixo de 0,2 mg/L. É um elemento cuja degradação pode levar até 200 dias, além de ser tóxico para animais, pássaros, peixes e vegetais.

O cobre ocorre nas águas subterrâneas em concentrações abaixo de 1 mg/L, embora águas que percolam jazidas podem exibir teores mais elevados. Em baixas concentrações, é essencial para a vegetação e animais. A presença de níquel e cobalto nas águas, geralmente, está associada a resíduos industriais e suas toxicidades estão relacionadas à espécie avaliada. O cromo (hexavalente) é um íon contaminante das águas subterrâneas, pois, tem efeitos cancerígenos; valores acima de 0,003 mg/L podem indicar contaminação nas águas (TONETTO, 2001).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A confecção desta monografia se deu partindo da seleção dos dados hidroquímicos disponíveis no trabalho de Tonetto (2001), os quais foram selecionados devido à área abrangente que agrega diferentes aquíferos, ao grande número de parâmetros amostrados e à localização fácil dos poços. Para o tratamento destes dados foi selecionado o software *The Geochemist's Workbench Student Edition 11.0* desenvolvido pela empresa *Aqueous Solutions LLC*. Os dados foram divididos por aquíferos, visando a classificação das águas subterrâneas a partir desta nova ferramenta, que possibilitou a geração de tabelas e gráficos como o de Piper, Durov, Schoeller e Stiff. Além disso com o software foram calculados os parâmetros de alcalinidade, dureza e sólidos totais dissolvidos. Os dados foram apresentados em tabelas, seguindo a divisão baseada na concentração dos elementos. A partir delas, foram obtidos valores estatísticos utilizados na construção de gráficos *box plot*, que são empregados para avaliar a dispersão das variáveis (dados hidroquímicos) no universo amostral. Os gráficos *box plot* foram elaborados a partir do software *Microsoft Excel 2013* desenvolvido pela empresa *Dell*. A Figura 4.1 apresenta um fluxograma que sintetiza os métodos utilizados.

Figura 4.1: Fluxograma sintetizando os métodos utilizados.



Fonte: Elaborado pela autora.

4.1. Amostragem e análise hidroquímica

A coleta de amostras e os métodos analíticos utilizados descritos detalhadamente em Tonetto (2001). A coleta foi realizada nos poços perfurados em duas etapas: entre os dias 11 e 19 de novembro de 1998 e 14 e 21 de novembro de 1999. Foram retirados 5 litros de água da saída mais próxima de cada poço e mantidos a 4 °C até o momento da análise. Interrompeu-se o uso de filtros e cloração dos poços que os possuíam para a amostragem.

No momento da coleta, as amostras apresentaram-se com aspecto límpido, sem odor, cor ou turbidez, ou seja, com elevada qualidade organoléptica e estética. Para a determinação de parâmetros físicos e químicos foram utilizados equipamentos para leitura *insitu* e no laboratório, como descrito na Tabela 4.1.

As amostras foram divididas em duas alíquotas, pois, para a análise de determinados parâmetros há a necessidade da adição de conservantes. A alíquota 1 corresponde às amostras com adição de ácido nítrico como conservante (pH = 2) e a alíquota 2 corresponde às amostras sem nenhum preservante. A determinação dos sólidos totais em suspensão e do resíduo seco está descrita detalhadamente em Tonetto & Bonotto (1999).

Tabela 4.1: Equipamentos utilizados na coleta e análise dos parâmetros físico-químicos.

Equipamento	Modelo	Parâmetro	Local
Medidor analógico	ANALION OX-900	Temperatura, O.D	Campo
Medidor digital	ANALION IA	Na, Cl, F	Laboratório
Medidor digital	DIGIMED DM-PV	pH	Campo
Espectrofotômetro	HACH DR 2000	Elementos maiores	Laboratório

Fonte: Tonetto (2001).

As técnicas analíticas utilizadas para determinar a concentração dos constituintes foram seguidas através das diretrizes propostas por Hach (1992). A Tabela 4.2 sintetiza os métodos utilizados e suas descrições detalhadas encontram-se em Tonetto (2001).

Os resultados das análises obtidas por Tonetto (2001) foram transcritos em tabelas e agrupados de acordo com os aquíferos estudados (Anexo 1). A partir do software *Microsoft Excel 2013* foram calculados os valores estatísticos utilizados no *box plot*: média, mediana, desvio – padrão, valores máximo e mínimo e primeiro e terceiro quartis. Tais parâmetros estatísticos são comumente usados na avaliação da distribuição dos dados.

Tabela 4.2: Métodos utilizados para determinar a concentração dos constituintes analisados.

Parâmetro	Método	Alíquota
Cálcio e Magnésio	Colorimetria com um indicador e dois reagentes	1
Sódio	Eletrodo íon-seletivo	2
Potássio	Tetrafenilborato	1
Sílica	Molibdosilicato	2
Bicarbonato	Colorimetria com fenolftaleína	
Sulfato	Turbidimétrico com sulfato de bário e reagente SulfaVer 4	2
Nitrato	Redução com cádmio e reagente NitraVer 5	2
Cloreto	Eletrodo íon-seletivo	2
Fluoreto	Eletrodo íon-seletivo	2
Ferro	Colorimetria	1
Cromo Hexavalente	Ebulição na presença de hipobromato com reagente ChromaVer 3	1
Cobalto e Níquel	Colorimetria para teores abaixo de 1 mg/L	1
Molibdênio	Solução com os reagentes MolyVer 1, 2 e 3	1
Manganês	Determinação de baixos níveis com a transformação para Mn ²⁺ com indicador PAN	1
Cobre	Solução com o reagente CuVer 1	1
Bário	Espectrometria de emissão atômica de plasma acoplado por indução (ICP-AES) determinado pelo Laboratório de Geoquímica (LABOGEO)	1
Prata	Colorimetria	1
Cromo Total	1,5 - Diphenylcarbohidrazide	1
Alumínio	Solução com reagente AluVer 3	1
Zinco	Solução com cianeto e reagente ZincoVer	1

Fonte: Tonetto (2001).

4.1.1. Valores de referência para qualidade das águas

Os parâmetros físico-químicos utilizados foram selecionados a partir da composição básica que geralmente se encontra em águas subterrâneas e nos parâmetros e padrões de potabilidade exigidos pela CETESB e pela Portaria do Ministério da Saúde número 2914 (BRASIL, 2011), que é baseada nos valores orientados pela Organização Mundial da Saúde (OMS) denominados valores máximos permitidos (VMP).

O monitoramento da qualidade das águas subterrâneas é uma exigência legal atribuída à CETESB desde 1970, sendo o primeiro relatório publicado em 1997. O monitoramento visa, além da caracterização das águas, estabelecer valores de referência de qualidade (VRQ), atrelados ao uso final dessas águas. Os VRQ foram determinados no Relatório de Qualidade das Águas Subterrâneas 2004-2006 a partir de uma série de dados obtidos entre 1994 e 2006. Estabeleceu-se como valor de referência aquele que correspondeu ao terceiro quartil (75%) da série de dados, excetuando-se valores superiores à soma da mediana e três vezes o desvio padrão (CETESB, 2007).

A qualidade das águas subterrâneas é definida pelos processos físicos, químicos, biológicos e ações antrópicas a que essas são submetidas. Os padrões utilizados na avaliação realizada pela CETESB em 2016 estão descritos na Tabela 4.3. Os parâmetros destacados em negrito são aqueles que foram alvo das análises desta monografia.

Tabela 4.3: Parâmetros de qualidade utilizados pela CETESB (2016), destacando-se em negrito aqueles utilizados nesta monografia.

Parâmetros Físicos	Parâmetros Químicos
Temperatura, sólidos totais dissolvidos (STD) e sólidos totais (ST)	pH , alcalinidade (bicarbonato, carbonato e hidróxido), condutividade elétrica , dureza total, nitrito , nitrogênio amoniacal total, carbono orgânico dissolvido, cloreto , fluoreto , sulfato , Al, Sb, As, Ba, Be, Bo, Cd, Ca , Pb, Co , Cu , Cr⁶⁺ , Sn, Sr, Fe , Li, Mg , Hg, Mo , Ni , K , Ag, Se, Na , Ti, U e Zn.

Fonte: Elaborado pela autora a partir de CETESB (2016).

4.1.2. Classificação das águas subterrâneas

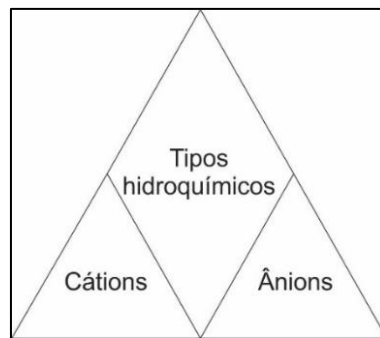
4.1.2.1. Diagrama de Piper

Piper (1944) propôs um método gráfico para a classificação das águas baseado nos principais constituintes iônicos. O sistema proposto é fundamentado na dominância de determinados íons sobre outros, com a classificação da água atribuída quando a concentração

de determinado ânion ou cátion (meq/L), ultrapassa 50% (SANTOS, 2008). Uma das vantagens do gráfico de Piper é a possibilidade de se analisar uma grande quantidade de amostras no mesmo diagrama, além da identificação da mistura de águas.

O diagrama de Piper é constituído por três campos de plotagem distintos: dois triângulos equiláteros e um losango (Figura 4.2). Os diagramas triangulares são ideais para a representação de três componentes; no diagrama de Piper, o triângulo da esquerda representa os principais cátions constituintes (Ca^{2+} , Mg^{2+} e $\text{Na}^+ + \text{K}^+$) enquanto o triângulo da direita configura os principais ânions ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$, SO_4^{2-} e Cl^-). Essa é uma configuração padrão dos gráficos triangulares, porém, os íons podem ser substituídos a depender do foco da análise hidroquímica.

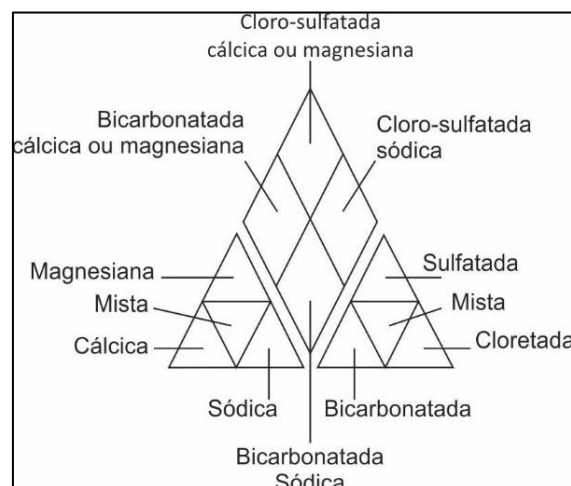
Figura 4.2: Esquema geométrico do padrão do diagrama de Piper.



Fonte: Elaborado pela autora.

A utilização deste diagrama se dá plotando as concentrações relativas dos cátions e ânions nos respectivos gráficos triangulares e, a projeção e a intersecção destes dois pontos no interior no gráfico central indicam a composição relativa da água em relação aos pares cátion-ânion, que corresponde aos quatro vértices do campo central (Figura 4.3) (MANZIONE, 2015).

Figura 4.3: Campos de classificação das águas naturais segundo diagrama de Piper.

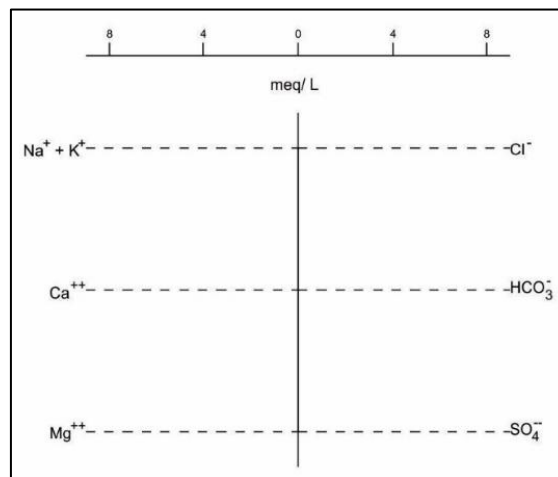


Fonte: CESTEB (2015).

4.1.2.2. Diagrama de Stiff

O diagrama de Stiff consiste em uma representação geométrica dos dados hidroquímicos proposta por Stiff (1951). O padrão utilizado baseia-se em um sistema de linhas horizontais paralelas e equidistantes cortadas por uma linha vertical no eixo zero onde cátions são plotados à esquerda e ânions à direita (Figura 4.4).

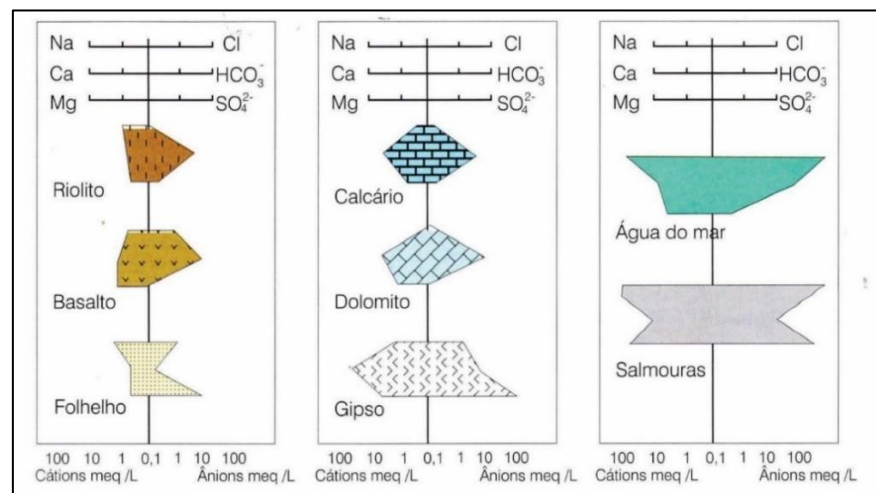
Figura 4.4: Estrutura padrão dos diagramas de Stiff.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os pontos plotados, equivalentes às concentrações (meq/ L) dos principais íons, são conectados gerando um polígono. As diversas formas geradas podem determinar a origem das águas subterrâneas (Figura 4.5). O meio por onde percolam as águas subterrâneas definem suas características químicas e a análise dos padrões gerados mostra as diferenças e semelhanças, além da variação da composição em função da localização amostrada.

Figura 4.5: Determinação da origem das águas subterrâneas a partir do diagrama de Stiff.



Fonte: Mestrinho (2008).

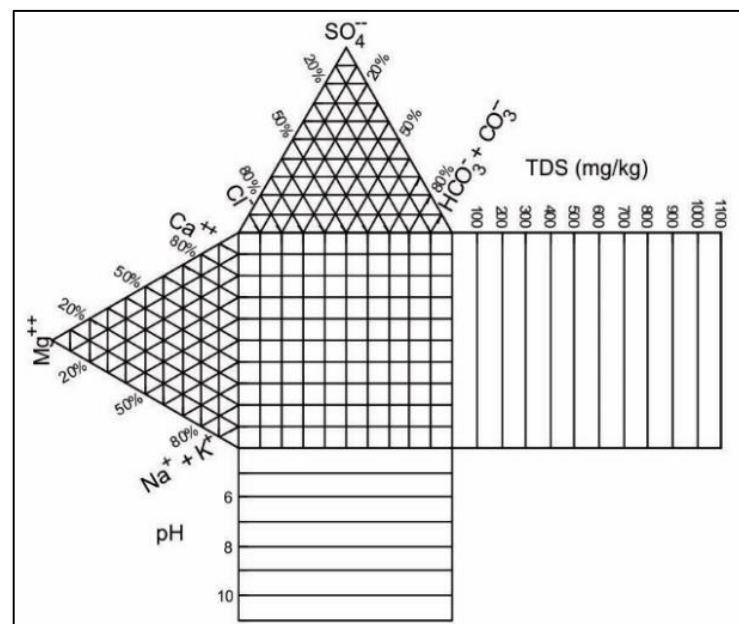
4.1.2.3. Diagramas colunares, de Schoeller e de Durov

Os diagramas colunares são utilizados para a representação da concentração dos íons em porcentagem ou em meq/L. As colunas expressam as proporções entre os elementos constituintes de várias análises simultaneamente.

O diagrama de Schoeller é caracterizado como uma representação gráfica semi-logarítmica onde os principais compostos são plotados em seis ou mais divisões logarítmicas iguais. O diagrama de Schoeller fornece a concentração dos íons (em mg/L ou meq/L) e também a relação entre eles na mesma amostra.

O diagrama de Durov é formado por uma composição gráfica onde dois gráficos ternários, representando ânions e cátions, são plotados contrariamente e seus lados formam um gráfico binário contemplando a concentração total de cátions e ânions. Sua maior vantagem é a visualização da relação da concentração de cátions e ânions com os valores de pH e sólidos totais dissolvidos (STD).

Figura 4.6: Padrão geométrico utilizado no diagrama de Durov.



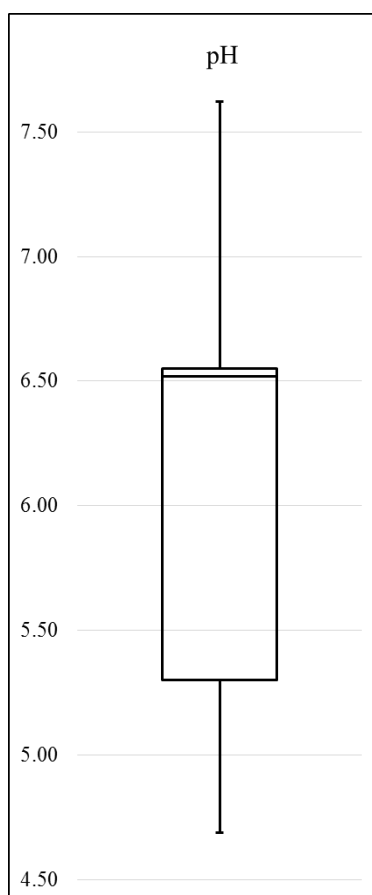
Fonte: Elaborado pela autora.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Sistema aquífero Serra Geral

As Tabelas 5.1 a 5.3 apresentam os dados estatísticos das análises de Tonetto (2001) para o aquífero Serra Geral. A maioria das amostras apresentam pH entre 6.5 e 7.0 (Figura 5.1), com temperaturas médias de 25.5 °C. Tais valores se enquadram no que foi avaliado pela CETESB (2016) para o sistema aquífero, com variação de 4.7 a 10.1 para o pH e temperatura média de 25.7°C. Em relação aos demais parâmetros, todos se enquadram nos valores esperados para o aquífero em questão.

Figura 5.1: *Box plot* ilustrando a variação de pH para amostras do aquífero Serra Geral.



Fonte: Elaborado pela autora.

Em relação aos elementos maiores podemos destacar a dominância do sódio, entre os cátions dissolvidos, tendo cálcio e potássio valores menos expressivos. Já entre os principais ânions dissolvidos, bicarbonato, sulfato e cloreto encontram-se com valores próximos, sendo a concentração de cloreto ligeiramente maior.

Os resultados estatísticos para os elementos traços não possuem variação devido à baixa concentração destes nas águas amostradas, o que impossibilita a análise do comportamento estatístico destes.

Tabela 5.1: Dados estatísticos dos parâmetros físicos e físico-químicos das águas do aquífero Serra Geral.

	pH	T	OD	STS	STD	Alcalinidade	RS	Dureza	CE
Unidade		(°C)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(µS/cm)
Média	6.08	25.58	8.48	1.09	57.97	1.95	202.00	1.88	0.41
Mediana	6.52	26.00	8.55	1.05	78.00	2.36	230.00	1.57	0.42
D.P	0.99	1.24	0.16	0.58	33.78	1.86	49.56	0.77	0.02
Mínimo	4.69	23.00	8.20	0.24	17.20	0.00	120.00	1.03	0.38
Máximo	7.62	27.00	8.60	1.93	103.00	5.33	250.00	3.24	0.44
Q1	5.30	25.63	8.43	0.75	21.45	0.09	170.00	1.42	0.39
Q3	6.55	26.00	8.60	1.46	82.35	2.91	240.00	2.24	0.42

Q1 – primeiro quartil e Q3 – terceiro quartil; D.P – desvio padrão.

Tabela 5.2: Dados estatísticos para sílica e principais íons dissolvidos do aquífero Serra Geral.

	Ca²⁺	Mg²⁺	Na⁺	K⁺	SiO₂	HCO₃⁻	SO₄²⁻	Cl⁻	NO₃⁻	F⁻
Unidade	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Média	0.39	0.22	12.14	1.58	31.13	3.59	3.29	3.73	1.37	1.08
Mediana	0.28	0.27	1.55	1.10	17.80	4.65	1.00	1.61	1.10	0.26
D.P	0.33	0.15	16.76	1.23	21.25	2.76	5.60	5.50	0.55	1.16
Mínimo	0.02	0.04	0.01	0.32	11.80	0.20	1.00	0.39	0.80	0.06
Máximo	1.07	0.43	46.04	4.17	64.40	6.85	17.00	16.91	2.30	3.32
Q1	0.15	0.07	0.30	1.06	13.25	0.65	1.00	0.61	0.90	0.16
Q3	0.54	0.33	18.40	1.60	48.70	6.08	1.00	2.99	1.80	1.80

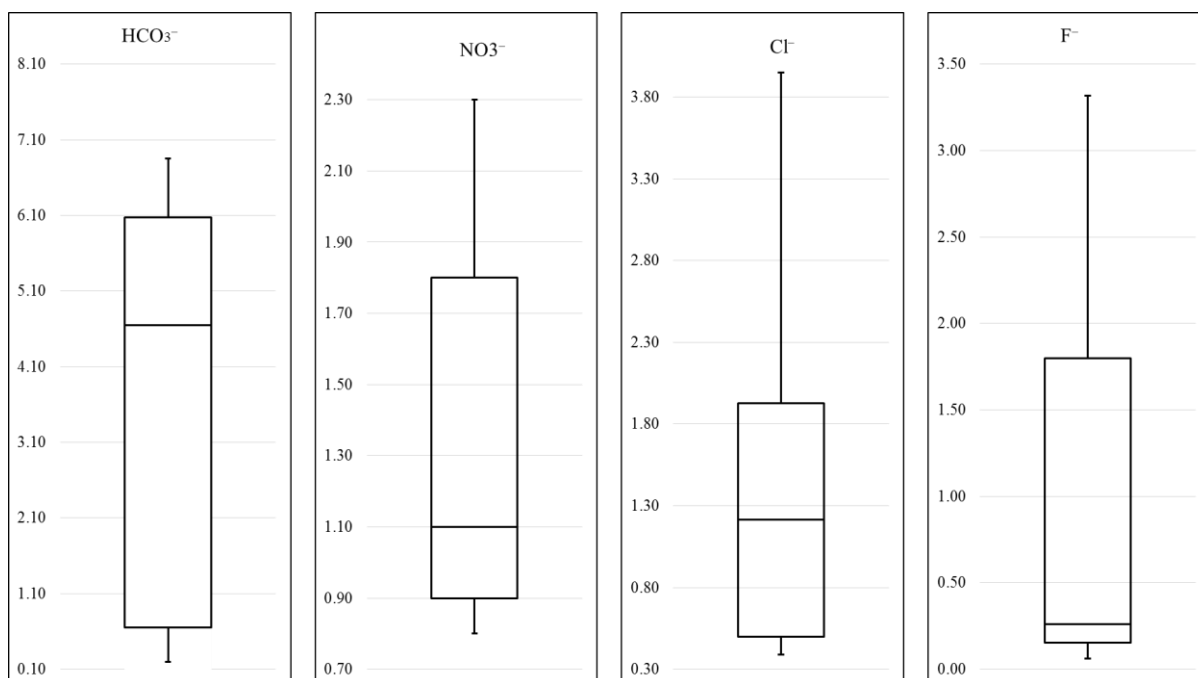
D.P – desvio padrão; Q1 – primeiro quartil; Q3 – terceiro quartil.

Tabela 5.3: Dados estatísticos dos elementos traços dissolvidos nas águas do aquífero Serra Geral.

	Cr⁶⁺	Co	Ni	Mo	Mn	Cu	Fe-total	Al	Cr-total
Unidade	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Média	0.01	0.03	0.00	N.A	0.01	N.A	0.01	0.37	0.02
Mediana	0.01	0.03	0.00	N.A	0.01	N.A	0.01	0.33	0.02
D.P	0.00	0.02	0.00	N.A	0.00	N.A	0.01	0.35	0.02
Mínimo	0.01	0.01	0.00	N.A	0.00	N.A	0.01	0.37	0.02
Máximo	0.01	0.05	0.01	N.A	0.01	N.A	0.01	0.37	0.02
Q1	0.01	0.01	0.00	N.A	0.01	N.A	0.01	0.30	0.02
Q3	0.01	0.04	0.00	N.A	0.01	N.A	0.01	0.35	0.02

NA – não conta; D.P – desvio padrão; Q1 – primeiro quartil; Q3 – terceiro quartil.

Figura 5.2: Gráficos *box plot* apresentando o comportamento estatístico dos principais ânions dissolvidos nas águas amostradas do aquífero Serra Geral.



Fonte: Elaborado pela autora.

O relatório de qualidade da CETESB (2012) apresentou uma compilação dos dados hidroquímicos dos principais aquíferos do estado de São Paulo desde 1998 até 2013. A Figura 5.3 apresenta uma síntese destes dados para os parâmetros pH, cloreto, nitrato e fluoreto, comparando-os com os dados encontrados por Tonetto (2001). Podemos identificar que, em relação ao pH, as águas amostradas por Tonetto (2001) possuem um teor neutro semelhante à aquelas analisadas pela CETESB (2012). Em relação aos ânions, podemos destacar que os valores encontrados por Tonetto (2001) estão acima daqueles avaliados pela CETESB (2012) no período semelhante (1998-1999). Fica dificultada a projeção dos dados colhidos e analisados pela CETESB para aqueles analisados por Tonetto (2001), já que não levam em conta as particularidades de cada poço e a heterogeneidades dos aquíferos ao longo do estado de São Paulo.

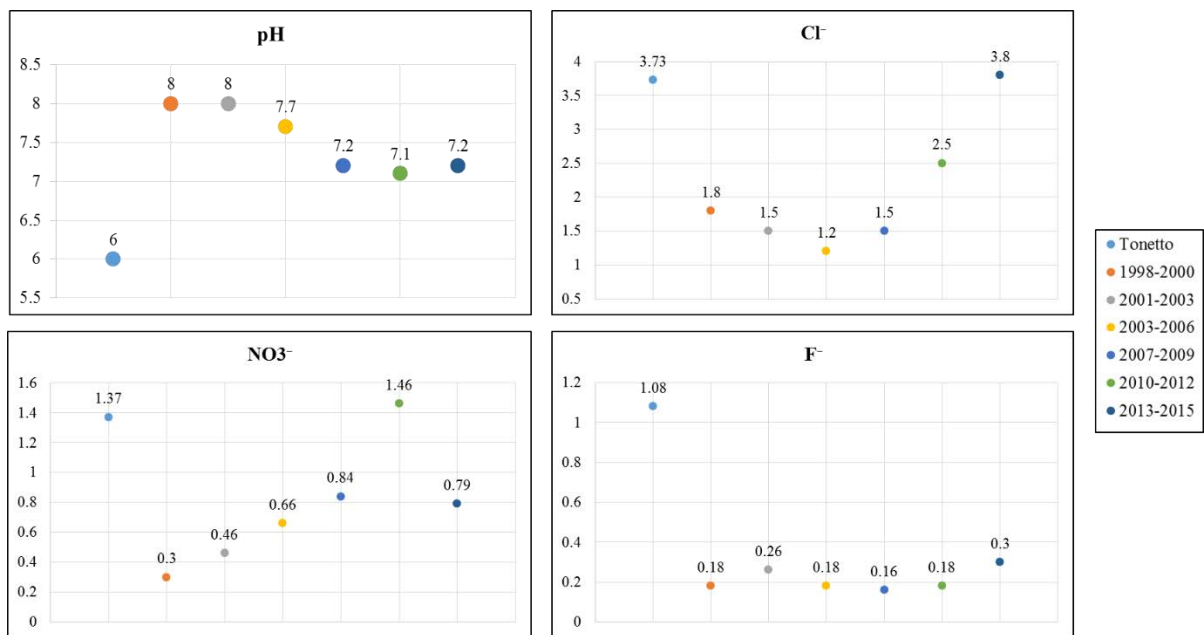
Os diagramas colunares ilustrados na Figura 5.4 exibem o comportamento entre as proporções dos principais cátions e ânions, sendo possível distinguir uma concentração catiônica mais elevada em relação a aniônica para a maioria das amostras. Exclui-se deste padrão a amostra 219-29, na qual o sódio apresenta uma dominância extrema sobre o restante dos íons.

A partir dos diagramas colunares, se estabelece uma relação em que as concentrações de $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ são elevadas ante os valores de Ca^{2+} e Mg^{2+} , exceto para a amostra 191-40 em que a

proporção catiônica se aproxima do equilíbrio. A respeito dos ânions, podemos observar concentrações semelhantes com os valores de bicarbonato ligeiramente maiores.

A Figura 5.5 apresenta os diagramas de Stiff para as águas amostradas, sendo possível identificar um padrão distinto com altos teores de sódio (191-38, 219-36 e 218-06) em relação aos outros íons.

Figura 5.3: Variação trienal de pH, cloreto, nitrato e fluoreto das águas do aquífero Serra Geral em São Paulo comparado com os valores encontrados por Tonetto (2001).



Fonte: CETESB (2012) e CETESB (2016).

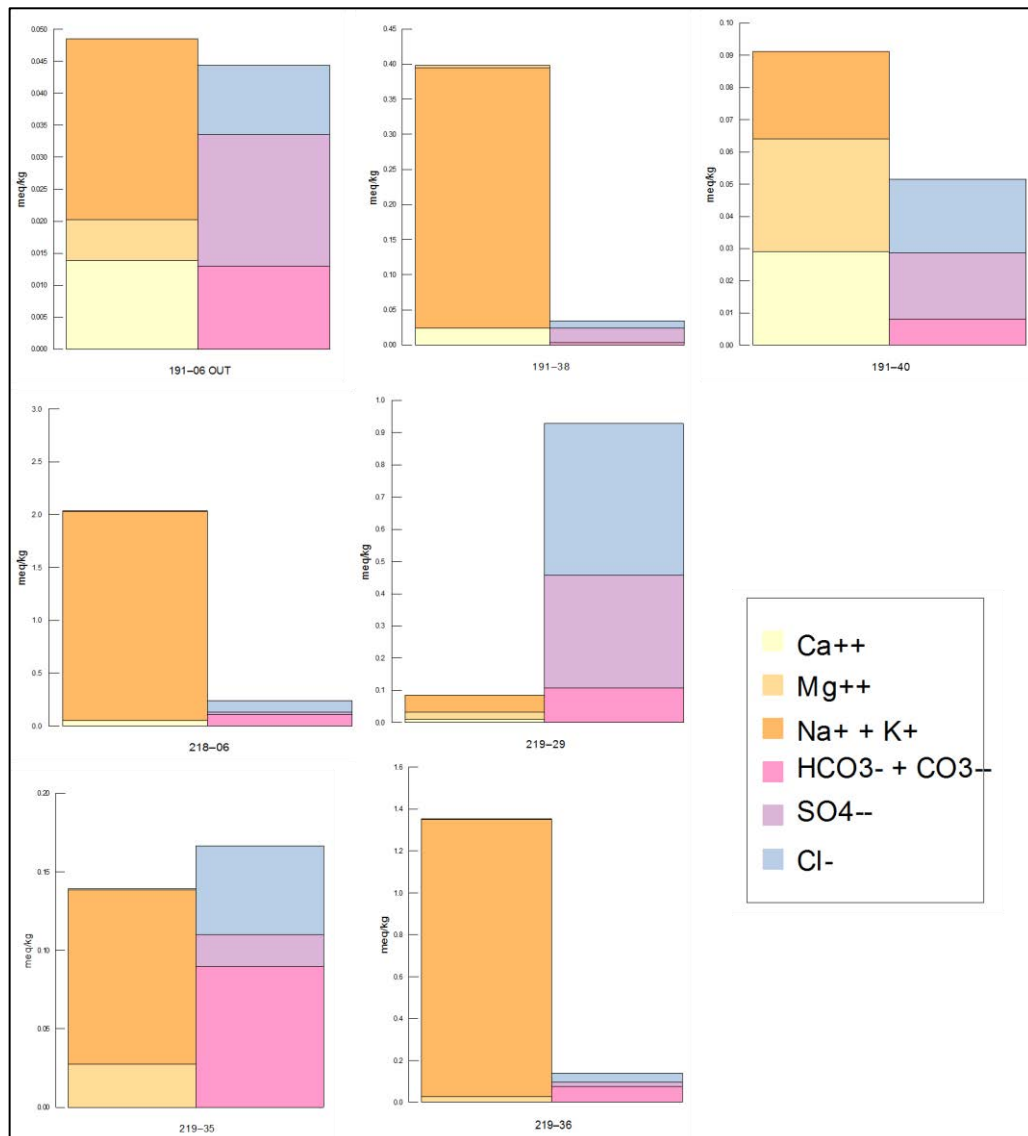
O diagrama de Piper (Figura 5.6) ilustra o comportamento hidroquímico das amostras, sendo a maioria águas cloro-sulfatadas sódicas. A literatura classifica as águas do aquífero Serra Geral no estado de São Paulo como bicarbonatadas calco-magnesianas e secundariamente bicarbonatadas sódicas (CETESB, 2016). Em relação ao que foi apresentado por Tonetto (2001) podemos citar a diferença na classificação das amostras 191-38 e 219-29 em cloro-sulfatadas cálcicas enquanto no presente trabalho são classificadas como cloro-sulfatada sódicas.

O diagrama de Schoeller apresentado na Figura 5.7 mostra a variação na concentração dos íons em escala logarítmica, e podemos observar o seguinte comportamento para a maioria das amostras: $\text{Na}^+ + \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ e $\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^-$.

O diagrama de Durov (Figura 5.8) apresenta a relação dos cátions e ânions com os sólidos totais dissolvidos (STD) e o pH. Verifica-se uma variação do pH entre 4.5 e 7.5, com a maioria das amostras entre 6 e 7.5. Devido a escala utilizada pelo software (mg/kg) não é possível identificar neste diagrama a variação efetiva dos sólidos totais dissolvidos.

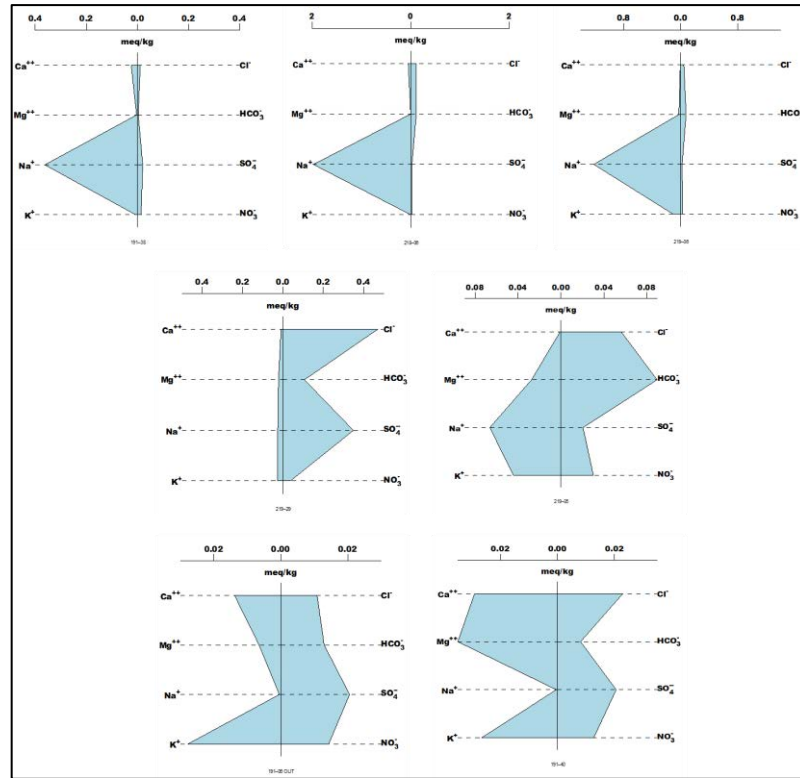
Águas subterrâneas provenientes de basaltos são tipicamente caracterizadas como bicarbonatadas cálcicas, relacionadas à dissolução dos carbonatos (Ca^{2+}), plagioclásios e piroxênios (Na^+ e Mg^{2+}) presentes nas rochas (FRAGA, 1986). Tal afirmação vai de encontro ao que se constatou nos resultados obtidos, em que há uma predominância de águas cloro-sulfatadas sódicas. Essa diferença pode ocorrer devido a interação das águas do aquífero Serra Geral com as águas do aquífero Guarani (subjacente), que apresentam um teor de sódio mais elevado (SILVA, 1983). Essa interação pode ser justificada devido à falta de revestimento dos poços amostrados (Anexo 1) ou no processo de armazenamento dessas águas. Além disso, o Sistema Aquífero Serra Geral é caracterizado como um aquífero heterogêneo e antrópico, o que o leva a ter diferentes comportamentos em relação à localidade do poço perfurado.

Figura 5.4: Diagramas colunares das amostras de águas do aquífero Serra Geral.



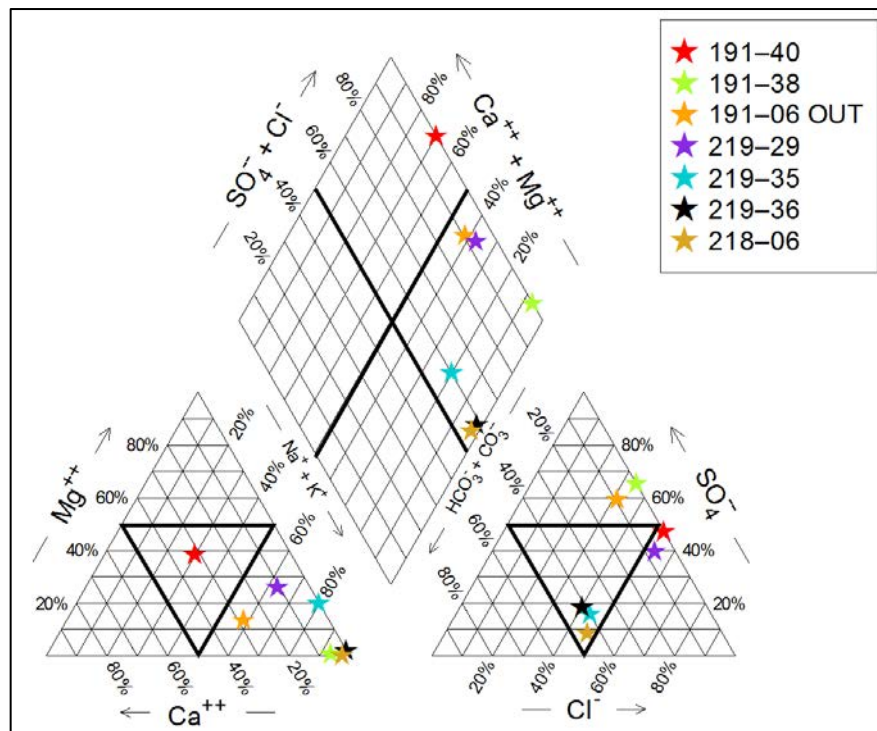
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 5.5: Diagramas de Stiff para as águas amostradas do aquífero Serra Geral.



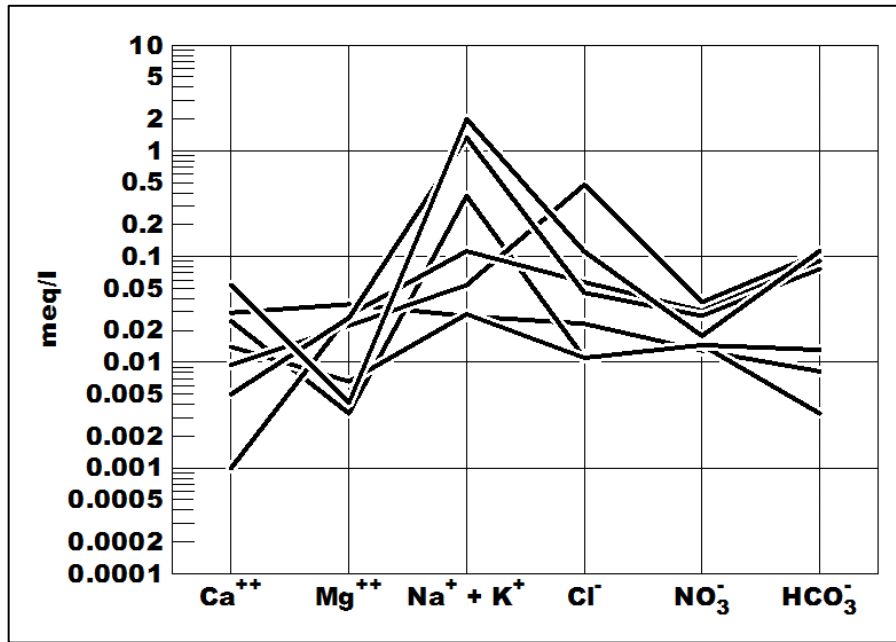
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 5.6: Diagrama de Piper das amostras de água do Serra Geral.



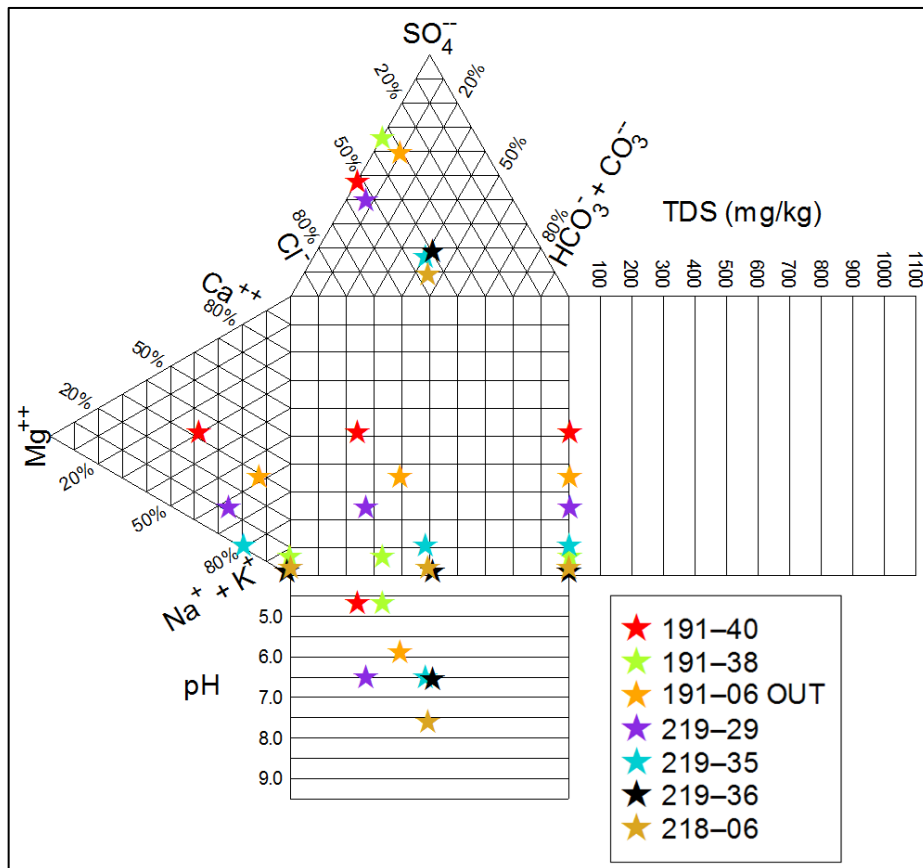
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 5.7: Diagrama de Schoeller das águas do aquífero Serra Geral.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 5.8: Diagrama de Durov para amostras de águas do aquífero Serra Geral.



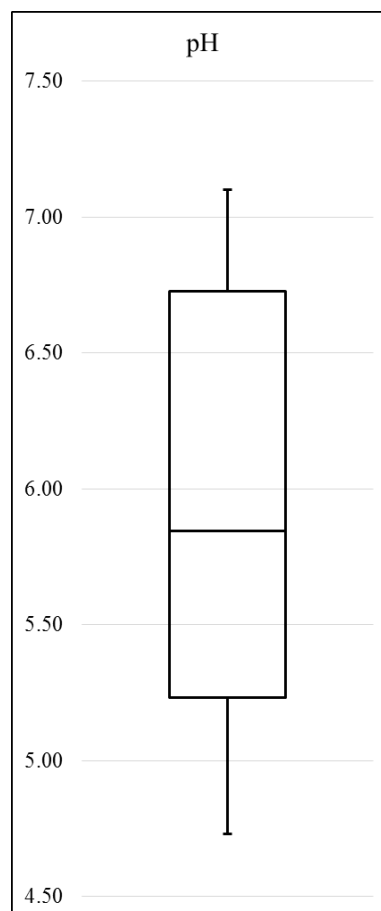
Fonte: Elaborado pela autora.

5.2. Sistema aquífero Guarani (SAG)

As Tabelas 5.4 a 5.6 resumem o tratamento estatístico dos dados de Tonetto (2001) para o SAG. A maioria das amostras apresenta pH entre 5.6 e 6.2 (figura 5.9) implicando em um caráter ácido às águas, com temperatura média de 25.25 °C. Perante o último relatório de qualidade apresentado pela CETESB (2016), os valores de pH encontrados por Tonetto (2001) estão próximos aos valores verificados para o SAG no estado de São Paulo. As águas do SAG apresentam a menor quantidade de resíduo seco encontrado na área estudada, com valor máximo de 200 mg/L, concedendo um caráter de águas fracamente salinas a esse aquífero (SILVA, 1983).

A maioria das águas são dominadas por sódio quanto aos cátions dissolvidos, com valores máximos de 200 mg/L, e mistas quanto aos ânions dissolvidos, sendo a concentração de bicarbonato ligeiramente maior em relação a outros ânions. As variáveis estatísticas dos elementos traços não apresentaram diferenças, devido à baixa concentração destes íons nas águas, o que impossibilitou uma análise de seus comportamentos estatísticos.

Figura 5.9: Box plot sintetizando a variação de pH para águas amostradas do SAG.



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 5.4: Dados estatísticos dos parâmetros físico e físico-químicos das águas amostradas do SAG.

	pH	T	OD	STS	STD	Alcalinidade	RS	Dureza	CE
		(°C)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(µS/cm)
Média	5.92	25.25	8.28	0.99	76.44	0.74	115.56	2.74	0.41
Mediana	5.85	25.00	8.20	0.52	48.65	0.08	100.00	2.58	0.41
D.P	0.89	0.50	0.20	0.80	79.07	1.34	57.03	0.94	0.01
Mínimo	4.73	25.00	8.10	0.21	16.00	0.00	40.00	1.44	0.39
Máximo	7.10	26.00	8.50	2.47	232.00	3.82	210.00	3.95	0.42
Q1	5.23	25.00	8.50	0.51	35.05	0.01	100.00	2.27	0.40
Q3	6.73	25.25	8.50	1.38	57.08	0.43	130.00	3.65	0.41

D.P- desvio padrão; Q1 – primeiro quartil; Q3 – terceiro quartil.

Tabela 5.5: Dados estatísticos para sílica e principais íons dissolvidos nas águas do SAG.

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SiO ₂	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻
Unidade	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Média	0.49	0.37	42.56	1.48	26.60	1.37	1.10	1.08	1.01	0.45
Mediana	0.41	0.32	0.39	0.40	28.00	0.58	1.00	0.79	0.75	0.33
D.P	0.39	0.26	83.26	1.67	10.62	1.87	0.32	0.81	0.80	0.35
Mínimo	0.07	0.09	0.01	0.24	11.60	0.20	1.00	0.46	0.40	0.08
Máximo	1.27	0.89	200.00	4.48	41.60	5.50	2.00	3.10	2.90	1.00
Q1	0.08	0.14	0.01	0.32	13.73	0.33	1.00	0.68	0.50	0.14
Q3	0.75	0.55	66.69	2.59	36.63	1.69	1.00	1.12	1.18	0.84

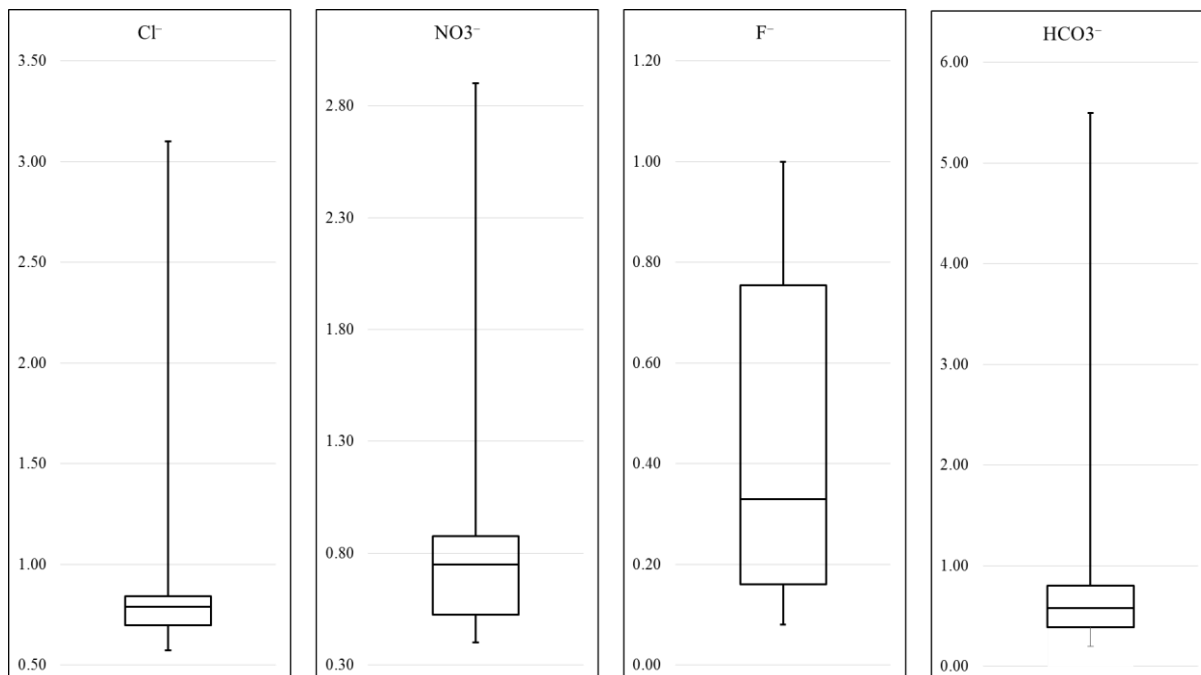
D.P – desvio padrão; Q1 – primeiro quartil; Q3 – terceiro quartil.

Tabela 5.6: Dados estatísticos dos elementos dissolvidos nas águas do SAG.

	Cr ⁶⁺	Co	Ni	Mo	Mn	Cu	Fe-total	Al	Cr-total
Unidades	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Média	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	N.A	0.01	0.31	0.02
Mediana	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00	N.A	0.01	0.33	0.02
D.P	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	N.A	N.A	0.21	N.A
Mínimo	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.04	0.02
Máximo	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02	0.00	0.01	0.55	0.02
Q1	0.01	0.01	0.00	N.A	0.00	N.A	N.A	0.24	0.02
Q3	0.02	0.01	0.01	N.A	0.01	N.A	N.A	0.40	0.02

N.A – não consta; D.P – desvio padrão; Q1 – primeiro quartil; Q3 – terceiro quartil.

Figura 5.10: Diagramas *box plot* para os principais ânions dissolvidos nas águas amostradas do SAG.



A Figura 5.10 reúne os dados trienais de pH, cloreto, nitrato e sulfato coletados pela CETESB (2012) em comparação com a média daqueles obtidos por Tonetto (2001). O caráter neutro observado para o triênio 1998-2000, contrapõe os valores ácidos verificados por Tonetto (2001). Os valores de cloreto e fluoreto observados em Tonetto (2001) estão próximos dos relatados pela CETESB ao longo dos anos. Em relação ao nitrato percebemos um aumento expressivo quando comparados com os dados da CETESB (2012).

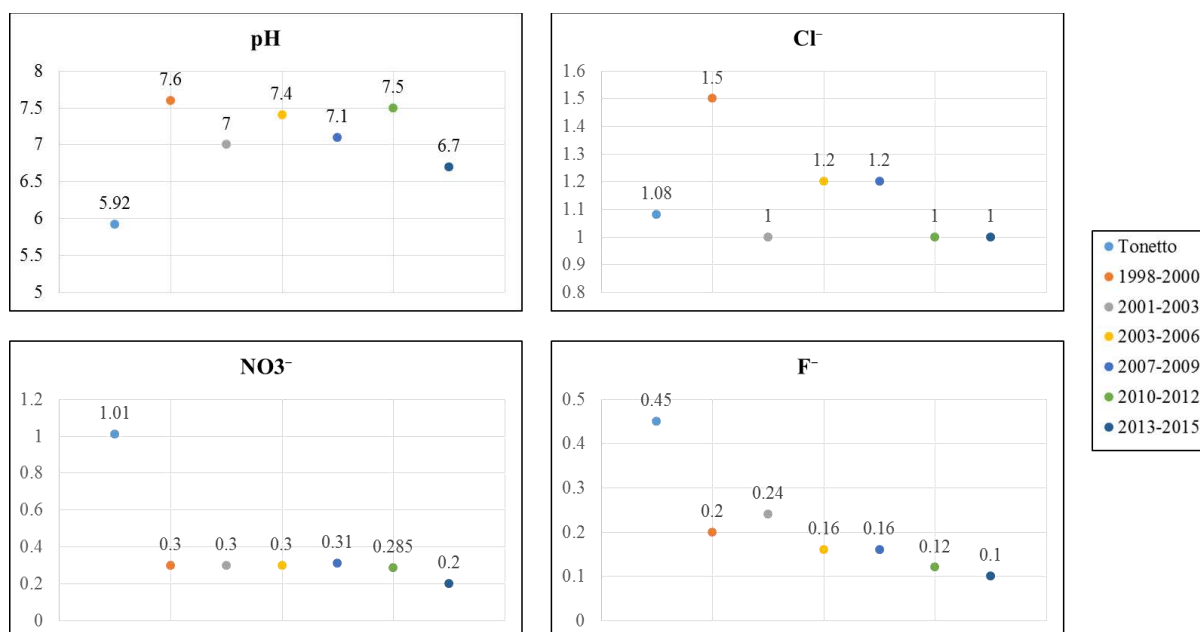
Os diagramas colunares (Figura 5.11) exibem as proporções de concentração entre cátions e ânions para águas analisadas do SAG. Grande parte das amostras apresenta uma proporção catiônica superior a proporção aniônica (com exceção do poço 218-27). A maioria das amostras exibe uma proporção maior de Na⁺+K⁺ em relação aos outros cátions, com exceção do poço 191-39, onde há uma dominância de Ca²⁺, e do poço E217-01, com dominância de Mg²⁺.

A Figura 5.12 ilustra os diagramas de Stiff para as amostras do SAG em que é possível identificar um padrão para as amostras E192-01, E217-03 e E217-02, com elevadas concentrações de sódio em relação aos outros íons. Apesar da proximidade geográfica dos poços não é possível distinguir nenhum outro padrão marcante para as amostras.

No diagrama de Piper (Figura 5.13) é possível distinguir uma dominância sódico-potássica para as concentrações catiônicas e uma sutil dominância dos sulfatos para as concentrações aniônicas. A maioria das amostras pode ser classificada em cloro-sulfatadas sódicas, com exceção dos poços 191-39 (cloro-sulfatada cálcica) e E217-01 (cloro-sulfatada

magnesiana). Em estudo recente realizado pela CETESB (2016) as águas do SAG são caracterizadas como bicarbonatadas cálcicas e bicarbonatadas sódicas ou mistas

Figura 5.11: Variação trienal de pH, cloreto, nitrato e fluoreto das águas do SAG comparado com os valores encontrados por Tonetto (2001).



Fonte: CETESB (2012) e CETESB (2016).

Tonetto (2001) caracteriza as águas provenientes dos poços 192-06, E217-01 e E217-02 como cloro-sulfatadas magnesianas ou cálcicas, enquanto que no presente trabalho as mesmas amostras são classificadas como cloro-sulfatadas sódicas.

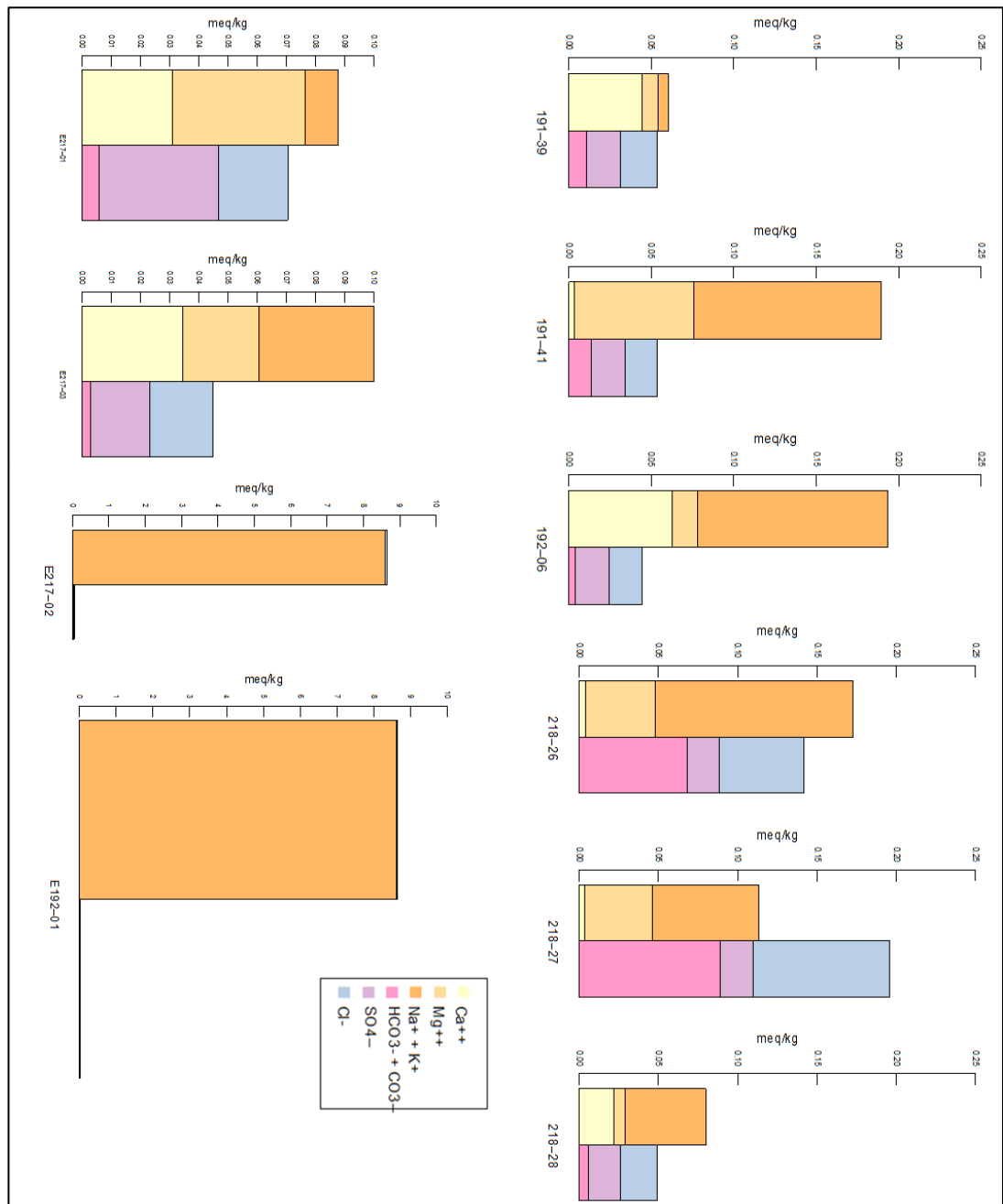
A Figura 5.14 apresenta o diagrama de Schoeller com a concentração dos principais íons em escala logarítmica. Analisando o diagrama é possível estabelecer um padrão claro para o comportamento dos ânions, em que: $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{HCO}_3^-$. Já em relação aos cátions fica clara a dominância do sódio, enquanto cálcio e magnésio variam em diferentes amostras.

O diagrama de Durov ilustrado na Figura 5.15 exibe o comportamento dos principais íons com os valores de pH e STD. Podemos observar uma variação de 4.5 a 7 para os valores de pH e destacar os valores de STD acima de 100 mg/kg para as amostras E217-03 e 191-39.

Segundo análises hidrogeoquímicas presentes na literatura acerca das águas do SAG existe uma variação de quimismo entre as zonas livres a as zonas confinadas. De acordo com Bonotto (2004) a temperatura e o pH aumentam no sentido de confinamento do aquífero (aumento da pressão geostática). Em relação aos valores obtidos por Tonetto (2001), podemos destacar o poço 192-06 (pH = 4.73), cuja profundidade é de 129 m, porém, exibe um dos menores valores de pH no conjunto de amostras, e o poço 218-27 (pH = 7.1), que apresenta o maior valor de pH encontrado entre as amostras, porém, com profundidades de 50m. Bonotto

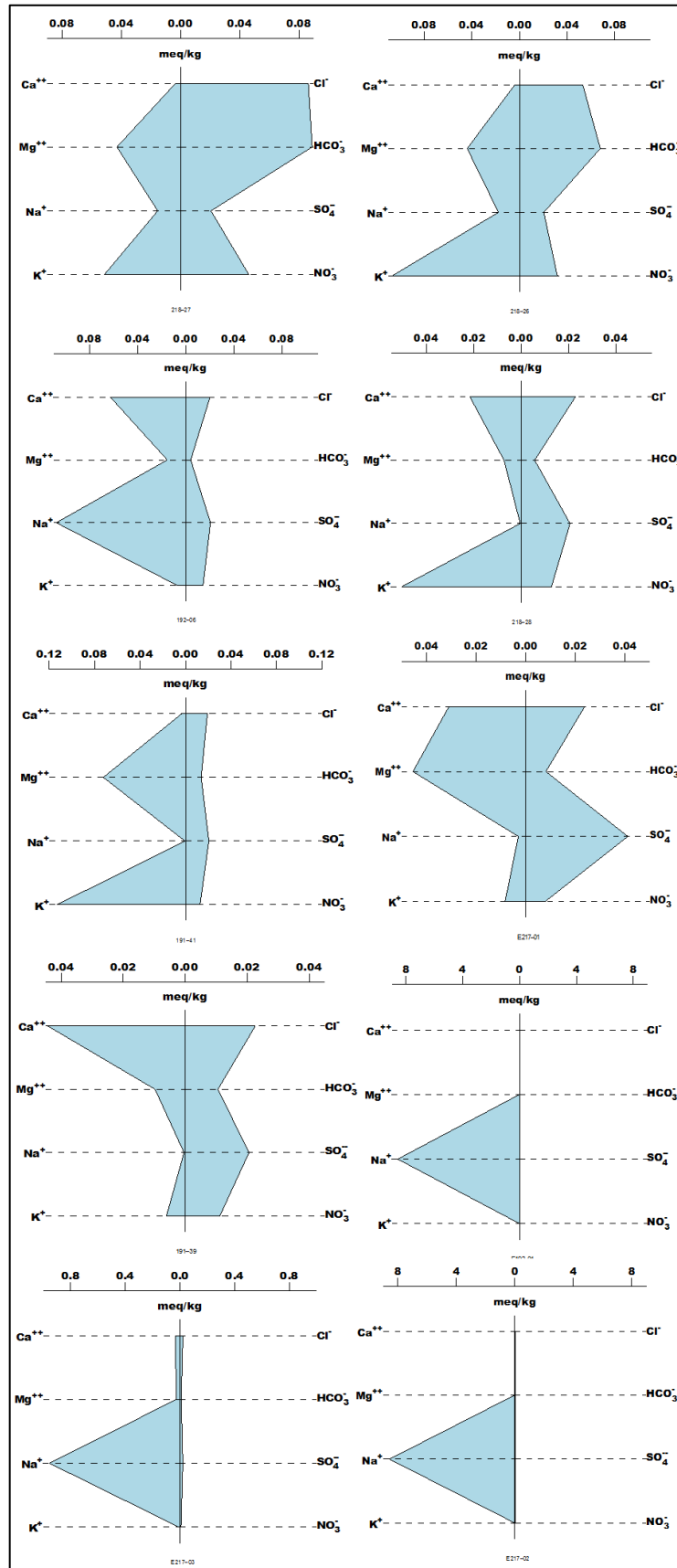
(2004) estabelece que menores teores de cloreto estão associados a temperaturas mais baixas e consequentemente a zonas mais livres do SAG. No conjunto de dados amostrados por Tonetto (2001), destacam-se os poços 218-26 (51 m) e 218-27 (50 m), cujas concentrações de cloreto são até quatro vezes maiores que a média encontrada para as demais amostras.

Figura 5.12: Diagramas colunares das águas amostradas do SAG.



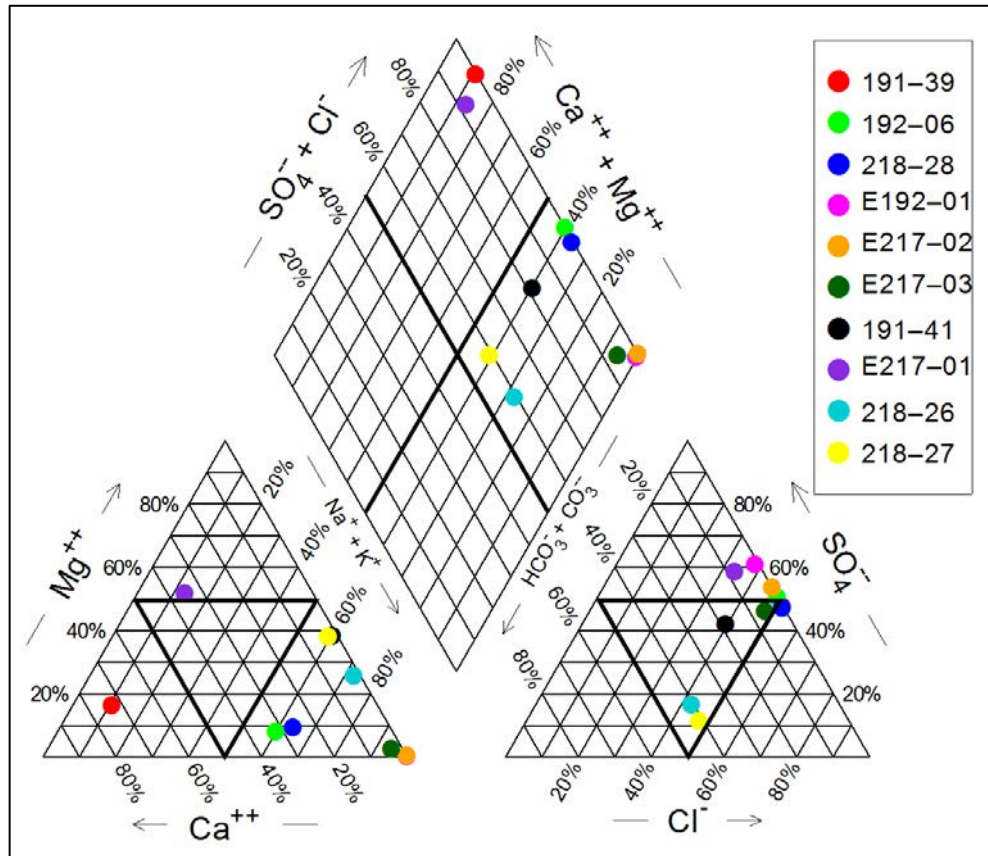
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 5.13: Diagramas de Stiff das águas amostradas do SAG.



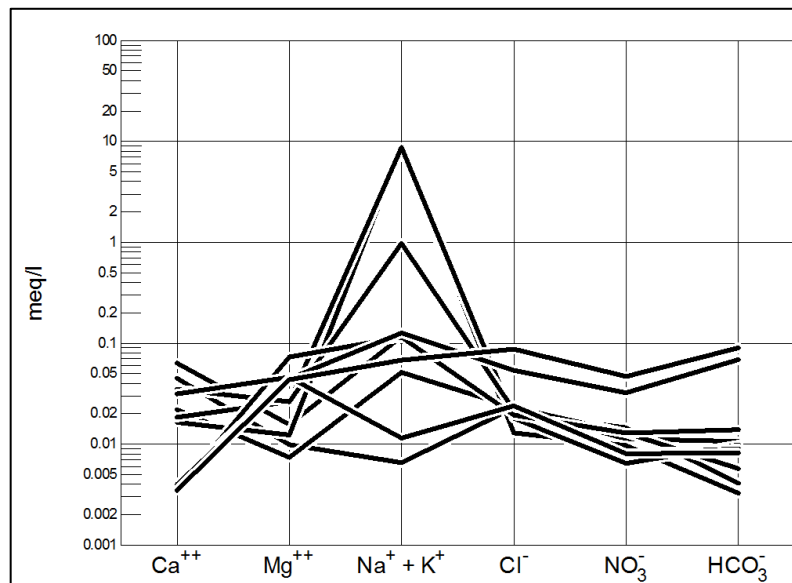
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 5.14: Diagrama de Piper das águas amostradas do SAG.



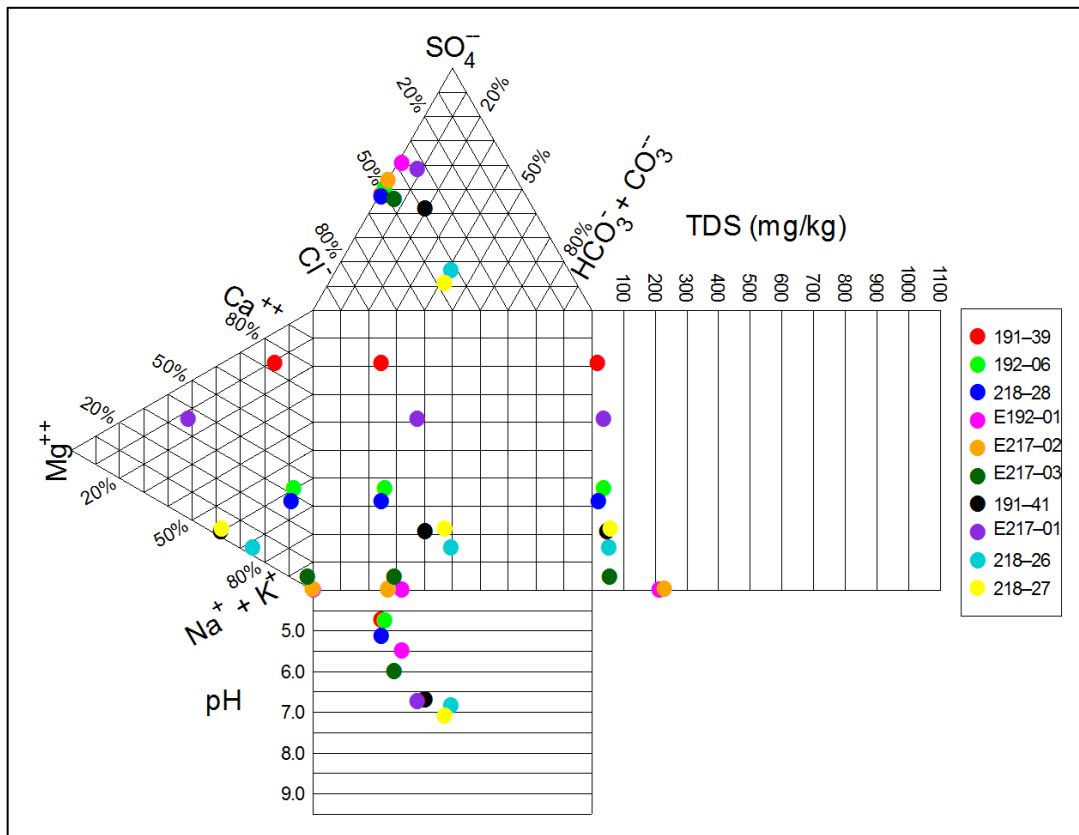
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 5.15: Diagrama de Schoeller das águas amostradas do SAG.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 5.16: Diagrama de Durov para amostras de águas do SAG.



Fonte: Elaborado pela autora.

5.3. Aquiclude Passa Dois

As tabelas 5.7 a 5.9 resumem o tratamento estatístico dos dados de Tonetto (2001) para o aquíclude Passa Dois. Na área de estudo foram amostradas águas de apenas três poços do aquíclude Passa Dois, o que dificulta uma caracterização hidroquímica apurada desta unidade na região estudada. Os valores de pH para os poços 218-21 e 218-03 OUT são de 4.29 e 7.17, ou seja, apresentam uma grande diferença.

O aquíclude Passa Dois é uma unidade pouco estudada no estado de São Paulo, principalmente devido a sua baixa produtividade, portanto, não existem trabalhos com estudos hidroquímicos detalhados acerca desta unidade. Podemos destacar Silva (2011) que apresenta a concentração de nitrato (1 a 5 mg/L) e fluoreto (> 1.5 mg/L), sendo que para os valores de Tonetto (2001), a média dos valores de nitrato está dentro da faixa e a média dos valores de fluoreto abaixo.

Tabela 5.7: Dados estatísticos dos parâmetros físico e físico-químicos das amostras de águas do aquíclode Passa Dois.

	pH	(°C)	OD	STS	SDT	Alcalinidade	RS	Dureza	C.E
Unidade		(°C)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(µS/cm)
Média	5.73	25.83	10.37	0.96	115.20	0.96	150.00	3.11	1.00
Mediana	5.73	26.50	8.60	1.12	60.60	0.96	170.00	2.87	1.00
D.P	2.04	1.61	3.15	0.40	98.58	1.35	43.59	0.60	0.03
Mínimo	4.29	24.00	8.50	0.50	56.00	0.00	100.00	2.66	0.98
Máximo	7.17	27.00	14.00	1.25	229.00	1.91	180.00	3.79	1.02
Q1	5.01	25.25	8.55	0.81	58.30	0.48	135.00	2.77	0.99
Q3	6.45	26.75	11.30	1.19	144.80	N.A	175.00	3.33	1.01

N.A – não consta; D.P – desvio padrão; Q1 – primeiro quartil; Q3 – terceiro quartil.

Tabela 5.8: Dados estatísticos para sílica e principais íons dissolvidos nas águas do aquíclode Passa Dois.

	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Na ⁺	K ⁺	SiO ₂	HCO ₃	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻
Unidade	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Mediana	0.73	0.64	36.13	0.98	14.30	0.30	1.00	1.91	0.90	0.09
D.P	1.02	0.36	106.58	2.40	23.37	1.39	0.00	1.29	3.53	0.01
Mínimo	0.01	0.04	0.01	0.33	12.80	0.30	1.00	0.30	0.50	0.08
Máximo	1.45	0.69	200.00	4.78	54.00	2.70	1.00	2.86	6.80	0.10
Q1	0.37	0.34	18.07	0.66	13.55	0.30	1.00	1.11	0.70	0.09
Q3	1.09	0.67	118.07	2.88	34.15	1.50	1.00	2.39	3.85	0.10

D.P – desvio padrão; Q1 – primeiro quartil; Q3 – terceiro quartil.

Tabela 5.9: Dados estatísticos dos elementos traços nas amostras de águas do aquíclode Passa Dois.

	Cr ⁶⁺	Co	Ni	Mo	Mn	Cu	Fe-total	Al	Cr-total
Unidades	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Média	0.01	0.02	0.01	0.02	0.06	N.A	N.A	N.A	N.A
Mediana	0.01	0.02	0.01	0.02	0.06	N.A	N.A	N.A	N.A
D.P	N.A	0.01	0.00	N.A	0.08	N.A	N.A	N.A	N.A
Mínimo	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	N.A	N.A
Máximo	0.01	0.02	0.01	0.02	0.12	0.00	0.00	N.A	N.A
Q1	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	N.A	N.A	N.A	N.A
Q3	0.01	0.02	0.01	0.02	0.09	N.A	N.A	N.A	N.A

N.A – não consta; D.P – desvio padrão; Q1 – primeiro quartil; Q3 – terceiro quartil.

A Figura 5.16 exibe os diagramas colunares para as amostras de água do aquíclode Passa Dois e pode-se observar uma proporção de cátions muito superior à de ânions nas amostras 218-21 e 218-10 OUT, enquanto na amostra 218-03 OU essa proporção está mais próxima do equilíbrio. Nessa mesma amostra a relação catiônica é dominada por Mg^{2+} , enquanto nos poços 218-21 e 218 OUT a concentração de sódio é mais elevada.

Na Figura 5.17 os diagramas de Stiff apresentam um padrão marcante para as amostras 218-21 e 218-10. Devido à escassez de análises das águas do aquíclode Passa Dois não é possível determinar outros tipos de padrões.

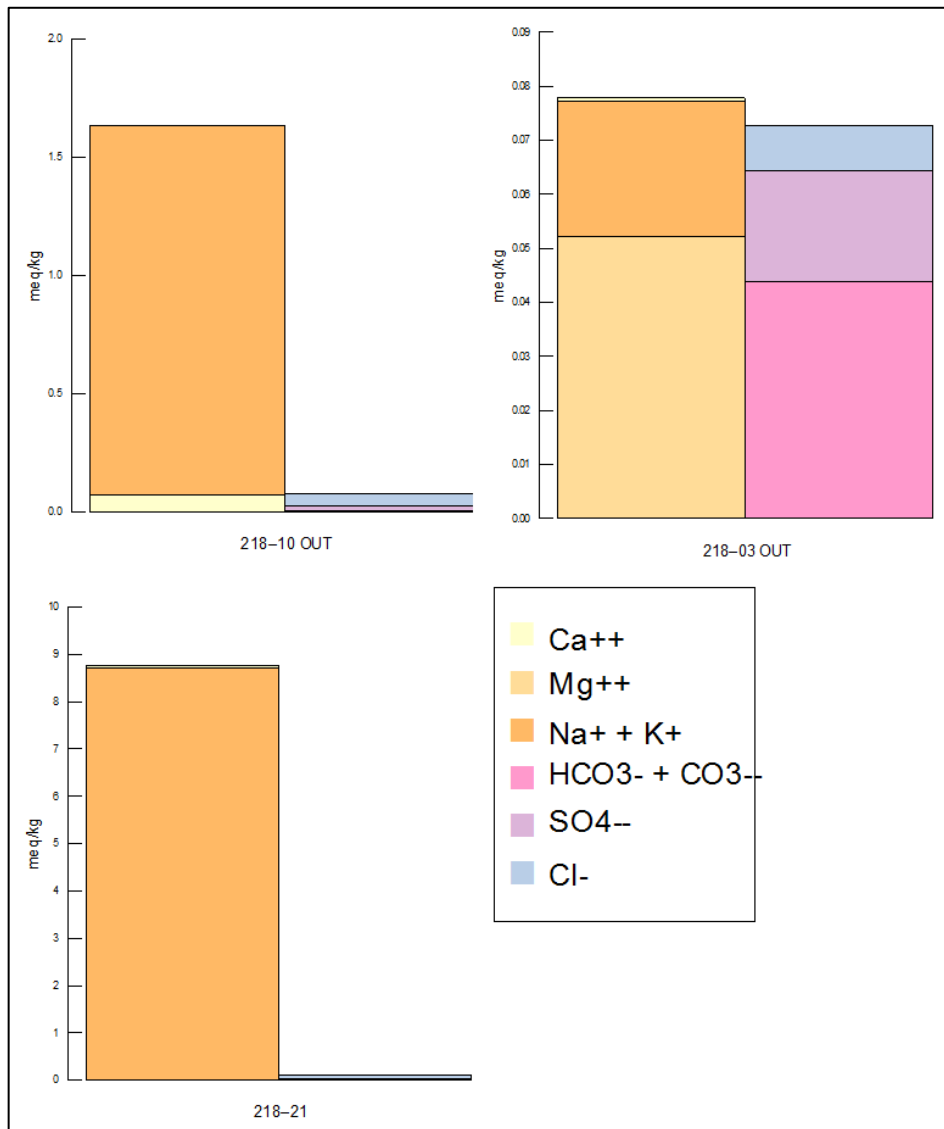
O diagrama de Piper (Figura 5.18) exprime o comportamento hidroquímico das águas amostradas, sendo as águas dos poços 218-21 e 218-10 OUT classificadas como cloretadas sódicas e as águas do poço 218-03 OUT classificadas em cloro-sulfatadas magnesianas. Tonetto (2001) classifica a amostra 218-03 em bicarbonatada magnesiana.

O diagrama de Schoeller (Figura 5.19) corrobora com os padrões encontrados anteriormente e para a amostra 218-03 OUT tem-se: $Mg^{2+} > Na^{++}K^{+} > Ca^{2+}$ e $HCO_3^{-} > NO_3^{-} > Cl^{-}$.

A Figura 5.20 ilustra o diagrama de Durov que expõe a relação dos principais ânions com pH e STD, destacando-se a amostra 218-21 cujo valor de STD está acima de 200 mg/kg.

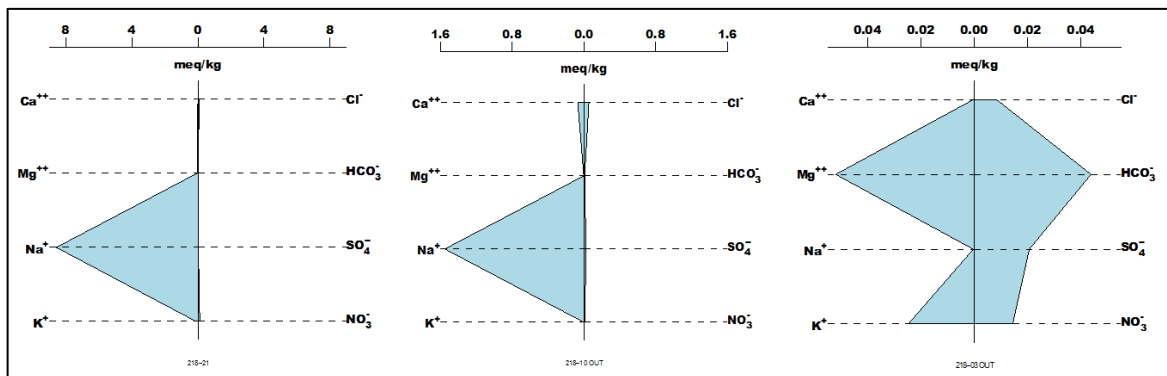
O aquíclode Passa Dois por ser uma interface dos aquíferos Guarani e Tubarão apresenta uma dificuldade de padronização hidroquímica, já que possui influência das águas desses aquíferos, além de uma grande heterogeneidade.

Figura 5.17: Diagramas colunares para amostras de águas do aquíclode Passa Dois.



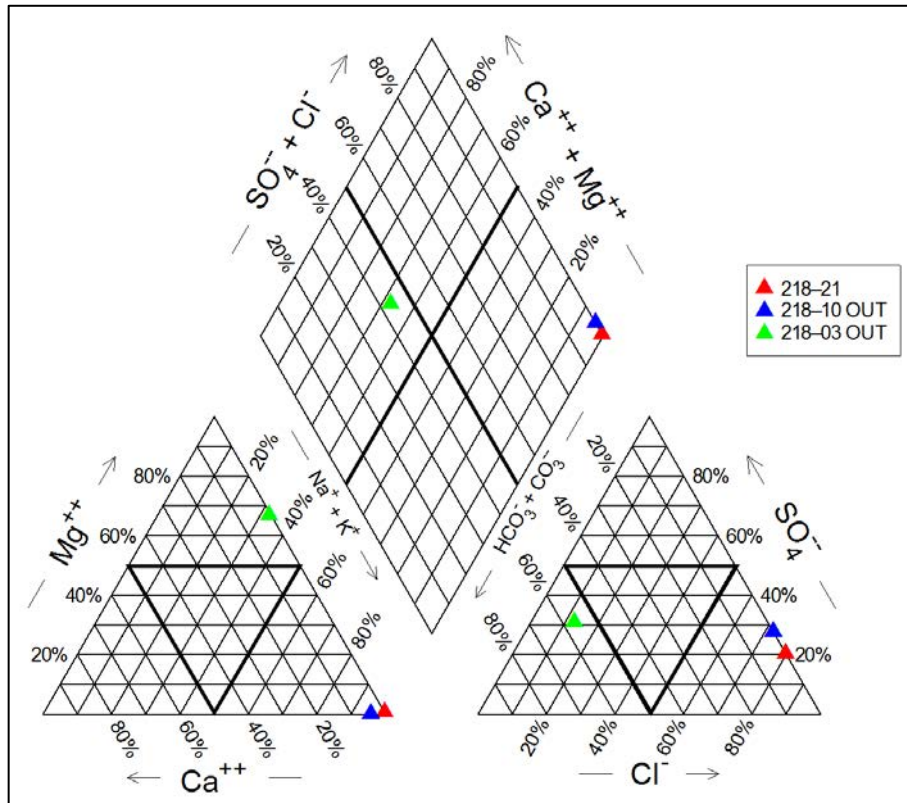
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 5.18: Diagramas de Stiff para águas amostradas do aquíclode Passa Dois.



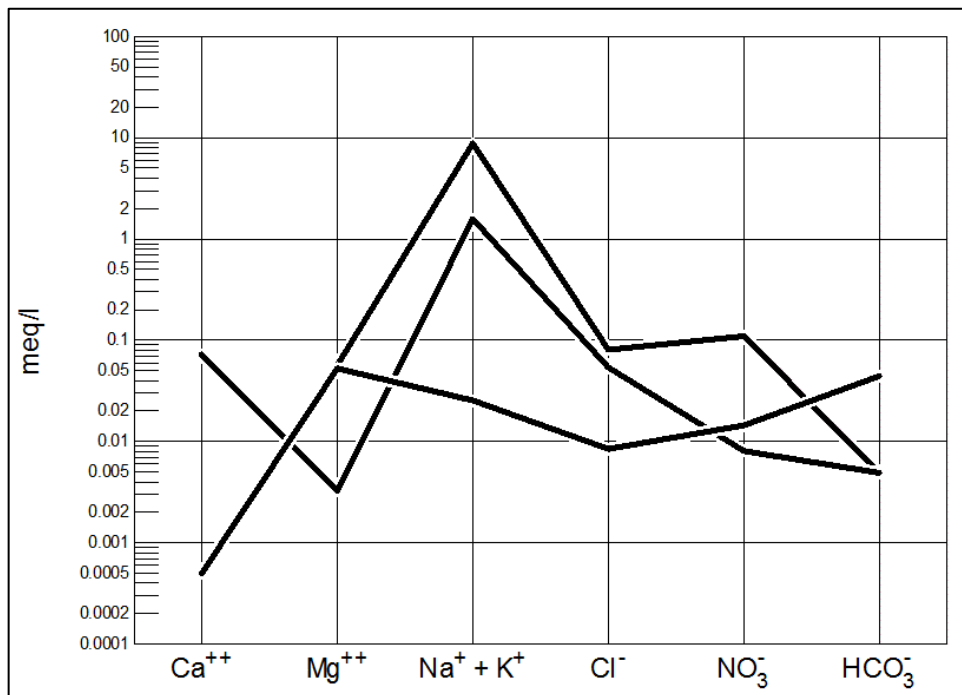
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 5.19: Diagrama de Piper para as amostras de águas do aquíclode Passa Dois.



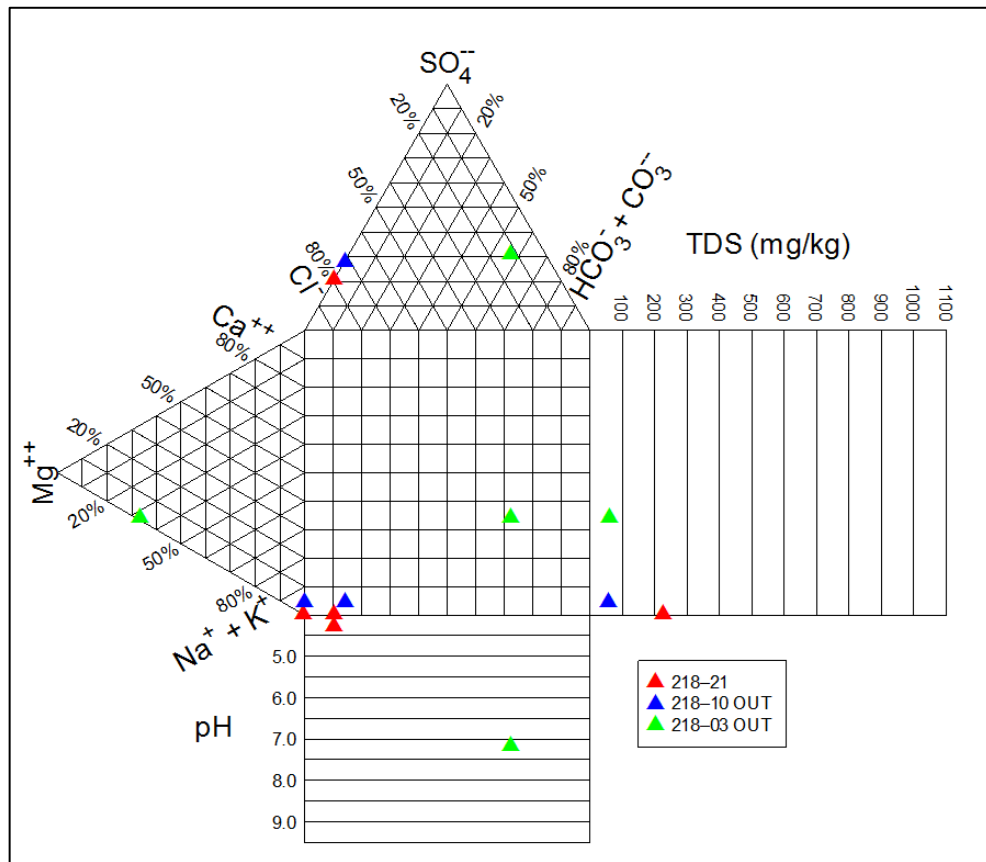
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 5.20: Diagrama de Schoeller das amostras de águas do aquíclode Passa Dois.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 5.21: Diagrama de Durov das amostras de águas do aquíclode Passa Dois.



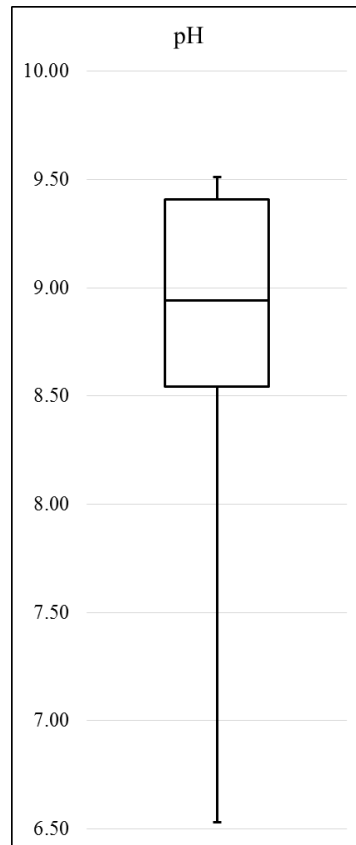
5.4. Sistema Aquífero Tubarão (SAT)

As Tabelas 5.10 a 5.12 sintetizam o tratamento estatístico dos dados de Tonetto (2001) para o SAT. A maioria das amostras apresenta valores de pH entre 8.5 e 9.5 (Figura 5.22) evidenciando o caráter alcalino dessas águas. A temperatura média é de 26 ° C com destaque para as águas do poço 218-14 (275 m) com temperatura de 30.6 °C. Podemos ressaltar as águas dos poços 193-05 OUT, 193-04 OUT, 193-03 OUT e 218-05 OU, com valores de STD entre 500 e 750 mg/l (Anexo 1).

As águas amostradas são, em sua maioria, sódica, quanto aos cátions dissolvidos, e mistas quanto aos ânions, com as concentrações de sulfatos ligeiramente superiores aos demais. A variação dos teores de bicarbonato, cloreto, nitrato e fluoreto estão apresentadas na Figura 5.22. Observa-se uma grande diferença nos teores de fluoreto com valores máximos próximo de 140 mg/L.

Assim como nos aquíferos anteriores, os elementos traços devido a sua baixa concentração nas águas não possuem distinção entre as variáveis, dificultando a análise estatística destes.

Figura 5.22: Box plot dos valores de pH para águas amostradas do aquífero Tubarão.



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 5.10: Dados estatísticos dos parâmetros físico e físico-químicos das amostras do aquífero Tubarão.

	pH	(°C)	OD	STS	SDT	Alcalinidade	RS	Dureza	C.E
Unidade		(°C)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(µS/cm)
Média	8.77	26.05	8.98	2.88	224.15	5.53	410.00	3.22	0.47
Mediana	8.94	26.00	8.50	0.78	106.00	6.26	320.00	3.34	0.48
D.P	0.82	1.72	1.52	9.05	226.83	1.79	259.79	1.05	0.21
Mínimo	6.53	24.00	7.30	0.19	42.50	1.81	100.00	0.24	0.30
Máximo	9.51	30.60	12.50	40.20	755.00	7.63	1300.00	5.35	0.89
Q1	8.55	25.00	8.00	0.40	80.90	4.45	300.00	2.67	0.31
Q3	9.41	27.00	10.40	1.21	311.50	7.08	525.00	3.86	0.51

D.P – desvio padrão; Q1 – primeiro quartil; Q3 – terceiro quartil.

Tabela 5.11: Dados estatísticos para sílica e principais íons dissolvidos nas águas do aquífero Tubarão.

	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Na ⁺	K ⁺	SiO ₂	HCO ₃	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻
Unidade	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Média	0.69	0.42	55.58	1.63	29.19	6.51	81.62	18.82	1.41	34.02
Mediana	0.62	0.40	6.82	0.46	27.60	7.54	37.00	2.95	1.00	10.33
D.P	0.63	0.37	82.37	1.79	13.74	2.06	102.85	35.88	1.19	46.48
Mínimo	0.01	0.03	0.01	0.28	15.70	2.40	1.00	0.57	0.50	0.06
Máximo	1.93	0.98	200.00	5.23	59.30	10.40	310.00	138.15	4.90	137.00
Q1	0.04	0.04	0.03	0.36	17.35	5.25	14.50	0.93	0.65	2.66
Q3	1.32	0.73	120.73	3.47	36.75	7.93	142.50	8.94	1.50	53.22

D.P – desvio padrão; Q1 – primeiro quartil; Q3 – terceiro quartil.

Tabela 5.12: Dados estatísticos dos elementos traços dissolvidos nas águas do aquífero Tubarão.

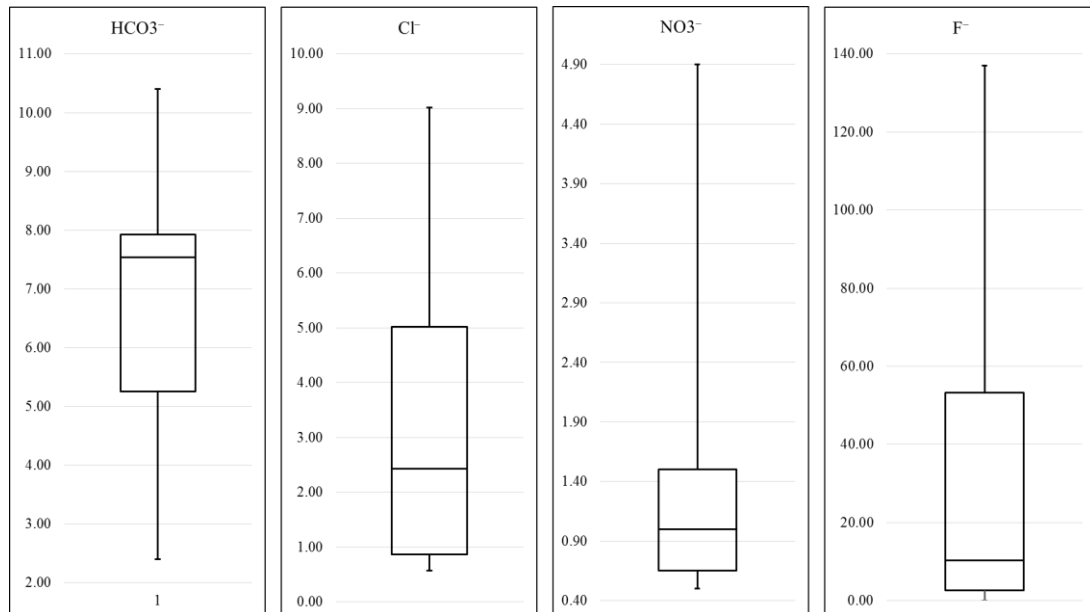
	Cr ⁶⁺	Co	Ni	Mo	Mn	Cu	Fe-total	Al	Cr-total
Média	0.01	0.02	0.01	0.05	0.01	N.A	0.02	0.27	0.01
Mediana	0.01	0.01	0.00	0.05	0.00	N.A	0.01	0.25	0.01
D.P	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	N.A	0.01	0.06	0.01
Mínimo	0.00	0.01	0.00	0.04	0.00	0.00	0.01	0.22	0.01
Máximo	0.01	0.04	0.02	0.05	0.02	0.00	0.03	0.36	0.02
Q1	0.01	0.01	0.00	N.A	0.00	N.A	0.01	0.23	0.01
Q3	0.01	0.02	0.01	N.A	0.01	N.A	0.03	0.33	0.02

N.A – nada consta; D.P – desvio padrão; Q1 – primeiro quartil; Q3 – terceiro quartil.

A Figura 5.24 resume a variação dos valores de pH, cloreto, fluoreto, nitrato e sulfato entre os anos de 1998 e 2015, a partir de dados hidroquímicos coletados pela CETESB (2012). A média dos valores de pH encontrados por Tonetto (2001) se mantém próxima aos dados do triênio de 1998-2000. Destacam-se as concentrações de fluoreto, nitrato e, principalmente, sulfato, que se encontram muito acima do padrão apresentado nos dados de CETESB (2012), tais diferenças podem estar fortemente associadas a ações antrópicas na região.

Os diagramas colunares exibidos na Figura 5.24 caracterizam a proporção catiônica e aniônica das águas amostradas, sendo que grande parte dessas possuem uma concentração de ânions mais elevada. É possível identificar uma predominância do sulfato e sódio quanto aos ânions e cátions dissolvidos, respectivamente.

Figura 5.23: *Box plots* dos principais ânions dissolvidos nas águas amostradas do SAT.



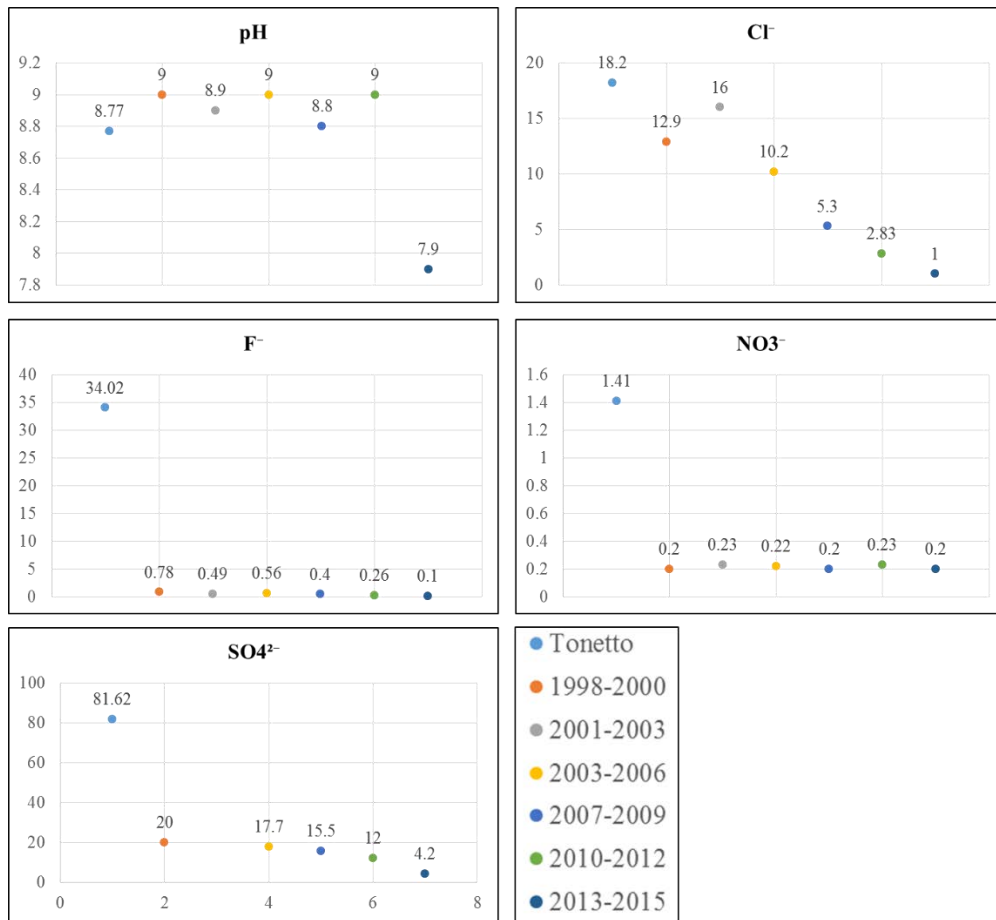
Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 5.25 ilustra os diagramas de Stiff para as águas amostradas do SAT em que é possível distinguir dois padrões distintos: as amostras com elevados teores de sódio e amostras com elevados teores de sulfato.

O diagrama de Piper (Figura 5.26) apresenta a caracterização hidroquímica das águas amostradas do SAT, que, em sua maioria, podem ser classificadas como sulfatadas sódicas. Em relação aos cátions dissolvidos podemos observar uma predominância de $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, seguidas por Mg^{2+} . Para os ânions dissolvidos, é possível identificar uma dominância do sulfato em todas as amostras. Segundo dados da CETESB (2016), as águas do SAT no estado de São Paulo são classificadas em bicarbonatadas sódicas e bicarbonatadas cálcicas ou mistas.

A Figura 5.27 exprime a variação da concentração dos principais íons dissolvidos em escala logarítmica, onde podemos observar, de maneira geral, o seguinte comportamento das águas: para os cátions $\text{Na}^+ + \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ e para os ânions $\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^-$.

Figura 5.24: Variação trienal de pH, cloreto, nitrato e fluoreto das águas do SAT em São Paulo comparado com os valores encontrados por Tonetto (2001).

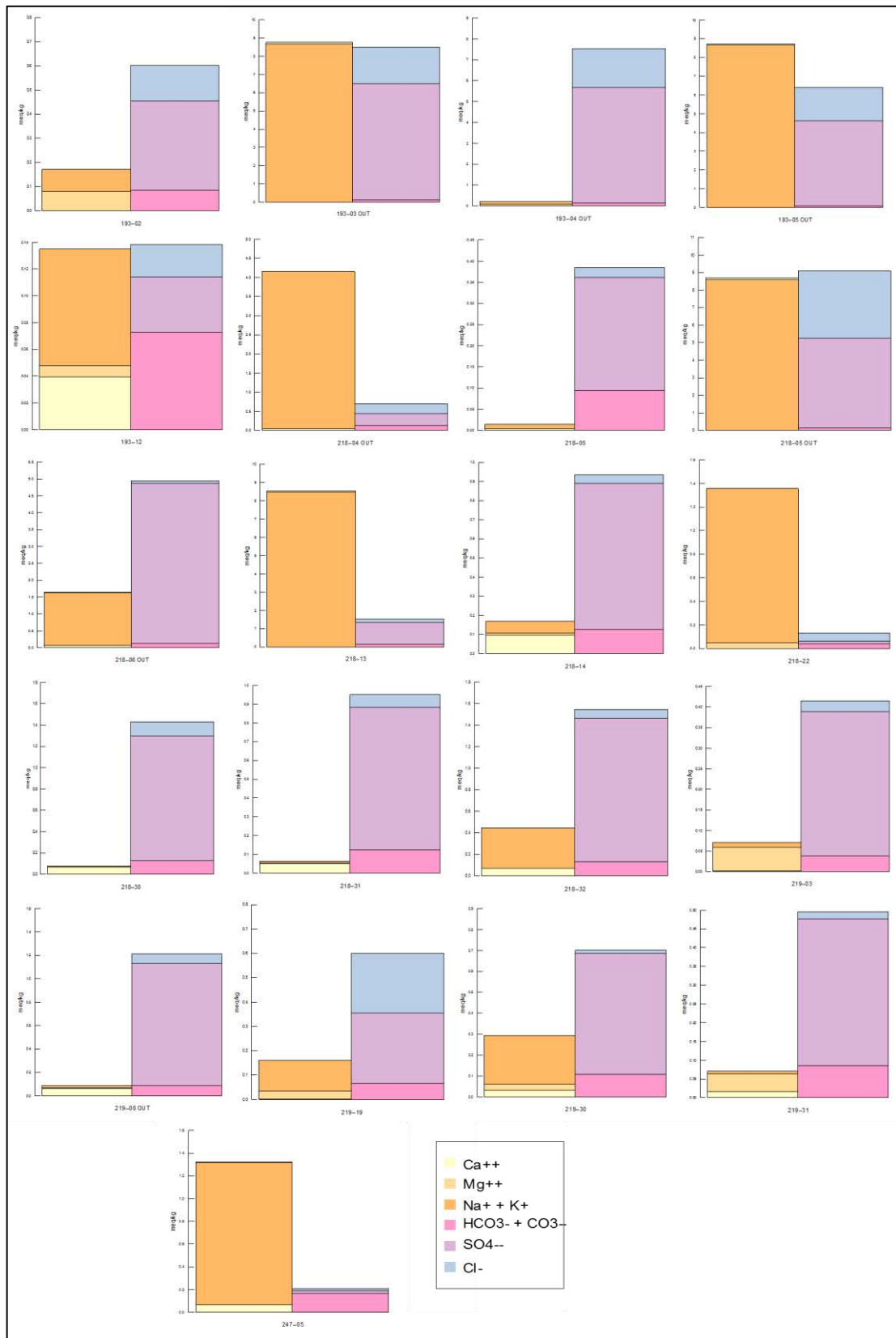


Fonte: CETESB (2012) e CETESB (2016).

O diagrama de Durov (Figura 5.28) apresenta a relação dos cátions e ânions com os valores de pH e STD. Podemos distinguir com clareza o caráter alcalino das amostras, além daquelas com valores acima de 500 mg/ kg para STD.

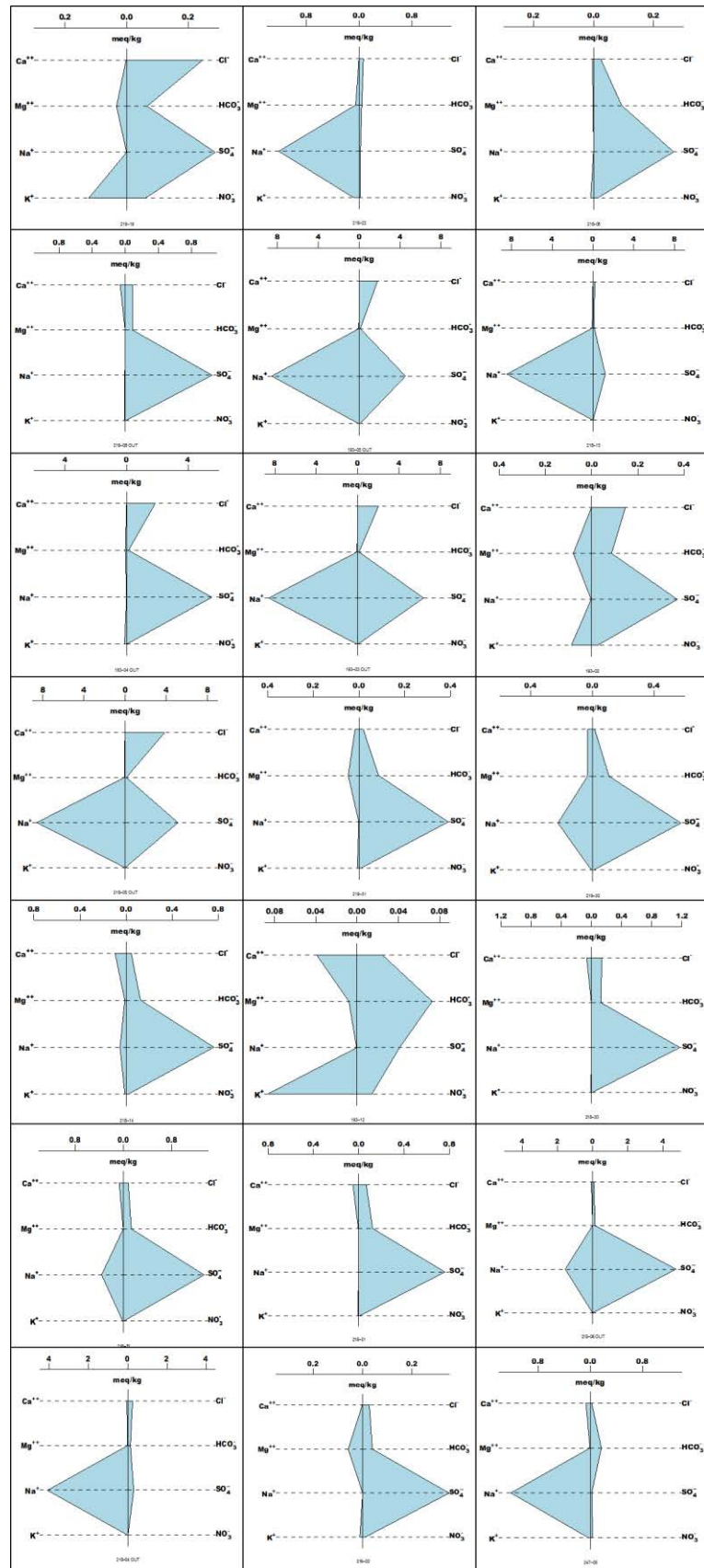
Segundo dados descritos na literatura, as águas do SAT apresentam duas fácies hidroquímicas: bicarbonatada sódica, para as porções inferiores do Grupo Itararé e bicarbonatadas cálcicas para as porções superiores (DIOGO et al., 1981). Na região de Campinas as águas apresentam-se bicarbonatadas sódicas, enquanto que na região de Sorocaba são classificadas como cloretadas sódicas (DAEE, 1984). Tais informações vão de encontro ao que se verifica em Tonetto (2001), que pode ser explicado pela natureza construtiva dos poços, cuja maioria não possui revestimento, o que leva a uma mistura das águas. Além disso, a heterogeneidade do aquífero Tubarão é uma característica marcante devido as diferenças de litologias encontradas no Grupo Itararé. As concentrações de sulfatos encontradas nas águas amostradas do SAT excedem os valores esperados para esse aquífero, podendo indicar uma presença de contaminantes antrópicos na região.

Figura 5.25: Diagramas colunares das amostras de águas do aquífero Tubarão.



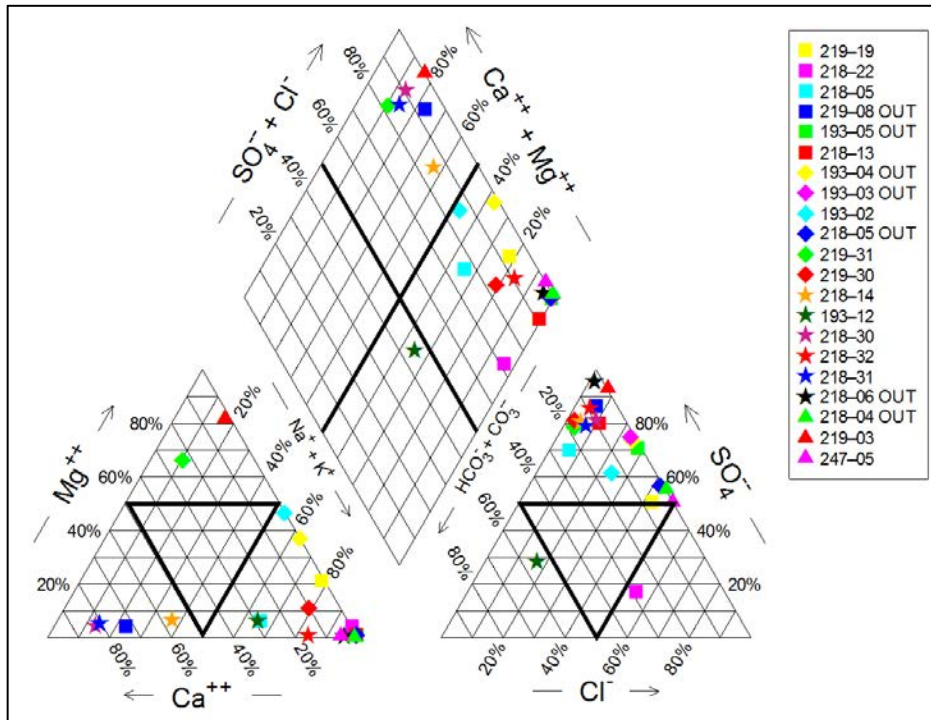
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 5.26: Diagramas de Stiff das águas amostradas do aquífero Tubarão.



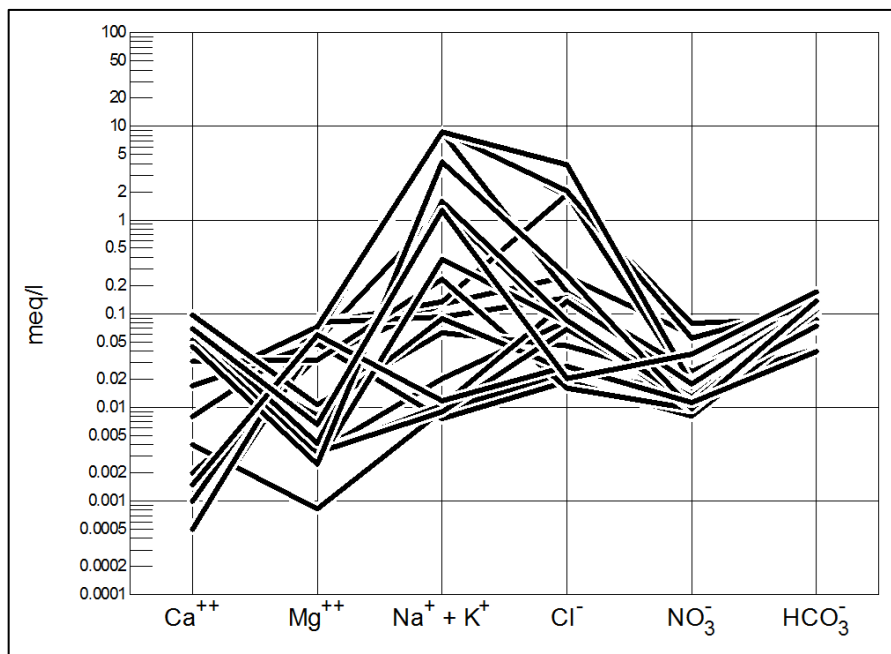
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 5.27: Diagrama de Piper das amostras de águas do aquífero Tubarão.



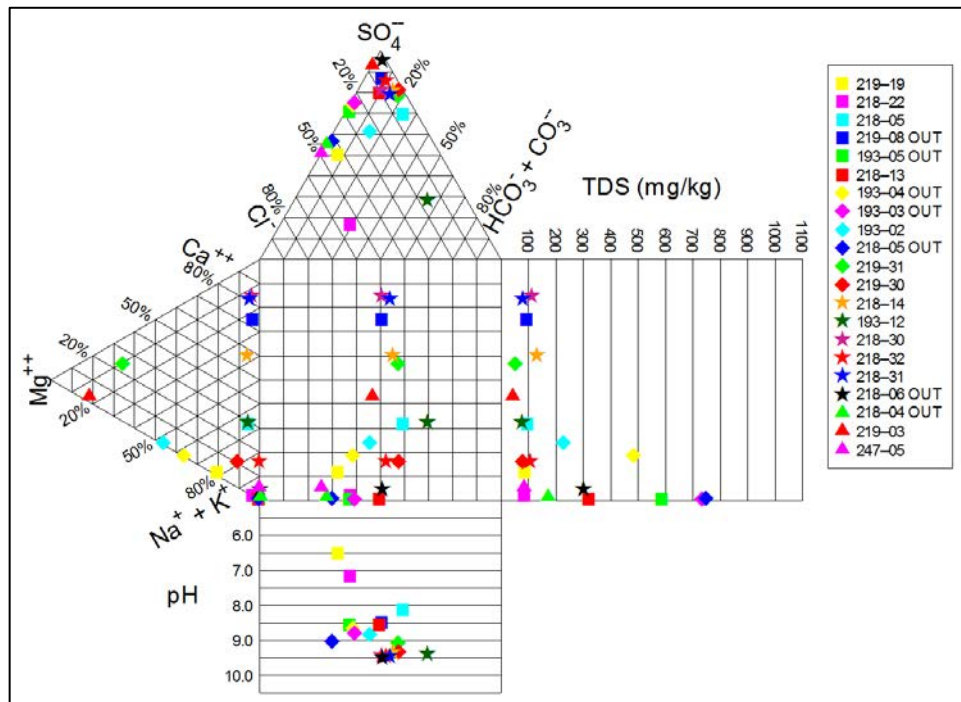
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 5.28: Gráfico de Schoeller das águas do aquífero Tubarão.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 5.29: Diagrama de Durov das águas amostradas do aquífero Tubarão.



Fonte: Elaborado pela autora.

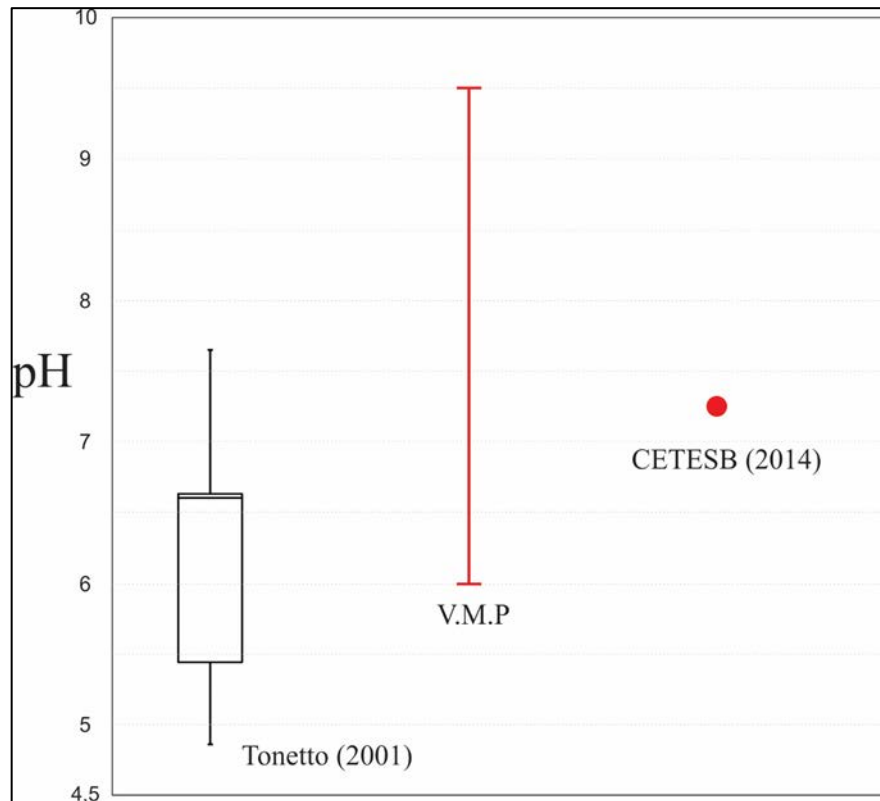
5.5. Qualidade das águas amostradas

A utilização de águas subterrâneas requer um rígido controle de qualidade e normas e parâmetros devem ser seguidos para evitar possíveis problemas de saúde que podem ser acarretados pela contaminação das águas.

Os parâmetros estabelecidos pela CETESB e pelo Ministério da Saúde são os meios que o estado de São Paulo utiliza para monitorar a qualidade das águas e de maneira geral as águas amostradas por Tonetto (2001) enquadram – se nos regulamentos de qualidade.

Em relação às águas do aquífero Serra Geral podemos observar que parte dos valores de pH encontram-se fora dos padrões de qualidade (Figura 5.28). Podemos observar que os teores de sódio das amostras 219-36 e 218-06 estão acima dos valores de referência da CETESB. As concentrações de nitrato de todas as águas amostradas encontram-se acima dos valores orientadores da CETESB (2014), enquanto as concentrações de fluoreto em 219-29, 219-35 e 219-36 situam-se acima dos valores máximos permitidos pela Portaria 2914 (2011). Também podemos destacar que os valores de cobalto, manganês e alumínio se apresentam acima dos padrões estabelecidos CETESB (2014).

Figura 5.30: Comparação entre o *box plot* de pH para águas do aquífero Serra Geral e a os parâmetros de qualidade.

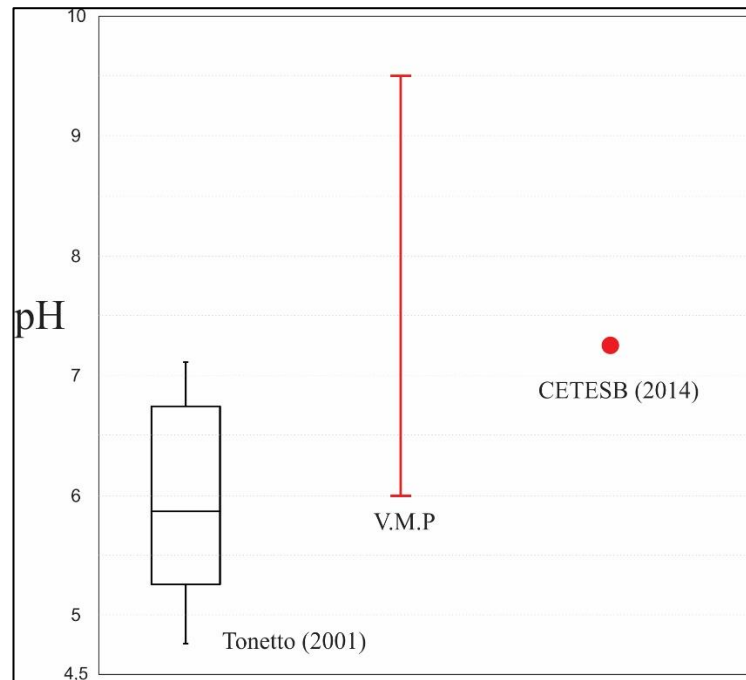


Fonte: Elaborado pela autora a partir de Tonetto (2001), CETESB (2016) e BRASIL (2011).

Os valores de pH para metade das águas amostradas do SAG se encontra abaixo dos padrões estabelecidos pelo Ministério da Saúde, porém, dentro dos valores aceitáveis pela CETESB (2014) (Figura 5.29). As amostras E192-01 e E217-02 possuem os valores de STD acima dos estabelecidos pela CETESB (2014) além das concentrações de sódio estarem acima da Portaria 2914 (BRASIL, 2011). A maioria das amostras do SAG possuem concentrações de nitrato e fluoreto acima dos valores de referência orientados pela CETESB (2014). A amostra 218-21, pertencentes ao aquíclude Passa Dois, tem os valores de pH e sódio acima daquelas estabelecidos pela Portaria 2914 (BRASIL, 2011).

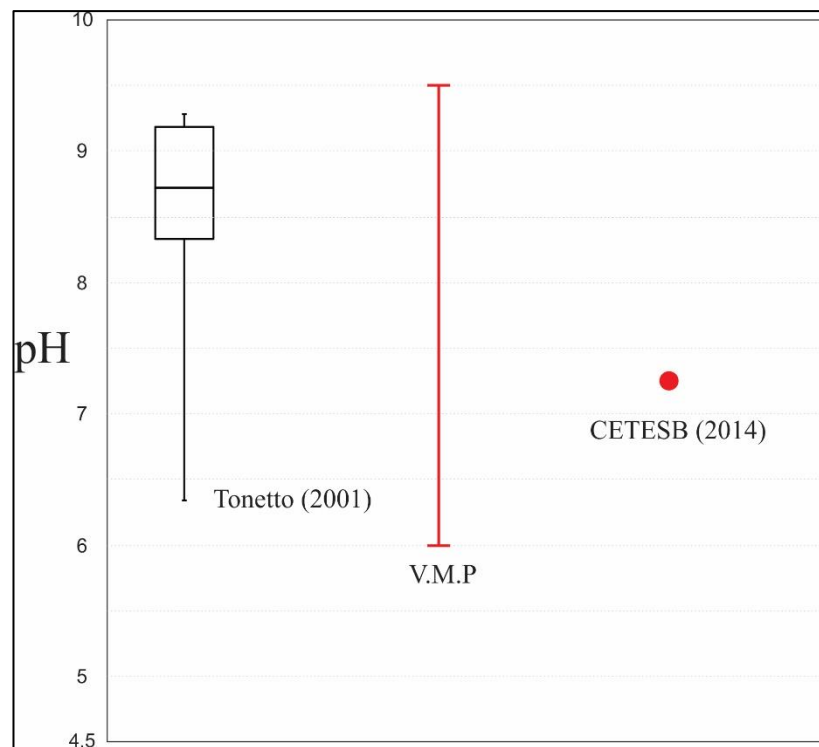
Dentre as águas amostradas do aquífero Tubarão podemos citar as amostras nove amostras com valores de pH acima dos valores de referência da CETESB (2014) (Figura 5.30). Além disso as amostras 193-05 OUT, 193-04 OUT, 193-03 OUT e 218-05 OUT encontram-se com valores de STD bem acima dos indicados pelo valor de referência de qualidade (VRQ). As amostras 193-05 OUT, 193-03 OUT e 218-05 OUT possuem valores para concentrações de sódio e sulfato acima dos valores máximos permitidos (VMP) pelo Ministério Público. Além disso, todas as amostras do SAT possuem valores acima daqueles de referencia de qualidade da CETESB. Apenas quatro amostras se enquadram nos valores adequados de fluoreto, o restante encontra-se acima dos VMP (Anexo 1).

Figura 5.31: Comparação do diagrama *box plot* de pH dos valores encontrados para o SAG com os padrões de qualidade das águas.



Fonte: Elaborado pela autora a partir de Tonetto (2001), CETESB (2016) e BRASIL (2011).

Figura 5.32: Comparação do diagrama *box plot* de pH das águas amostradas do SAT com os parâmetros de qualidade.



Fonte: Elaborado pela autora a partir de Tonetto (2001), CETESB (2016) e BRASIL (2011).

6. CONCLUSÃO

A realização desta monografia possibilitou a utilização de ferramentas úteis para o retrabalhamento de dados hidroquímicos, tendo sido possível observar a diferença do comportamento hidroquímico de determinadas amostras a partir do emprego de um novo software. A utilização de diagramas hidroquímicos é essencial para podermos entender a relação entre os principais constituintes e meio onde as águas ocorrem. O uso de diferentes diagramas proporcionaram pontos de vista distintos para uma mesma amostra. A análise estatística foi essencial para a avaliação dos dados no universo amostral, permitindo a identificação de pontos discrepantes e a comparação com dados disponíveis na literatura.

Com os resultados obtidos podemos concluir que dentro da região estudada as águas exibem, de maneira geral, um caráter sódico em relação ao conteúdo catiônico e variam entre cloretadas e sulfatadas para o conteúdo aniônico. Isso pode ser resultado de diversos fatores, a maioria relacionados com a mistura de águas de diferentes aquíferos. Por exemplo: a natureza construtiva da maioria dos poços amostrados, o qual foi conduzida sem a presença de um revestimento adequado, a heterogeneidade dos aquíferos e a interação natural entre suas águas.

Os altos teores de sulfato e nitrato na maioria das amostras situam-se acima dos valores de referência de qualidade indicados pela CETESB, indicando cautela quanto ao seu uso por serem nocivos à saúde humana. Possivelmente sua presença pode estar associada a ações antrópicas.

Dessa forma, técnicas hidroquímicas são de extrema importância, tendo ocorrido o aumento da sua utilização para a análise de águas subterrâneas nos últimos anos. Para área de estudo tornou-se evidente a necessidade de um estudo mais detalhado e atualizado do comportamento hidroquímico das águas, principalmente devido aos altos teores encontrados para alguns constituintes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – ANA. **Região hidrográfica do Paraná: a maior demanda por recursos hídricos do país**, 2015. Disponível em: <<http://www2.ana.gov.br/Paginas/portais/bacias/parana.aspx>>. Acesso em: 2 de agosto de 2016.
- ARAB, P.B.; PERINOTTO, J.A.J.; ASSINE, A.L. Grupo Itararé (P-C da bacia do Paraná) nas regiões de Limeira e Piracicaba – SP. **Geociências**. São Paulo, v. 28, n. 4, p. 501-521, 2009.
- ASSINE, M. L.; ZACHARIAS, A.A.; PERINOTTO, J.A.J. Paleocorrentes, paleogeografia e sequências deposicionais na Formação Tatuí, centro-leste do estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Geociências**, [S.I.], v. 33, n. 1, 2003.
- ASSINE, M.L. et al., Capítulo V. Os paleodesertos Pirambóia e Botucatu. In: NETO, V.M.; BARTORELLI A.; CARNEIRO, C.D.; BRITO-NEVES, B.B. (Coord.). **Geologia do continente sul-americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**. 1 ed. São Paulo: Becca, 2004. p. 77-92.
- BARBOSA-GIMENEZ, N. L.; CAETANO-CHANG, M. R. Diagênese de arenitos da Formação Tatuí no estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Geociências**, [S.I.], v. 40, n. 1, p. 68-79, março de 2010.
- BONOTTO, D. M. & MANCINI, L. H. Estudo hidroquímico dos aquíferos de Rio Claro (SP). **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 6, n. 2, p 153-167. 1992
- BONOTTO, D.M. **Radioatividade nas águas: da Inglaterra ao Guarani**. 1 ed. São Paulo: Editora UNESP, 2004.
- CAETANO-CHANG, M. R. **A Formação Pirambóia no centro-leste do estado de São Paulo**. 1997. 196f. Tese (Livre-docência) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “ Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 1997.
- CENTRO DE PESQUISAS METEOROLÓGICAS E CLIMÁTICAS APLICADAS A AGRICULTURA. **Clima dos municípios paulistas**. Disponível em: <<http://www.cpa.unicamp.br/outras-informacoes/clima-dos-municipios-paulistas.html>>. Acesso em: 27 de julho de 2016.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Monitoramento das águas subterrâneas no estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2012.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Valores orientados para solo e água subterrânea no estado de São Paulo**. São Paulo : CETESB, 2014.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Qualidade das águas subterrâneas do estado de São Paulo: 2013 – 2015**. São Paulo : CETESB, 2016.
- CUSTODIO, E; LLAMAS, M. R. **Hidrología subterrânea**. 2 ed. Barcelona: Ediciones Omega, S.A, 2001. 1157p.
- COMITÊ DAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DOS RIOS PIRACICABA, CAPIVARI E JUNDIAÍ. **Relatório de situação dos recursos hídricos: versão simplificada, ano base 2014**. Piracicaba: Parla, 2015. 54 p. (Séries UGRHI 05 – Bacias PCJ).
- DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA. **Caracterização dos recursos hídricos no estado de São Paulo**. São Paulo: DAEE, 1984, 175 p.
- DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA; INSTITUTO GEOLÓGICO; INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO; SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL; ROCHA, G. (Coord.). **Mapa de águas subterrâneas do estado de São Paulo**. São Paulo: [S.I.], 2005. 1 mapa, color. Escala 1.000.000.

DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA – DAEE; INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS: LABORATÓRIO DE ESTUDO DE BACIAS – LEBAC. **Águas subterrâneas no estado de São Paulo**: diretrizes de utilização e proteção. São Paulo: DAEE/LEBAC, 2013. 44 p.

DIOGO, A.; BERTACHINI, A.C.; CAMPOS, H.C.N.S.; ROSA, R.B.G.S. Estudo preliminar das características hidráulicas e hidroquímicas do Grupo Tubarão no estado de São Paulo. In: 3º SIMPOSIO REGIONAL DE GEOLOGIA, Curitiba, **Atas SBG...**, Curitiba: p. 359-368

FRAGA, C. G. **Introdução ao zoneamento do sistema aquífero Serra Geral no estado do Paraná**. 1986. 125 f. Dissertação de mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

HACH COMPANY. **Water analysis handbook**. 2 ed. 831 p. 1992.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICAS – IBGE. 2016.

Disponível em

<<http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/temas.php?lang=&codmun=354390&idtema=130>.

Acesso em 30 de agosto de 2016.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO – IPT. **Mapa geomorfológico do estado de São Paulo**. São Paulo: Divisão de Minas e Geologia Aplicada, 1981. Escala 1:1. 000.000. (Série Monografias, 2v, 6).

IRITANI, M.A.; EZAKI, S. **As águas subterrâneas do estado de São Paulo**. 2ed. São Paulo: Secretaria de Estado do Meio Ambiente – SMA, 2009.

MANZIONE, R.L. **Águas subterrâneas**: conceitos e aplicações sob uma visão multidisciplinar. 1 ed. Jundiaí: Paco Editorial, 2015. 388p.

MESTRINHO, S. S. P. Noções de hidroquímica. In: FEITOSA, F.A.C. et.al.

Hidrogeologia: conceitos e aplicações. 3ed. Rio de Janeiro: CPRM, 2008. p. 325 – 357.

MILANI, E.J. **Evolução tectono-estratigráfica da bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental**. 1997. 2v. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

MILANI, E.J et al. Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 265-287, maio/nov, 2007.

MIZUSAKI, A.M.P.; THOMAZ-FILHO, A. Capítulo XVII. O magmatismo pós-paleozóico no Brasil. In: NETO, V.M.; BARTORELLI A.; CARNEIRO, C.D.; BRITO-NEVES, B.B. (Coord.). **Geologia do continente sul-americano**: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. 1 ed. São Paulo: Becca, 2004. p. 281-291.

OLIVA, A. **Estudo hidrofaciológico do aquífero Rio Claro no município de Rio Claro – SP**. 2006. 196 f. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 2006.

PERINOTTO, J. A. J. & ZAINÉ, J.E. **Coluna estratigráfica da bacia do Paraná na região de Rio Claro**: com base em Soares & Landim (1975). 2008. Não publicado.

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

PREFEITURA MUNICIPAL DE RIO CLARO. **Diagnóstico ambiental e desenvolvimento de sistemas de implementações de projetos de recuperação da qualidade dos corpos d’água**. São Paulo: FEHIDRO, 2014. 74 p. v.1.

SANTOS, A.C, Capítulo 5.1. Noções de hidroquímica. In: FEITOSA, F.A.C. et.al.

Hidrogeologia: conceitos e aplicações. 3ed. Rio de Janeiro: CPRM, 2008. p. 325-357.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL – CPRM. **Mapas geológicos estaduais – São Paulo**. Disponível em <<http://geobank.cprm.gov.br/pls/publico/geobank>>. Acesso em: 16 de abril de 2016.

SCHNEIDER, R. L. et al. Revisão estratigráfica da bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, n. 28, Porto Alegre. **Anais...**Porto Alegre: SBG, 1974.

SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE – INSTITUTO FLORESTAL. **Inventário florestal da cobertura vegetal nativa do estado de São Paulo**: período 2008-2009. São Paulo: [s.n.], 2009. 1 mapa, color. Escala 1: 1.000.000.

SILVA, R. B. G. **Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas do aquífero Botucatu no estado de São Paulo**. 1983. 100 f. Tese de doutorado em Geologia Geral e de Aplicação – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1983.

SOARES, P.C. Elementos estruturais da parte nordeste da bacia do Paraná: classificação e gênese. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, n. 28, 1974, Porto Alegre. **Anais...**Porto Alegre: SBG, 1974.

STIFF JR, H. A. **The interpretation of chemical water analysis by means of patterns**, v. 3, n. 10, p. 3 – 15, 1951.

SZIKSZAY, M. Geoquímica das águas. **Boletim IG**, São Paulo, n. 5, p. 1 – 166, 1993.

TONETTO, E. M. & BONOTTO, D. M. Implementação de metodologia para a análise química de águas e sua aplicação na caracterização das águas subterrâneas de Águas da Prata (SP). **Geociências**, São Paulo, v. 18, n. 2, p. 303-325, 1999.

TONETTO, E. M. **Hidroquímica em aquíferos de Rio Claro (SP) e adjacências**. 2001. 108f. Tese (Doutorado em Geociências e meio ambiente) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “ Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 2001.

ZAINE, J. E; PENTEADO-ORELLANA, M.M. APA Piracicaba no município de Rio Claro, SP: proposta de mudança com base em critérios geomorfológicos e políticos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 38., 1994, Balneário Camboriú. **Boletim de resumos expandidos...** Balneário Camboriú: SBG, 1994. p. 488.

ZAINE, J.E. **Mapeamento geológico-geotécnico por meio do método de detalhamento progressivo**: ensaio de aplicação na área urbana do município de Rio Claro (SP). 149f. Tese (Doutorado em geociências e ciências exatas) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “ Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 2000.

ZALÁN, P. V. et. al. Interior cratonic basins. **American Association of Petroleum Geologists**. Tulsa, n. 51, p. 681-708, 1990.