

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**TRANSFERÊNCIA DE ELEMENTOS MAIORES, TRAÇOS E
ELEMENTOS DAS TERRAS RARAS NO SISTEMA
FERTILIZANTE – SOLO – ÁGUA SUBTERRÂNEA EM
SEDIMENTOS QUATERNÁRIOS DA REGIÃO DE ÁGUAS
CLARAS, MUNICÍPIO DE VIAMÃO, RS**

TIAGO DE VARGAS

ORIENTADOR – Prof. Dr. Ari Roisenberg

CO-ORIENTADOR – Prof. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki

Porto Alegre – 2010

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**TRANSFERÊNCIA DE ELEMENTOS MAIORES, TRAÇOS E
ELEMENTOS DAS TERRAS RARAS NO SISTEMA
FERTILIZANTE – SOLO – ÁGUA SUBTERRÂNEA EM
SEDIMENTOS QUATERNÁRIOS DA REGIÃO DE ÁGUAS
CLARAS, MUNICÍPIO DE VIAMÃO, RS**

TIAGO DE VARGAS

ORIENTADOR – Prof. Dr. Ari Roisenberg

CO-ORIENTADOR – Prof. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ruy Paulo Philipp – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Vitor Paulo Pereira – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Ubiratan Ferrucio Faccini – Departamento de Geologia, Universidade do Vale do Rio dos Sinos.

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Geociências.

Porto Alegre – 2010

Vargas, Tiago de

Transferência de elementos maiores, traços e elementos das terras raras no sistema fertilizante – solo – água subterrânea em sedimentos quaternários da Região de Águas Claras, Município de Viamão, RS. / Tiago de Vargas. - Porto Alegre : IGEO/UFRGS, 2010.

[103 f.] il.

Dissertação (Mestrado). - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2010.

Orientação: Prof. Dr. Ari Roisenberg

Prof. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki.

1. Hidrogeoquímica. 2. Fertilizantes NPK. 3. Contaminantes. 4. Adsorção. 5. Viamão, RS. I. Título.

Catálogo na Publicação

Biblioteca Geociências - UFRGS
Renata Cristina Grun CRB 10/1113

Folha de aprovação

TIAGO DE VARGAS

Transferência de elementos maiores, traços e elementos das terras raras no sistema fertilizante – solo – água subterrânea em sedimentos quaternários da região de Águas Claras, município de Viamão, RS

Porto Alegre, de de 2010.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ruy Paulo Philipp

PPGGEO, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Prof. Dr. Vítor Paulo Pereira

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Prof. Dr. Ubiratan Ferrucio Faccini

Departamento de Geologia

Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço aos meus pais pelo apoio intelectual, emocional e bons exemplos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Ari Roisenberg pelo conhecimento cedido, as discussões, a convivência, conselhos e incentivos.

Agradeço ao geólogo Cássio Aranovich Abreu por todo o apoio em campo e laboratório que foi fundamental para elaboração desta dissertação.

Agradecimentos aos meus amigos pelo apoio e incentivo.

Ao Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgoto (SAMAE) de Caxias do Sul pelo incentivo e flexibilidade em meus horários de trabalho.

Presto agradecimentos ao Programa de Pós Graduação em Geociências (PPGGEO) da UFRGS pelos professores capacitados e excelência de ensino.

Agradecimentos a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) por ter um ensino gratuito e de altíssima conceituação.

RESUMO

O estudo desenvolveu-se em área de plantação de arroz na região de Águas Claras, Município de Viamão, caracterizada por depósitos arenosos quaternários inconsolidados inseridos no Sistema Laguna-Barreira da Planície Costeira do Rio Grande do Sul. O trabalho teve por objetivo avaliar o impacto do uso intensivo de fertilizantes NPK nos solos e na água do aquífero livre, verificando a transferência de elementos primários (macro nutrientes), micronutrientes, metais, metalóides e outros elementos-traço (inclusive Elementos Terras Raras) no perfil. Foram coletadas amostras de fertilizante aplicado na área, solos e água em duas áreas fertilizadas e uma não fertilizada (*background*), realizando-se análises de parâmetros físico-químicos de águas *in-loco*, análises de difratometria de Raios-X e CTC, e análises multi-elementares com ICP-MS. A coleta de amostras de água foi realizada através de dois poços de monitoramento em três tempos distintos, 6 meses pós-fertilização, duas semanas pré-fertilização e três semanas pós-fertilização. Os solos coletados são classificados como arenosos, contudo, observou-se presença significativa de argila em um perfil. A difração de raios-X identificou presença dos argilominerais illita e caolinita nas amostras com conteúdo de argila mais elevado. Análises de capacidade de troca de cátions revelaram resultados entre 4,86 e 17,9 cmol/dm³. A condutividade hidráulica do aquífero freático, registrada através do Teste de Slug resultou em 1,168x10⁻⁴ cm/s para o solo do poço com presença maior de argila. No levantamento dos parâmetros de campo observou-se, em quase a totalidade das amostras, as águas possuem pH abaixo de 6 e o conteúdo de sólidos totais dissolvidos situam-se acima do permitido pela Resolução CONAMA 396/08. Os dados químicos de elementos maiores mostram que as águas classificam-se como em praticamente todas as amostras como cloretada-sódico-cálcicas, de acordo com o Diagrama Piper. A análise dos resultados demonstra que o fósforo e magnésio são em sua maior parte adsorvidos no solo, causando efeito cumulativo. Outros elementos químicos que sofreram maior enriquecimento nos solos devido à aplicação de fertilizante foram Al, As, Cd, Cs, Eu, Fe, Li, Mn, Rb, U e V. Nas análises de água detectou-se excesso de manganês, ultrapassando o limite máximo permitido pela Resolução CONAMA 396/08 0,1mg/L, tendo Ce, La e Nd entre os Elementos Terras que tiveram maior enriquecimento. Os resultados demonstram que a aplicação de fertilizantes em aquíferos com elevada vulnerabilidade pode contaminar as águas subterrâneas, comprometendo sua potabilidade.

Palavras-chave: Hidrogeoquímica, fertilizantes NPK, contaminação, adsorção.

ABSTRACT

This study has been developed in area of rice plantation in the region of Aguas Claras, Municipal District of Viamão, which is comprises quaternary deposits of sandy soils related to the Lagoon-Barrier System of the Rio Grande do Sul Coastal Plain. The main objective was to evaluate the impact of intensive use of fertilizers NPK in the soils and in the free-aquifer, verifying the transfer of primary elements (macronutrients), micronutrients, metals, metalloids and other trace elements (including Elements Rare Earth) in the soil. Samples of fertilizer applied in the plantation, soils, and water in two fertilized areas and in one non-fertilized area (background) were collected. Main physico-chemical parameters of water were measured in the field, while analyses of X-Ray Diffraction, CTC, and multi-elementary analyses by ICP-MS were processed. The water samples were collected in two monitoring wells in three different periods, 6 months before fertilization, two weeks before fertilization and three weeks after fertilization. The collected soils are classified as sandy, however, significant presence of clay was observed in one profile. The X-Ray Diffraction identified illite and caolinite as the clay minerals phase in samples with higher clay content. Analyses of Cation Exchange Capacity revealed values between 4,86 and 17,9 cmol/dm³. The hydraulic conductivity of the free aquifer through the Slug Test resulted in 1,168x10⁻⁴ cm/s for the clayish soil. In the samples majority, the water pH is below 6, and the total dissolved solids is above the limits of the CONAMA Resolution 396/08. The chemical data of major elements show that chlorinated-sodic-calcic water type prevails in the area, according to the Piper Diagram. The chemical results demonstrate that phosphorus and magnesium are mainly adsorbed in the soil, causing cumulative effect. Other chemical elements showing higher enrichment in the soil due to fertilizer application were Al, As, Cd, Cs, Eu, Fe, Li, Mn, Rb, U and V. The water analyses detected a manganese excess, according CONAMA Resolution 396/08, while Ce, La and Nd among the REE had larger enrichment. The results clearly demonstrate that intensive fertilizer application in aquifer with high vulnerability can contaminate groundwater.

Key-words: Hydrogeochemistry, NPK fertilizers, contamination, adsorption.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Balanço hídrico para o município de Viamão (FEPAGRO/RS, 2004).	20
Tabela 2. Localização dos poços de monitoramento em ordenadas UTM.....	41
Tabela 3. Pontos de amostragem de solos, com respectivas profundidades.....	42
Tabela 4. Valores do limite mínimo de detecção do ICP-MS nas amostras de solo e fertilizante.....	51
Tabela 5. Valores do limite mínimo de detecção (LMD) do ICP-MS nas amostras de águas.	52
Tabela 6. Classificação textural das amostras analisadas.....	55
Tabela 7. Mineralogia da fração fina do solo definida por Difractometria de Raios-X.....	55
Tabela 8. Dados construtivos do poço utilizado para teste de Slug.	56
Tabela 9. Tempos e recuperação do nível estático durante o teste de Slug.....	56
Tabela 10. Parâmetros físico-químicos medidos em campo.	58
Tabela 11. Resultado analítico dos constituintes que definem a classificação das águas em mg/L.	62
Tabela 12. Composição química dos solos e do fertilizante.....	63
Tabela 13. Composição química das águas do <i>background</i> (BV-B) nas três coletas realizadas.	64
Tabela 14. Composição química das águas no poço BV-01 nas três coletas realizadas.	65
Tabela 15. Composição química das águas do freático coletadas no poço BV-03.	66
Tabela 16. Concentração de elementos primários nos solos e fertilizante (ppm).	68
Tabela 17. Concentração de elementos primários nas amostras de <i>background de</i> água em BV-B em diferentes coletas (ppm).	68
Tabela 18. Concentração dos elementos primários em amostras de água do poço BV-01 em diferentes coletas (ppm).....	69
Tabela 19. Concentração dos elementos primários em amostras de água do poço BV-03 em diferentes coletas (ppm).....	70
Tabela 20. Concentração de micronutrientes nos solos e fertilizante (ppm).....	71
Tabela 21. Concentrações de micronutrientes nas amostras de <i>background de</i> água BV-B em diferentes coletas (ppm).....	71
Tabela 22. Concentração de micronutrientes em amostras de água do poço BV-01 em diferentes coletas (ppm).....	72
Tabela 23. Concentração de micronutrientes em amostras de água do poço BV-03 em diferentes coletas (ppm).....	73

Tabela 24. Concentrações de metais e semi-metais em solos e fertilizante (ppm).	74
Tabela 25. Concentração de metais e semi-metais em amostras de água do <i>background</i> BV-B em diferentes coletas (ppm).....	75
Tabela 26. Concentração de metais e semi-metais em amostras de água do poço BV-01 em diferentes coletas (ppm).....	75
Tabela 27. Concentração de metais e semi-metais em amostras de água do poço BV-03 em diferentes coletas (ppm).....	76
Tabela 28. Concentração de ETR em solos e fertilizante (ppm).....	77
Tabela 29. Concentração dos ETR em amostras de água do <i>background</i> BV-B em diferentes coletas (ppm).	78
Tabela 30. Concentração dos ETR em amostras de água do poço BV-01 em diferentes coletas (ppm).	79
Tabela 31. Concentração dos ETR em amostras de água do poço BV-03 em diferentes coletas (ppm).	80
Tabela 32. Fator de enriquecimento dos principais elementos químicos para amostras de solo.	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização da área de estudo. Extraído de Abreu (2009).....	19
Figura 2. Cadeia produtiva dos fertilizantes (extraído de Fernandes <i>et al.</i> , 2006).....	26
Figura 3. Mapa de localização da área de estudo e mapa geológico simplificado da Planície Costeira do Rio Grande do Sul (Modificado de Tomazelli e Villwock, 1996).....	31
Figura 4. Perfil esquemático, transversal aos sistemas laguna-barreira, aproximadamente na latitude de Porto Alegre. A curva isotópica de oxigênio (Imbrie <i>et al.</i> , 1984) inserida no desenho correlaciona, tentativamente, as barreiras com os últimos picos da curva (Modificado de Villwock e Tomazelli, 1995).	32
Figura 5. Destaque do Mapa Geológico do estado do Rio Grande do Sul (modificado de CPRM, 2006).....	33
Figura 6. Mapa hidrogeológico do Rio Grande do Sul (extraído de CPRM, 2005).....	35
Figura 7. Localização dos poços de monitoramento na área estudada.....	40
Figura 8. Perfuração de poço com trado mecânico e perfil esquemático do poço executado. 40	
Figura 9. Coleta de água nos poços fertilizados (à Esq.) e medida dos parâmetros pH, OD, CE e T °C em Campo (à Dir.).....	43
Figura 10. Amostra de fertilizante NPK utilizado na área de estudo.	44
Figura 11. Secagem das amostras de solo em estufa do CECO/UFRGS. Extraída de Abreu (2009).	45
Figura 12. Separação da fração fina (à Esq.) e peneiramento da fração mais grossa (à Dir.)..	46
Figura 13. Lei de Bragg.....	47
Figura 14. Ilustra o processo de decantação da amostra.....	48
Figura 15. Difrátômetro SIEMENS BRUCKER AXS, modelo D5000 do IG/UFRGS.....	49
Figura 16. Filtragem a vácuo (à Esq.) e acidificação com HNO ₃ (à Dir).	50
Figura 17. Histograma das frações granulométricas dos solos coletados.....	54
Figura 18. Comportamento da recuperação do poço monitorado.	57
Figura 19. Variação do pH das águas do freático em três coletas realizadas.....	58
Figura 20. Variação do Oxigênio Dissolvido da água em três coletas realizadas.....	59
Figura 21. Variação da Condutividade elétrica da água em três coletas realizadas.	60
Figura 22. Variação da temperatura da água em três coletas realizadas.	60
Figura 23. Variação dos Sólidos Totais Dissolvidos em três coletas realizadas.	61
Figura 24. Classificação das amostras de água utilizando Diagrama de Piper (%meq/L).	62

Figura 25. Comportamento de elementos primários nos solos amostrados.	68
Figura 26. Comportamento dos elementos primários nas amostras de <i>background</i> de água. ...	69
Figura 27. Comportamento dos elementos primários nas amostras de água de BV-01 em diferentes coletas	69
Figura 28. Comportamento dos elementos primários nas amostras de água de BV-03 em diferentes coletas	70
Figura 29. Comportamento de micronutrientes em amostras de solo.	71
Figura 30. Comportamento dos micronutrientes em amostras de <i>background</i> de água BV-B em diferentes coletas (ppm).....	72
Figura 31. Comportamento dos micronutrientes em amostras de água do poço BV-01 em diferentes coletas.	72
Figura 32. Comportamento dos micronutrientes em amostras de água do poço BV-03 em diferentes coletas.	73
Figura 33. Comportamento de metais e semi-metais em solos e fertilizante	74
Figura 34. Comportamento de metais e semi-metais em amostras de água do <i>background</i> BV-B em diferentes coletas.....	75
Figura 35. Comportamento de metais e semi-metais em amostras de água do poço BV-01 em diferentes coletas.	76
Figura 36. Comportamento de metais e semi-metais em amostras de água do poço BV-03 em diferentes coletas (ppm).....	76
Figura 37. Comportamento dos ETR em solos e fertilizante.	78
Figura 38. Comportamento dos ETR em amostras de água do <i>background</i> BV-B em diferentes coletas.	79
Figura 39. Comportamento dos ETR em amostras de água do poço BV-01 em diferentes coletas (ppm).	80
Figura 40. Comportamento dos ETR em amostras de água do poço BV-03 em diferentes coletas.	81
Figura 41. Classificação de solo amostra BG-a.....	91
Figura 42. Classificação de solo amostra BG-b.	92
Figura 43. Classificação de solo amostra BV-01a.....	93
Figura 44. Classificação de solo amostra BV-01b.	94
Figura 45. Classificação de solo amostra BV-03a.....	95
Figura 46. Classificação de solo amostra BV-01b.	96
Figura 47. Difratograma da amostra BG-a	97

Figura 48. Difratoograma da amostra BG-b.....	97
Figura 49. Difratoograma da amostra BV-01a.....	98
Figura 50. Difratoograma da amostra BV-01b.....	98
Figura 51. Difratoograma da amostra BV-03a.....	99
Figura 52. Difratoograma da amostra BV-03b.....	99
Figura 53. Valores de referência de qualidade e intervenção de solo – Padrão Holandês. Extraído de Feitosa (2008).	100
Figura 54. (continuação) Valores de referência de qualidade e intervenção de solo – Padrão Holandês. Extraído de Feitosa (2008).	101
Figura 55. Parâmetros químicos com valores permitidos pelo CONAMA 396/08. Extraído de Feitosa (2008).	102
Figura 56. (continuação) Parâmetros químicos com valores permitidos pelo CONAMA 396/08. Extraído de Feitosa (2008).	103

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1. Objetivos.....	17
1.1.1. <i>Objetivo geral</i>	17
1.1.2. <i>Objetivos específicos</i>	17
1.2. Importância do trabalho.....	17
1.3. Localização.....	18
1.4. Aspectos climáticos regionais.....	19
1.5. Considerações gerais.....	20
1.5.1. <i>O ciclo hidrológico</i>	20
1.5.2. <i>Contaminação das Águas Subterrâneas</i>	21
1.5.3. <i>Hidroquímica</i>	21
1.5.4. <i>Hidrogeoquímica</i>	22
1.5.5. <i>Processos de sorção</i>	22
2. FERTILIZANTES QUÍMICOS E SEU IMPACTO NO MEIO AMBIENTE.....	24
3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	30
3.1. Geologia regional.....	30
3.2. Geologia local.....	33
3.3. Pedologia.....	34
3.4. Características hidrogeológicas da área em estudo.....	35
3.5. Hidrogeologia local.....	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1. Trabalhos preliminares.....	39
4.2. Construção dos poços de monitoramento.....	39
4.3. Determinação da condutividade hidráulica.....	41
4.4. Coleta de amostras.....	42
4.4.1. <i>Amostragem de solos</i>	42
4.4.2. <i>Amostragem de águas subterrâneas</i>	42
4.4.3. <i>Amostragem de Fertilizantes</i>	43
4.5. Preparação de Amostras.....	44
4.5.1. <i>Amostras de Solo</i>	44
4.6. Análise Granulométrica.....	45

4.7.	Análise por Difratomia de Raios X	46
4.8.	Preparação e preservação de amostras de água	49
4.9.	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).....	50
4.10.	Fator de enriquecimento	53
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54
5.1.	Caracterização dos solos.....	54
5.1.1.	<i>Classificação granulométrica dos solos</i>	54
5.1.2.	<i>Difratomia de Raios-X</i>	55
5.1.3.	<i>Condutividade Hidráulica do aquífero freático</i>	56
5.2.	Caracterização da água	57
5.2.1.	<i>Parâmetros físicos-químicos da água do freático obtidos em campo</i>	57
5.2.2.	<i>Classificação das águas subterrâneas</i>	61
5.3.	Resultados e discussão sobre o quimismo dos solos, águas e fertilizante analisados – um ensaio para entendimento do transporte dos contaminantes do solo para o lençol freático.....	63
5.3.1.	<i>Macronutrientes de fertilizantes em amostras de solo e água.</i>	68
5.3.2.	<i>Micronutrientes de fertilizantes em amostras de solo e água</i>	71
5.3.3.	<i>Metais e metalóides de fertilizantes em solos e água</i>	74
5.3.4.	<i>Elementos Terras Raras (ETR) em solos e água</i>	77
5.3.5.	<i>Fator de enriquecimento</i>	82
6.	CONCLUSÃO.....	83
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
8.	ANEXOS.....	91
8.1.	Tabelas de granulometria	91
8.2.	Difratogramas de raios-X	97
8.3.	Tabelas da norma holandesa e Resolução conama 396/08.....	100
8.3.1.	<i>Norma holandesa</i>	100
8.3.2.	<i>Resolução conama 396/08</i>	102

1. INTRODUÇÃO

Os recursos hídricos disponíveis na Terra estão concentrados nos oceanos (cerca de 97,5%), sendo o volume da água está condicionada nos oceanos. O restante da água está distribuída em geleiras, rios, lagos, mananciais subterrâneos e na atmosfera. Os processos naturais de evaporação da água salgada dos oceanos para a atmosfera geram uma vazão da ordem de 43.000 km³/ano de água doce (UNESCO/PHI, 2003). Dados atuais sobre o consumo da água demonstram que 14% desta vazão é utilizada pelo homem, sendo 70% na atividade agrícola, 20% na industrial e 10% para o consumo doméstico. Sabe-se, ainda, que o maior volume de água no estado líquido está localizado nos mananciais subterrâneos, que abrangem cerca de 10,3 milhões km³.

As áreas de recargas de aquíferos com elevado grau de vulnerabilidade são determinantes da qualidade das águas subterrâneas. As características hidroquímicas destas águas são produto da percolação e, portanto, da interação água-rocha, bem como do tempo de residência no meio rochoso e podem ser alteradas pela introdução de contaminantes no sistema.

O aumento da população mundial nas últimas décadas vem produzindo crescente pressão no consumo de água, não só para uso doméstico e industrial nos centros urbanos, mas, em especial, pela necessidade de atender à demanda de produção de alimentos nas áreas rurais. Este último quadro gerou o aumento da aplicação de fertilizantes químicos em áreas cada vez mais extensas e no qual a monocultura se tornou prática usual. A degradação do meio natural pela fertilização intensiva tornou-se uma preocupação maior nos tempos modernos, pois sabe-se que a contaminação por insumos agrícolas é difusa e de difícil recuperação ou remediação.

Os riscos decorrentes da modernização tecnológica na agricultura expressam-se pela degradação dos ecossistemas naturais, pela poluição dos recursos naturais – em especial, água, solo e ar -, pelo uso de equipamentos, ou ainda na forma nem sempre perceptível dos resíduos tóxicos decorrente do manejo e uso de agroquímicos nos processos de cultivos.

No Rio Grande do Sul encontram-se as mais extensas lavouras de arroz do país, tendo em vista condições climáticas favoráveis e solos adequados à cultura. Uma das principais áreas de cultivo está localizada na planície costeira externa, onde se insere a área em estudo. No Município de Viamão, onde se insere a área em estudo, são cultivados aproximadamente 23.000 hectares em áreas de várzeas relacionadas ao Sistema Laguna-Barreira Pleistocênica. Nesta região os solos consistem em areias inconsolidadas com baixos teores de argilominerais que compõem o Sistema Aquífero Quaternário Costeiro II, que possui caráter de aquífero livre, por vezes aflorante. Em média, o cultivo de arroz neste tipo de solo exige aplicação de 250 kg de fertilizante NPK por hectare.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo geral

O objetivo geral do presente estudo é realizar a avaliação do impacto da aplicação de fertilizantes tipo NPK nas águas subterrâneas da região de Águas Claras, Município de Viamão, RS.

1.1.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos do presente estudo são:

- Caracterizar a composição química dos elementos maiores, menores e traços (inclusive ETR) dos fertilizantes empregados na agricultura de arroz da região de Águas Claras.
- Avaliar quimicamente a contaminação do aquífero livre da região pela aplicação de fertilizante NPK no solo.
- Avaliar a mobilidade dos constituintes químicos do fertilizantes através do perfil de solo.

1.2. Importância do trabalho

O crescimento da fertilização fosfatada na agricultura intensiva tem gerado preocupação para os órgãos ambientais, tendo em vista o impacto que pode gerar na biota e na potabilidade das águas subterrâneas que servem à população rural. Portanto, existe um particular interesse em entender o processo de contaminação do aquífero livre por fosfato, arsênio e metais pesados, dentre outros elementos químicos responsáveis por doenças endêmicas nas populações que se abastecem de aquíferos freáticos, em especial, aqueles com média a elevada condutividade hidráulica, como os depósitos quaternários arenosos.

Tendo como hipótese que sucessivas aplicações de fertilizantes NPK no solo refletem aumento na concentração de elementos químicos nas águas do lençol freático,

entendemos que os resultados obtidos são essenciais para refletir sobre a interação dos elementos químicos no solo e o transporte do contaminante na zona saturada de diferentes tipos de solos para o aquífero freático. A água do aquífero livre é utilizada para abastecimento humano e dessedentação de animais na zona rural, assim, afetando diretamente a saúde humana.

A Resolução nº 396 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (2008) dispõe sobre a classificação e diretrizes para o enquadramento das águas subterrâneas, assim, contemplando em anexo parâmetros químicos (Anexo 9.1.2.) com seus respectivos valores máximos permitidos. Portanto, o enquadramento dos dados obtidos neste estudo será feito em comparação com as referências citadas acima, e ainda, um confrontamento entre o background e as áreas afetadas pelo fertilizante com o intuito de avaliar a evolução do acúmulo e distribuição dos elementos químicos, mesmo que ainda não ultrapassem o limite previsto em lei.

1.3. Localização

O Município de Viamão pertence à área metropolitana de Porto Alegre. Localizado na porção leste do Estado do Rio Grande do Sul entre os paralelos 29°57'00" S e 30°26'30" S e meridianos 51°02'00" W e 50°47'00" W, é delimitado ao sul pela Lagoa dos Patos e a leste pela Lagoa do Casamento. A área urbana de Viamão compreende aproximadamente 280 km² e a área rural abrange 1.244 km², num total de 1.494km², ao passo que a população urbana é estimada em 210.873, a população rural soma 15.796. Águas Claras encontra-se na porção leste do município, tendo como principais vias de acesso para a área de estudo a RS-040 e a estrada vicinal Boa Vista. (Figura 1).

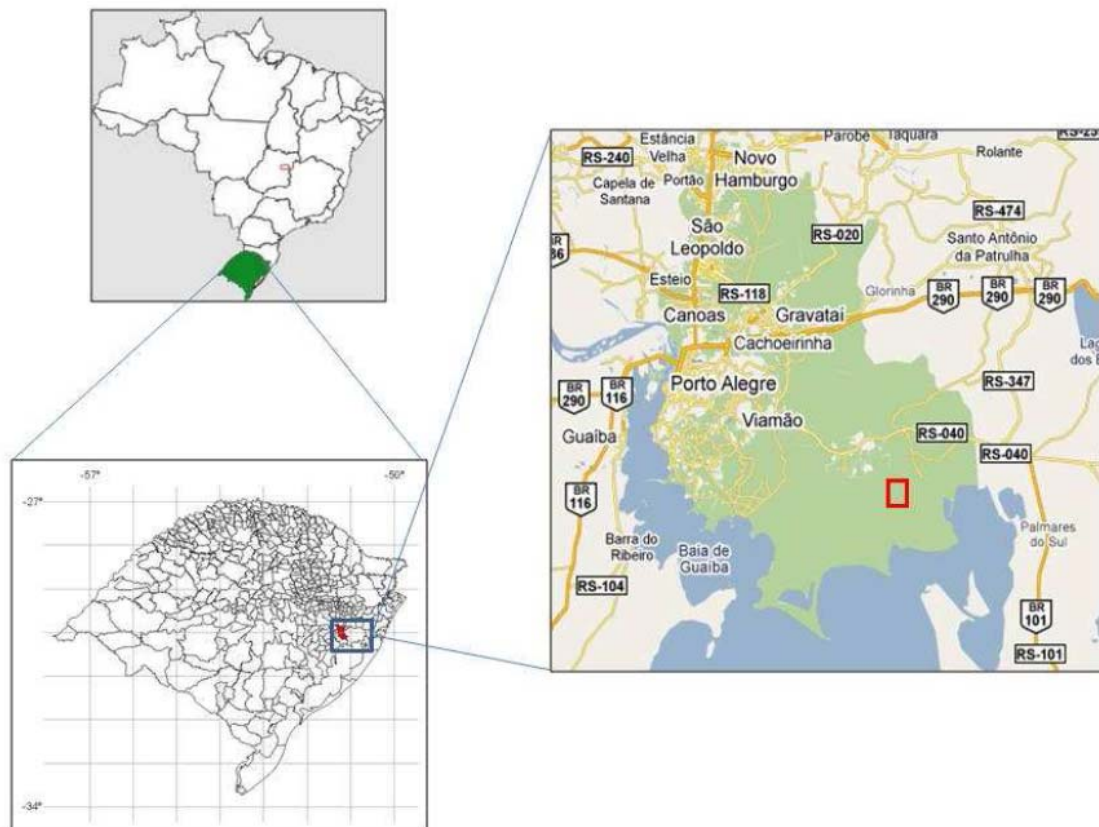


Figura 1. Localização da área de estudo. Extraído de Abreu (2009).

1.4. Aspectos climáticos regionais

De acordo com a classificação climática de Koeppen (1948), a área de estudo enquadra-se em clima subtropical úmido (Cfa), com chuvas distribuídas durante todo o ano, sendo a precipitação mais intensa nos meses de junho a setembro. A precipitação para o ano 2008 foi de 1.250 mm com temperaturas medias em torno de 18°C. A umidade relativa do ar apresenta os maiores picos nos meses mais frios, com media de 76%. O balanço hídrico pode ser visualizado na tabela 1, observando-se que os meses de junho e julho correspondem ao período de maior recarga do aquífero.

Tabela 1. Balanço hídrico para o município de Viamão (FEPAGRO/RS, 2004).

	Precipitação	Evaporação	Infiltração
Mês	(P)	(E)	Teórica (P-E)
Fevereiro	123,6	105,1	18,5
Março	122,2	96,3	25,9
Abril	109,8	79,42	30,38
Mai	147,4	75,8	71,6
Junho	189,7	54	135,7
Julho	213,9	55,2	158,7
Agosto	106,9	83	23,9
Setembro	173,7	76,9	96,8

1.5. Considerações gerais

1.5.1. O ciclo hidrológico

O ciclo hidrológico é um sistema exógeno que envolve o recurso natural mais precioso do planeta Terra. A descrição do ciclo pode ter início a partir do vapor de água presente na atmosfera, proveniente da evaporação das águas continentais e oceânicas.

Após a aglutinação das microgotículas de água ocorre a precipitação na forma de chuva. No percurso da precipitação a água sofre evaporação. Ainda no contato com a superfície terrestre a cobertura vegetal intercepta parte da precipitação e o solo recebe o restante, sendo que, nesta etapa também existe evaporação. Já no solo, parte da água escoam superficialmente, enquanto outra parte infiltra.

A água infiltrada no solo recarrega os aquíferos que por fim fazem a descarga nos oceanos. A água do escoamento superficial migra por gravidade para as cotas mais baixas formando filetes, arroios e rios que deságuam nos oceanos. Assim, as águas oceânicas sofrem evaporação que acaba formando gotículas de água na atmosfera. Desta forma o ciclo torna-se completo e constante.

1.5.2. Contaminação das Águas Subterrâneas

O desenvolvimento exponencial que o mundo tem sofrido acarretou no aumento de aglomerados urbanos, indústrias e áreas de plantio, assim, conseqüentemente acrescentando o consumo de fertilizantes e defensivos agrícolas. Este crescimento sem controle ambiental pode culminar na contaminação das águas subterrâneas. Com isso, algumas atividades estão associadas diretamente, como mais comuns, a origem das contaminações, sendo elas, as atividades industriais, domésticas e agrícolas.

As atividades agrícolas podem ser responsáveis pela contaminação das águas subterrâneas através da utilização de fertilizantes e pesticidas (Feitosa, 2008). Estes contaminantes, dependendo da sua mobilidade, podem se manifestar lentamente levando anos para serem identificados.

O comportamento hidroquímico de contaminantes expõe os processos que afetam as substâncias contaminantes das águas subterrâneas, por exemplo, o grupo de substâncias não metálicas. Este grupo é formado pelo carbono, cloro, enxofre, nitrogênio, flúor, arsênio, fósforo e boro. Dentre eles, enfatizamos o flúor, que é um elemento químico importante para saúde humana, registrado em teores consideráveis em muitas rochas alcalinas e nos fertilizantes fosfatados (Marimon, 2007). Em excesso pode acarretar doenças graves como fluorose dental, esquelética e deformante. Portanto, é importante manter o controle da concentração de flúor na água subterrânea utilizada para consumo humano e evitar a inserção excessiva deste por meios antrópicos.

1.5.3. Hidroquímica

A hidroquímica é usada para definir a qualidade da água, classificando-a quanto ao uso (consumo humano, dessedentação animal, irrigação, industrial, piscicultura, aqüicultura, recreação e urbano).

As análises de água normalmente utilizadas são as análises físico-químicas, análises bacteriológicas, análises microbiológicas, análises radioativas e análises ambientais (Feitosa, 2008). Além disso, faz parte das análises determinar os constituintes maiores e menores, as propriedades físicas, cor, turbidez, odor, sabor, temperatura, pH, Eh, acidez, condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos, dureza, alcalinidade, demanda bioquímica de oxigênio, demanda química de oxigênio, carbono orgânico total, hidrocarbonetos totais de

petróleo, benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno total, carbono orgânico volátil, bifenis policlorinados, fenóis e metais.

Os constituintes são considerados maiores quando atingirem teores superiores a 5mg/L; menores quando atingirem teores entre 5 e 0,01mg/L; e traços quando atingirem teores inferiores a 0,01mg/L (Feitosa, Fernando, 2008).

Após a realização da análise química das águas segue-se a etapa de classificação hidroquímica, que pode ser realizada através de técnicas gráficas, como Diagramas Colunares, Diagramas Radial de Tickel, Diagramas Circulares, Diagrama Triangular Simples, Diagrama de Piper, Diagrama de Stiff, Diagrama Semi-logarítmico de Schoeller, Hidrogramas, Perfis Hidroquímicos e Mapas Hidroquímicos.

Os padrões de qualidade das águas são definidos pela aplicação a que se destina, como o consumo humano, agricultura, uso industrial e outros usos. Além disso, é importante mencionar a existência dos padrões de referência de qualidade ambiental. Esses padrões são utilizados como referência para proteção da saúde pública e o controle de substâncias potencialmente prejudiciais à saúde do homem.

1.5.4. Hidrogeoquímica

A hidrogeoquímica contempla o conhecimento dos processos físicos, químicos e bioquímicos para um melhor entendimento dos dados hidrogeoquímicos. Nestes sistemas interagem água, minerais, gases e microorganismos.

Os processos físicos, químicos e bioquímicos compreendem a dissolução de gases; reação de ácido-base; mecanismos de sorção e troca iônica; dissolução/precipitação de minerais; oxidação-redução e os processos biológicos ou reações de biotransformação. A compreensão destes processos apresenta reflexos sobre a química e microbiologia da água.

1.5.5. Processos de sorção

A sorção corresponde a um conjunto de processos de transferência reversível de íons entre a solução e a fase sólida do solo. Compreende os segmentos da adsorção, absorção, precipitação e polimerização. Os processos de sorção ocorrem em três níveis: macrotransporte, microtransporte e a sorção propriamente dita (METCALF & EDDY, 1991).

A capacidade de remoção do poluente está vinculada com a área superficial disponível e a cinética do processo com a velocidade de transporte do soluto para a interface (Costa, 1999).

De acordo com Meurer (2006) a adsorção ocorre quando moléculas ou íons em solução são incorporados à superfície de partículas sólidas carregadas, através de ligações covalentes ou forças de Van der Waals. Pode compreender forças físicas (complexo de esfera externa) e por forças químicas ou específicas (complexo de esfera interna).

A adsorção faz parte de um processo de interação entre solução e sólido, o que pode ocorrer pela troca de íons. O mecanismo adsorptivo funciona através da retirada de íons em solução para superfície de um sólido, o que é freqüente em argilominerais contidos no solo e no ambiente de aquíferos. A matéria orgânica também é um componente que favorece fortemente os mecanismos de troca de íons.

A absorção é o processo de acumulação pela interpenetração de uma substância em outra fase. Ocorre quando as partículas do aquífero são porosas, de modo que o soluto pode se difundir dentro da partícula e sofrer sorção nas suas superfícies interiores.

2. FERTILIZANTES QUÍMICOS E SEU IMPACTO NO MEIO AMBIENTE

O crescimento da área de plantio nas últimas décadas vem gerando crescente consumo de fertilizantes na agricultura. A extensiva aplicação, no entanto, gera preocupação pelo impacto no meio ambiente, por se tratar de uma fonte de poluição difusa. Processos de eutroficação, contaminação da água subterrânea por nitratos, a acumulação de metais nos solos, além da bioconcentração na cadeia alimentar são algumas das implicações conhecidas pelo uso indiscriminado de fertilizantes químicos.

Os nutrientes são essenciais para o crescimento das plantas e 18 elementos podem ser considerados vitais para o desenvolvimento dos vegetais superiores (Brady & Weil, 1999), todos, com exceção do nitrogênio, derivados de rochas e minerais naturais. A indústria de fertilizantes processa os minerais de forma a torna-los facilmente hidrossolúveis, estando praticamente focada em 3 macronutrientes principais nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K). Micronutrientes e nutrientes secundários são relegados a um plano secundário aquém da necessidade de desenvolvimento dos vegetais (Van Straiten, 2006). Dentre os nutrientes secundários citam-se S (enxofre), Mg (magnésio), Ca (cálcio) e Na (sódio). Os micronutrientes mais importantes são B (boro), Co (cobalto), Cu (cobre), Fe (ferro), Mn (manganês), Mo (molibdênio) e Zn (zinco). Estes nutrientes são teoricamente dosados para que não haja excesso ao aplicar no solo. Assim, verificando o tipo de cultura a proporcionalidade do N, P e K é ponderada. Por exemplo, NPK 05-10-15 correspondem a 05% de N, 10% de P e 15% de K.

O nitrogênio é um elemento importante como componente das proteínas e clorofila. Já o fósforo é responsável pelos processos vitais das plantas, pelo armazenamento e utilização de energia, crescimento das raízes e melhora da qualidade dos grãos, acelerando o amadurecimento dos frutos. O potássio tem a função de manter o equilíbrio de cargas no interior das células vegetais, o controle de hidratação e das doenças da planta.

Além dos fertilizantes químicos, outros tipos são utilizados na agricultura (Fernandes *et al.*, 2006):

- Fertilizante orgânico: produto de natureza fundamentalmente orgânica, obtido por processo físico, químico, físico-químico ou bioquímico, natural ou controlado, com base em matérias-primas de origem industrial, urbana ou rural, vegetal ou animal, enriquecido ou não em nutrientes minerais.
- Fertilizante organomineral: produto resultante da mistura física ou combinação de fertilizantes minerais e orgânicos.

A cadeia produtiva de fertilizantes é composta pelo segmento extrativo mineral, importação de minérios, matérias primas intermediárias nacionais e importadas, produtor de fertilizantes simples, importador de fertilizantes simples ou compostos, produtor de fertilizantes simples e granulados complexos (NPK), distribuidor e finalmente o produtor rural (Saab, 2008). A oferta de fertilizantes no Brasil cresceu 7,22% a.a, no período de 1994 a 2007. No entanto, a produção nacional expandiu 2,93% a.a, enquanto a importação aumentou para 9,83% a.a, durante este período.

A demanda no consumo de fertilizantes no Brasil mantém-se elevada, sendo o país reportado como quarto maior consumidor, ultrapassado unicamente pela China, Estados Unidos e Índia. Os maiores fornecedores mundiais de fertilizantes fosfatados são Marrocos (42%), China (26%), Estados Unidos (6,8%), África do Sul (5%), Jordânia (3,4%) e Austrália (2,4%), enquanto Marrocos (46%), Israel (26%) e Argélia (14%) constituem os maiores exportadores para o Brasil.

A indústria de produção do fertilizante no Brasil vem utilizando processo que envolve ácido sulfúrico para o tratamento da rocha fosfática (Figura 2). Nesse processo cada tonelada ácido fosfórico produzido acaba gerando 5 a 6 toneladas de fosfogesso (fosfato dihidratado de cálcio – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), poluente e invasivo. Esse rejeito causa drenagem ácida, apresenta alguma radioatividade, devido à presença do elemento rádio, que é produto do decaimento do urânio (U-238) e tório (Th-232).

Para amenizar a poluição que a indústria dos fertilizantes causa, estudos vem sendo realizados para utilização do ácido nítrico para substituir o ácido sulfúrico no processo de extração do fósforo (Fernandes *et al.*, 2006). O ácido nítrico solubiliza mais rapidamente o P_2O_5 contido na rocha, como também o urânio, os lantanídeos e o rádio. Além do ácido nítrico minimizar a poluição ambiental, ele também pode ser usado como recuperador de metais.

Cadeia Produtiva dos Fertilizantes

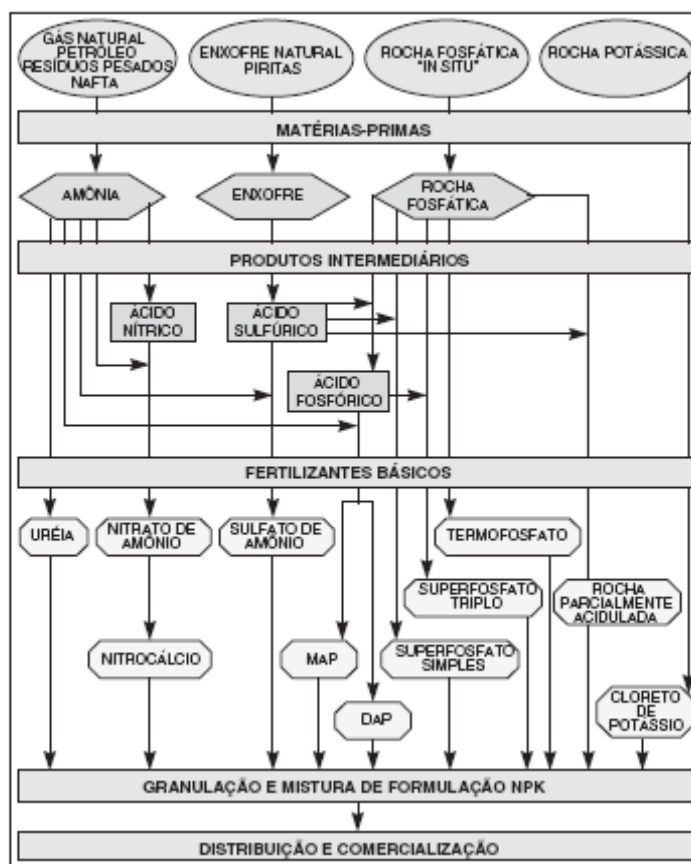


Figura 2. Cadeia produtiva dos fertilizantes (extraído de Fernandes *et al.*, 2006)

O aumento da aplicação de fertilizantes nas zonas rurais tem levado à contaminação de aquíferos e os estudos se voltam à identificação do comportamento de elementos químicos na zona não saturada e saturada.

Campos (1999) descreve que a adsorção do AsO_4^{3-} presente em fertilizantes é menor que a PO_4^{3-} no contato com o argilomineral. Desta forma, enquanto o PO_4^{3-} é adsorvido, o AsO_4^{3-} é transportado para o lençol freático.

Prochnow *et al.* (2003) estudaram a composição química dos superfosfatos simples (SSP) produzidos de concentrados de apatita originários de Araxá, Jacupiranga, Catalão e Tapira utilizando as técnicas de SEM, EDX e Raios-X. O trabalho realizado para caracterização das amostras demonstrou que as técnicas utilizadas poderão ser usadas para entender as fontes disponíveis de fósforo contido em água-insolúvel P na fração de fertilizantes.

Fernandes (2004) realizou estudo comparativo de *background* e áreas que receberam aplicação de KCl como fertilizante. O autor demonstrou o aumento das concentrações de K^+ e Cl^- nas águas subterrâneas, com reflexos no incremento da condutividade elétrica.

Otero *et al.* (2005), em estudo de caracterização química de 27 fertilizantes empregados na Espanha, demonstraram que os fertilizantes utilizados em fertirrigação tem baixo conteúdo de metais pesados, enquanto que os fertilizantes aplicados como mistura ao solo possuem elevado conteúdo de Elementos das Terras Raras e outros metais pesados.

Mirlean & Roisenberg (2005) estudaram o comportamento do cádmio e arsênio presentes em emissões aéreas de indústrias de beneficiamento de fertilizantes fosfatados em Rio Grande, RS. Constataram que em solução na água de chuva o arsênio precipita a maior distância da fonte que o cádmio e que este elemento é presente em maiores teores em águas com menor valor de pH, ao contrário do arsênio.

Souza (2005) realizou estudo aerogamaespectrométrico de K, U e Th na Quadrícula de Araras (SP) para detectar anomalias vinculadas a estes elementos em áreas rurais. Os resultados obtidos revelam alta concentração de U e Th em latossolos roxos massivamente fertilizados com fosfatos. As anomalias de K foram atribuídas a presença de feldspatos nos sedimentos presentes em aluviões do Quaternário.

Marimon (2006) investigou a origem do excesso de fluoretos identificados no Aquífero da Formação Santa Maria na região central de Venâncio Aires, RS. O autor relacionou a interação rocha-água e fontes vinculadas à aplicação fertilizantes na agricultura da região. Os dados apresentados demonstram que os altos teores de fluoreto nas águas subterrâneas são provenientes de interação rocha-água associada à circulação de águas profundas em estruturas tectônicas regionais. Análises isotópicas de oxigênio em nitratos e sulfatos presentes nas águas subterrâneas em pauta confirmam que não existe relação direta do uso de fertilizantes NPK com os elevados teores de flúor nas águas subterrâneas (Marimon *et al.*, 2007).

Oliveira (2006) descreve o comportamento dos contaminantes no solo e no aquífero livre devido a intensiva aplicação de fertilizantes nas lavouras de arroz, na região de Gravataí, RS. O autor observou em ensaios de bancada que a maior parte do PO_4^- permanece retido no solo, enquanto o NO_3^- é lixiviado. Em estudos de campo verificou que a concentração de F^- na água do freático cresce até duas vezes e meia após a fertilização, podendo constituir um problema de saúde para as populações rurais que se abastecem em aquíferos arenosos que possuem elevada vulnerabilidade.

De acordo com Liu (2007), a aplicação de fertilizantes químicos não fornece somente nutrientes para as plantas, mas também muda a especiação e a mobilidade dos metais pesados no solo.

Mirlean & Roisenberg (2007) demonstram que emissão aérea em planta de beneficiamento de fertilizante fosfatado na cidade de Rio Grande provoca aumento dos teores de flúor nas águas de chuva e nas águas subterrâneas da área. Os mesmos autores afirmam que a distribuição do flúor é controlada, ainda, pelas características físico-químicas dos solos e pela intensidade das chuvas.

De acordo com Mirlean & Roisenberg (2008) barreiras geoquímicas podem inibir o transporte de contaminantes, inclusive fertilizantes, resultando na acumulação de elementos em solos argilosos e argilo-ferruginosos.

Hosseinpur & Biabanaki (2008) estudaram a cinética de desorção do fósforo em diferentes solos fertilizados e não fertilizados em Hamadan, Irã. Os solos foram incubados por seis meses e, em consequência, ocorre desorção de fósforo a partir de uma rápida reação. Neste caso, os resultados indicam que a taxa de liberação de fósforo representa a biodisponibilidade deste elemento.

Mastrociccio *et al.* (2008) realizaram estudos sobre a mobilização de fertilizantes em aquíferos aluviais próximo a Ferrara, Itália. Através de ensaios de coluna verificaram rápido aumento de todos os cátions e ânions aplicados, sugerindo equilíbrio no controle da dissolução, limitando a disponibilidade da fase sólida e homogenizando a geoquímica das amostras. Segundo estes autores nos sedimentos investigados a dispersão, dissolução e reações químicas podem reduzir as concentrações dos fertilizantes.

Silva *et al.* (2008) apresenta o histórico e as fontes dos elementos que contaminaram o estuário de Santos-Cubatão, no sudeste do Brasil. Os autores verificaram que Be, Ca, Sc, Co, Cu, Sr, Y, Zr, Nb, Hf, Ta, Th e U apresentam correlação direta com o P, identificando que estes elementos são relacionados ao processo produtivo de indústrias de fertilizantes localizadas na área.

3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

3.1. Geologia regional

A área em estudo insere-se na unidade denominada Planície Costeira do Rio Grande do Sul (PCRS) constituída por sedimentos quaternários, contidos no topo da Bacia de Pelotas, localizada na parte emersa e proximal. Trata-se de uma bacia marginal aberta, formada pelos eventos tectônicos responsáveis pela abertura do oceano atlântico sul (Villwock & Tomazelli, 1995). Possui um embasamento formado pelo complexo cristalino pré-cambriano e pelas seqüências vulcânicas e sedimentares paleozóicas e mesozóicas, da Bacia do Paraná.

A linha de costa da Planície Costeira do Rio Grande do Sul possui 620 km de extensão, desde a cidade de Torres até Chuí, com direção geral NE-SW. Possui uma área de aproximadamente 33.000 km² e pode alcançar em alguns setores até 100 km de largura. Além disso, abrange muitos corpos de água, como a Laguna dos Patos, Lagoa Mirim, Laguna dos Quadros e outras (Figura 3).

Os recursos minerais identificados na Planície Costeira do Rio Grande do Sul envolvem depósitos de turfas e minerais pesados (ilmenita, rutilo, magnetita e zircão). Além disso, observa-se potencial para jazidas de areia com uso na construção civil e fornecimento de água para o abastecimento da população e irrigação de cultivos agrícolas.

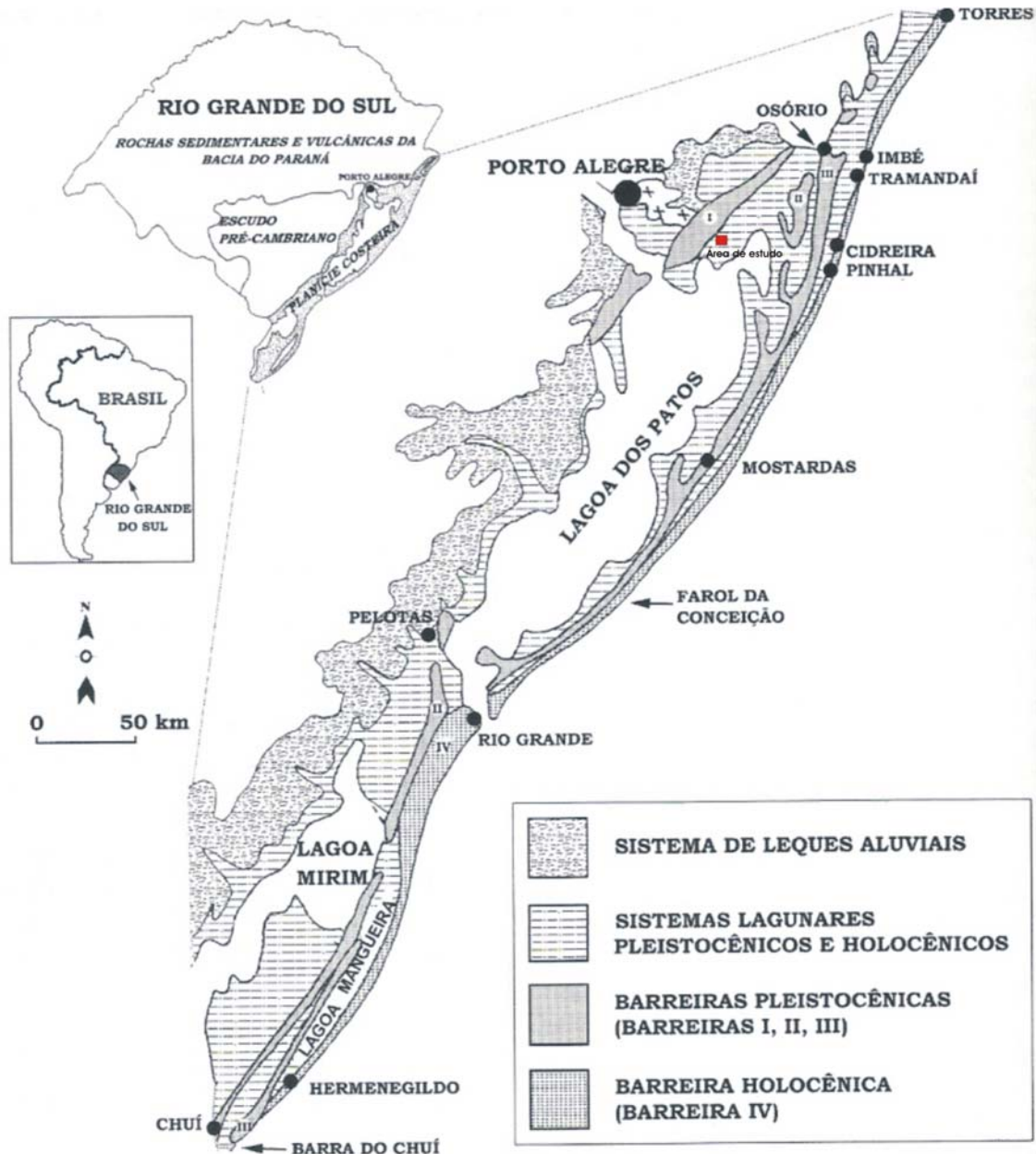


Figura 3. Mapa de localização da área de estudo e mapa geológico simplificado da Planície Costeira do Rio Grande do Sul (Modificado de Tomazelli e Villwock, 1996).

Segundo Villwock & Tomazelli (1995) a geologia da região onde se insere a área em estudo pode ser definida por dois sistemas deposicionais distintos, Sistema Depositional de Leques Aluviais (SDLA) e Sistema Depositional Laguna-Barreira (SDLB).

O sistema SDLA é formado pelo conjunto de fácies sedimentares resultantes dos processos de transporte associados aos ambientes de encostas das áreas altas, adjacentes à planície costeira. A formação do sistema ocorreu durante o Terciário e sofreu influência das variações climáticas e oscilações do nível relativo do mar, durante o Quaternário.

O sistema do tipo Laguna-Barreira foi desenvolvido pelo retrabalhamento da porção distal, dos depósitos de leques aluviais, pelos processos marinhos e lagunares durante os eventos transgressivos do Pleistoceno (Tomazelli, 2001).

A formação de barreiras arenosas é dependente de um suprimento sedimentar abundante e uma baixa variação de maré. Além disso, o regime de marés é um fator determinante na geomorfologia das áreas costeiras (Giovannini, 1995).

A Planície Costeira do Rio Grande do Sul evoluiu no sentido leste, formando quatro sistemas, em que cada um deles registra o pico de uma transgressão marinha, seguido de um evento regressivo. Os sistemas de Barreira I, II e III foram desenvolvidos durante o Pleistoceno, enquanto o sistema de Barreira IV é o mais recente, formado a aproximadamente 5ka, no Holoceno, e é ainda ativo (Figura 4).

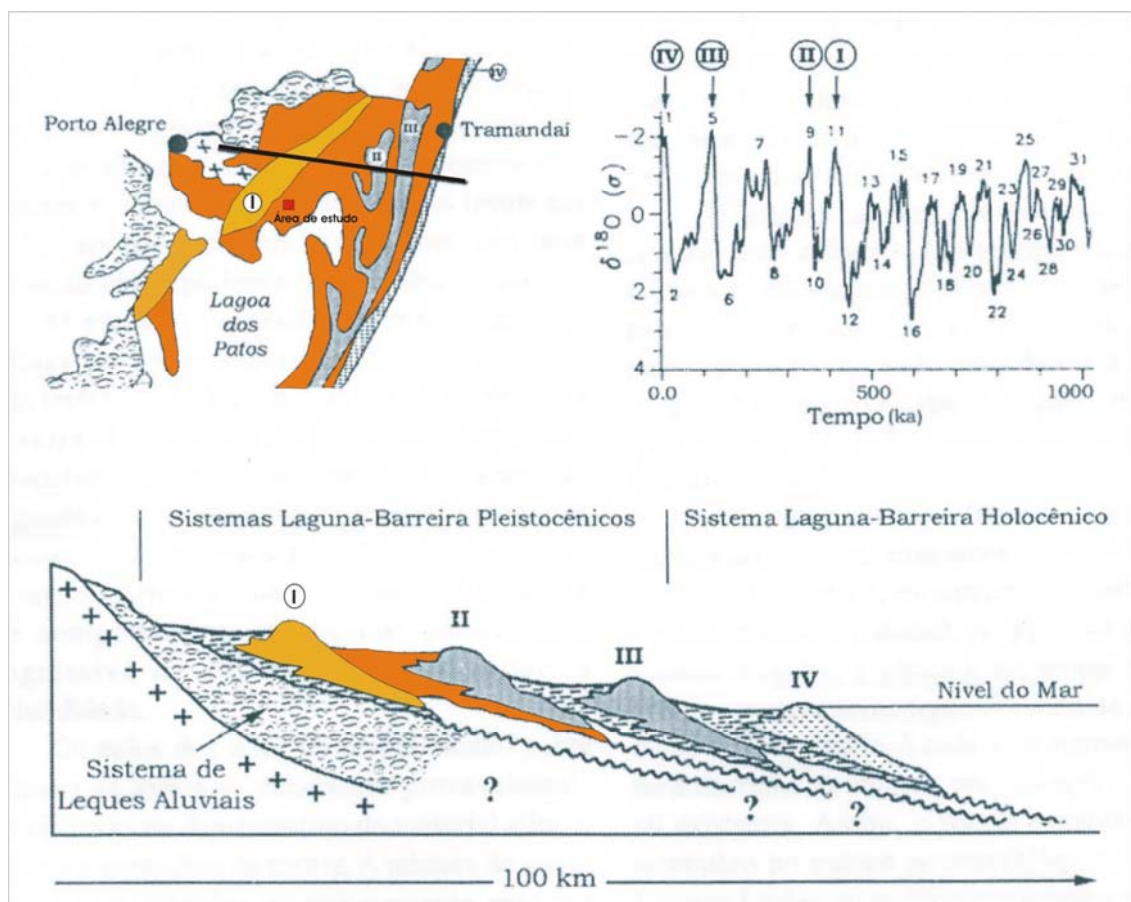


Figura 4. Perfil esquemático, transversal aos sistemas laguna-barreira, aproximadamente na latitude de Porto Alegre. A curva isotópica de oxigênio (Imbrie et al., 1984) inserida no desenho correlaciona, tentativamente, as barreiras com os últimos picos da curva (Modificado de Villwock e Tomazelli, 1995).

Cada sistema de barreira é subdividido e três subsistemas geneticamente interligados: 1) subsistema lagunar, desenvolvido no espaço retrobarreira, englobando lagunas, lagos costeiros, pântanos e canais interlagunares; 2) subsistema barreira, que engloba as praias arenosas e o campo de duna eólica; 3) subsistema de canal de ligação, correspondente a unidade morfológica que liga o subsistema lagunar ao mar aberto. Portanto, os quatro sistemas deposicionais correspondem aos depósitos arenosos e areno/lamosos de natureza lagunar (Dorneles, 2007).

3.2. Geologia local

A área na qual foram realizados os estudos está inserida no sistema deposicional pleistocênico laguna-barreira, contendo quatro unidades litoestratigráficas distintas (Figura 5).

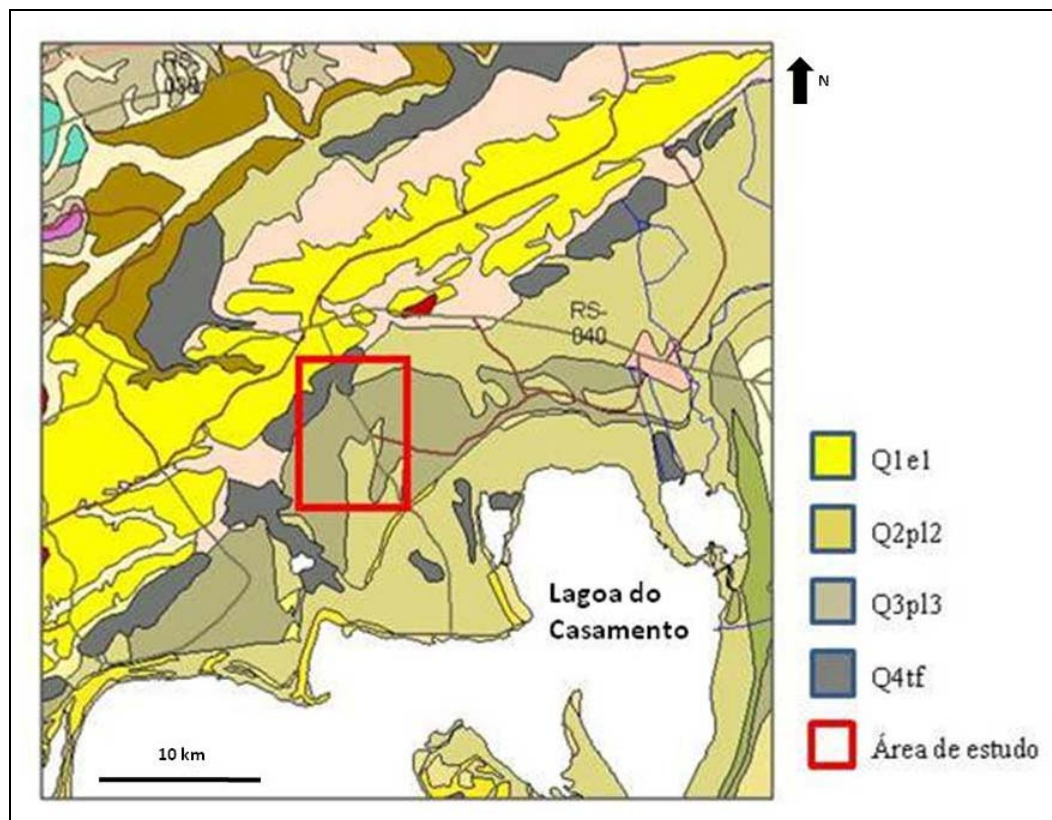


Figura 5. Destaque do Mapa Geológico do estado do Rio Grande do Sul (modificado de CPRM, 2006).

Depósitos eólicos (Q1e1)

Areia quartzosa fina a média bem arredondada e selecionada, com rara laminação plano-paralela ou estratificação cruzada (Barreira Pleistocênica 1).

Depósitos de planície lagunar (Q3pl3)

Areia siltico-argilosa, mal selecionada, mostrando laminação plano-paralela incipiente, concreções carbonáticas e ferromanganesíferas (Barreira Pleistocênica 3).

Depósitos de planície lagunar (Q2pl2)

Areias finas, siltico-argilosas, pobremente selecionadas, de coloração creme, com laminação plano-paralela e freqüentes concreções carbonáticas e ferruginosas (Barreira Pleistocênica 2).

Turfeiras (Q4tf)

Turfas heterogêneas aparecem intercaladas nos Depósitos de Barreiras Holocênicas, misturadas com areia, silte e argila e, localmente, com registro de diatomitos.

3.3. Pedologia

Os solos identificados na área de estudo são classificados como Argissolos Vermelhos Distróficos, compreendendo a área de depósito eólico da Barreira Pleistocênica 1, e Planossolos Háplicos Eutróficos Espessarênicos presentes na planície lagunar (Streck, 2008).

Os Argissolos Vermelhos Distróficos possuem horizonte subsuperficial mais argiloso no perfil. Eles são normalmente profundos a muito profundos, apresentando perfil com gradiente textural e horizonte B significativamente mais argiloso do que os horizontes A. Estes solos tendem a ter baixa fertilidade natural, exigindo investimentos em corretivos, fertilizantes e sistemas de manejo para alcançar rendimentos satisfatórios, principalmente por compreenderem solos arenosos com baixa quantidade de argila e de matéria orgânica, tendo capacidade de troca de cátions limitada e elevado teor de alumínio extraível.

Os Planossolos Háplicos Eutróficos Espessarênicos são solos que normalmente ocorrem no litoral norte do Rio Grande do Sul, e geralmente, são aptos para o cultivo de arroz

irrigado. Além disso, possuem espessura dos horizontes A+E, que não ultrapassa 100 cm, que é limitante para irrigação por inundação, devido ao elevado consumo de água. Em lavouras de arroz pode ocorrer perda de argilas e matéria orgânica, em decorrência do sistema de irrigação, que favorece a dispersão e suspensão desses elementos, que podem ser removidos durante o escoamento da água.

3.4. Características hidrogeológicas da área em estudo

Conforme o Projeto Mapa Hidrogeológico do Rio Grande do Sul desenvolvido pela CPRM (2005) e Roisenberg *et al.* (2008) os aquíferos do Estado estão divididos em 21 sistemas distribuídos em 6 grupos, conforme a porosidade e potencialidade para águas subterrâneas (Figura 6):

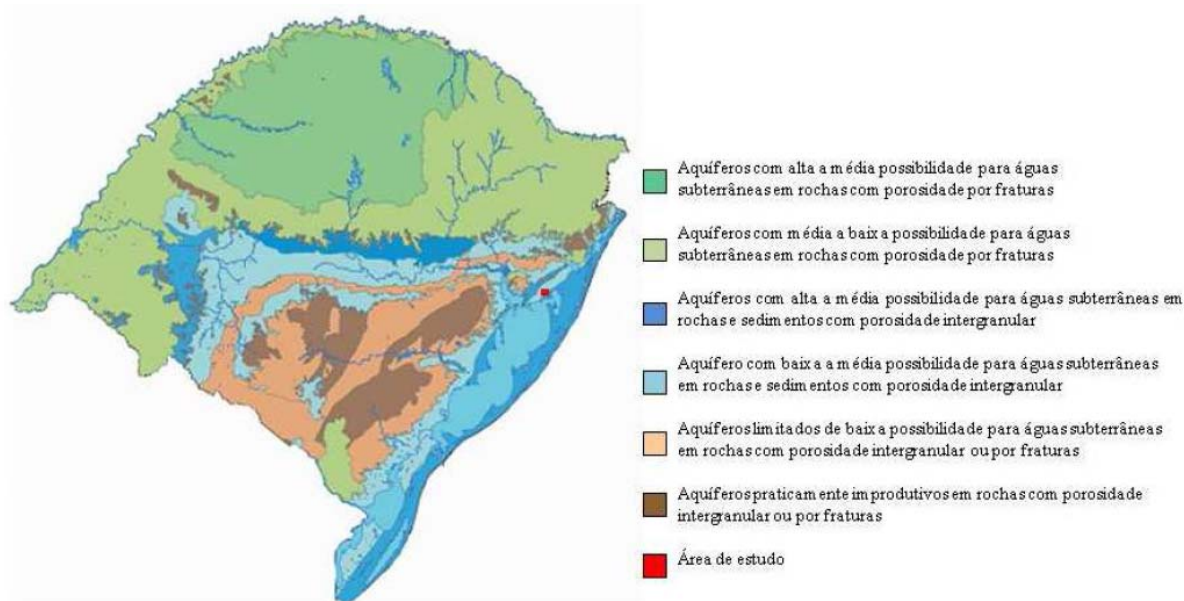


Figura 6. Mapa hidrogeológico do Rio Grande do Sul (extraído de CPRM, 2005).

Com base nas informações expostas no mapa, estes seis grupos são assim descritos:

a) Aquíferos com alta a média possibilidade para águas subterrâneas em rochas com porosidade por fraturas

São representados unicamente pelo Sistema Aquífero Serra Geral I, composto por basaltos fraturados e vesiculares, capeados por espessos solos avermelhados. Por ser um sistema fraturado, ha grande complexidade quanto a produção do aquífero, sendo a capacidade especifica variável de 1 a 4 m³/h/m e a salinidade próxima a 200 mg/L.

b) Aquíferos com média a baixa possibilidade para águas subterrâneas em rochas com porosidade por fraturas

São compostos pelo Sistema Aquífero Serra Geral II e Sistema Aquífero Embasamento Cristalino I. Compreendem principalmente riocitos, riolitos, basaltos e granitos muito fraturados, apresentando baixa capacidade específica, em geral, inferior a 0,5 m³/h/m e valores próximos a 250 mg/L de sólidos totais dissolvidos.

c) Aquíferos com alta a média possibilidade para águas subterrâneas em rochas e sedimentos com porosidade intergranular

Constituídos pelos sistemas Aquífero Botucatu/Guará I, Santa Maria, Quaternário Costeiro I, Quaternário Barreira Marinha, Sedimentos Deltáicos e Quaternário Indiferenciado. Em geral, compreende aquíferos compostos por arenitos e areias inconsolidadas com intercalações de camadas siltico-argilosas. A capacidade específica varia entre 1 e 4 m³/h/m e os sólidos totais, dissolvidos entre 50 e 400 mg/L. Em áreas confinadas do Sistema Aquífero Botucatu/Guará I, a capacidade específica do poço pode alcançar 10 m³/h/m.

d) Aquíferos com média a baixa possibilidade para águas subterrâneas em rochas e sedimentos com porosidade intergranular

Inclui os Sistemas Aquífero Botucatu/Guará II, Sanga do Cabral/Pirambóia, Palermo/Rio Bonito e Quaternário Costeiro II. De forma geral, são compostos por arenitos finos a médios e areias inconsolidadas com eventual intercalação de siltitos argilosos e pelitos carbonosos. O Sistema Aquífero Sanga do Cabral/Pirambóia é constituído por camadas siltico-arenosas e arenitos finos a muito finos com cimento calcífero. A capacidade específica

varia entre 0,5 e 1,5 m³/h/m e os sólidos totais dissolvidos situam-se, em geral, entre 50 e 250 mg/L até valores extremamente elevados, como no Sistema Aquífero Sanga do Cabral/Pirambóia (~5.000 mg/L), no Sistema Aquífero Palermo/Rio Bonito (média de 800 mg/L a 1.500 mg/L, alcançando até 10.000 mg/L) e no Sistema Aquífero Quaternário Costeiro II (600 a 2.000 mg/L).

e) Aquíferos limitados de baixa possibilidade para águas subterrâneas em rochas com porosidade intergranular ou por fraturas

Composto pelo Sistema Aquífero Aquíferos Permianos e pelo Sistema Aquífero Embasamento II. Os Aquíferos Permianos englobam siltitos argilosos, argilitos, folhelhos e camadas restritas de margas e arenitos, enquanto o Aquífero Embasamento II é formado por rochas graníticas, gnaíssicas, xistos, filitos, andesitos e calcários metamorfizados, localmente fraturados. A capacidade específica é inferior a 0,5 m³/h/m e os sólidos totais dissolvidos não ultrapassam 300 mg/L. No caso dos Sistema Aquífero Aquíferos Permianos elevadas concentrações de cálcio e magnésio tornam as águas duras. Águas do Sistema Aquífero Embasamento II inseridas em granitos podem conter elevados teores de flúor.

f) Aquíferos praticamente improdutivos em rochas com porosidade intergranular ou por fraturas

Representados por aquíferos com muito baixa ou produtividade nula são compostos pelo Sistema Aquífero Basalto/Botucatu, Sistema Aquífero Botucatu, Sistema Aquífero Serra Geral III, Aquíclides Eopaleozoicos e Sistema Aquífero Embasamento Cristalino III, sempre em cotas elevadas, em zonas dissecadas e pouco fraturadas. Uma ampla variedade litológica é verificada, compreendendo basaltos e riolacitos da Formação Serra Geral, granitos e arenitos muito cimentados resultando em poços com baixíssima ou nenhuma vazão.

3.5. Hidrogeologia local

A área de estudo está inserida na área pertencente ao Aquífero Quaternário Costeiro II. Este aquífero é caracterizado pelos sedimentos da planície costeira, predominantemente na região lagunar interna e junto aos contrafortes da Serra Geral. Além

disso, possui estratos de uma sucessão de areias finas inconsolidadas, esbranquiçadas e de argila cinza.

A capacidade específica varia de baixa a média, entre 0,5 e 1,5 m³/h/m, e os sólidos totais dissolvidos, situam-se entre 600 a 2.000 mg/L. Em geral, o nível freático encontra-se próximo a superfície do solo, sendo observadas áreas aflorantes (banhados) com profundidades de até 2,0 m.

Localizado a oeste, encontra-se o Sistema Aquífero Quaternário Barreira Marinha, gerado a partir de depósitos eólicos, compostos por areias finas a médias inconsolidadas, com pouca ou nenhuma matriz argilosa, fator que contribui para a alta capacidade específica e baixa concentração de sólidos totais dissolvidos. Este sistema aquífero está disposto como um alto topográfico no sentido NE-SW (denominado também de Coxilha das Lombas), compondo importante fonte de água subterrânea para a região e servindo também como área de recarga para o Sistema Aquífero Quaternário Costeiro II (Freitas *et al.*, 2004). A condutividade hidráulica determinada é da ordem de 1,03 m/d, com transmissividade de 96 m³/d/m.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Trabalhos preliminares

A etapa inicial de trabalho constou da coleta de material bibliográfico impresso e eletrônico referente ao tema. Esta revisão foi de fundamental importância para escolha do tipo de cultivo a ser pesquisado e a área mais adequada para instalação dos poços de monitoramento.

Com auxílio de informações obtidas em publicações do Instituto Riograndense do Arroz/IRGA e lançando mão de imagens de satélite do software Google Earth combinado com mapas geológicos e hidrogeológicos da região foi selecionada a área de Águas Claras para realização dos estudos. Esta área insere-se nas Folhas Passo do Vigário e Lagoa do Capivari, confeccionadas pelo Centro de Estudos de Geologia Costeira e Oceânica (CECO) do Instituto de Geociências da UFRGS. Dados referentes a hidrogeologia foram retirados do Mapa Hidrogeológico do Estado Rio Grande do Sul (CPRM, 2005).

Trabalhos preliminares de reconhecimento de campo foram realizados, visando selecionar áreas de cultivo de arroz com solos eminentemente arenosos com pouca argila e matéria orgânica. Foi ainda selecionada área de *background* ou branco na qual solos com características similares não foram cultivados nos últimos dez anos e não são sujeitos à contaminação antropogênica.

4.2. Construção dos poços de monitoramento

Foram construídos cinco poços de monitoramento, sendo que, um em área de *background* e quatro em área de lavoura (Figura 7). A construção dos poços seguiu a norma da ABNT- NBR 13895/97, no qual foi inserido cano com ranhuras na base para permitir a entrada de água no poço.

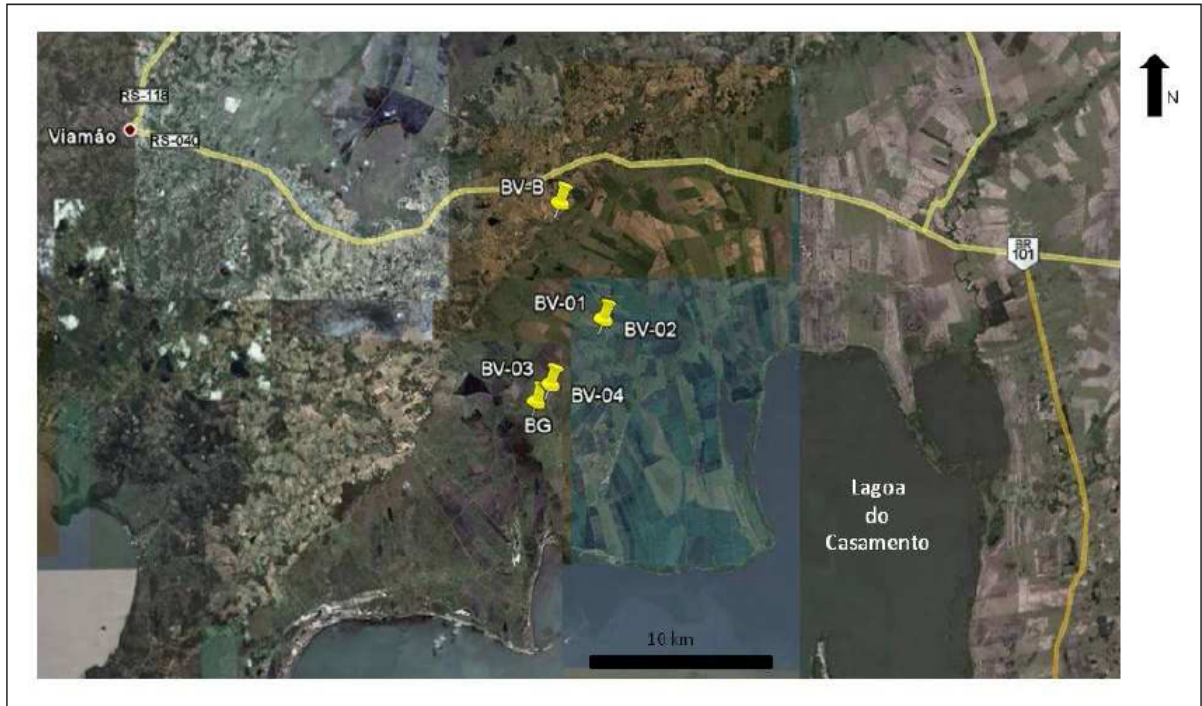


Figura 7. Localização dos poços de monitoramento na área estudada.

A perfuração foi realizada com trado mecânico Bristol com broca de 4'' até profundidades que ultrapassam o nível freático em até 0,6m (Figura 8). Em média, os poços alcançaram profundidades da ordem de 2 metros (Tabela 2). O envoltório do poço foi preenchido com pré-filtro constituído por areia grossa pré-lavada. A parte superior foi selada com solo compactado do local, sendo a boca do tubo tampada, impossibilitando a entrada de água superficial e de insetos.



Figura 8. Perfuração de poço com trado mecânico e perfil esquemático do poço executado.

Tabela 2. Localização dos poços de monitoramento em ordenadas UTM

POÇO	TIPO DE COLETA	UTM
BG	BRANCO DE SOLO	519830; 6656262
BV – B	BRANCO DE ÁGUA	521151; 6666704
BV – 01	ÁGUA E SOLO	523532; 6660618
BV – 02	ÁGUA E SOLO	523517; 6660586
BV – 03	ÁGUA E SOLO	520597; 6657185
BV – 04	ÁGUA E SOLO	520566; 6657147

4.3. Determinação da condutividade hidráulica

A determinação da condutividade hidráulica do aquífero freático foi realizada através da metodologia do Teste de *Slug*. O poço BV-01 foi selecionado para a realização do ensaio que consiste em rebaixamento total do nível d'água até a base do poço utilizando bomba manual. O monitoramento da recuperação da água no poço foi efetuado em intervalos de tempo de 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 300, 360, 420, 480, 540, 600, 720, 840, 960, 1.080, 1.200, 1.500, 1.800, 2.100, 2.400, 2.700, 3.000, 3.600, 4.200, 4.800, 5.400, 6.000 segundos, ou até a estabilização do poço ao nível estático.

A condutividade hidráulica do aquífero foi determinada utilizando-se o software *Aquifer Test Pro 3.5*, utilizando os métodos de Bouwer e Rice e de Hvorslev (1951), que utilizam a seguinte equação:

$$K = r^2 \ln(L/R) / 2 L T_o$$

Onde K representa a condutividade hidráulica, r o raio do tubo, R o raio da perfuração, L o comprimento do filtro e T_o o tempo transcorrido até 37% da altura inicial.

4.4. Coleta de amostras

4.4.1. Amostragem de solos

A amostragem de solo foi realizada com trado manual no próprio local do poço de monitoramento (tabela 3), sendo a amostra acondicionada em saco plástico apropriado e preservada em refrigerador. Foi realizada observação macroscópica dos solos durante a perfuração com o objetivo de detectar presença de matéria orgânica, camadas de argila e concreções de ferro em quantidades substanciais, que poderiam servir como barreira geoquímica para transporte dos elementos contidos nos fertilizantes.

Tabela 3. Pontos de amostragem de solos, com respectivas profundidades.

Amostras	Profundidade (cm)
BG-a	40
BG-b	80
BV – 01a	28
BV – 01b	82
BV – 02a	38
BV – 02b	86
BV – 03a	30
BV – 03b	68
BV – 04a	38
BV – 04b	66

4.4.2. Amostragem de águas subterrâneas

A amostragem de água seguiu a Norma 6410 da CETESB (1988), que consiste em purgar pelo menos 3 vezes os poços antes de se realizar a coleta de água. A coleta foi feita com Bailer, previamente lavado com água deionizada e ambientado em campo com água do próprio poço. Em cada poço foi coletado 1 L amostra, estocada em garrafas de polietileno pré-lavadas com ácido nítrico, água deionizada e água do poço e refrigeradas a temperatura de

4°C. Ainda, durante a coleta foram medidos em campo os parâmetros pH, OD, Condutividade Elétrica e Temperatura (Figura 9).

Com a finalidade de registrar a variação dos parâmetros físico-químicos e químicos do lençol freático foram realizadas três amostragens de água, em períodos distintos 25/05/2009 (seis meses antes da fertilização), 13/10/2009 (duas semanas antes da fertilização) e 07/12/2009 (três semanas após a fertilização).



Figura 9. Coleta de água nos poços fertilizados (à Esq.) e medida dos parâmetros pH, OD, CE e T °C em Campo (à Dir.).

4.4.3. Amostragem de Fertilizantes

As informações fornecidas pelo agricultor permitiram que amostras fossem de fertilizante e uréia fossem obtidas diretamente do fabricante (Figura 10).

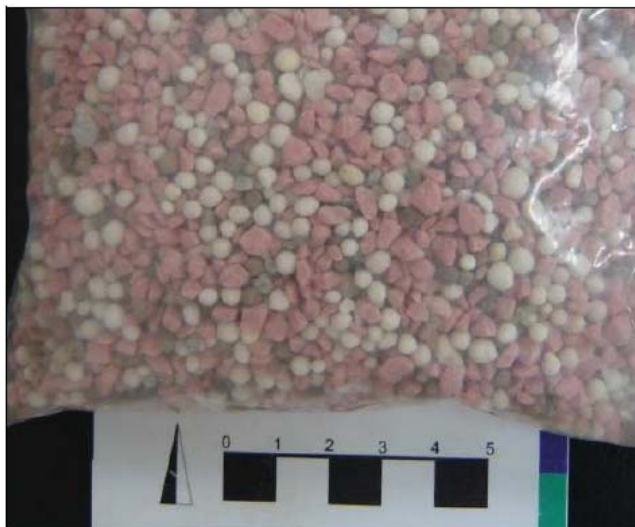


Figura 10. Amostra de fertilizante NPK utilizado na área de estudo.

4.5. Preparação de Amostras

4.5.1. Amostras de Solo

As amostras foram dispostas em béquer e colocadas em estufa a temperatura de 60°C para secagem, tendo-se o cuidado de proteger com tampa de vidro, para minimizar riscos de contaminação (Figura 11). Nesta temperatura não são modificadas as características do solo. Posteriormente, as amostras foram pulverizadas com pistilo em gral de porcelana para desagregação e reservadas para classificação granulométrica, análise mineralógica e análise química.



Figura 11. Secagem das amostras de solo em estufa do CECO/UFRGS. Extraída de Abreu (2009).

4.6. Análise Granulométrica

Após secagem das amostras de solo, pesou-se uma fração proximada de 40 g em balança de precisão e passou-se em peneira de malha 0,062 mm a úmido, separando a fração mais fina (argila e silte) da fração mais grosseira (areia muito fina a grânulo). A fração mais fina foi colocada em proveta contendo 1 L de água, adicionando-se pirofosfato de sódio como antidispersante (Figura 12). Após separação por decantação as frações foram secas em estufa e pesadas. A fração mais grossa foi passada em peneiras de malhas 2,00 mm (grânulos), 1,00 mm (areia muito grossa), 0,50 mm (areia grossa), 0,250 mm (areia media) e 0,125 mm (areia fina), sendo cada fração pesada. Os valores foram fornecidos ao programa PANICOM, o qual determina a frequência simples e acumulada e classifica a amostra, de acordo com o diagrama de Shepard (Anexo 9.1.).



Figura 12. Separação da fração fina (à Esq.) e peneiramento da fração mais grossa (à Dir.).

4.7. Análise por Difractometria de Raios X

O princípio da difração de raios- X pelos cristais resulta de um processo em que os raios-X são espalhados pelos elétrons dos átomos sem mudança de comprimento de onda (dispersão coerente ou de Bragg). O feixe difratado é produzido por espalhamento só apresentando máximos quando algumas condições geométricas, expressas pela Lei de Bragg, são satisfeitas. Os planos de uma família, formados pelos átomos da amostra, são todos paralelos e possuem uma distância interplanar, d , constante. Qualquer face do cristal corresponde a um plano (hkl), e o arranjo completo seria um conjunto de planos paralelos ao primeiro. A lei de Bragg é apresentada pela equação:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Em que λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} , a distância interplanar; n é o número inteiro e θ é o ângulo entre feixe incidente e o plano da amostra, um máximo de difração ocorrerá quando a lei de Bragg for satisfeita (Figura 13).

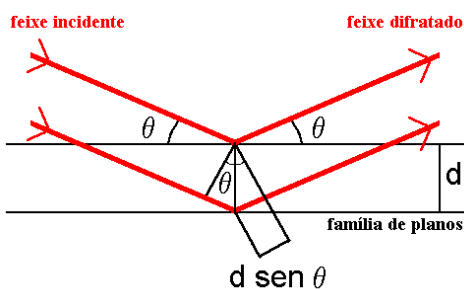


Figura 13. Lei de Bragg.

Quando um cristal espalha raios-X, cada máximo do feixe difratado constitui uma reflexão associada a um conjunto de planos (hkl) de acordo com a equação de Bragg. As propriedades de simetria da estrutura cristalina de um dado material definem o grupo espacial ao qual ele está associado. Isso irá definir os conjuntos de planos hkl existentes no material, que por sua vez, apresentará uma família de reflexões centradas nos ângulos θ_{hkl} , mais conhecidos como ângulos de Bragg.

A técnica de difração de raios-X trata da interpretação dos difratogramas obtidos na difração de raios-X pelas espécies cristalinas. A estrutura cristalina é que determina a intensidade e a posição do feixe espalhado.

A preparação da amostra consiste nas seguintes etapas:

- Quarteamento da amostra;
- Desagregação em gral de porcelana;
- Desagregação por agitação durante 14 horas em agitador orbital;
- Desagregação por ultra-som de ponteira durante 5 min com amostra em solução;
- Com a amostra em solução estabiliza-se a temperatura para controlar a viscosidade do fluido;
- De acordo com a planilha eletrônica baseada na *Lei de Stokes* calcula-se o tempo de decantação respectivo de cada fração granulométrica. O processo de decantação normal é utilizado para separar da amostra a fração $<4\mu\text{m}$, indicada para a análise dos argilominerais (Figura 14). O tempo estipulado para essa fração é de 5h 10min;

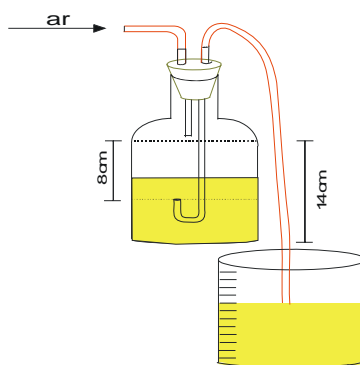


Figura 14. Ilustra o processo de decantação da amostra.

Esquema para separação das frações granulométricas (Exemplo: fração $< 4\mu\text{m}$):

- Concentração da suspensão por centrifugação na velocidade e no tempo requerido para o assentamento de partículas maiores que $4\mu\text{m}$:

velocidade angular = 5.000 rpm

tempo = 5 min

- Com a fração granulométrica separada, faz-se lâminas especiais para análise por Difração de raios-X . Tem-se a amostra Orientada em Lâminas;

- Repetição do processo para as demais amostras.

Após este processo descrito acima, teremos a fração $< 4\mu\text{m}$ orientada natural. Desta forma privilegiam-se as faces 001 para a identificação de argilominerais.

A amostra *orientada natural* é saturada com etileno glicol para verificar a existência ou não de argilominerais expansivos. Para isto a amostra é borrifada com etileno glicol e o excesso retirado com papel absorvente. Chama-se amostra *glicolada*.

A amostra *orientada natural* também é aquecida a 550°C durante duas horas para avaliar argilominerais que colapsam a sua estrutura nestas condições (ex.: argilominerais do Grupo das Caolinitas) permitindo uma identificação mais precisa. Chama-se amostra *calcificada*.

A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro para cada tipo pode ser apresentada de seguinte forma:

Amostra do *Pó*: 1 segundo para $0,02^{\circ}$ de degrau do goniômetro de 2° a $72^{\circ} 2\theta$.

Amostra *Orientada Natural*: 2 segundos para $0,02^{\circ}$ de degrau do goniômetro de 2° a $28^{\circ} 2\theta$.

Amostra *Orientada Glicolada*: 3 segundos para $0,02^{\circ}$ de degrau do goniômetro de 2° a $28^{\circ} 2\theta$.

Amostra *Orientada Calcificada*: 2 segundos para $0,02^\circ$ de degrau do goniômetro de 2° a $28^\circ 20'$.

A fração argila das amostras do solo foi analisada em Difratorômetro SIEMENS BRUKER AXS, modelo D5000 com goniômetro 2θ do Laboratório de Difratorometria de Raios X do Instituto de Geociências da UFRGS. As condições de análise são radiação $K\alpha\text{Cu}$, 40 kV e 30 mA de corrente de filamento no intervalo de 2° a $28^\circ (2\theta)$.



Figura 15. Difratorômetro SIEMENS BRUCKER AXS, modelo D5000 do IG/UFRGS.

4.8. Preparação e preservação de amostras de água

Uma fração de 200 ml de cada amostra foi separada e passada em filtro descartável com trama de $0,45\ \mu\text{m}$ e então adicionado ácido nítrico até o $\text{pH} < 2$ (Figura 16), com a finalidade de conservar amostras para análise de cátions e metais totais dissolvidos. Além disso, foram acidificados 60ml com HNO_3 e 60ml ao natural de cada amostra acondicionadas em frascos de vidro âmbar, refrigeradas com gelo eutético em recipiente de isopor e enviadas ao Laboratório AcmeLabs (Vancouver, Canadá), onde foram realizadas análises químicas com equipamento ICP-MS.



Figura 16. Filtragem a vácuo (à Esq) e acidificação com HNO_3 (à Dir).

4.9. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

O Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) foi desenvolvido na década dos anos 1980 com o objetivo de combinar uma fácil introdução da amostra e uma rápida análise da tecnologia de ICP com os limites de detecção precisos e baixos de um espectrômetro de massa. Como resultado é possível realizar análises multielementares com precisão em partes por trilhão. O ICP-MS tem sido amplamente utilizado ao longo dos anos, encontrando aplicações em vários campos, incluindo águas residuais, hidrogeologia, geologia, ciência do solo, mineração, ciência nutricional e remédios.

Segundo Trivelin (2001) o método ICP-MS consiste em decompor pequenas frações amostrais em elementos neutros que são ionizados pela ação de um plasma de argônio, discriminados pela relação massa/carga e detectados por um sistema de leitura. Para tanto, a amostra já preparada e convertida em pequenas partículas (aerosol) e transformadas num jato que é forçado a passar pela tocha de argônio, vaporizando e decompondo a amostra em elementos neutros.

Os elementos são ionizados por um plasma de Ar, sendo em seguida forçados a passar por um orifício de aproximadamente 1 mm, entrando num sistema a vácuo, necessário para que os íons permaneçam livres e não colidam com outras moléculas. O sistema a vácuo é mantido durante a passagem dos íons pelo espectrômetro, no qual quatro “barras” de metal (quadrupolo) carregadas por uma determinada voltagem agem como filtro. A voltagem aplicada as barras varia de acordo com o elemento ou grupo de elementos em análise,

separando-os pela relação massa/carga e permitindo que só o elemento químico desejado seja lido pelo detector.

O tipo mais comum de detector de íons encontrado em um sistema ICP-MS é o Elétron Channeltron Multiplicador. Este cone em forma de chifre tem alta tensão aplicada a ele, assim, atraindo os íons quadrupolo para a superfície do cone interior. Quando atingir a superfície adicional os elétrons secundários são emitidos e se movem mais para dentro do tubo de emissão de elétrons secundários. Por fim, enquanto o processo continua ainda mais elétrons são formados, resultando em até 10^8 elétrons na outra extremidade do tubo (Jarvis *et al.* 1992).

Embora as amostras tenham sido preparadas para análise química, o laboratório AcmeLabs realizou o método padrão, o qual que consiste em secar as amostras de solo e fertilizante em temperaturas da ordem de 60°C para, posteriormente, pulverizar frações de $180\ \mu\text{m}$. Em seguida, as amostras foram abertas com ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido fluorídrico e ácido sulfúrico, com o objetivo de solubilizar os minerais, permitindo a análise de todos os elementos requeridos. Os limites mínimos da detecção de cada elemento químico analisado nas amostras de solo, água e fertilizante estão demonstrados nos quadros abaixo. (Tabela 4 e 5).

Tabela 4. Valores do limite mínimo de detecção do ICP-MS nas amostras de solo e fertilizante.

Elemento	Ag	Al	As	Au	Ba	Be	Bi	Ca
Unidade	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
LMD	20	0,02	2000	0,1	1	1	0,04	200

Elemento	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Dy	Er
Unidade	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
LMD	0,02	0,02	0,2	1	0,1	0,02	0,1	0,1

Elemento	Eu	Fe	Ga	Gd	Hf	Ho	K	La
Unidade	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
LMD	0,1	200	0,02	0,1	0,02	0,1	200	0,1

Elemento	Li	Lu	Mg	Mn	Mo	Na	Nb	Nd
Unidade	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
LMD	0,1	0,1	200	2	0,05	20	0,04	0,1

Elemento	S	Sb	Sc	Se	Si	Sm	Sn	Sr
Unidade	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
LMD	1	0,05	1	0,5	40	0,02	0,05	0,01

Elemento	Ta	Tb	Te	Th	Ti	Tl	Tm	U
Unidade	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
LMD	0,02	0,01	0,05	0,05	10	0,01	0,01	0,02

Elemento	V	W	Y	Yb	Zn	Zr
Unidade	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
LMD	0,2	0,02	0,01	0,01	0,5	0,02

4.10. Fator de enriquecimento

O cálculo do Fator de Enriquecimento é realizado em cada elemento de relevância utilizando a equação $EF = (C_i/C_R)_{\text{antropogênico}} / (C_i/C_R)_{\text{background}}$, em que C_i e C_R referem-se as concentrações dos elementos i e R normalizados (Siva *et al*, 2008). A normalização é aplicada para minimizar os efeitos do tamanho de grão e as heterogeneidades mineralógicas na composição química dos sedimentos.

Neste estudo não foram normalizados os elementos químicos devido a baixa heterogeneidade. O cálculo de enriquecimento dos contaminantes foi realizado utilizando a equação $EF = (C)_{\text{antropogênico}} / (C)_{\text{background}}$, sendo que, $C_{\text{antropogênico}}$ representa o elemento químico quantificado nas amostras coletadas nos solos fertilizados, enquanto o $C_{\text{background}}$ refere-se ao elemento químico quantificado nas amostras coletadas nos solos selecionados como *background*. Os elementos utilizados no fator de enriquecimento foram Al, As, BA, Ca, Cd, Ce, Cs, Dy, Er, Eu, Fe, K, La, Li, Lu, MG, Mn, Na, Nd, P, Pr, Rb, SM, Sr, Tb, Ti, U, V, Y e Yb.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização dos solos

5.1.1. Classificação granulométrica dos solos

Os resultados obtidos referentes a granulometria das amostras analisadas foram inseridos no programa PANICOM, assim, formando a distribuição da frequência simples (Figura 17).

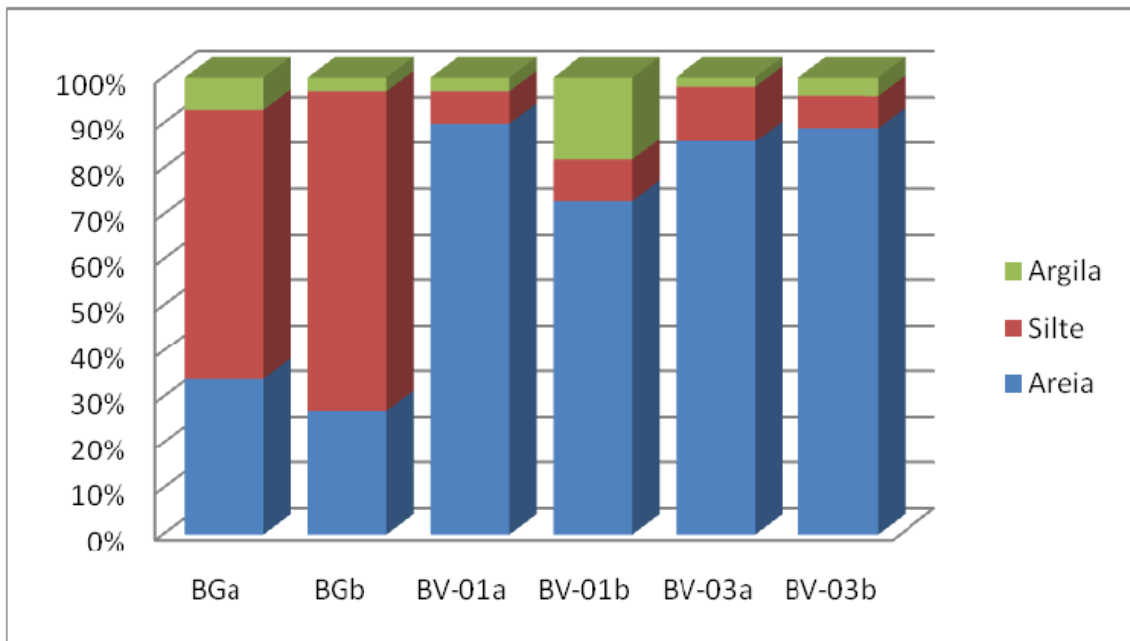


Figura 17. Histograma das frações granulométricas dos solos coletados.

Para a obtenção da classificação textural das amostras de solo utilizou-se a metodologia de Shepard, resultando em solo arenoso na maioria das amostras (Tabela 6).

Tabela 6. Classificação textural das amostras analisadas.

Amostras	Classificação textural
BG-a	Lama com areia
BG-b	Lama com areia
BV-01a	Areia
BV-01b	Areia com Lama
BV-03a	Areia
BV-03b	Areia

5.1.2. Difractometria de Raios-X

Os resultados obtidos através da Difractometria de Raios-X foram organizados abaixo (Tabela 7).

Tabela 7. Mineralogia da fração fina do solo definida por Difractometria de Raios-X.

Amostras	Mineralogia
BG-a	Ilita, esmectita, caolinita lepidocrosita, cristobalita, quartzo e K-feldspato
BG-b	Ilita, caolinita, esmectita, quartzo, cristobalita e K-feldspato
BV-01a	Vermiculita
BV-01b	Ilita, caolinita, quartzo e cristobalita
BV-03a	Vermiculita
BV-03b	Caolinita, vermiculita, lepidocrosita, cristobalita, quartzo e K-feldspato

Observa-se que a fração fina registra ilita em quase todas as amostras, o que, juntamente com o feldspato potássico, deve se refletir por aumento deste elemento (potássio) nas análises químicas de solos. Vermiculita e esmectitas são menos frequentes.

Devido à presença relativamente abundante de argilominerais em algumas amostras, foram realizadas análises de Capacidade de Troca de Cátions (CTC) em duas amostras (BV-01b e BG-b). Os resultados apontam 17,9 cmol/dm³ (BV-01b) e 4,86 cmol/dm³ (BG-b), demonstrando comportamento bastante variável entre as amostras. Deve-se registrar que amostras com elevado CTC, presença de argilo-minerais expansivos e óxido de ferro podem se comportar como barreiras geoquímicas no solo.

5.1.3. Condutividade Hidráulica do aquífero freático

A condutividade hidráulica do aquífero freático foi determinada no poço de monitoramento BV-01, utilizando o Teste de *Slug*. Os dados construtivos do poço estão demonstrados na tabela 8 e os resultados referentes ao teste são apresentados na tabela 9. O comportamento da recuperação do nível freático no poço está representado na figura 18. A aplicação da equação $K = r^2 \ln(L/R)/2LT$ resulta em valor de condutividade hidráulica da ordem de $1,168 \times 10^{-4}$ cm/s, que pode ser considerado relativamente baixo, mas compatível com areias finas lamosas.

Tabela 8. Dados construtivos do poço utilizado para teste de Slug.

	BV-01
NE (cm)	90
T₀ (s)	185
R (cm)	7
r (cm)	5
L (cm)	60

NE – Nível estático; T₀ – Nível d'água no tempo zero; R – Raio de perfuração; r – Raio do Poço; L - Filtro

Tabela 9. Tempos e recuperação do nível estático durante o teste de Slug.

Tempo(s)	Recuperação (cm)	Tempo(s)	Recuperação(cm)
0	185	840	182,6
30	185	960	182,6
60	185	1080	182,4
90	185	1200	182,4
120	184	1500	182
150	183,4	1800	181,6
180	183,2	2100	181,4
210	183	2400	181,2
240	183	2700	181
300	183	3000	180,8
360	183	3600	180,4
420	183	4200	180,2
480	182,8	4800	179,8
540	182,8	5400	179,4
600	182,8	6000	179
720	182,8		

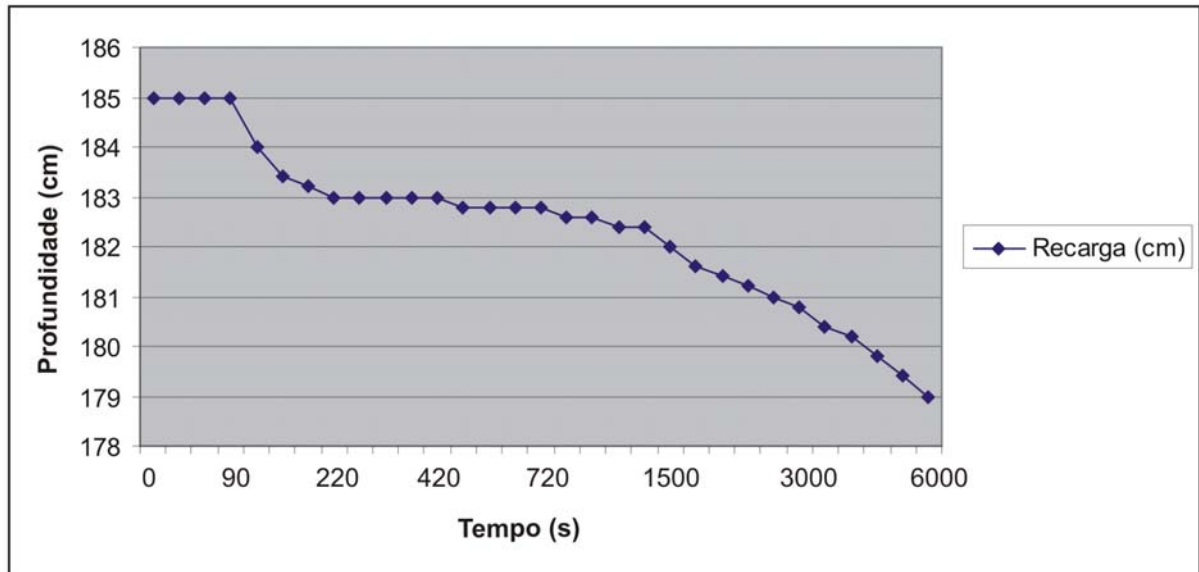


Figura 18. Comportamento da recuperação do poço monitorado.

5.2. Caracterização da água

5.2.1. Parâmetros físicos-químicos da água do freático obtidos em campo

Os principais parâmetros físico-químicos da água do freático (pH, Oxigênio Dissolvido/OD, Condutividade Elétrica/CE e temperatura) foram medidos em campo nas três coletas realizadas (Tabela 10). Os valores de Sólidos Totais Dissolvidos (STD) foram obtidos com base na Condutividade Elétrica.

Tabela 10. Parâmetros físico-químicos medidos em campo.

	pH	OD	CE	Temperatura	STD
		ppm	mS/cm	°C	mg/L
Primeira Coleta de água (25/05/2009)					
Bv_B	4,48	164000	0,05	22,6	32
Bv_01	4,51	84000	1,3	22	832
Bv_03	6,18	1670000	1,9	21	1220
Segunda Coleta de água (13/10/2009)					
Bv_B	4,58	1130000	0,046	22,7	29,4
Bv_01	5,63	1140000	1,2	21,1	768
Bv_03	4,7	1190000	1,7	21,6	1090
Terceira Coleta de água (07/12/2009)					
Bv_B	4,9	1020000	0,051	22,6	32,6
Bv_01	5,64	830000	1,2	22,7	768
Bv_03	4,14	780000	1,7	22,6	1090

O comportamento dos parâmetros físicos-químicos coletados em campo e dos sólidos totais dissolvidos é representado a seguir (Figura 19 a 23).

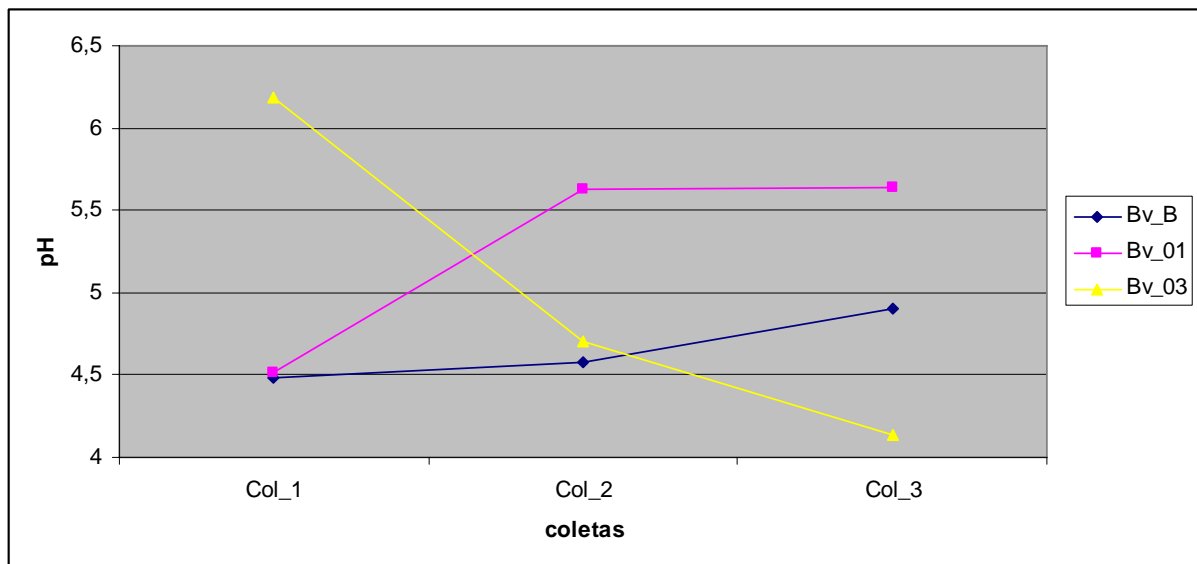


Figura 19. Variação do pH das águas do freático em três coletas realizadas.

Os dados de pH das águas do freático revelam um ambiente eminentemente ácido ($\text{pH} < 7$). A elevação e estabilização do pH no poço BV-01 pode ser atribuída à aplicação de corretivo de acidez (calcáreo) no solo. No entanto, o mesmo comportamento não foi

verificado no poço BV-03, cujas águas tem o pH diminuído sugestivamente nas mesmas coletas, diminuindo de 6,18 para 4,14. Esta tendência pode ser explicada pela decomposição da matéria orgânica junto ao poço, tendo o agricultor preservado restos de forragem nas imediações. De acordo com a Resolução do CONAMA 396/08 o pH aceitável das águas para o consumo humano deve se situar entre 6,0 e 9,0, indicando-se que este quesito não é atendido.

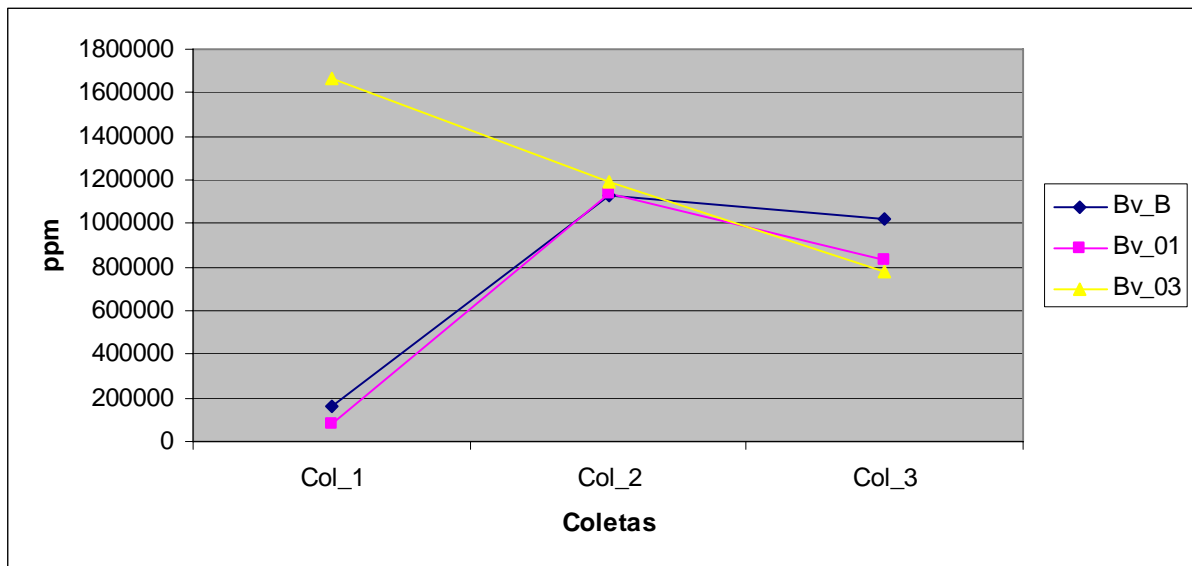


Figura 20. Variação do Oxigênio Dissolvido da água em três coletas realizadas.

O oxigênio dissolvido apresentou grande variação entre as coletas, em especial o do poço de monitoramento BV-03, que demonstra redução considerável de OD de 16,7% para 7,8%. Este comportamento apresenta similaridade com a variação registrada no pH do mesmo poço que pode estar relacionado com a degradação da matéria orgânica.

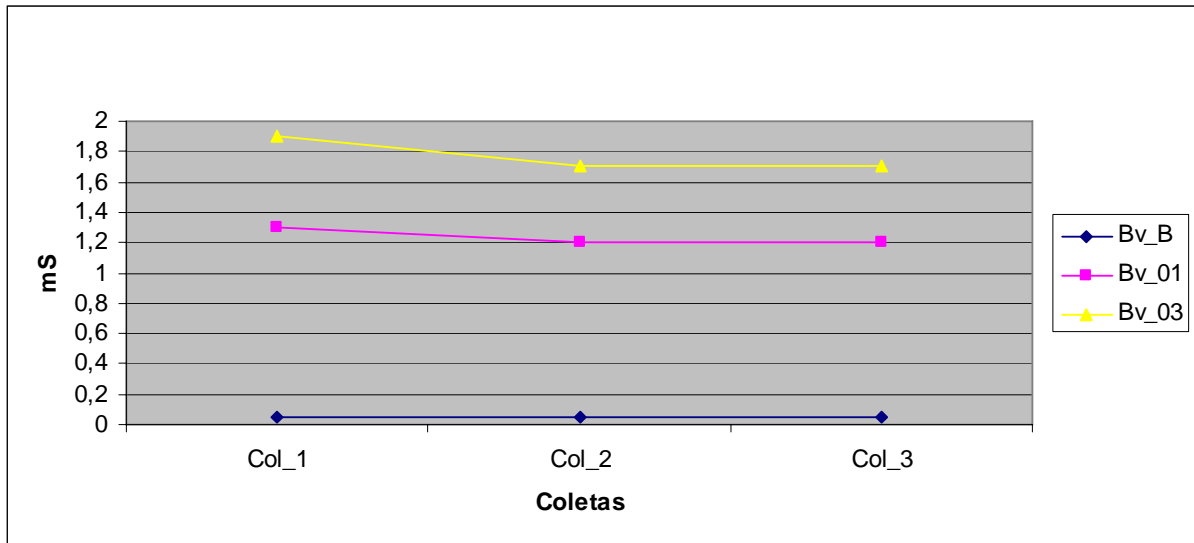


Figura 21. Variação da Condutividade elétrica da água em três coletas realizadas.

A Condutividade Elétrica obtida no background manteve-se estável nas três coletas, com valores aceitáveis para consumo humano. Os pontos de monitoramento BV-01 e BV-03 possuem valores de CE substancialmente maiores, mas relativamente estáveis nas três coletas. Esta diferença de valores provavelmente ocorre pela aplicação de insumos agrícolas e em particular de fertilizantes na área de lavoura, aumentando o conteúdo de íons nas águas.

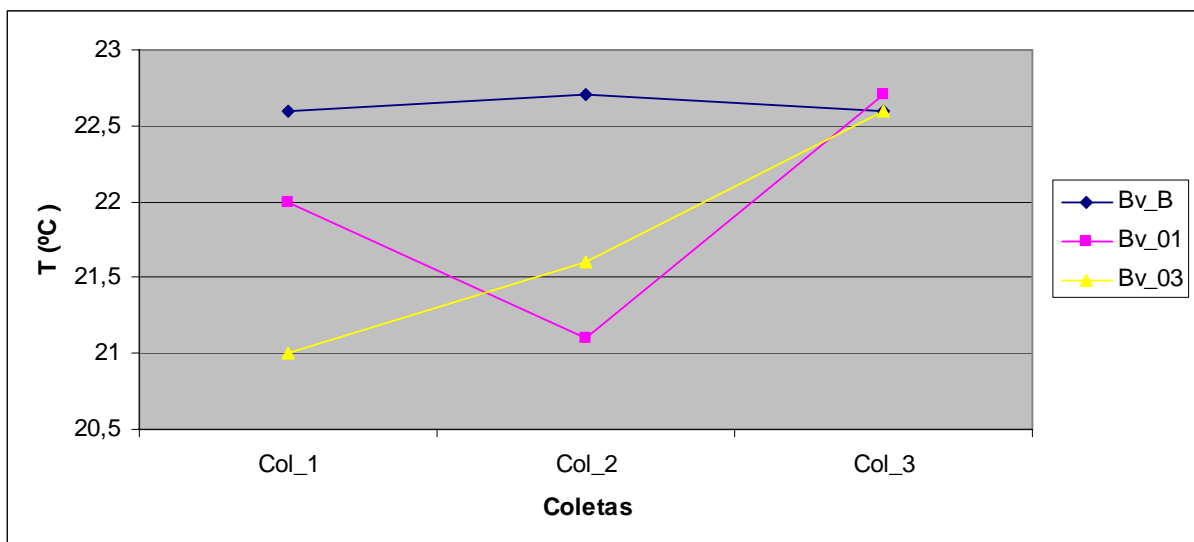


Figura 22. Variação da temperatura da água em três coletas realizadas.

A temperatura da água do freático sofreu pouca variação durante as três coletas, permanecendo na amplitude térmica anual das águas subterrâneas. O poço BV-03 apresenta a maior variação, da mesma forma como ocorreu com o pH e OD, o que pode ser relacionada com reações exotérmicas pela fertilização.

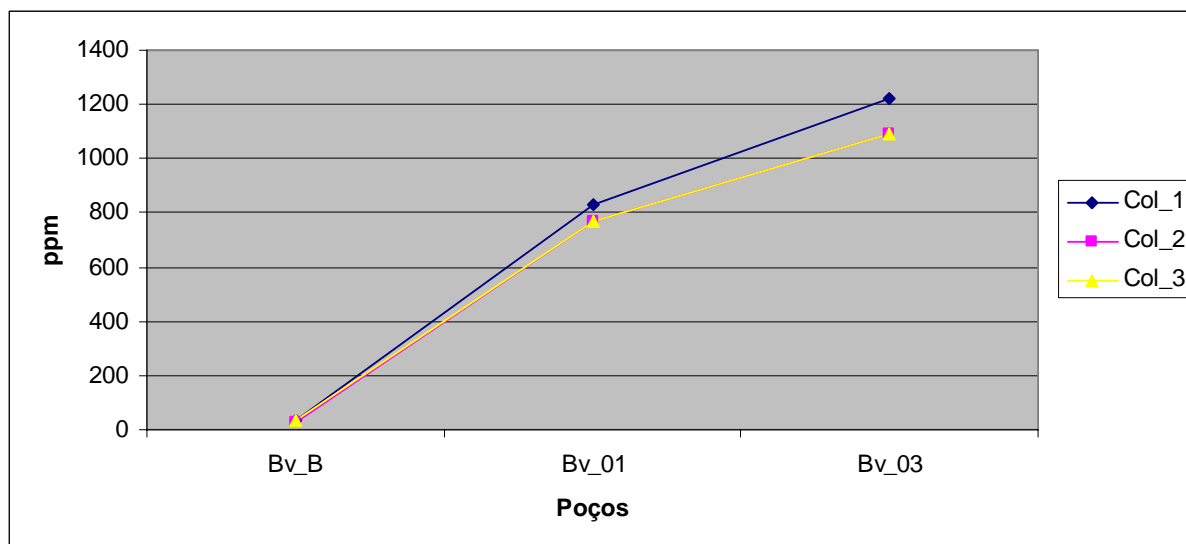


Figura 23. Variação dos Sólidos Totais Dissolvidos em três coletas realizadas.

Os dados referentes aos sólidos totais dissolvidos foram calculados com base na condutividade elétrica. O comportamento de STD nos poços BV-01 e BV-03 é similar, crescendo substancialmente após a fertilização. Os valores obtidos na terceira coleta, entretanto, ultrapassam o limite máximo aceitável pela Resolução CONAMA 396/08 para águas de consumo humano, o que é indicativo dos efeitos da contaminação em decorrência da fertilização.

5.2.2. Classificação das águas subterrâneas

Para a classificação da água foram consideradas três amostras (BV-B, BV-01 e BV-03), cujos resultados são expressos na tabela 11 e no Diagrama Piper (Figura 24).

Tabela 11. Resultado analítico dos constituintes que definem a classificação das águas em mg/L.

	K	Ca	Mg	Na	S	Cl	HCO ₃	N	CO ₃	F
BV-B	0,45	0,62	1,1	2,3	<1	14	1	<0,1	<0,1	0,15
BV-01	0,93	10	7,8	28	24	72	20	<0,1	<0,1	0,21
BV-03	4,5	6,5	8,2	86	42	112	1	0,1	<0,1	0,02

A representação dos dados em m.eq. no Diagrama de Piper permite classificar as águas do freático como cloretada-sódico-cálcicas.

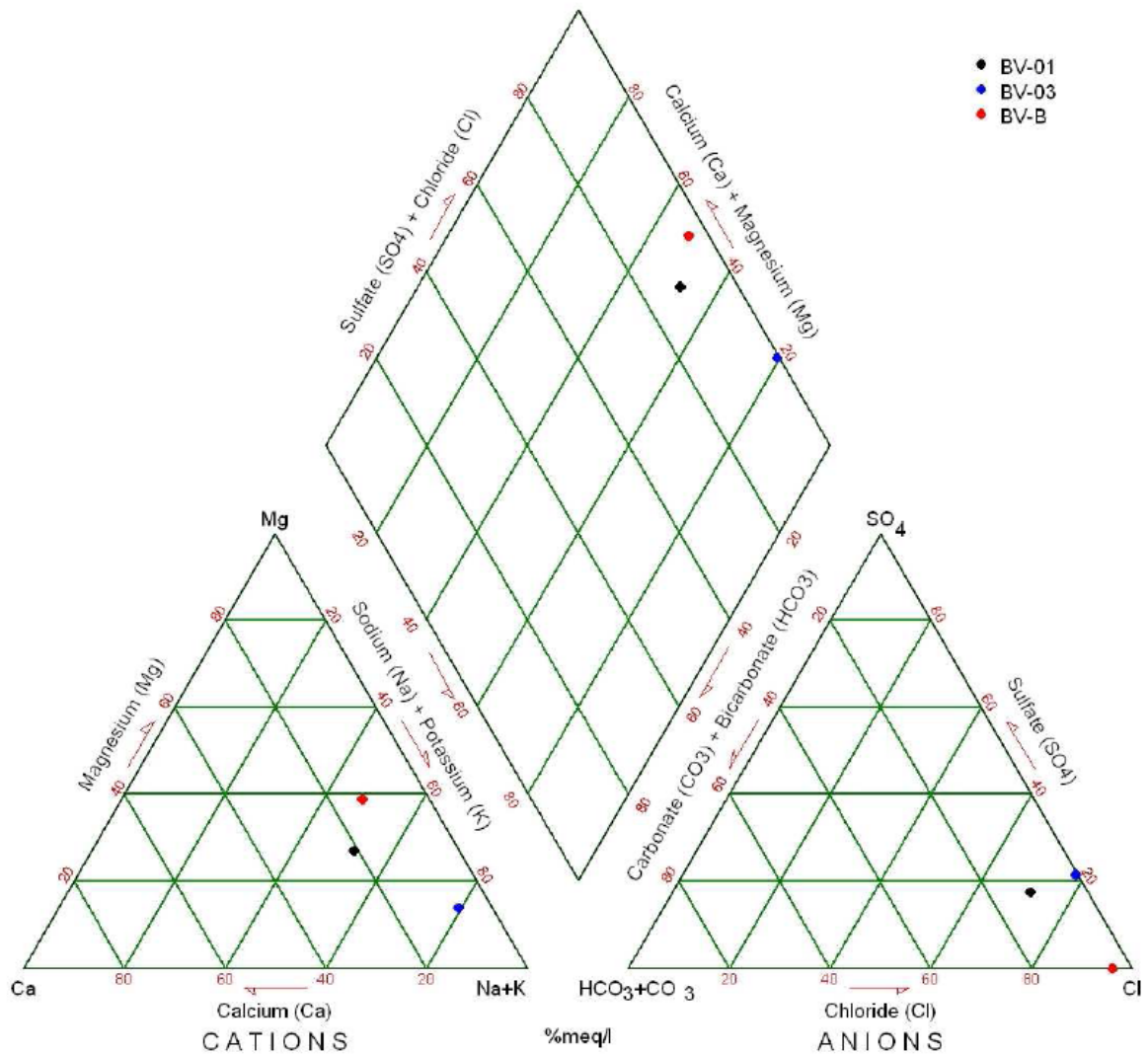


Figura 24. Classificação das amostras de água utilizando Diagrama de Piper (%meq/L).

5.3. Resultados e discussão sobre o quimismo dos solos, águas e fertilizante analisados – um ensaio para entendimento do transporte dos contaminantes do solo para o lençol freático.

Os resultados analíticos referentes às amostras de solos, fertilizantes e águas que se situam acima do limite mínimo de detecção são demonstrados nas tabelas 12 a 15.

Tabela 12. Composição química dos solos e do fertilizante.

	Ag	Al	As	Ba	Bi	Ca	Cd	Ce
	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
BG-a	102	23900	3,7	372	0,13	1800	0,09	82,99
BG-b	92	21300	2,0	361	0,09	1900	0,07	63,43
BV-01a	63	34500	4,7	210	0,27	2000	0,15	54,47
BV-01b	88	98700	20,5	286	0,50	1600	0,11	78,27
Fertilizante	<20	2000	1,1	17	<0,04	21400	0,35	29,05

	Co	Cr	Cs	Cu	Dy	Er	Eu	Fe
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
BG-a	3,1	14	2,1	13,39	3,8	1,6	0,7	9100
BG-b	3,7	11	1,5	9,46	2,5	1,2	0,5	6600
BV-01a	3,6	19	8,6	16,15	3,3	1,5	0,8	14200
BV-01b	13,7	48	18,1	30,57	3,8	1,9	1,0	77600
Fertilizante	1,4	8	0,2	3,66	1,7	1,0	0,6	2300

	Ga	Gd	Hf	Ho	K	La	Li	Lu
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
BG-a	5,34	4,6	4,49	0,7	10100	36,3	16,8	0,3
BG-b	4,19	3,5	3,59	0,5	9400	27,5	14,5	0,2
BV-01a	10,52	3,7	3,09	0,6	5900	25,7	31,3	0,2
BV-01b	24,48	4,2	3,96	0,7	6100	32,6	51,6	0,3
Fertilizante	0,92	2,2	<0,02	0,3	86500	15,5	1,2	0,2

	Mg	Mn	Mo	Na	Nb	Nd	Ni	P
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
BG-a	1100	168	0,59	7150	14,89	37,4	3,2	70
BG-b	800	414	1,05	7000	12,27	27,9	2,1	60
BV-01a	2000	375	1,55	2430	14,11	25,5	5,5	660
BV-01b	4200	425	2,88	1020	15,39	30,4	13,6	190
Fertilizante	16300	146	1,60	5780	4,66	13,1	3,0	>50000

	Pb	Pr	Rb	Sb	Sc	Sm	Sn	Sr
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
BG-a	17,93	9,9	41,6	0,51	3,2	6,3	0,9	72
BG-b	14,50	7,2	37,4	0,42	2,1	4,3	0,6	75
BV-01a	20,02	6,7	49,1	0,66	6,7	4,7	1,8	37
BV-01b	25,90	7,8	102,7	0,94	17,1	5,0	3,5	45
Fertilizante	0,55	3,3	9,8	0,06	1,5	2,1	0,1	86

	Ta	Tb	Th	Ti	Tm	U	V	W
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
BG-a	0,8	0,7	13,2	5440	0,2	3,1	36	0,9
BG-b	0,6	0,5	10,8	4700	0,2	2,1	27	0,7
BV-01a	0,8	0,6	9,8	4590	0,2	3,1	56	1,3
BV-01b	1,0	0,6	14,6	5510	0,3	4,1	137	1,7
Fertilizante	<0,1	0,3	4,9	450	0,1	14,0	21	<0,1

	Y	Yb	Zn	Zr
	ppm	ppm	ppm	ppm
BG-a	17,1	2,0	19,9	145,8
BG-b	11,5	1,4	13,0	118,5
BV-01a	15,7	1,6	50,1	103,3
BV-01b	19,0	2,0	75,1	131,4
Fertilizante	13,4	1,2	8,8	1,5

Legenda: BG-a – *Background* de solo a 40 cm; BG-b – *Background* de solo a 80 cm; BV-01a – Amostra de solo a 28 cm; BV-01b – Amostra de solo a 82 cm.

Tabela 13. Composição química das águas do *background* (BV-B) nas três coletas realizadas.

BV-B	Ag	Al	B	Ba	Be	Br	Ca	Ce
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
1ª Coleta	<.05	163	<5	15,5	<.05	25	1178	0,44
2ª Coleta	<0,05	103	7	13,90	0,06	22	1108	0,39
3ª Coleta	0,11	47	10	9,25	<0,05	26	642	0,23

BV-B	Cl	Co	Cr	Cs	Cu	Dy	Er	Fe
	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
1ª Coleta	8	0,33	4,2	0,08	1,4	0,04	0,02	407
2ª Coleta	4	0,27	<0,5	0,10	2,0	0,04	0,02	59
3ª Coleta	4	0,17	0,5	0,14	2,1	0,02	<0,01	66

BV-B	Gd	Hg	K	La	Li	Mg	Mn	Mo
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
1ª Coleta	0,06	<.1	630	0,15	1,4	1786	43,6	0,2
2ª Coleta	0,04	<0,1	663	0,13	1,0	1438	38,55	<0,1
3ª Coleta	0,02	0,2	525	0,09	0,7	899	22,09	<0,1

BV-B	Na	Nd	Ni	P	Pb	Pr	Rb	Sc
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
1ª Coleta	3822	0,33	2,7	35	2,2	0,05	2,41	2
2ª Coleta	3254	0,67	0,2	<20	1,0	0,05	2,19	<1
3ª Coleta	1784	3,61	0,4	<20	3,5	0,03	1,59	<1

BV-B	Si	Sm	Sn	Sr	Tl	W	Y	Yb
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
1ª Coleta	5404	0,06	<.05	14,58	0,03	<.02	0,18	0,02
2ª Coleta	4461	0,04	<0,05	13,48	0,04	<0,02	0,18	0,02
3ª Coleta	4245	0,03	0,07	8,49	0,03	0,23	0,11	0,01

BV-B	Zn
	ppb
1ª Coleta	5
2ª Coleta	7,3
3ª Coleta	22,9

Tabela 14. Composição química das águas no poço BV-01 nas três coletas realizadas.

BV-01	Al	As	Au	B	Ba	Be	Br	Ca
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
1ª Coleta	193	2	0,18	21	238,62	<.05	357	29566
2ª Coleta	42	0,7	<0,05	19	192,62	0,11	340	14479
3ª Coleta	54	0,9	<0,05	23	224,11	0,16	475	12229

BV-01	Cd	Ce	Cl	Co	Cr	Cs	Cu	Dy
	ppb	ppb	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
1ª Coleta	<.05	0,32	58	23,58	12,1	0,25	1,5	0,01
2ª Coleta	<0,05	0,76	55	0,65	<0,5	0,09	0,8	0,04
3ª Coleta	0,11	1,26	71	31,85	1,8	0,14	15,3	0,05

BV-01	Er	Fe	Gd	Hg	K	La	Li	Mg
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
1ª Coleta	0,01	714	0,03	<.1	630	0,15	1,4	9108
2ª Coleta	0,02	<10	0,04	<0,1	966	0,26	5,1	8158
3ª Coleta	0,04	859	0,07	0,2	533	0,46	7,2	8348

BV-01	Mn	Mo	Na	Nd	Ni	P	Pb	Pr
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
1ª Coleta	918,94	0,5	35404	5,23	6,4	40	5,4	0,03
2ª Coleta	134,26	<0,1	30547	0,27	2,0	<20	<0,1	0,07
3ª Coleta	687,49	<0,1	32772	0,88	5,9	<20	2,0	0,11

BV-01	Rb	S	Sb	Sc	Se	Si	Sm	Sn
	ppb	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
1ª Coleta	5,79	7	0,07	4	1,3	10998	0,02	0,06
2ª Coleta	3,39	7	<0,05	<1	1,5	8422	0,05	<0,05
3ª Coleta	3,69	6	0,09	<1	1,4	8934	0,08	<0,05

BV-01	Sr	Tl	U	V	W	Y	Yb	Zn
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
1ª Coleta	151,45	0,13	0,05	0,2	<.02	0,14	0,02	65,3
2ª Coleta	107,12	0,08	0,04	0,7	<0,02	0,23	0,02	30,2
3ª Coleta	127,67	0,09	0,09	0,4	0,03	0,41	0,04	87,6

BV-01	Zr
	ppb
1ª Coleta	0,13
2ª Coleta	0,05
3ª Coleta	0,20

Tabela 15. Composição química das águas do freático coletadas no poço BV-03.

BV-03	Al	As	Au	B	Ba	Be	Br	Ca
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
1ª Coleta	111	1	0,12	71	170,5	<.05	453	30643
2ª Coleta	557	1,2	<0,05	74	254,36	1,57	764	9962
3ª Coleta	569	0,9	<0,05	79	204,84	1,97	992	7097

BV-03	Cd	Ce	Cl	Co	Cr	Cs	Cu	Dy
	ppb	ppb	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
1ª Coleta	0,07	0,36	144	0,37	6,5	0,07	1,9	0,05
2ª Coleta	0,27	3,87	147	14,15	1,3	0,07	3,5	0,43
3ª Coleta	0,31	8,31	183	12,76	1,4	0,07	3,7	0,80

BV-03	Er	Eu	Fe	Gd	Hg	Ho	K	La
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
1ª Coleta	0,03	<.01	391	0,05	<.1	0,01	2692	0,13
2ª Coleta	0,27	0,09	3625	0,59	<0,1	0,09	2319	1,23
3ª Coleta	0,47	0,17	2209	0,99	0,1	0,16	2001	3,03

BV-03	Li	Lu	Mg	Mn	Mo	Na	Nd	Ni
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
1ª Coleta	6,1	0,01	5822	96,47	0,3	125984	1,23	1,5
2ª Coleta	4,7	0,05	8070	918,83	<0,1	97186	3,03	4,2
3ª Coleta	6,3	0,06	6614	765,12	<0,1	99478	4,36	3,4

BV-03	P	Pb	Pr	Rb	S	Sb	Sc	Se
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm	ppb	ppb	ppb
1ª Coleta	45	2,5	0,04	8,97	15	0,09	4	1,7
2ª Coleta	20	0,7	0,50	7,15	16	0,10	<1	2,4
3ª Coleta	<20	1,6	0,98	6,13	11	0,06	<1	2,7

BV-03	Si	Sm	Sn	Sr	Tb	Th	Tl	Tm
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
1ª Coleta	11001	0,05	0,07	99,19	0,01	<.05	0,07	0,01
2ª Coleta	10210	0,61	0,08	88,96	0,07	0,06	0,12	0,04
3ª Coleta	8661	1,01	0,16	82,46	0,14	0,11	0,14	0,06

BV-03	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
1ª Coleta	0,07	1,1	0,02	0,23	0,04	72,9	0,28
2ª Coleta	0,16	1,6	0,76	2,54	0,33	52,7	0,53
3ª Coleta	0,25	1,2	0,05	4,64	0,46	38,2	0,63

No solo, elementos como Au, Be e S são registrados em concentrações inferiores ao LD. Nas águas do freático, Bi, Ga, Ge, Hf, In, Ir, Nb, Os, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Ta, Te e Ti estão presentes em concentrações inferiores ao LD.

5.3.1. Macronutrientes de fertilizantes em amostras de solo e água.

As concentrações de elementos primários, também denominados macronutrientes (potássio e fósforo), presentes em solos e na água do freático, tanto nos pontos de *background*, como as áreas fertilizadas são apresentados nas tabelas 16 a 19. Os valores são representados sob forma de gráficos binários nas figuras 25 a 28.

Tabela 16. Concentração de elementos primários nos solos e fertilizante (ppm).

	K	P
BG-a	10100	70
BG-b	9400	60
BV-01a	5900	660
BV-01b	6100	190
Fertilizante	86500	>50000

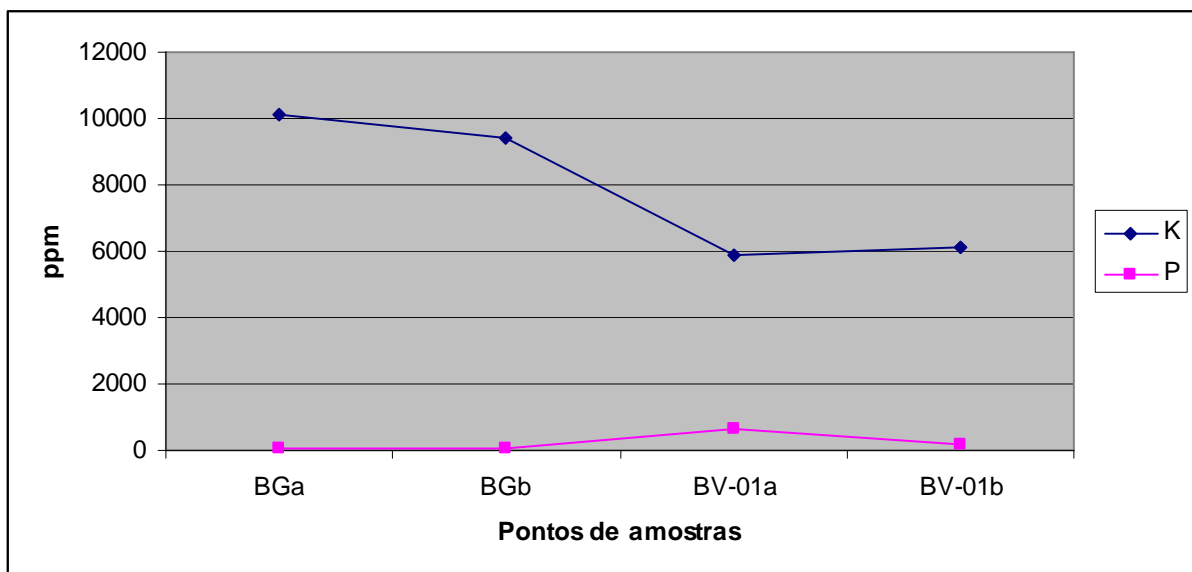


Figura 25. Comportamento de elementos primários nos solos amostrados.

Tabela 17. Concentração de elementos primários nas amostras de *background* de água em BV-B em diferentes coletas (ppm).

	P	K
col_1	0,035	0,63
col_2	<0,02	0,663
col_3	<0,02	0,525

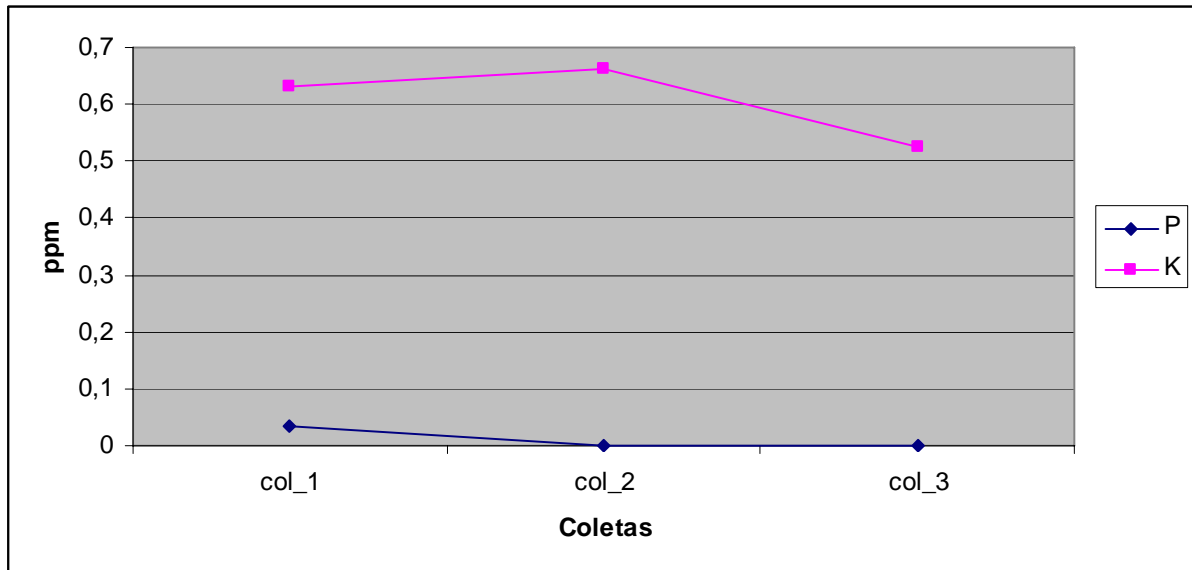


Figura 26. Comportamento dos elementos primários nas amostras de *background* de água.

Tabela 18. Concentração dos elementos primários em amostras de água do poço BV-01 em diferentes coletas (ppm)

	P	K
col_1	0,04	1,147
col_2	<0,02	0,966
col_3	<0,02	0,533

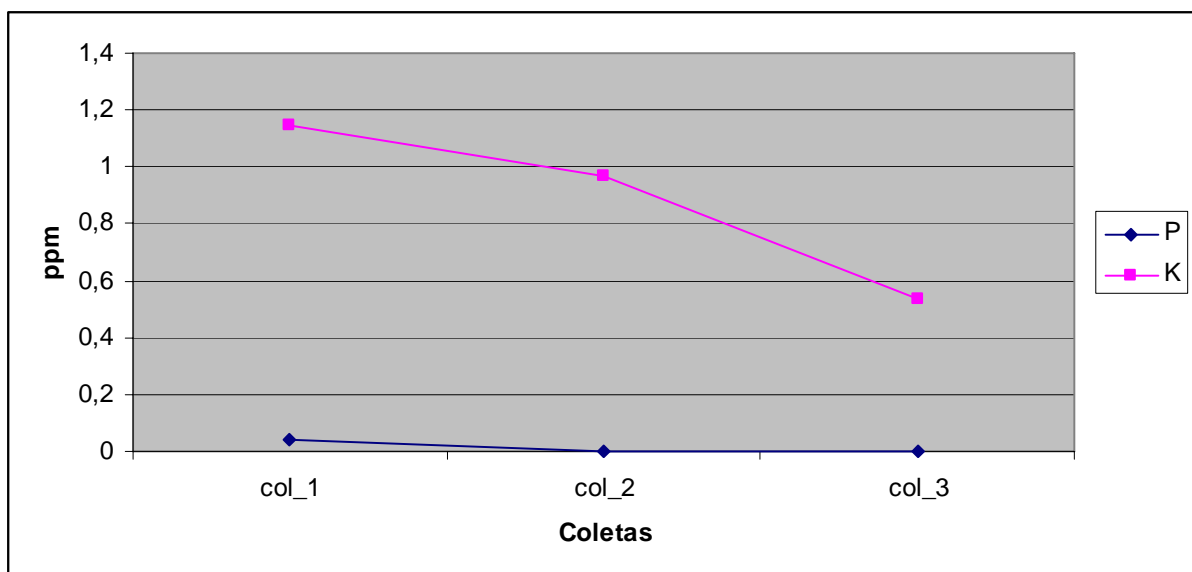


Figura 27. Comportamento dos elementos primários nas amostras de água de BV-01 em diferentes coletas

Tabela 19. Concentração dos elementos primários em amostras de água do poço BV-03 em diferentes coletas (ppm)

	P	K
col_1	0,045	2,692
col_2	0,02	2,312
col_3	<0,02	2,001

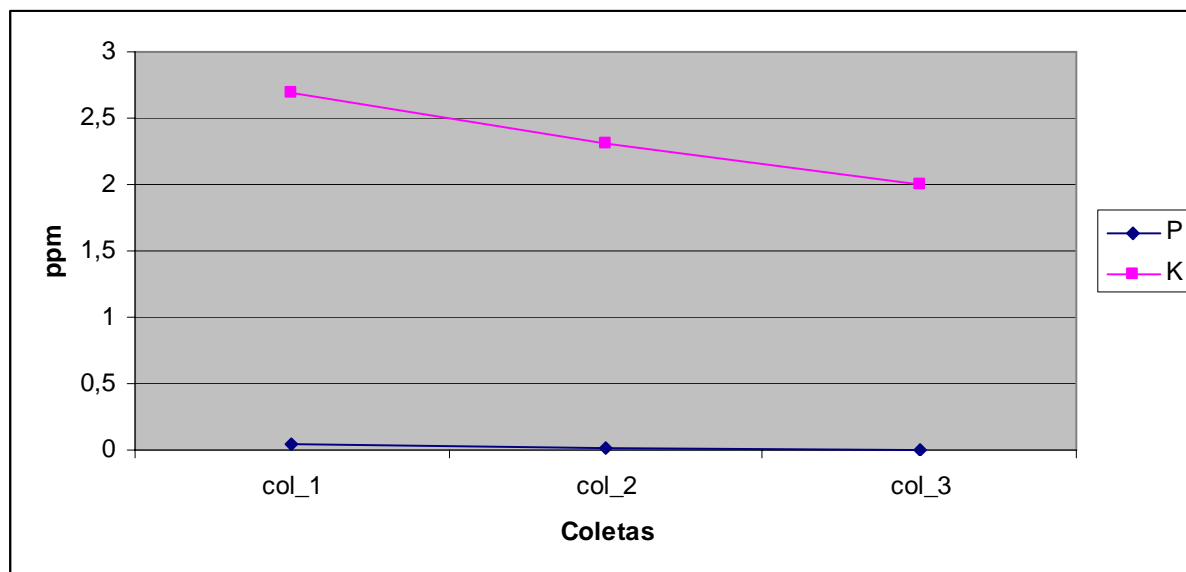


Figura 28. Comportamento dos elementos primários nas amostras de água de BV-03 em diferentes coletas

Os resultados para o fósforo revelam que este elemento aumenta nos solos fertilizados, o que é de fácil entendimento, indicando sua mobilidade restrita. Se comparada com o potássio, verifica-se que este diminui de forma substancial no solo fertilizado. Como a análise química foi feita com extração total dos elementos, é provável a presença substantiva de potássio no *background* esteja relacionada com as características lamosas do solo do (lama com areia), rico em ilita e, portanto, em potássio.

Nas águas, o fósforo está presente em concentrações bem menores que o potássio, o que pode ser explicado pela mobilidade maior apresentada por este último elemento. Observa-se, ainda, que o conteúdo de potássio nas águas dos poços da área fertilizada é maior que no *background*, o que certamente deve ser consequência da fertilização.

5.3.2. Micronutrientes de fertilizantes em amostras de solo e água

As concentrações dos micronutrientes cálcio, sódio, enxofre e magnésio presentes em solos e águas de áreas de *background* e áreas fertilizadas são apresentadas nas Tabelas 20 a 23. Os gráficos binários das Figuras 29 a 32 demonstram as variações observadas.

Tabela 20. Concentração de micronutrientes nos solos e fertilizante (ppm).

	Ca	Na	S	Mg
BG-a	1800	7150	<400	1100
BG-b	1900	7000	<400	800
BV-01a	2000	2430	<400	2000
BV-01b	1600	1020	<400	4200
Fertilizante	21400	5780	12400	16300

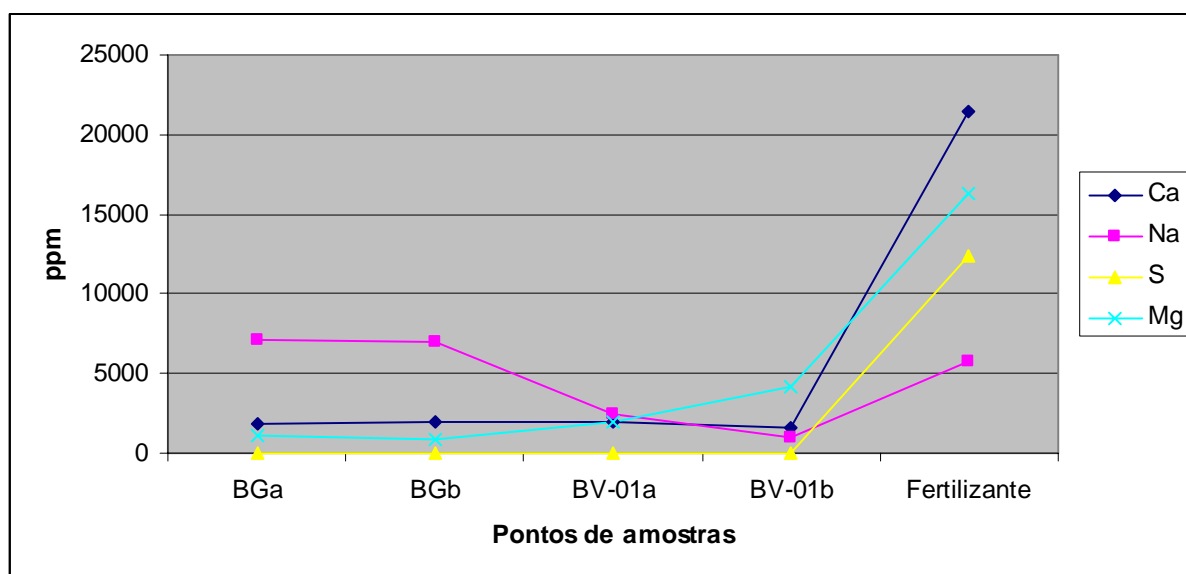


Figura 29. Comportamento de micronutrientes em amostras de solo.

Tabela 21. Concentrações de micronutrientes nas amostras de *background* de água BV-B em diferentes coletas (ppm).

	Ca	S	Mg	Na
col_1	1,178	<1	1,786	3,822
col_2	1,108	<1	1,438	3,254
col_3	0,642	<1	0,899	1,784

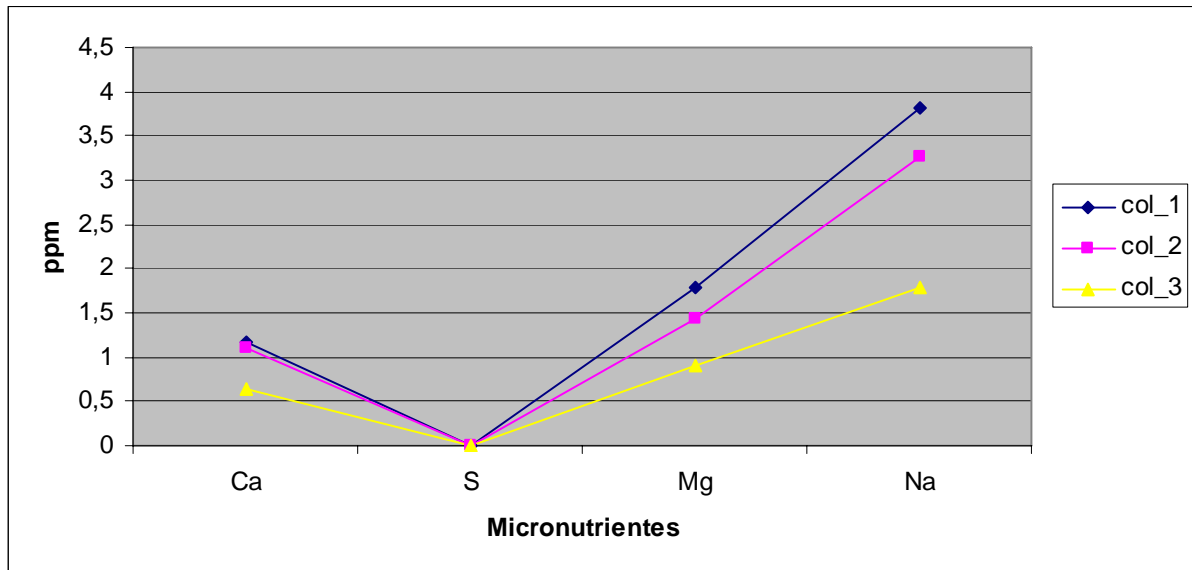


Figura 30. Comportamento dos micronutrientes em amostras de background de água BV-B em diferentes coletas (ppm).

Tabela 22. Concentração de micronutrientes em amostras de água do poço BV-01 em diferentes coletas (ppm)

	Ca	S	Mg	Na
col_1	29,566	7	9,108	35,404
col_2	14,479	7	8,158	30,547
col_3	12,229	6	8,348	32,772

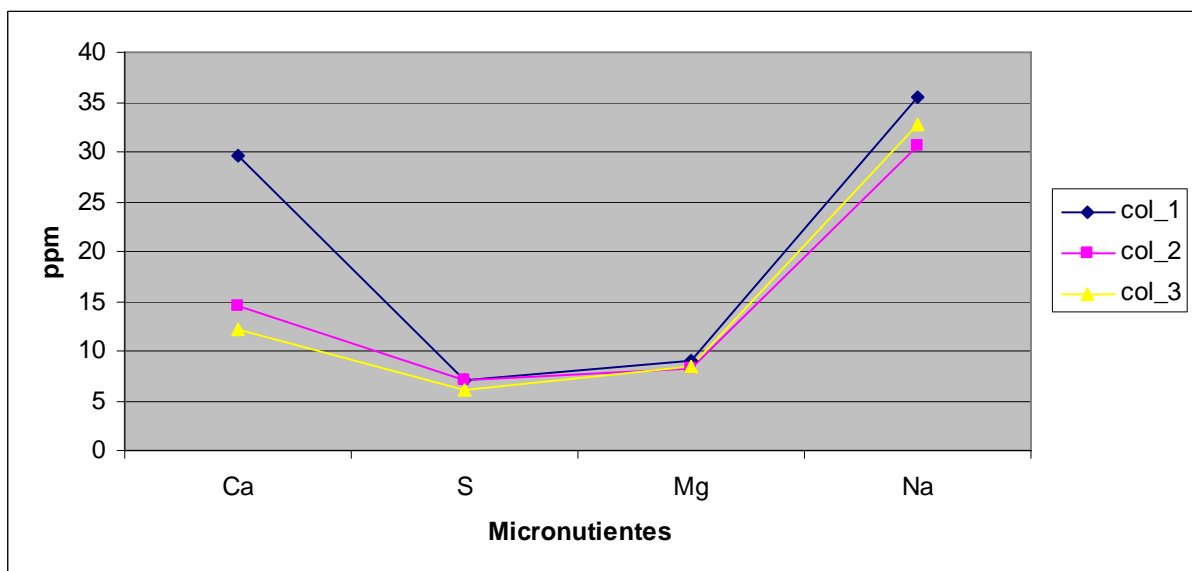


Figura 31. Comportamento dos micronutrientes em amostras de água do poço BV-01 em diferentes coletas.

Tabela 23. Concentração de micronutrientes em amostras de água do poço BV-03 em diferentes coletas (ppm).

	Ca	S	Mg	Na
col_1	30,643	15	5,822	125,984
col_2	9,962	16	8,07	97,186
col_3	7,097	11	6,614	99,478

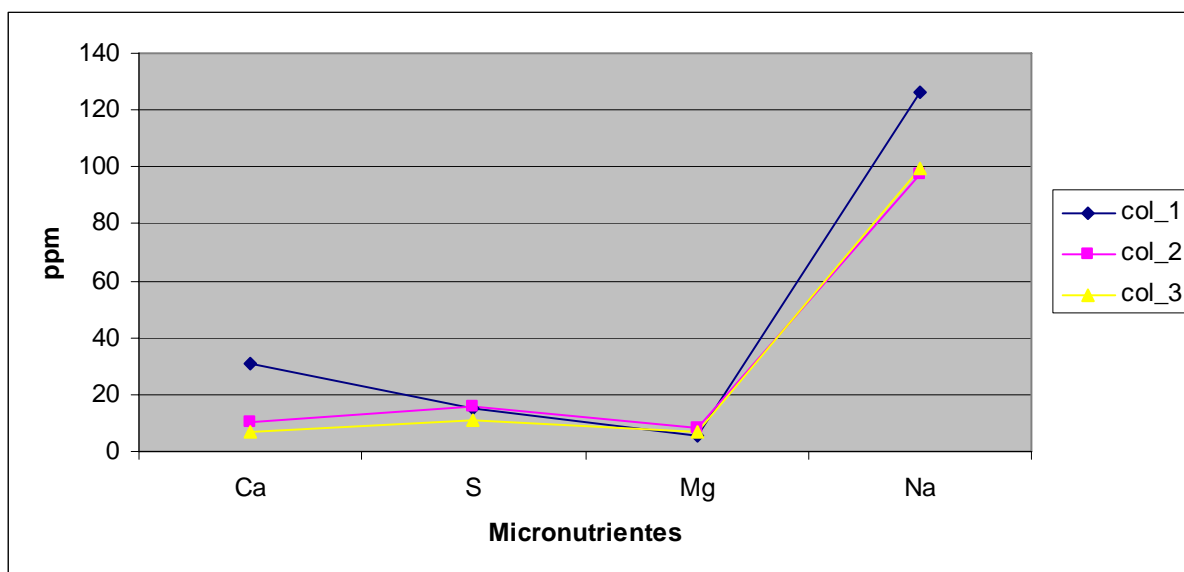


Figura 32. Comportamento dos micronutrientes em amostras de água do poço BV-03 em diferentes coletas.

Nos solos do *background* o sódio aparece aumentado em relação aos solos fertilizados. Este comportamento pode ser explicado em razão da fácil adsorção deste elemento pelos constituintes finos do solo, que predominam no *background*. Por outro lado, nos solos fertilizados o magnésio aumenta substancialmente a concentração, o que pode ser explicado, tanto pela aplicação de fertilizantes, que possuem elevados teores deste elemento, mas também pela aplicação de corretivos de acidez no solo, que são essencialmente calcários dolomíticos. Neste caso, o magnésio poderia ser incorporado à vermiculita presente nos solos. O cálcio possui comportamento similar no *background* e nos solos fertilizados, enquanto os teores de enxofre situam-se abaixo do LD do método analítico.

Nas amostras de água observa-se que todos micronutrientes são aumentados em relação ao *background* em pelo menos 10 vezes. O enxofre, p.ex., que não atingia o LD no *background* (< 1 ppm) alcança até 16 ppm no poço BV-03, o que é decorrente da incorporação de fertilizante ao solo e seu transporte até as águas do freático. O padrão de variação dos demais micronutrientes mantém-se semelhante nos dois poços para todas as

coletas. Entretanto, o sódio aparece aproximadamente 4 vezes aumentado nas águas do poço BV-03, o que pode ser decorrente de contaminação por fossa negra já que existe uma residência nas imediações. Por outro lado, o cálcio é o micronutriente mais aumentado na primeira coleta nos dois poços (concentrações 2 vezes superiores às coletas 2 e 3). Este fato pode estar relacionado à lenta mobilização do elemento contido no corretivo de acidez.

5.3.3. Metais e metalóides de fertilizantes em solos e água

Este grupo de elementos compreende os chamados metais pesados e os semi-metais (metalóides). Todos possuem sérias implicações na saúde pública e são regulados, no caso de contaminação dos solos, pela Norma Holandesa, enquanto a potabilidade das águas, pela Resolução Conama 396/08. A concentração dos elementos é apresentada nas Tabelas 24 a 27, sendo representadas sob forma de gráficos binários nas Figuras 33 a 36.

Tabela 24. Concentrações de metais e semi-metais em solos e fertilizante (ppm).

	As	Cd	Mn	Mo	Pb	U	V	Zn
BG-a	3,7	0,09	168	0,59	17,93	3,1	36	19,9
BG-b	2,0	0,07	414	1,05	14,50	2,1	27	13,0
BV-01a	4,7	0,15	375	1,55	20,02	3,1	56	50,1
BV-01b	20,5	0,11	425	2,88	25,90	4,1	137	75,1
Fertilizante	1,1	0,35	146	1,60	0,55	14,0	21	8,8

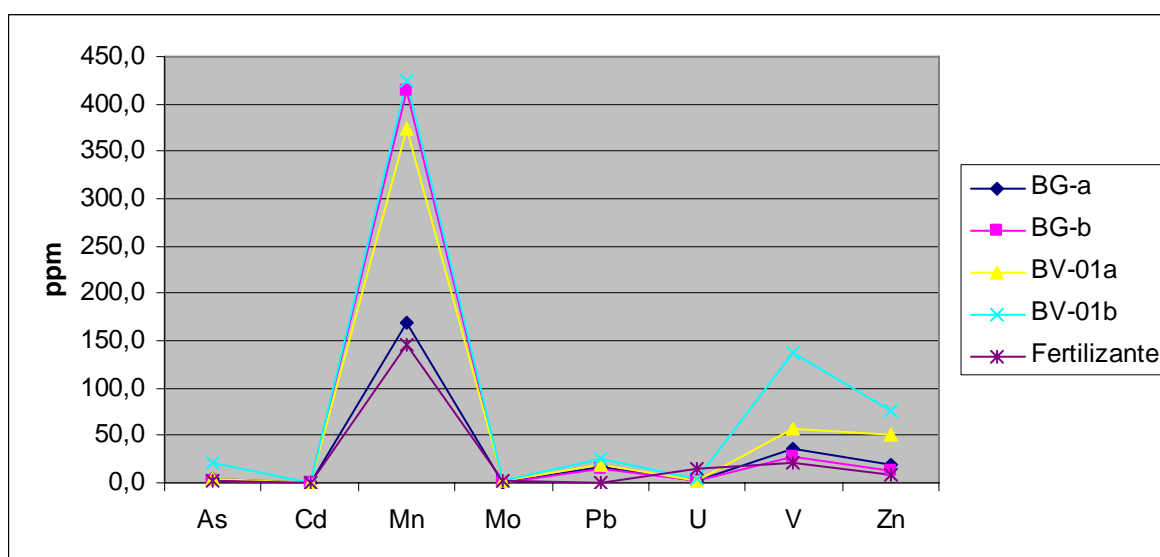


Figura 33. Comportamento de metais e semi-metais em solos e fertilizante

Tabela 25. Concentração de metais e semi-metais em amostras de água do *background* BV-B em diferentes coletas (ppm)

	As	Cd	Mn	Mo	Pb	U	V	Zn
Col_1	<0,0005	<0,00005	0,0436	0,0002	0,0022	0,00002	<0,002	0,005
Col_2	<0,0005	<0,00005	0,03855	<0,0001	0,001	<0,00002	<0,0002	0,0073
Col_3	<0,0005	<0,0005	0,02208	<0,0001	0,0035	<0,00002	<0,0002	0,0229

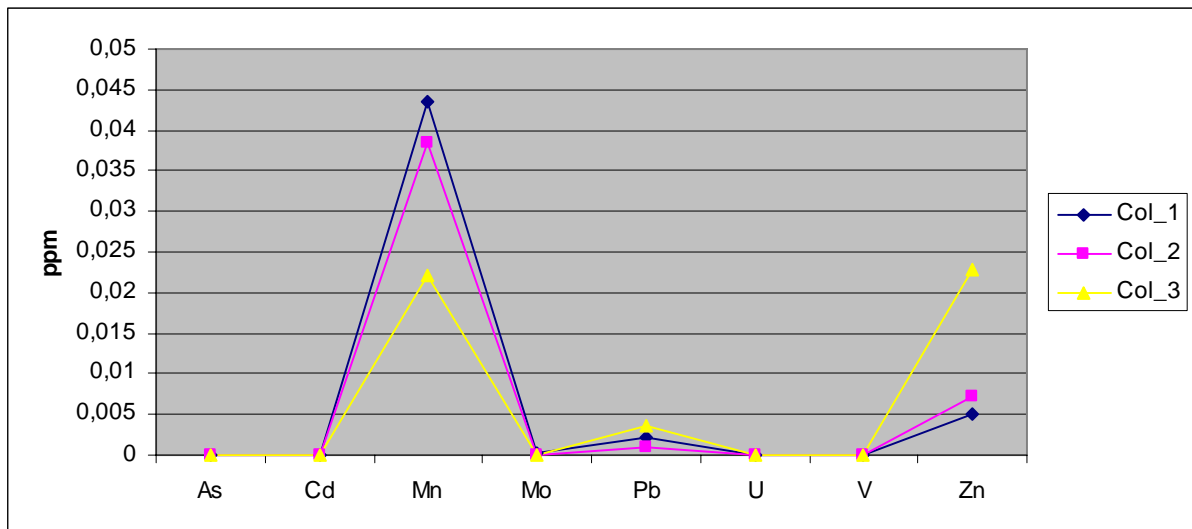
Figura 34. Comportamento de metais e semi-metais em amostras de água do *background* BV-B em diferentes coletas

Tabela 26. Concentração de metais e semi-metais em amostras de água do poço BV-01 em diferentes coletas (ppm)

	As	Cd	Mn	Mo	Pb	U	V	Zn
Col_1	0,002	<0,00005	0,00005	0,0005	0,0054	0,00005	0,0002	0,0653
Col_2	0,0007	<0,00005	0,13426	<0,0001	<0,0001	0,00004	0,0007	0,0302
Col_3	0,0009	0,00011	0,68749	<0,0001	0,002	0,00009	0,0004	0,0876

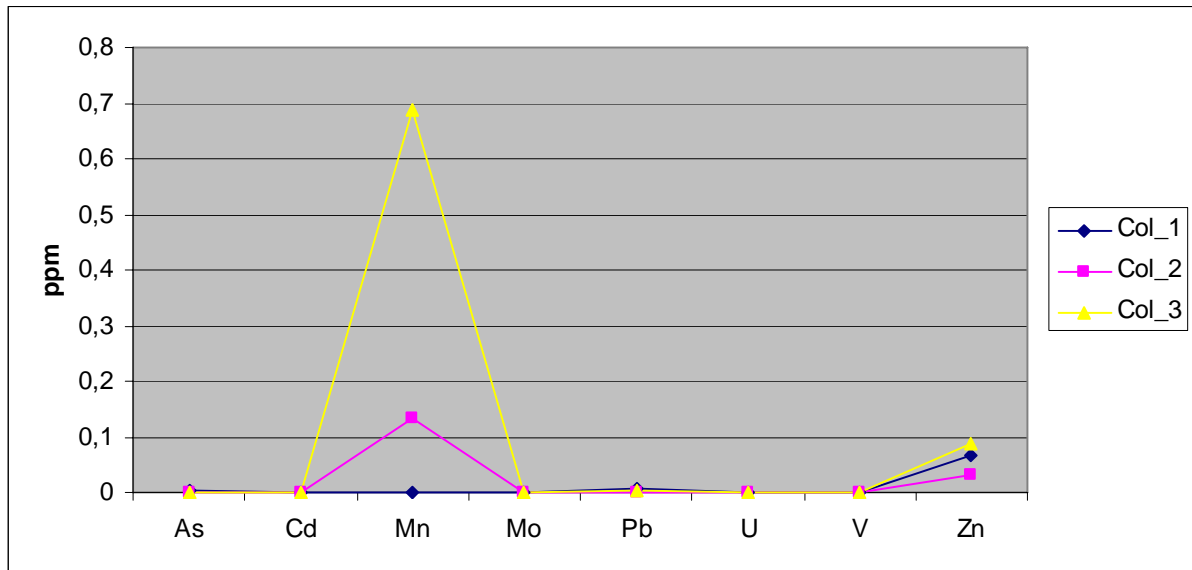


Figura 35. Comportamento de metais e semi-metais em amostras de água do poço BV-01 em diferentes coletas.

Tabela 27. Concentração de metais e semi-metais em amostras de água do poço BV-03 em diferentes coletas (ppm).

	As	Cd	Mn	Mo	Pb	U	V	Zn
Col_1	0,001	0,00007	0,00007	0,0003	0,0025	0,00007	0,0011	0,0729
Col_2	0,0012	0,00027	0,91883	<0,0001	0,0007	0,00016	0,0016	0,0527
Col_3	0,0009	0,00031	0,76512	<0,0001	0,0016	0,00025	0,0012	0,0382

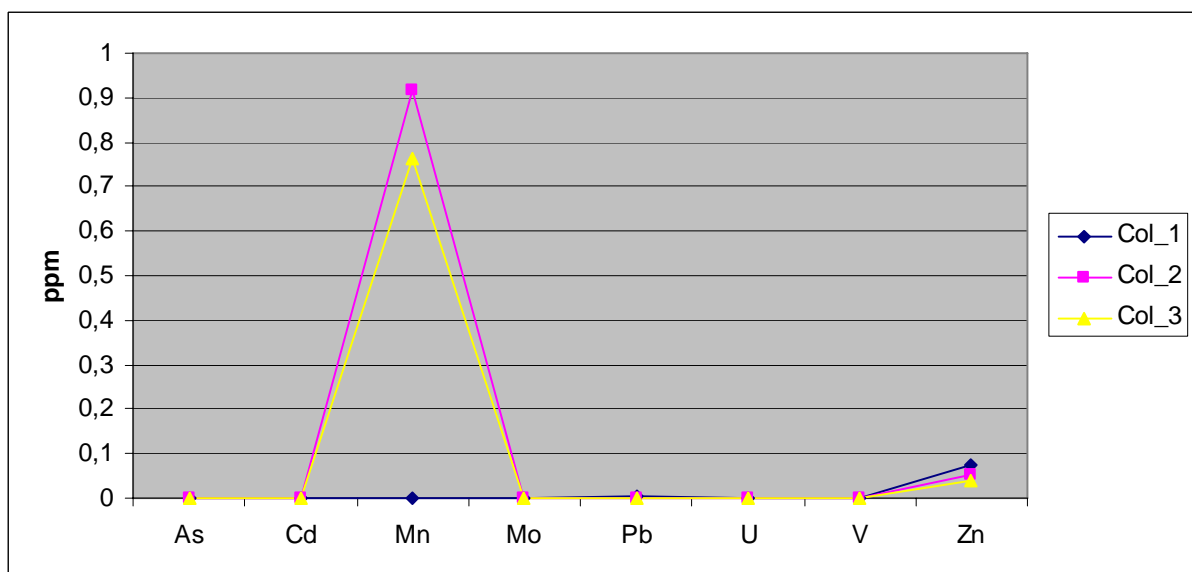


Figura 36. Comportamento de metais e semi-metais em amostras de água do poço BV-03 em diferentes coletas (ppm)

Os solos fertilizados e os solos do *background* possuem concentrações de metais inferiores aos limites máximos permitidos de acordo com a Norma Holandesa. Porém, a confrontação de valores entre o *background* e os solos fertilizados demonstra que existe um processo acumulativo de arsênio, manganês, chumbo, vanádio e zinco, relacionado com a aplicação de fertilizante no solo.

Nas amostras de água, o *background* demonstrou todos os metais (e semi-metais) em níveis inferiores ao limite máximo preconizado pela Resolução CONAMA 396/08. No entanto, nas áreas fertilizadas, as águas mostram os efeitos da contaminação e, à exceção do molibdênio, todos outros elementos são substancialmente aumentados, em especial na terceira coleta, realizada após a fertilização. As concentrações encontradas de manganês excedem o limite máximo permitido pela Resolução CONAMA 396/08 que é de 0,1 mg/L. O excesso de manganês pode estar relacionado à inibição competitiva com o magnésio, ou seja, o magnésio possui uma ligação mais forte na adsorção, enquanto o manganês é lixiviado para o freático em condições de pH ácido. A relativamente elevada concentração de metais em fertilizantes NPK é esperada, sendo relacionada ao conteúdo de PO₄ (Mortvedt, 1996). Por outro lado, pode-se afirmar que o conteúdo de As, Cd, Cr, Ni, U, Sb and Sc é relativamente baixo e compatível com valores de fosfatos derivados de fosforitos. Fosfatos derivados de carbonatos, em geral, possuem concentrações mais elevadas de estrôncio (até 4000 ppm), bário (até 400 ppm) e tório (até 7 ppm), conforme Otero *et al.*, (2005).

5.3.4. Elementos Terras Raras (ETR) em solos e água

Os dados analíticos obtidos são apresentados nas Tabelas 28 a 31 e representados nas Figuras 37 a 40.

Tabela 28. Concentração de ETR em solos e fertilizante (ppm)

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
BG-a	36,3	82,99	9,9	37,4	6,3	0,7	4,6
BG-b	27,5	63,43	7,2	27,9	4,3	0,5	3,5
BV-01a	25,7	54,47	6,7	25,5	4,7	0,8	3,7
BV-01b	32,6	78,27	7,8	30,4	5,0	1,0	4,2
Fertilizante	15,5	29,05	3,3	13,1	2,1	0,6	2,2

	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
BG-a	0,7	3,8	0,7	1,6	0,2	2,0	0,3
BG-b	0,5	2,5	0,5	1,2	0,2	1,4	0,2
BV-01a	0,6	3,3	0,6	1,5	0,2	1,6	0,2
BV-01b	0,6	3,8	0,7	1,9	0,3	2,0	0,3
Fertilizante	0,3	1,7	0,3	1,0	0,1	1,2	0,2

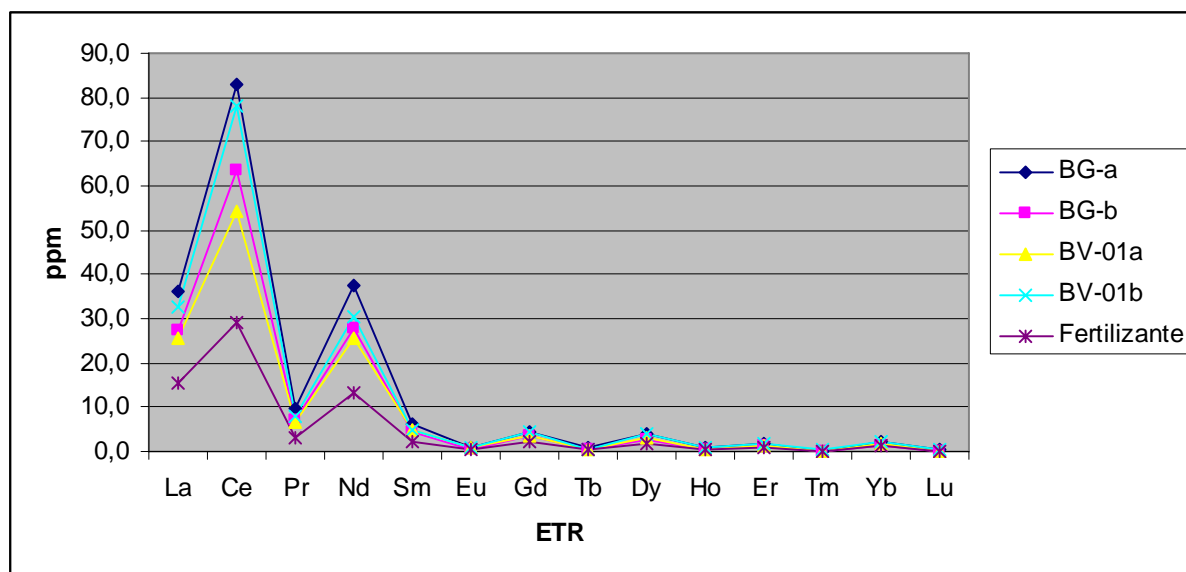


Figura 37. Comportamento dos ETR em solos e fertilizante.

Tabela 29. Concentração dos ETR em amostras de água do *background* BV-B em diferentes coletas (ppm).

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Col_1	0,00015	0,00044	0,00005	0,00033	0,00006	0,00001	0,00006
Col_2	0,00013	0,00039	0,00005	0,00067	0,00004	0,00001	0,00004
Col_3	0,00009	0,00023	0,00003	0,00361	0,00003	<0,00001	0,00002

	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Col_1	0,00001	0,00004	0,00001	0,00002	<0,00001	0,00002	<0,00001
Col_2	<0,00001	0,00004	<0,00001	0,00002	<0,00001	0,00001	<0,00001
Col_3	<0,00001	0,00002	<0,00001	<0,00001	<0,00001	0,00001	<0,00001

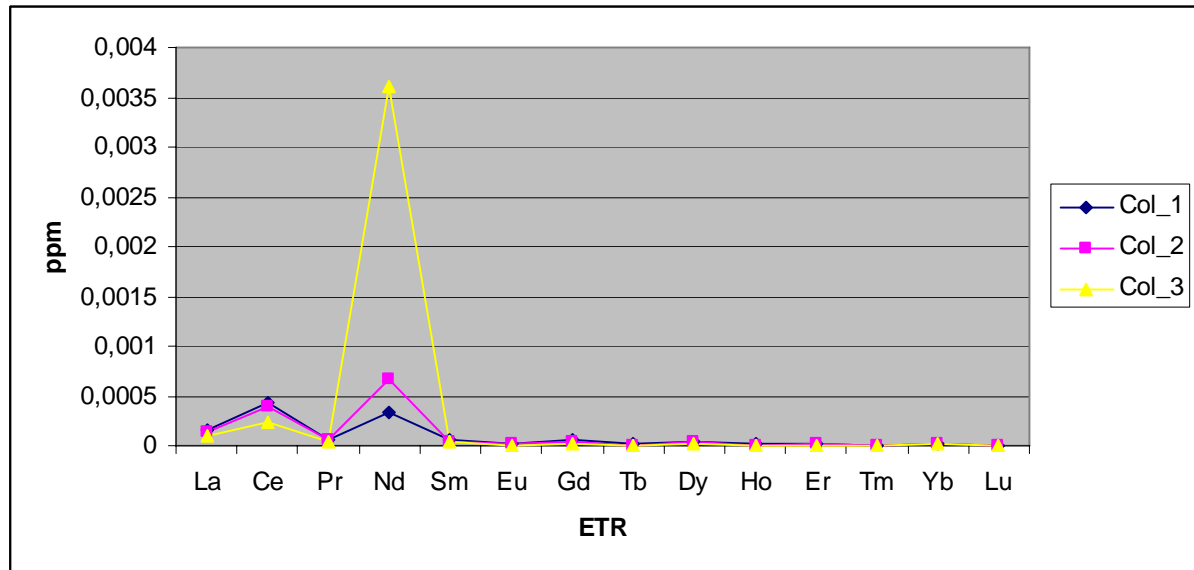


Figura 38. Comportamento dos ETR em amostras de água do *background* BV-B em diferentes coletas.

Tabela 30. Concentração dos ETR em amostras de água do poço BV-01 em diferentes coletas (ppm).

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Col_1	0,00012	0,00032	0,00003	0,00523	0,00002	<0,00001	0,00003
Col_2	0,00026	0,00076	0,00007	0,00027	0,00005	0,00001	0,00004
Col_3	0,00046	0,00126	0,00011	0,00088	0,00008	<0,00001	0,00007

	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Col_1	<0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00002	0,00001
Col_2	<0,00001	0,00004	<0,00001	0,00002	<0,00001	0,00002	<0,00001
Col_3	0,00001	0,00005	0,00001	0,00004	<0,00001	0,00004	<0,00001

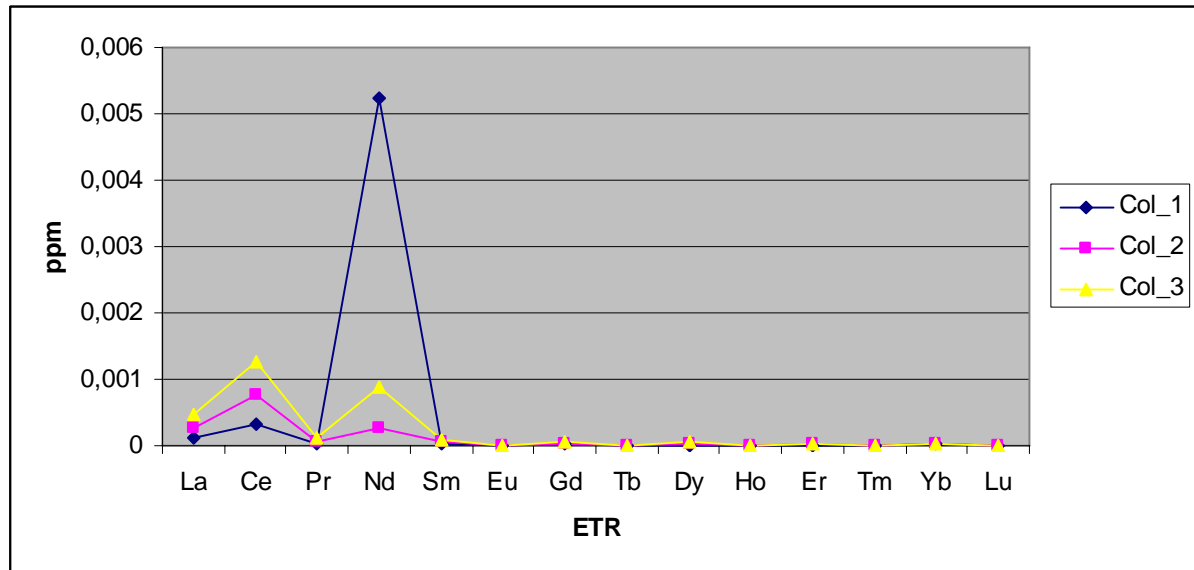


Figura 39. Comportamento dos ETR em amostras de água do poço BV-01 em diferentes coletas (ppm).

Tabela 31. Concentração dos ETR em amostras de água do poço BV-03 em diferentes coletas (ppm).

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Col_1	0,00013	0,00036	0,00004	0,00123	0,00005	<0,00001	0,00005
Col_2	0,00123	0,00387	0,00005	0,00303	0,00061	0,00009	0,00059
Col_3	0,00303	0,00831	0,00098	0,00436	0,00101	0,00017	0,00099

	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Col_1	0,00001	0,00005	0,00001	0,00003	0,00001	0,00004	0,00001
Col_2	0,00007	0,00043	<0,00001	0,00027	0,00004	0,00033	0,00005
Col_3	0,00014	0,0008	0,00001	0,00047	0,00006	0,00046	0,00006

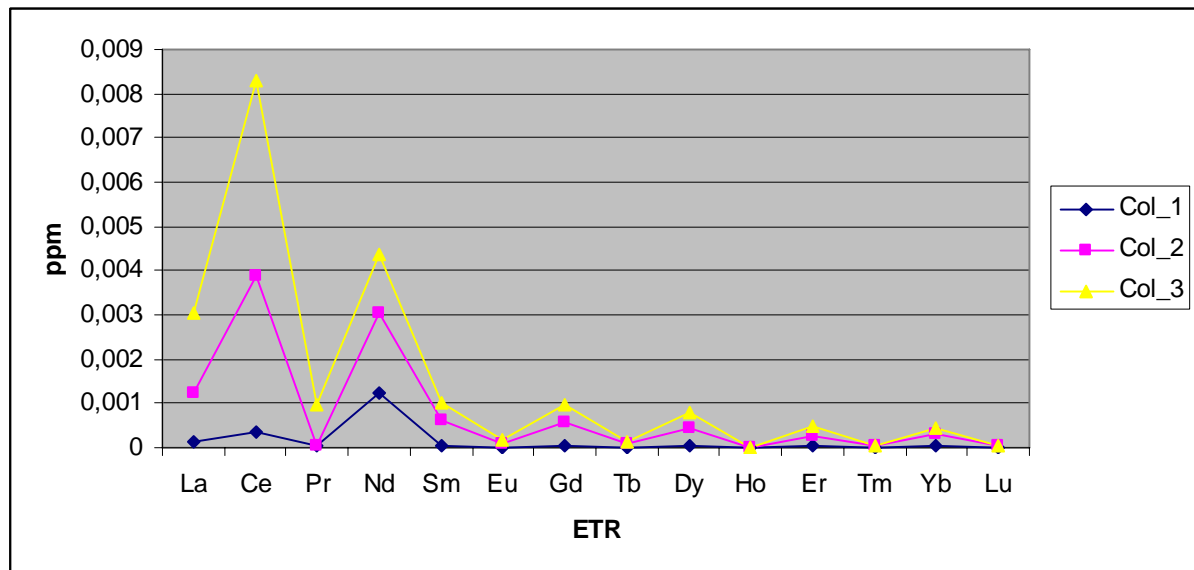


Figura 40. Comportamento dos ETR em amostras de água do poço BV-03 em diferentes coletas.

Os valores são compatíveis com formulações NPK apresentadas por Otero *et al.* (2005) e por Vitória *et al.* (2004). O padrão de distribuição dos ETR presentes nas amostras de solos é similar à distribuição no fertilizante analisado, tanto nos solos do *background* como no solo fertilizado. Verificando-se as concentrações absolutas pode-se constatar que as concentrações no *background* são praticamente as mesmas que nos solos fertilizados. Esta condição atende à condição de que a análise química do material se faz com extração total e assim o conteúdo de ETR analisado reflete o conteúdo de minerais resistentes contidos nos solos, como zircão, monazita, alanita, apatita, entre outros. A unidade litológica onde o estudo é realizado pode ser considerada como textural e mineralogicamente madura, daí a presença de resistentes. A observação dos gráficos permite estabelecer que existem picos de concentração ou de enriquecimento em ETR Leves (lantânio, cério e neodímio).

Nas amostras de água os ETR possuem padrão de distribuição similar ao registrado nos solos, com enriquecimento em ETR Leves, tanto nas amostras de *background* como nas amostras de áreas fertilizadas. Merece destaque o fato de que o conteúdo de ETR cresce substancialmente na amostra de água do poço BV-03 na terceira coleta, correspondente ao período imediatamente pós-fertilização, indicando a rápida migração dos ETR através do perfil de solo, até atingir as águas do freático.

5.3.5. Fator de enriquecimento

O Fator de Enriquecimento (FE) dos elementos nos solos amostrados foi calculado nos dois níveis de coletas, sendo normalizado pelo *background* de profundidade correspondente. Assim, o nível superficial as concentrações do solo fertilizado BV-01a (profundidade sw 28 cm), juntamente com o solo mais profundo BV-01b (profundidade de 82 cm) foram normalizado pelo solo do *background* BG-a de profundidade 40 cm (Tabela 32).

Tabela 32. Fator de enriquecimento dos principais elementos químicos para amostras de solo.

	Al	As	Ba	Ca	Cd	Ce	Cs	Dy
BV-01a/BG-a	1,44351	1,27027	0,56452	1,11111	1,66667	0,65634	4,09524	0,86842
BV-01b/BG-a	4,12971	5,54054	0,76882	0,88889	1,22222	0,94313	8,61905	1

	Er	Eu	Fe	K	La	Li	Lu	Mg
BV-01a/BG-a	0,9375	1,14286	1,56044	0,58416	0,70799	1,8631	0,66667	1,81818
BV-01b/BG-a	1,1875	1,42857	8,52747	0,60396	0,89807	3,07143	1	3,81818

	Mn	Na	Nd	P	Pr	Rb	Sm	Sr
BV-01a/BG-a	2,23214	0,33986	0,68182	9,42857	0,67677	1,18029	0,74603	0,51389
BV-01b/BG-a	2,52976	0,14266	0,81283	2,71429	0,78788	2,46875	0,79365	0,625

	Tb	Ti	U	V	Y	Yb
BV-01a/BG-a	0,85714	0,84375	1	1,55556	0,91813	0,8
BV-01b/BG-a	0,85714	1,01287	1,32258	3,80556	1,11111	1

Os resultados obtidos demonstram que os elementos que sofreram maior enriquecimento com a profundidade, pelo uso de fertilizantes foram, em ordem decrescente, foram Cs, Fe, As, Al, Mg, V, Li, Rb, Mn, Eu e U.

6. CONCLUSÃO

O presente estudo tratou de investigar o impacto da aplicação de fertilizantes tipo NPK nas águas subterrâneas da região de Águas Claras, Município de Viamão, RS. As análises realizadas no fertilizante, solos e águas do aquífero livre permitiu avaliar o comportamento de constituintes químicos do fertilizante no perfil de solo e seu impacto nas águas subterrâneas. Os resultados obtidos comportam as seguintes conclusões:

- Os solos são classificados como areia e areia com lama contendo argilominerais (ilita e caolinita) em quase todas as amostras. A Capacidade de Troca de Cátions nos solos demonstrou grande variação de comportamento, registrando-se valores de 17,9 cmol/dm³ (BV-01b) e 4,86 cmol/dm³ (BG-b), sendo o maior número relacionado com a quantidade de argila no solo. A condutividade hidráulica na mesma amostra com características lamosas é considerada relativamente baixa com valor 1,168x10⁻⁴ cm/s, compatível com o tipo de material estudado.

- O comportamento físico-químico das águas obtido em campo demonstra grande variação no pH e oxigênio dissolvido (OD). No poço BV-01 o pH aumenta e depois estabiliza ao longo do tempo (segunda e terceira coleta), enquanto no poço BV-03 o pH e Oxigênio Dissolvido diminuem de 6,18 para 4,14, aumentando concomitantemente a acidez da água. Os valores obtidos de pH não estão enquadrados nos limites aceitáveis para consumo humano.

- Ao comparar os teores de fósforo do *background* com os valores encontrados nos solos fertilizados observa-se mobilidade restrita deste elemento químico. A presença elevada de potássio no *background* está relacionada às características lamosas do solo e ao elevado conteúdo de ilita. Nas amostras de água em áreas fertilizadas o potássio apresenta valores maiores que o *background*, denotando contaminação por influência da fertilização com KCl.

- As análises dos micronutrientes demonstraram que os teores de magnésio aumentaram nos solos fertilizados devido à aplicação de corretivos de acidez dolomíticos e fertilizantes. Nas águas subterrâneas coletadas em áreas fertilizadas, as concentrações de

micronutrientes tiveram incremento de pelo menos dez vezes em relação ao *background*, demonstrando que existe contaminação do aquífero livre.

- O cotejo de valores do *background* e dos solos fertilizados demonstra que existe um processo cumulativo de arsênio, manganês, chumbo, vanádio e zinco, relacionado com a aplicação de fertilizante no solo.

- Nas áreas fertilizadas, os metais presentes nas águas mostram os efeitos da contaminação e, à exceção do molibdênio, todos os demais elementos são substancialmente aumentados em relação ao *background*.

- O manganês nas águas ultrapassa o limite máximo permitido pela Resolução CONAMA 396/08 que é de 0,1 mg/L. A lixiviação do manganês para o freático em condições de pH ácido ocorre devido à inibição competitiva com o magnésio.

- A distribuição dos Elementos Terras Raras presentes nas amostras de solos é similar ao padrão registrado no fertilizante. Em todos casos ocorre concentração ou enriquecimento em ETR Leves (lantânio, cério e neodímio). O conteúdo de ETR cresce substancialmente na amostra de água do poço BV-03, correspondente ao período imediatamente pós-fertilização, indicando rápida migração destes elementos através do perfil de solo, até atingir as águas do aquífero.

- O estudo do enriquecimento nos solos demonstra que os elementos que sofreram maior enriquecimento com a profundidade, pelo uso de fertilizantes foram Cs, Fe, As, Al, Mg, V, Li, Rb, Mn, Eu e U.

- Os resultados obtidos sobre o comportamento dos elementos químicos que compõem o fertilizante demonstraram que a intensiva aplicação de fertilizantes, em áreas de aquíferos com alta vulnerabilidade pode comprometer a qualidade da água subterrânea. Desta forma, as populações rurais devem ser advertidas sobre os riscos que o consumo das águas contaminadas por fertilizantes pode causar a saúde humana e animal.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, Cássio Aranovich. **Contaminação de solos e do aquífero livre por fertilizantes tipo npk na região de águas claras, município de viamão, rs.** 2009. 109p. Monografia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

ALVES, D.B. Desenvolvimento da metodologia para preparacao de amostras para analise difratometrica de argilominerais no Centro de Pesquisas da Petrobras, **Boletim de Geociências da Petrobrás**, 1. (2): 157-175, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Construção de poços de monitoramento e amostragem: **NBR 13895**. Rio de Janeiro. 1997.

AVELAR, A.C.; FERREIRA, W.M.; MENEZES M.A. de B.C. Contribuição dos fertilizantes agrícolas para a dispersão do urânio no meio ambiente. **Revista saúde e ambiente/ Health and environment journal**, 8(2): 37-42.

BRADY NC AND WEIL RR. The nature and properties of soils. 12th ed., **Prentice Hall Upper Saddle River**, New Jersey, 881 p, 1999.

BANDEIRA Luiz Fernando Martins. **Estudo da lixiviação nítrica de concentrado fosfático**. 2002. Iniciação Científica - Centro de Tecnologia Mineral, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Orientadores: Francisco Eduardo Lapido Loureiro & Ramon Veras Veloso de Araujo. Brasília, 2002.

CAICEDO, N. O. L.; **Água subterrânea. In: Hidrogeologia: ciência e aplicação**. Porto Alegre, Edusp. Cap. 8, p.289 – 333.

CAMPOS, V. ; HYPOLITO, R. . Un estudio sobre contamination de acuíferos asociada a las actividades agrícolas-cuenca del Alto Tietê, Estado de São Paulo, Brasil. In: II Congresso Argentino de Hidrogeologia, 1999, Buenos Aires. II Congresso Argentino de Hidrogeologia, 1999. v. 13. p. 171-175.

CANTER, L. W.; KNOX, R. C.; FAIRCHILD, D. M. **Ground Water Quality Protection**. Michigan, Lewis Publishers. 562p, 1987.

CETESB. Amostragem e monitoramento das águas subterrâneas: **Norma CETESB 6410**. Rio de Janeiro, 1988.

COSTA, C. A. ; SCHNEIDER, I. A. H. ; RUBIO, Jorge . Remoção de Metais Pesados por Subproduto de Carvão. **Saneamento Ambiental**, Brasil, n. 59, p. 50-56, 1999.

CPRM. 2005. **Mapa Hidrogeológico do Estado do Rio Grande do Sul**. Rio de Janeiro, CPRM. Escala 1:750.000.

CPRM. 2006. **Mapa Geológico do Estado do Rio Grande do Sul**. Rio de Janeiro, CPRM. Escala 1:750.000.

CUSTÓDIO, E. & LLAMAS, M. R.; **Hidrogeologia subterrânea**. 2ed. Barcelona, Omega. 1983. 2v.

DEUTSCH, W. J. **Groundwater Geochemistry: Fundamentals and applications to contamination**. New York, Lewis Publishers, 1997. 221p.

DORNELES, L. O.; **Caracterização do impacto sobre o nível freático causado por mineração de areia na região do litoral norte do Rio Grande do Sul**. 2007. 114p. Trabalho de graduação do curso de geologia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2007.

FEITOSA, A.C. **Hidrogeologia: Conceitos e aplicações**. Fortaleza: CPRM, LABHID-UFPE, 2008. 821p.

FREITAS, R.A.; COSTA, C.T.; TEDESCO, M.A.; CASTRO, M.A.H. 2004. Estudo do comportamento e potencialidade do aquífero relacionado a barreira marinha em Viamao-RS utilizando modelagem computacional. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE AGUAS SUBTERRANEAS, 13, 2004, Cuiaba, MT. **Anais...**São Paulo:ABAS, 2004.

FORMOSO, M.L.L. 1980. Técnicas analíticas e instrumentais aplicadas a geologia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA. 31. 1980. Camboriú, SC. **Anais...**SBG. V.4, 111p.

FERNANDES, M. A. B., SANTIAGO, M. M. F., GOMES, D. F., FILHO, J. M., FRISCHKORN, H., LIMA, J. O. G.; A Origem dos Cloretos nas Águas Subterrâneas na Chapada do Apodi – Ceará. **Revista Águas Subterrâneas**, V.19, n.1, p.25-34, 2005.

FERNANDES, E.; DIAS, V. P.; Fertilizantes: Uma visão global sintética. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro. n. 24, p. 97-138, 2006.

GIOVANNINI, C. A.; **Contribuição ao conhecimento geológico e ambiental do município de Xangri-Lá, litoral norte do Rio Grande do Sul**. 1995. 91p. Dissertação de mestrado em geociências. Instituto de geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1995.

GOOGLE 2009. Google Earth. Software. Disponível em: earth.google.com Herlinger Jr., R; Vieiro A. P. 2004. Estimativa da recarga do Aquífero Coxilha das Lombas através do método balanço de cloretos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE AGUAS SUBTERRANEAS, 13, 2004, Cuiabá, MT. **Anais...**São Paulo: ABAS, 2004.

HOLZ, M.; DE ROS, L. F.; **Geologia do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre, 2000. 444p.

HOSSEINPUR, A.R; BIABANAKI, F.S. Impact of fertilizer phosphorus application on phosphorus release kinetics in some calcareous soils. **Environ Geol**, 56:1065–1069, 2009.

ISHERWOOD, K. F.; Mineral fertilizer use and the environment. **International Fertilizer Industry Association Paris**. IFA. 63p, 2000.

JARVIS, K.E; GRAY, A.L; HOUK, R.S. Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Chapman and Hall**: New York. 1992.

KOEPPEN, W. 1948. Climatologia: con un estudio de los climas de La Tierra. México. **Fondo de Cultura Economica**, 478 p, 1948.

LICHT Otávio Augusto Boni. **A geoquímica multielementar na gestão ambiental**. 2001. 209p. Tese de doutorado. Curso de Pós-Graduação em Geologia, Universidade Federal do Paraná, 2001.

LIU JIE; DUAN CHANG-QUN; ZHU YI-NIAN; ZHANG XUE-HONG; WANG CHENG-XIAN. Effect of chemical fertilizers on the fractionation of Cu, Cr and Ni in contaminated soil. **Environ Geol**, 52:1601–1606, 2007.

LOPES, A. V. G. **Caracterização química das águas subterrâneas do aquífero fissural do Município de Igaraci-PE**. 2005. 115p. Dissertação de Mestrado em Geociências, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2005.

MARIMON, M.P.C. **O Flúor nas Águas Subterrâneas da Formação Santa Maria, na região de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires, RS, Brasil**. 2006. 314p. Tese de doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

MACHADO, José Luiz Flores. **Compartimentação Espacial e Arcabouço Hidroestratigráfico do Sistema Aquífero Guarani no Rio Grande do Sul**. 2005. 237 Fls. Tese – Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Geologia – Área de Concentração em Geologia Sedimentar, UNISINOS, Porto Alegre, 2005.

MASTROCICCO, M; COLOMBANI, N; PALPACELLI, S. Fertilizers mobilization in alluvial aquifer: laboratory experiments. **Environ Geol**, 56:1371–1381, 2009.

METCALF AND EDDY. Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse. **Water resources and environmental engineering**. 3.ed. New York: McGraw-Hill, 1991.

MIRLEAN, Nicolai ; ROISENBERG, A. The effect of emissions of fertilizer production on the environment contamination by cadmium and arsenic in southern Brazil, 2006, 335 e 340. (Environmental Pollution, n. 143)

MIRLEAN, Nicolai ; ROISENBERG, A. . **Barreiras Geoquímicas e sua Importância na Prospecção Geoquímica**. In: Licht, O.A.B.; Mello, C.S.B.; Silva, C.R.. (Org.). Prospecção geoquímica de depósitos minerais metálicos, não metálicos, óleo e gás. 01 ed. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geoquímica/CPRM-Serviços Geológico do Brasil, 2007, v. 01, p. 245-252.

MORTVEDT, J.J., Heavy metal contaminants in inorganic and organic fertilisers. **Fert. Res.** **43**, 55–61, 1996.

NANI, Artur Schimdt. **O Flúor no Sistema Aquífero Serra Geral do Rio Grande do Sul: origem e condicionamento geológico**. 2008. 127p. Tese de doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

Notas Técnicas: CECO / UFRGS. Porto Alegre: Ceco. Ig. UFRGS, 1978.

OLIVEIRA, F. **Comportamento hidrogeoquímico do lençol freático em condições de uso intensivo de fertilizantes em lavouras de arroz na região de Gravataí, RS.** 2006. 65p. Monografia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

OTERO, N; VITÓRIA, L; SOLER, A; CANALS, A., Fertiliser characterization: major, trace and rare earth elements. **Applied Geochemistry**, 20, 1473- 1488, 2005.

PROCHNOW, L.I; CLEMENTET, C.A; DILIARD, E.F; MELIL, A; KAUWENBERGH, S. Identifcation of compounds present in single superphosphates produced from brazilian phosphate rocks using sem, edx, and x-ray techniques. **Soil Science**. Vol. 166, nº 5, U.S.A., 2001.

RHEINHEIMER, D. S; ANGHINONI, I; CONTE, E; Sorção de fósforo em função do teor inicial e de sistemas de manejo de solos. **R. Bras. Ci. Solo**, 27:41- 49, 2003.

ROISENBERG, A. ; VIERO, A. P. ; FREITAS, M. A. ; MACHADO, J. L. Os recursos hídricos subterrâneos no Rio Grande do Sul: uma visão sobre a saúde das águas e suas implicações na saúde das populações. In: Ianuzzi, R.; Frantz, J.C. (Org.). **50 Anos de Geologia**. Instituto de Geociências. Contribuições.. 01 ed. Porto Alegre: Centro de Investigações do Gondwana e Instituto de Geociências UFRGS, v. 01, p. 355-367, 2007.

ROISENBERG, C. **Hidrogeoquímica do sistema aquífero fraturado pré-cambriano e qualidade das águas subterrâneas do Município de Porto Alegre, RS.** 2001. 174p. Dissertação de Mestrado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

SHAND, P; DARBYSHIRE, D.P.F.; LOVE A.J.; EDMUNDS, W.M., Sr isotopes in natural water: Application to source characterization and water-rock interaction in contrasting landscapes. **Applied Geochemistry**, 24, 574-586, 2009.

SILVA, W.L ; MACHADO, Wilson ; MATOS, Rosa H. R. . Multi-elemental contamination and historic record in sediments from the Santos-Cubatão Estuarine System, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, p. 1490-1500, 2008.

SOUZA, Jocelyn Lopes; FERREIRA, Francisco José Fonseca. Anomalias aerogamaespectrométricas (K, Eu E Eth) da quadrícula de araras (SP) e suas relações com processos pedogenéticos e fertilizantes fosfatados. **Revista Brasileira de Geofísica**, 23(3): 251-274, 2005.

STRECK, E.V. *et al.* **Solos do Rio Grande do Sul.** Porto Alegre, EMATER/RS, 2008. 222 p.

TOMAZELLI, L. J.; VILLWOCK, J. A.; LOSS, E. L. & DENHARDT, E. A.; Aspectos da geomorfologia da região de Osório-Tramandaí, Rio Grande do Sul. IN: Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário. **Anais...**Porto Alegre, ABEQUA> 1987. p.141 – 153.

TOMAZELLI, L. J.; **Contribuição ao estudo dos sistemas deposicionais holocênicos do nordeste da Província Costeira do Rio Grande do Sul. – com ênfase no sistema Eólico.** 1990, 270p. Tese de Doutorado, Instituto de geociências, Universidade do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1990.

TOMAZELLI, L. J. ; VILLWOCK, J. A. O Cenozóico no Rio Grande do Sul: geologia da planície costeira. In: Michael Holz; Luiz Fernando De Ros. (Org.). **Geologia do Rio Grande do Sul.** Porto Alegre. Edições CIGO/UFRGS. p. 375-406, 2000.

TRIVELIN, P. C. O. Espectrometria de massas por deflexão magnética para determinações de razão isotópica de elementos leves. **Relatório Interno CENA/USP.** Piracicaba, 15p, 2001.

TUCCI, C. E. M. **Hidrologia: Ciência e aplicação.** Porto Alegre, Editora da UFRGS/ABRH, 2004. 943p.

VAN STRAITEN, P. Farming with rocks and minerals: challenges and opportunities. **An. Acad. Bras. Cienc.** 78(4): 731-747, 2006.

VITORIA, L.; OTERO, N.; SOLER, A., CANALS, A., Fertilizer characterization: isotopic data (N, S, O, C, and Sr). **Environ. Sci. & Technol.** 38, 3254-326, 2004.

VILLWOCK, J. A. & TOMAZELLI, L. J.; Notas explicativas para o mapa geológico em escala 1:100.000. Porto Alegre: UFRGS/CECO, curso de Pós-Graduação em geociências. 1984. 1v.

VILLWOCK, J. A. & TOMAZELLI, L. J.; Geologia costeira do Rio Grande do Sul. Notas técnicas, CECO, Instituto de geociências, UFRGS. Porto Alegre, 8:1-45, 1995.

WORLEY, Jenna; KVECH, Steve. ICP-MS. Disponível em: <http://www.cee.vt.edu/ewr/environmental/teach/smprimer/icpms/icpms.htm>, Janeiro de 2010.

8. ANEXOS

8.1. Tabelas de granulometria

CECO- CENTRO DE ESTUDOS DE GEOLOGIA COSTEIRA E OCEANICA

ANALISE INCOMPLETA DA AMOSTRA - PROGRAMA PANICOM / SAG

AMOSTRA: bga LOTE: 33
 PROJETO: L.H.:
 COLETA : // LATITUDE :
 ANALISE: // LONGITUDE:
 EQUIP: PROF:
 COR:

ESCALA (mm)	ESCALA (PHI)	MATERIAL (g)	FRE.SIM (%)	FRE.ACUM (%)
-4	16.0000	0.0000	0.000	0.0000
-3	8.0000	0.0000	0.000	0.0000
-2	4.0000	0.0000	0.000	0.0000
-1	2.0000	0.0000	0.000	0.0000
0	1.0000	0.0070	0.009	0.0087
1	0.5000	0.3232	0.402	0.4108
2	0.2500	0.5697	0.709	1.1196
3	0.1250	12.3819	15.405	16.5246
4	0.0620	14.3024	17.794	34.3189
8	0.0039	47.0068	58.484	92.8025
12	0.0002	5.7851	7.197	100.0000

PESO INICIAL DA AMOSTRA.....: 80.5500
 PESO INICIAL DE GROSSEIROS....: 27.7581
 PESO FINAL DE GROSSEIROS.....: 27.5842
 PESO FINAL DA AMOSTRA.....: 80.3761

COR DA AMOSTRA:

CLASSIFICACAO POR FREQUENCIA SIMPLES

CASCALHO....: 0.0000
 AREIA.....: 34.3189
 SILTE.....: 58.4836
 ARGILA.....: 7.1975

CLASSIFICACAO TEXTURAL (SHEPARD):

LAMA COM AREIA

Figura 41. Classificação de solo amostra BG-a.

CECO- CENTRO DE ESTUDOS DE GEOLOGIA COSTEIRA E OCEANICA

ANALISE INCOMPLETA DA AMOSTRA - PROGRAMA PANICOM / SAG

AMOSTRA: Bgb LOTE: 74
 PROJETO: L.H. :
 COLETA : // LATITUDE :
 ANALISE: // LONGITUDE:
 EQUIP: PROF:
 COR:

ESCALA (mm)	ESCALA (PHI)	MATERIAL (g)	FRE.SIM (%)	FRE.ACUM (%)
-4	16.0000	0.0000	0.000	0.0000
-3	8.0000	0.0000	0.000	0.0000
-2	4.0000	0.0000	0.000	0.0000
-1	2.0000	0.0000	0.000	0.0000
0	1.0000	0.0202	0.040	0.0402
1	0.5000	0.2008	0.399	0.4394
2	0.2500	0.6218	1.236	1.6755
3	0.1250	6.3170	12.558	14.2339
4	0.0620	6.4230	12.769	27.0030
8	0.0039	35.0432	69.667	96.6698
12	0.0002	1.6751	3.330	100.0000

PESO INICIAL DA AMOSTRA.....: 50.3100
 PESO INICIAL DE GROSSEIROS...: 13.5917
 PESO FINAL DE GROSSEIROS.....: 13.5828
 PESO FINAL DA AMOSTRA.....: 50.3011

COR DA AMOSTRA:

CLASSIFICACAO POR FREQUENCIA SIMPLES

CASCALHO...: 0.0000
 AREIA.....: 27.0030
 SILTE.....: 69.6669
 ARGILA.....: 3.3301

CLASSIFICACAO TEXTURAL (SHEPARD):

LAMA COM AREIA

Figura 42. Classificação de solo amostra BG-b.

CECO- CENTRO DE ESTUDOS DE GEOLOGIA COSTEIRA E OCEANICA

ANALISE INCOMPLETA DA AMOSTRA - PROGRAMA PANICOM / SAG

AMOSTRA: 01a LOTE: 04
 PROJETO: L.H.:
 COLETA : // LATITUDE :
 ANALISE: // LONGITUDE:
 EQUIP: PROF:
 COR:

ESCALA (mm)	ESCALA (PHI)	MATERIAL (g)	FRE.SIM(%)	FRE.ACUM(%)
-4	16.0000	0.0000	0.000	0.0000
-3	8.0000	0.0000	0.000	0.0000
-2	4.0000	0.0000	0.000	0.0000
-1	2.0000	0.0374	0.045	0.0449
0	1.0000	0.1168	0.140	0.1849
1	0.5000	8.0214	9.619	9.8042
2	0.2500	16.0689	19.270	29.0741
3	0.1250	45.8412	54.973	84.0470
4	0.0620	5.2232	6.264	90.3107
8	0.0039	5.9299	7.111	97.4218
12	0.0002	2.1499	2.578	100.0000

PESO INICIAL DA AMOSTRA.....: 83.4800
 PESO INICIAL DE GROSSEIROS...: 75.4002
 PESO FINAL DE GROSSEIROS.....: 75.3089
 PESO FINAL DA AMOSTRA.....: 83.3887

COR DA AMOSTRA:

CLASSIFICACAO POR FREQUENCIA SIMPLES

CASCALHO...: 0.0449
 AREIA.....: 90.2658
 SILTE.....: 7.1111
 ARGILA.....: 2.5782

CLASSIFICACAO TEXTURAL (SHEPARD):

AREIA

Figura 43. Classificação de solo amostra BV-01a.

CECO- CENTRO DE ESTUDOS DE GEOLOGIA COSTEIRA E OCEANICA

ANALISE INCOMPLETA DA AMOSTRA - PROGRAMA PANICOM / SAG

AMOSTRA: 01b LOTE: 82
 PROJETO: L.H.:
 COLETA : // LATITUDE :
 ANALISE: // LONGITUDE:
 EQUIP: PROF:
 COR:

ESCALA (mm)	ESCALA (PHI)	MATERIAL (g)	FRE.SIM(%)	FRE.ACUM(%)
-4	16.0000	0.0000	0.000	0.0000
-3	8.0000	0.0000	0.000	0.0000
-2	4.0000	0.0000	0.000	0.0000
-1	2.0000	0.1619	0.326	0.3256
0	1.0000	0.2089	0.420	0.7457
1	0.5000	3.9600	7.964	8.7093
2	0.2500	7.5096	15.102	23.8111
3	0.1250	21.8826	44.006	67.8171
4	0.0620	2.4574	4.942	72.7589
8	0.0039	4.7010	9.454	82.2126
12	0.0002	8.8450	17.787	100.0000

PESO INICIAL DA AMOSTRA.....: 49.8000
 PESO INICIAL DE GROSSEIROS....: 36.2540
 PESO FINAL DE GROSSEIROS.....: 36.1804
 PESO FINAL DA AMOSTRA.....: 49.7264

COR DA AMOSTRA:

CLASSIFICACAO POR FREQUENCIA SIMPLES

CASCALHO...: 0.3256
 AREIA.....: 72.4333
 SILTE.....: 9.4537
 ARGILA.....: 17.7874

CLASSIFICACAO TEXTURAL (SHEPARD):

AREIA COM LAMA

Figura 44. Classificação de solo amostra BV-01b.

CECO- CENTRO DE ESTUDOS DE GEOLOGIA COSTEIRA E OCEANICA

ANALISE INCOMPLETA DA AMOSTRA - PROGRAMA PANICOM / SAG

AMOSTRA: 03a LOTE: 29
 PROJETO: L.H.:
 COLETA : // LATITUDE :
 ANALISE: // LONGITUDE:
 EQUIP: PROF:
 COR:

ESCALA (mm)	ESCALA (PHI)	MATERIAL (g)	FRE. SIM (%)	FRE. ACUM (%)
-4	16.0000	0.0000	0.000	0.0000
-3	8.0000	0.0000	0.000	0.0000
-2	4.0000	0.0000	0.000	0.0000
-1	2.0000	0.0000	0.000	0.0000
0	1.0000	0.3100	0.409	0.4088
1	0.5000	8.3664	11.034	11.4425
2	0.2500	17.3329	22.859	34.3012
3	0.1250	36.3580	47.949	82.2504
4	0.0620	2.6668	3.517	85.7674
8	0.0039	9.2020	12.136	97.9031
12	0.0002	1.5900	2.097	100.0000

PESO INICIAL DA AMOSTRA.....: 75.8800
 PESO INICIAL DE GROSSEIROS....: 65.0880
 PESO FINAL DE GROSSEIROS.....: 65.0341
 PESO FINAL DA AMOSTRA.....: 75.8261

COR DA AMOSTRA:

CLASSIFICACAO POR FREQUENCIA SIMPLES

CASCALHO...: 0.0000
 AREIA.....: 85.7674
 SILTE.....: 12.1356
 ARGILA.....: 2.0969

CLASSIFICACAO TEXTURAL (SHEPARD):

AREIA

Figura 45. Classificação de solo amostra BV-03a.

CECO- CENTRO DE ESTUDOS DE GEOLOGIA COSTEIRA E OCEANICA

ANALISE INCOMPLETA DA AMOSTRA - PROGRAMA PANICOM / SAG

AMOSTRA: 03b LOTE: 15

PROJETO: L.H.:

COLETA : // LATITUDE :

ANALISE: // LONGITUDE:

EQUIP: PROF:

COR:

ESCALA (mm)	ESCALA (PHI)	MATERIAL (g)	FRE. SIM (%)	FRE. ACUM (%)
-4	16.0000	0.0000	0.000	0.0000
-3	8.0000	0.0000	0.000	0.0000
-2	4.0000	0.0000	0.000	0.0000
-1	2.0000	0.0000	0.000	0.0000
0	1.0000	0.3349	0.411	0.4112
1	0.5000	8.2951	10.184	10.5952
2	0.2500	16.0505	19.706	30.3007
3	0.1250	43.6748	53.620	83.9212
4	0.0620	3.8690	4.750	88.6712
8	0.0039	5.7425	7.050	95.7214
12	0.0002	3.4850	4.279	100.0000

PESO INICIAL DA AMOSTRA.....: 81.4800

PESO INICIAL DE GROSSEIROS....: 72.2525

PESO FINAL DE GROSSEIROS.....: 72.2243

PESO FINAL DA AMOSTRA.....: 81.4518

COR DA AMOSTRA:

CLASSIFICACAO POR FREQUENCIA SIMPLES

CASCALHO....: 0.0000

AREIA.....: 88.6712

SILTE.....: 7.0502

ARGILA.....: 4.2786

CLASSIFICACAO TEXTURAL (SHEPARD):

AREIA

Figura 46. Classificação de solo amostra BV-01b.

8.2. Difratomogramas de raios-X

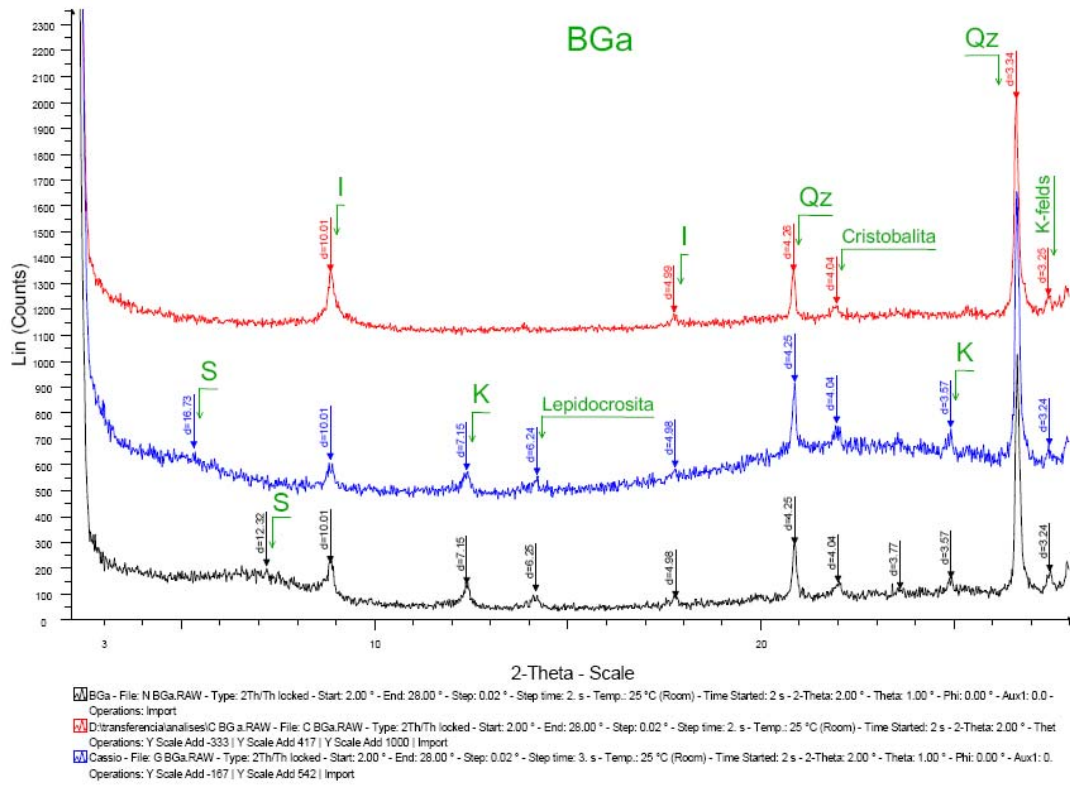


Figura 47. Difratomograma da amostra BG-a

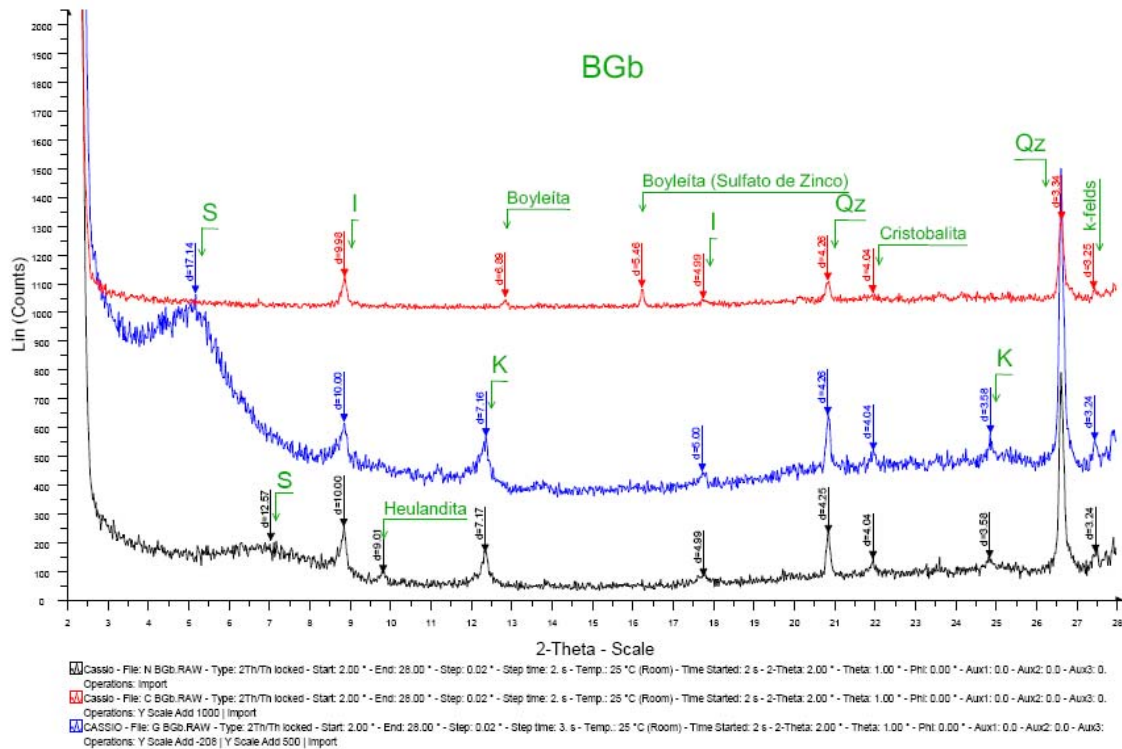


Figura 48. Difratomograma da amostra BG-b

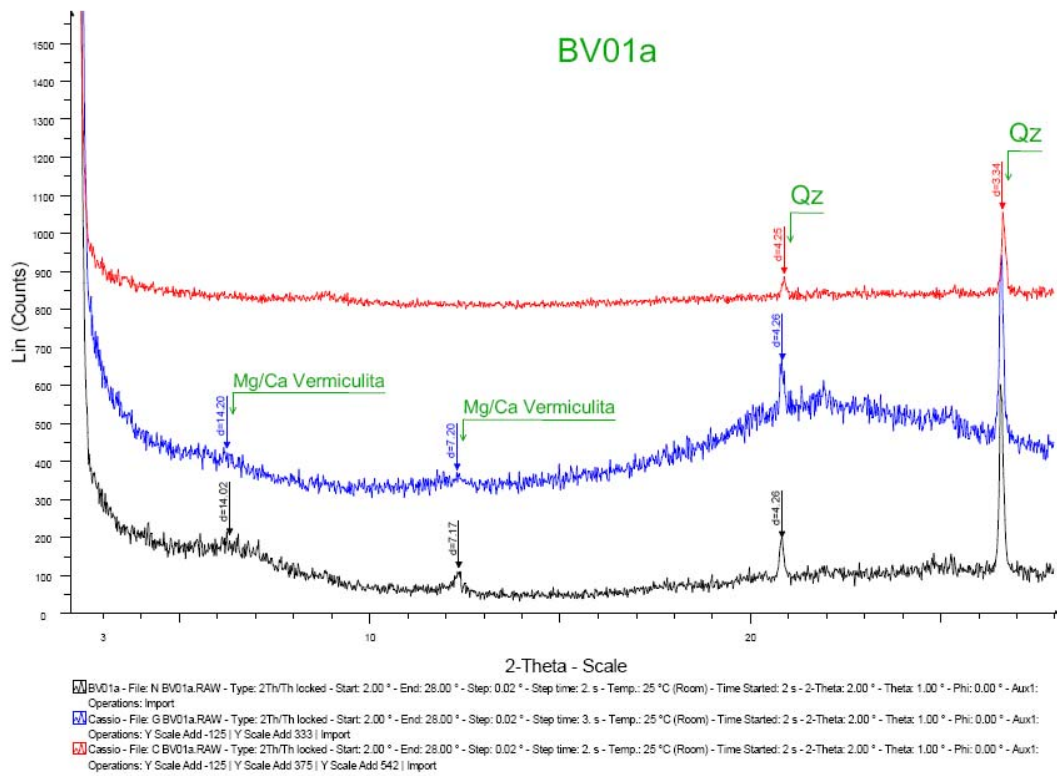


Figura 49. Difratoograma da amostra BV-01a.

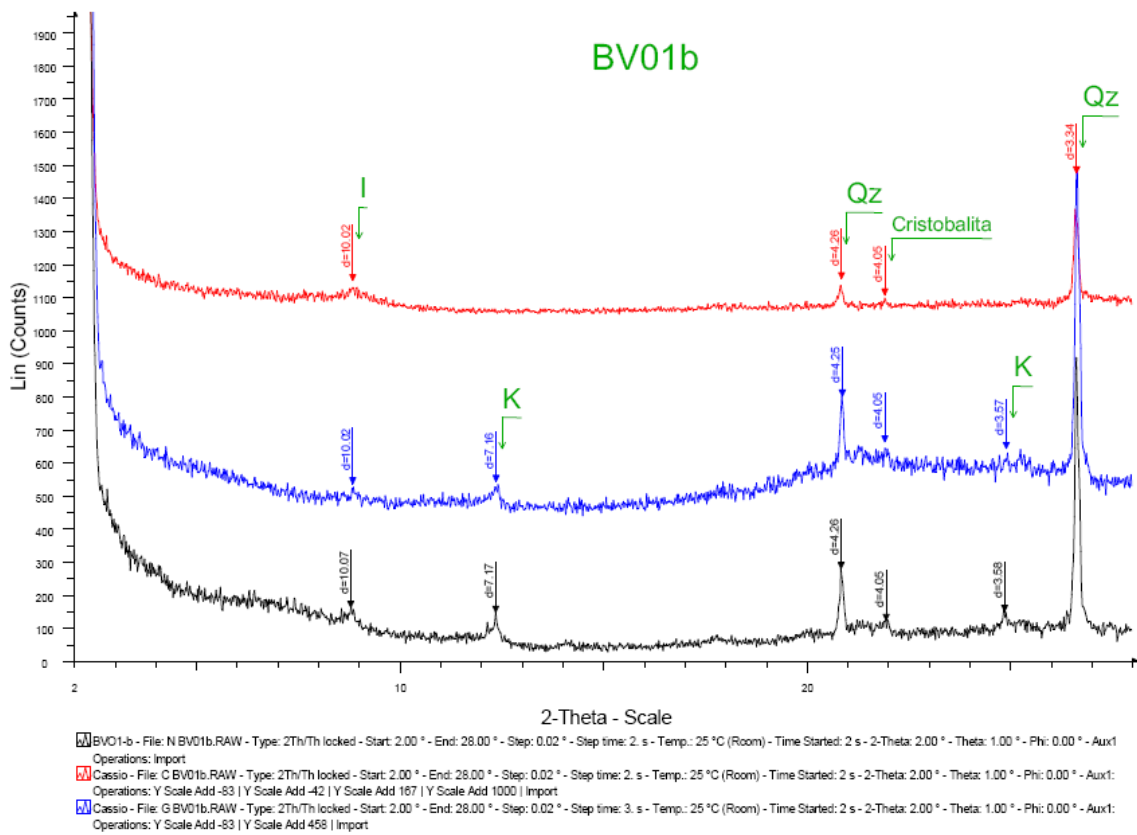


Figura 50. Difratoograma da amostra BV-01b.

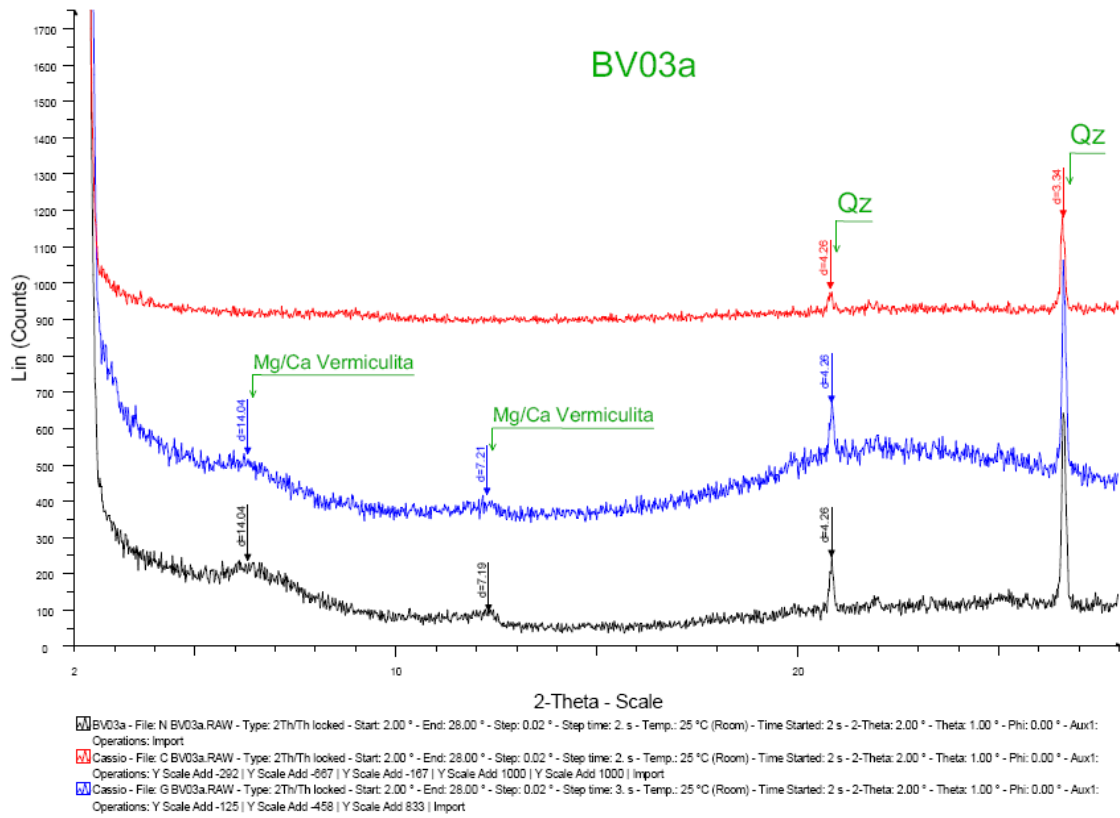


Figura 51. Difratoograma da amostra BV-03a.

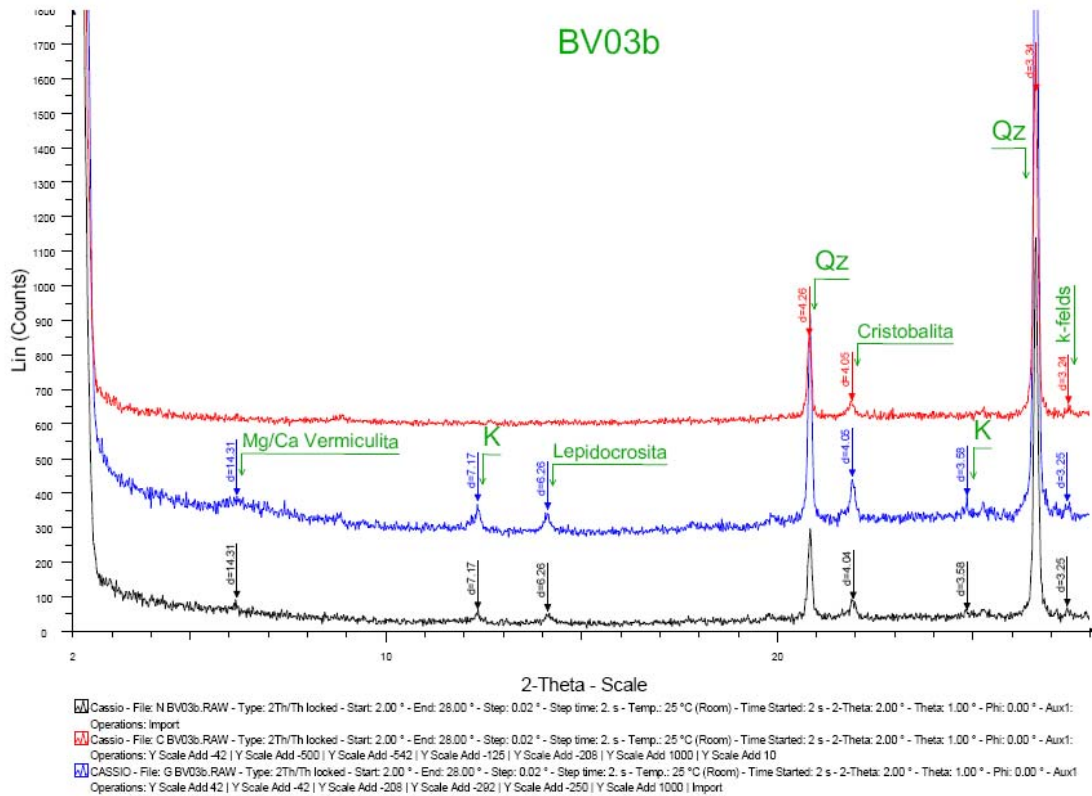


Figura 52. Difratoograma da amostra BV-03b.

8.3. Tabelas da norma holandesa e Resolução conama 396/08

8.3.1. Norma holandesa

Parâmetro	Concentração em peso seco (mg.kg ⁻¹)					
	Argila e MO = 0%.			Argila = 25% e MO = 10%		
	S	T	I	S	T	I
Inorgânicos						
Arsênio	15	21,7	28,4	29	42	55
Bário	39	80	121	200	413	625
Cádmio	0,4	3,3	6,1	0,8	6,4	12
Chumbo	50	181	312	85	308	530
Cobalto	4	29	53	20	130	240
Cobre	15	47	79	36	113	190
Cromo	50	120	190	100	240	380
Mercurio	0,2	3,5	6,6	0,3	5,2	10
Molibidênio	10	105	200	10	105	200
Níquel	10	35	60	35	123	210
Zinco	50	154	257	140	430	720
Compostos Inorgânicos						
Cianetos (livre)	1	11	20	1	11	20
Cianetos-complexados (pH<5)	5	328	650	5	328	650
Cianetos-complexados (pH= ou >5)	5	28	50	5	28	50
Tiocianetos (soma)	-	10	20	-	10	20
Compostos Aromáticos						
Benzeno	0,01	0,11	0,2	0,05	0,53	1
Tolueno	0,01	13	26	0,05	65	130
Etilbenzeno	0,01	5	10	0,05	25	50
Xileno (soma) ¹	0,01	2,5	5	0,05	12,5	25
Fenol	0,01	4	8	0,05	20	40
Creosol ²	-	0,5	1	-	2,5	5
Catenol	-	2	4	-	10	20
Resorcinol	-	1	2	-	5	10
Hidroquinona	-	1	2	-	5	10
Compostos Remanescentes						
Ciclohexano	0,02	27	54	0,1	135,1	270
Ftalatos (soma) ³	0,02	6	12	0,1	30,1	60
Hidrocarbonetos de petróleo totais (TPH)	10	505	1000	50	2.525	5.000
Piridina	0,02	0,11	0,2	0,1	0,55	1
Estireno	0,02	10	20	0,1	50,1	100
Tetrahidrofuram	0,02	0,05	0,08	0,1	0,25	0,4
Tetrahidrotiofeno	0,02	9	18	0,1	45,1	90
Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos						
PAH(soma 10) ⁴	0,2	4,1	8	1	20,5	40
Hidrocarbonetos Clorados						
Diclorometano	D	2	4	D	10	20
Triclorometano	0,0002	1	2	0,001	5	10
Tetraclorometano	0,0002	0,1	0,2	0,001	0,5	1
1,1-dicloroetano ⁵	-	25	50	-	25	50
1,2-dicloroetano	-	0,4	0,8	-	2	4
1,1,1-tricloroetano ⁵	-	25	50	-	25	50
1,1,2-tricloroetano ⁵	-	25	50	-	25	50
Vinilclorado	-	0,01	0,02	-	0,05	0,1
Cis 1,2-dicloroetano ⁵	-	25	50	-	25	50
Tricloroetano	0,0002	6	12	0,001	30	60
Tetracloroetano	0,0002	0,4	0,8	0,001	2	4
Hidrocarbonetos clorados remanescentes	-	2,5	50	-	25	50
Clorobenzeno (soma) ⁶	-	3	6	-	15	30
Monoclorobenzeno	D	-	-	D	-	-
Diclorobenzeno (soma)	0,002	-	-	0,01	-	-
Triclorobenzeno (soma)	0,002	-	-	0,01	-	-
Tetraclorobenzeno (soma)	0,002	-	-	0,0025	-	-
Pentaclorobenzeno	0,0005	-	-	0,0025	-	-
Hexaclorobenzeno	0,0005	-	-	0,0025	-	-
Clorofenol (soma) ⁷	-	1	2	-	5	10
Monoclorofenol (soma)	0,0005	-	-	0,0025	-	-
Diclorofenol (soma)	0,0006	-	-	0,003	-	-
Triclorofenol (soma)	0,0002	-	-	0,001	-	-
Tetraclorofenol	0,0002	-	-	0,001	-	-
Pentaclorofenol	0,0004	0,5	1	0,002	2,5	5
Cloronaftaleno	-	1	2	-	5	10
PCB (soma) ⁸	0,004	0,1	0,2	0,02	0,5	1

Figura 53. Valores de referência de qualidade e intervenção de solo – Padrão Holandês. Extraído de Feitosa (2008).

Parâmetro	Concentração em peso seco (mg.kg ⁻¹)					
	Argila e MO = 0%.			Argila = 25% e MO = 10%		
	S	T	I	S	T	I
Pesticidas						
DDD, DDE, DDT (soma) ⁹	0,0005	0,4	0,8	0,0025	2	4
Drins (soma) ¹⁰	-	0,4	0,8	-	2	4
Aldrin	0,0005	-	-	0,0025	-	-
Dieldrin	0,0001	-	-	0,0005	-	-
Endrin	0,0002	-	-	0,001	-	-
HCH-compostos (soma) ¹¹	-	0,2	0,4	-	1	2
Alfa - HCH	0,0005	-	-	0,0025	-	-
Beta - HCH	0,0002	-	-	0,001	-	-
Gama - HCH (lindano)	0,00001	-	-	0,00005	-	-
Clorados remanescentes	-	2,5	5	-	2,5	5
Carbaril	-	0,5	1	-	2,5	1
Carbofuran	-	0,2	0,4	-	1	2
Maneb	-	3,5	7	-	17,5	35
Atrazina	-	3,5	7	0,00005	3	6
Não-clorados remanescentes	-	5	10	-	5	10
Notas						
D - O valor de referência é menor do que o limite de detecção;	7 - Clorofenol (soma): soma de mono-, di-, tri-, tetra-, e					
1 - Xileno (soma): somatório das formas meta-, ortho- e paraxileno;	pentaclorofenol;					
2 - Creosol (soma): somatório das formas meta-, ortho- e paracreosol;	8 - Bifenilas policloradas (totais): para o valor de intervenção, considerou-se as formas PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, e 180. Para os valores de referência a mesma soma foi utilizada excluindo-se o PCB 118;					
3 - Ftalatos (soma): soma de ftalatos	9 - DDD, DDE, DDT (soma): soma de DDD, DDE e DDT;					
4 - PAH (soma): hidrocarbonetos poliaromáticos totais;	10 - Drins (soma): soma de Aldrin, Dieldrin e Endrin;					
5 - Os valores de intervenção foram calculados com base na circular "Intervention values soil remediation". Netherlands Government Gazete 95, de 24 de maio de 1994 e no RIVM report 725201007;	11 - HCH-compostos (soma): soma de alfa-, beta-, gama e delta-HCH;					
6 - Clorobenzeno (soma): soma do mono-, di-, tri-, tetra-, penta- e hexaclorobenzeno;						

Figura 54. (continuação) Valores de referência de qualidade e intervenção de solo – Padrão Holandês. Extraído de Feitosa (2008).

8.3.2. Resolução conama 396/08

Parâmetros	N° CAS	Usos Preponderantes da Água				Limite de Quantificação Praticável (LQP)
		Consumo Humano	Dessedentação de Animais	Irrigação	Recreação	
Parâmetros Inorgânicos das Águas Subterrâneas						
Alumínio	7429-90-5	200 (1)	5.000	5.000	200	50
Antimônio	7440-36-0	5	-	-	-	5
Arsênio	7440-38-2	10	200	-	50	8
Bário	7440-39-3	700	-	-	1.000	20
Berílio	7440-41-7	4	100	100	-	4
Boro	7440-42-8	500 (2)	5.000	500 (4)	1.000	200
Cádmio	7440-43-9	5	50	10	5	5
Chumbo	7439-92-1	10	100	5.000	50	10
Cianeto	57-12-5	70	-	-	100	50
Cloreto	16887-00-6	250.000 (1)	-	100.000 a 700.000	400.000	2.000
Cobalto	7440-48-4	-	1.000	50	-	10
Cobre	7440-50-	2.000	500	200	1.000	50
Cromo (Cr III + Cr VI)	16065831/18540299	50	1.000	100	50	10
Ferro	7439-89-6	300 (1)	-	5.000	300	100
Fluoreto	7782-41-4	1.500	2.000	1.000	-	500
Lítio	7439-93-2	-	-	2.500	-	100
Manganês	7439-96-5	100 (1)	50	200	100	25
Mercurio	7439-97-6	1	10	2	1	1
Molibdênio	7439-98-7	70	150	10	-	10
Níquel	7440-02-0	20 (3)	1.000	200	100	10
Nitrato (expresso em N)	14797-55-8	10.000	90.000	-	10.000	300
Nitrito (expresso em N)	14797-65-0	1.000	10.000	1.000	1.000	20
Prata	7440-22-4	100	-	-	50	10
Selênio	7782-49-2	10	50	20	10	10
Sódio	7440-23-5	200.000 (1)	-	-	300.000	1.000
STD	-	1.000.000 (1)	-	-	-	2.000
Sulfatos	-	250.000 (1)	1.000.000	-	400.000	5.000
Urânio	7440-61-1	15 (2,3)	200	10 (4); 100 (5)	-	50
Vanádio	7440-62-2	50	100	100	-	20
Zinco	7440-66-6	5.000 (1)	24.000	2.000	5.000	100
Parâmetros Orgânicos das Águas Subterrâneas						
Acrilamida	79-06-1	0,5	-	-	-	0,15
Benzeno	71-43-2	5	-	-	10	2
Benzo antraceno	56-55-3	0,05	-	-	-	0,15
Benzo fluoranteno	205-99-2	0,05	-	-	-	0,15
Benzo (K) fluoranteno	207-08-9	0,05	-	-	-	0,15
Benzo pireno	50-32-8	0,05	-	-	0,01	0,15
Cloreto de vinila	75-01-4	5	-	-	-	2
Clorofórmio	67-66-3	200	100	-	-	5
Criseno	218-01-9	0,05	-	-	-	0,15
1,2 Diclorobenzeno	95-50-1	1.000 (1)	-	-	-	5
1,4 Diclorobenzeno	106-46-7	300 (1)	-	-	-	5
1,2 Dicloroetano	107-06-2	10	-	-	10	5
1,1 Dicloroetano	75-35-4	30	-	-	0,3	5
1,2 Dicloroetano (cis+trans)	156-60-5 /156-59-2	50	-	-	-	5 para cada
Dibenzo antraceno	53-70-3	0,05	-	-	-	0,15
Diclorometano	75-09-2	20	50	-	-	10
Estireno	100-42-5	20	-	-	-	5
Etilbenzeno	100-41-4	200 (1)	-	-	-	5
Fenóis (10)	-	3	2	-	2	10
Indeno (1,2,3) pireno	193-39-005	0,05	-	-	-	0,15
PCBs (soma de 7) (9)	(9)	0,5	-	-	0,1	0,01 para cada
Tetracloro de carbono	56-23-5	2	5	-	3	2
Triclorobenzenos (1,2,4-TCB + 1,3,5-T + 1,2,3)	120-82-1; 108-70-3; 87-61-6.	20	-	-	-	5 para cada
Tetracloroetano	127-18-4	40	-	-	10	5
1,1,2 Tricloroetano	79-01-6	70	50	-	30	5
Tolueno	108-88-3	170 (*)	24	-	-	5
Xileno Total (o+m-p)	o-95-47-6/m-108-383/ p-106-42-3	300 (*)	-	-	-	5 para cada

Valores Máximos Permitidos (VMP) e os Limites de Quantificação Praticáveis (LQP) dos parâmetros químicos, Agrotóxicos e Micoorganismos das águas subterrâneas, de acordo com a Resolução CONAMA nº 396, para cada um dos usos considerados como preponderantes.

Figura 55. Parâmetros químicos com valores permitidos pelo CONAMA 396/08. Extraído de Feitosa (2008).

Parâmetros	Nº CAS	Usos Preponderantes da Água				Limite de Quantificação Praticável (LQP)
		Consumo Humano	Dessedentação de animais	Irrigação	Recreação	
Parâmetros Agrotóxicos das Águas Subterrâneas						
Alaclor	15972-60-8	20	-	-	3	0,1
Aldicarb + ald./sulfona + ald. sulfóxido	116-06-3 / 1646-88-4 / 646-87-3	10	11	54,9	-	3 para cada
Aldrin + Dieldrin	309-00-2 / 60-57-1	0,03	-	-	1	0,005 para cada
Atrazina	1912-24-9	2	5	10	-	0,5
Bentazona	25057-89-0	300	-	-	400	30
Carbofuran	1563-66-2	7	45	-	30	5
Clordano (cis + trans)	5103-71-9 / 5103-74-2	0,2	-	-	6	0,01 para cada
Clorotalonil	1897-45-6	30	170	5,8	-	0,1
Clorpirifós	2921-88-2	30	24	-	2	2
2,4-D	94-75-7	30	-	-	100	2
DDT (p,p'- DDT DDD) + p,p'- DDE + p,p'-DDD	50-29-33 / 72-55-9 / 72-54-8	2	-	-	3	0,01 para cada
Endosulfan (I + II) + sulfato	959-98-8 / 33213-65-9 / 1031-07-8	20	-	-	40	0,02 para cada
Endrin	72-20-8	0,6	-	-	1	0,01
Glifosato + Ampa	1071-83-6	500	280	0,13 (6) / 0,06 (7) / 0,04 (8)	200	30
Heptacloro+heptacloro epóxido	76-44-8 / 1024-57-3	0,03	-	-	3	0,01 para cada
Hexaclorobenzeno	118-74-1	1	0,52	-	-	0,01
Lindano (gama-BHC)	58-89-9	2	4	-	10	0,01
Malation	121-75-5	190	-	-	-	2
Metolacloro	51218-45-2	10	50	28	800	0,1
Metoxicloro	72-43-5	20	-	-	-	0,1
Molinato	2212-67-1	6	-	-	1	5
Pendimetalina	40487-42-1	20	-	-	600	0,1
Pentaclorofenol	87-86-5	9	-	-	10	2
Permetrina	52645-53-1	20	-	-	300	10
Propanil	709-98-8	20	-	-	1.000	10
Simazina	122-34-9	2	10	0,5	-	1
Trifuralina	1582-09-8	20	45	-	500	0,1
Microorganismos das Águas Subterrâneas						
E. coli	-	Ausentes	200	-	800	-
Enterococos	-	-	-	-	100	-
Coliformes termotolerantes	-	Ausentes	200	-	1.000	-
Notas						
(1) Efeito organoléptico ;		robifenila - nº CAS 35056-28-2), PCB 153 (2,2',4,4',5,5'-hexaclorobifenila - nº CAS 3505-1227-1) e PCB 180 (2,2',3,4,4',5,5'- heptaclorobifenila - nºCAS 35065-29-3);				
(2) Máxima concentração na água de irrigação em 100 anos (proteção de plantas e outros organismos);		(8) Fenóis que reagem com aminoantipirina, válido somente quando ocorre cloração. Os valores máximos permitidos para fenóis previnem a formação de gosto e odor indesejável na água quando da sua cloração. Para o caso de Limites de Quantificação (LQP ou LQA) maior que o valor de interesse, análises de perfil de sabor deverão ser realizadas de acordo com métodos analíticos padronizados antes e após a cloração da água. Resultado não objetável indicará atendimento ao padrão de qualidade requerido.				
(3) Máxima concentração na água de irrigação em 20 anos (proteção de plantas e outros organismos);		OBS. Unidades em µg/L ¹ , exceto para os microorganismos cuja unidade é nº/100 mL.				
(4) Taxa de irrigação ≤ 3500 m ³ /ha;						
(5) 3.500 < Taxa de irrigação ≤ 7.000 m ³ /ha;						
(6) 7.000 < Taxa de irrigação ≤ 12.000 m ³ /ha;						
(7) PCBs = somatória de PCB 28 (2,4,4'- triclоробifenila - nº CAS 7012-37-5), PCB 52 (2,2',5,5'- tetracлоробifenila - nº CAS 35693-99-3), PCB 101 (2,2',4,5,5'-Pentaclorobifenila - nº CAS 37680- 73-2), PCB 118 (2,3',4,4',5-pentaclorobifenila - nº CAS 31508-00-6), PCB 138 (2,2',3,4,4',5 - hexacloro -						

Valores Máximos Permitidos (VMP) e os Limites de Quantificação Praticáveis (LQP) dos parâmetros químicos, Agrotóxicos e Micoorganismos das águas subterrâneas de acordo com a Resolução CONAMA nº 396 para cada um dos usos considerados como preponderantes.

Figura 56. (continuação) Parâmetros químicos com valores permitidos pelo CONAMA 396/08. Extraído de Feitosa (2008).