

Fins da Geologia

Ingrid Aparecida Gomes
(Organizadora)

 **Atena**
Editora

Ano 2018

Ingrid Aparecida Gomes
(Organizadora)

Fins da Geologia

Atena Editora
2018

2018 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Geraldo Alves e Natália Sandrini

Revisão: Os autores

Conselho Editorial

- Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall’Acqua – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Profª Drª Juliane Sant’Ana Bento – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

G633f Gomes, Ingrid Aparecida.
Fins da geologia [recurso eletrônico] / Ingrid Aparecida Gomes. –
Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2018.

Formato: PDF
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia
ISBN 978-85-7247-020-9
DOI 10.22533/at.ed.209182112

1. Geologia. 2. Geologia química. I. Título.

CDD 550

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

2018

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

www.atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

A obra *“Estudos Geológicos Contemporâneos”* aborda uma série de livros de publicação da Atena Editora, em seu I volume, apresenta, em seus 11 capítulos, discussões de diferentes vertentes da Geologia, com ênfase na Geologia Química.

A Geologia engloba, atualmente, alguns dos campos mais promissores em termos de pesquisas atuais. Esta ciência estuda as diversas relações existentes entre natureza e o homem, principalmente os fatores de composição da crosta terrestre.

A percepção geológica possibilita a aquisição de conhecimentos e habilidades capazes de induzir mudanças de atitudes, resultando na construção de uma nova visão das relações do ser humano com o meio, e, portanto, gerando uma crescente demanda por profissionais atuantes nessas áreas.

A ideia moderna da Geologia refere-se a um processo de mudança física geral, formulada no sentido positivo e natural, temporalmente progressivo e acumulativo, segue certas regras, etapas específicas e contínuas, de suposto caráter universal. Como se tem visto, a ideia não é só o termo descritivo de um processo e sim um artefato mensurador e normalizador do meio físico, tais discussões não são apenas mais fundadas em critérios antropológicos, mas também são incluídos fatores caracterização, avaliação, investigação de anomalias, mais centrado nos aspectos litológicos.

Neste sentido, este volume dedicado a Geologia, apresenta artigos alinhados com estudos da natureza. A importância dos estudos geológicos dessas vertentes, é notada no cerne da ciência, tendo em vista o volume de artigos publicados. Nota-se também uma preocupação dos Geólogos e profissionais de áreas afins, em desvendar a realidade dos meios natural e antrópico.

Os organizadores da Atena Editora, agradecem especialmente os autores dos diversos capítulos apresentados, parabenizam a dedicação e esforço de cada um, os quais viabilizaram a construção dessa obra no viés da temática apresentada.

Por fim, desejamos que esta obra, fruto do esforço de muitos, seja seminal para todos que vierem a utilizá-la.

Ingrid Aparecida Gomes

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	8
CARACTERIZAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS DOS ARENITOS DA FORMAÇÃO FURNAS, REGIÃO DE CAMPO NOVO-PR	
Ricardo Maahs Norberto Dani Ericks Henrique Testa Elisa Oliveira da Costa	
DOI 10.22533/at.ed.2091821121	
CAPÍTULO 2	13
CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DA FORMAÇÃO IÇÁ	
Luciana F. Pereira Guilherme T. Bueno Thierry Allard	
DOI 10.22533/at.ed.2091821122	
CAPÍTULO 3	20
CONTRIBUIÇÃO À AVALIAÇÃO DO POTENCIAL GERADOR DE HIDROCARBONETOS DA FORMAÇÃO PIMENTEIRAS (DEVONIANO), NO ESTADO DO TOCANTINS, BACIA DO PARNAÍBA, BRASIL	
Iasmine Maciel Silva Souza Olívia Maria Cordeiro de Oliveira Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro Eliane Soares de Souza Jose Roberto Cerqueira Ilene Matanó Abreu Rafael Regueira Santos	
DOI 10.22533/at.ed.2091821123	
CAPÍTULO 4	30
AVALIAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS EM EXTRATOS DE ROCHAS GERADORAS DA BACIA DO AMAZONAS, FORMAÇÃO BARREIRINHA	
Artur Leal de Carvalho Barros Sidney Gonçalo de Lima Andrenilton Ferreira Silva Edymilaís da Silva Sousa Moisés Pereira de Araújo Sebastian Molina Calderón Afonso Cesar Rodrigues Nogueira	
DOI 10.22533/at.ed.2091821124	
CAPÍTULO 5	43
FATORES QUE AFETAM A BIODISPONIBILIDADE DE CONTAMINANTES METÁLICOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA BAÍA DE SEPETIBA, RIO DE JANEIRO, BRASIL	
Christiane do Nascimento Monte Ana Paula de Castro Rodrigues Alexandre Rafael de Freitas Renato Campello Cordeiro Ricardo Erthal Santelli Wilson Machado	
DOI 10.22533/at.ed.2091821125	

CAPÍTULO 6	58
ANOMALIAS GEOQUÍMICAS DE ESTRÔNCIO NO ESTADO DE ALAGOAS E PERSPECTIVAS DE MINERALIZAÇÕES	
Enjorras de Albuquerque Medeiros Lima	
Melissa Franzen	
Fernanda Soares de Miranda Torres	
DOI 10.22533/at.ed.2091821126	
CAPÍTULO 7	63
TEORES ANÔMALOS DE CROMO EM ASSOCIAÇÃO COM COBRE, FERRO E NÍQUEL NA REGIÃO DE JOAQUIM GOMES, NORDESTE DO ESTADO DE ALAGOAS	
Melissa Franzen	
Enjorras de Albuquerque Medeiros Lima	
Fernanda Soares de Miranda Torres	
DOI 10.22533/at.ed.2091821127	
CAPÍTULO 8	69
CONCENTRAÇÕES DE NITRATO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS EM ÁREA DE ATIVIDADE MINEIRA NO MUNICÍPIO DE CAÇAPAVA DO SUL, RS, BRASIL	
Cristiane Heredia Gomes	
Karine Persea Junges	
Diogo Gabriel Sperandio	
Rafael Lima Dessart	
Pedro Daniel da Cunha Kemerich	
DOI 10.22533/at.ed.2091821128	
CAPÍTULO 9	85
GEOQUÍMICA MOLECULAR DE ROCHAS GERADORAS DA FORMAÇÃO BARREIRINHA, MUNICÍPIO RURÓPOLIS – PARÁ, BACIA DO AMAZONAS	
Andrenilton Ferreira Silva	
Sidney Gonçalo de Lima	
Artur Leal Carvalho Barros	
Sebastian Molina Calderón	
Afonso Cesar Rodrigues Nogueira	
DOI 10.22533/at.ed.2091821129	
CAPÍTULO 10	98
SEPARAÇÃO DE ASFALTENOS POR CROMATOGRAFIA EM PLACA PREPARATIVA E ANÁLISE POR CG-EM DE BIOMARCADORES OCLUÍDOS	
Sidney Gonçalo de Lima	
Iara Samara de Alcantara Silva	
José Arimateia Dantas Lopes	
Igor Viegas Alves Fernandes de Souza	
Ramsés Capilla	
Georgiana Feitosa da Cruz	
DOI 10.22533/at.ed.20918211210	
CAPÍTULO 11	106
STUDY OF LITHOLOGIC INFLUENCE ON KARSTIC GEOMORPHOLOGY DEVELOPED ON PEDRO LEOPOLDO AND LAGOA SANTA MEMBER'S – SETE LAGOAS FORMATION/ MG, BRAZIL	
Amanda Rodrigues Lima da Silva	
Gizelle Guedes Cunha de Moura	
Letícia Amaral Cardoso	
Maria Luiza Menezes Cordeiro	

Rafael Queiroga Viana Machado
Ana Katuscia Pastana de Souza Weber
Marcia Rodrigues Marques
Ulisses Cyrino Penha

DOI 10.22533/at.ed.20918211211

SOBRE A ORGANIZADORA..... 117

CONCENTRAÇÕES DE NITRATO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS EM ÁREA DE ATIVIDADE MINEIRA NO MUNICÍPIO DE CAÇAPAVA DO SUL, RS, BRASIL

Cristiane Heredia Gomes

Universidade Federal do Pampa, Laboratório de Mineralogia e Petrografia
Caçapava do Sul, RS, Brasil

Karine Persea Junges

Geóloga, Universidade Federal do Pampa
Caçapava do Sul, RS, Brasil

Diogo Gabriel Sperandio

Universidade Federal do Pampa, Laboratório de Mineralogia e Petrografia
Caçapava do Sul, RS, Brasil

Rafael Lima Dessart

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Instituto de Pesquisas Hidráulicas
Porto Alegre, RS, Brasil

Pedro Daniel da Cunha Kemerich

Universidade Federal do Pampa, Engenharia Ambiental e Sanitária
Caçapava do Sul, RS, Brasil.

RESUMO: O nitrato é o contaminante inorgânico de maior preocupação nas águas subterrâneas originando-se principalmente de fertilizantes, cultivo do solo e esgoto humano. Devido a ações antrópicas sua concentração tem aumentado nas últimas décadas e valores máximos permitidos para águas potáveis foram estabelecidos em função de algumas doenças que são atribuídas ao consumo de água com concentração elevada de nitrato, em especial

a metahemoglobinemia infantil. Outra fonte que pode estar associada à contaminação por nitrato são os explosivos que possuem compostos nitrogenados em sua composição e são amplamente utilizados em atividades mineradoras para o processo de desmonte das rochas. Esta atividade está presente na região de Caçapava do Sul, a qual é responsável por cerca de 80% do pó de rocha produzido no Rio Grande do Sul. Este trabalho apresenta as análises realizadas em cinco pontos de coleta (duas amostras de águas de poço e três de arroio) com objetivo de verificar a influência da atividade mineira nas concentrações de nitrato das águas da região. Foram realizadas caracterizações de potencial Hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica, alcalinidade total, dureza total, cálcio, magnésio e nitrato. Todos os resultados dos parâmetros analisados estão de acordo com os padrões estabelecidos pela legislação brasileira. Além disso, eles refletem o intemperismo dos mármores dolomíticos que deram origem ao solo, a influência do particulado oriundo do beneficiamento de pó de rocha e consequente escoamento superficial das áreas drenadas pelo arroio e daquelas infiltradas no substrato rochoso de Caçapava do Sul.

PALAVRAS-CHAVE: Qualidade da água, Mineração, Metahemoglobinemia

ABSTRACT: Nitrate is the major inorganic

contaminant in groundwater originating mainly from four sources: application of manure, fertilizers and inorganic nitrogen, soil cultivation, human sewage, and naturally occurring atmospheric deposition. Due to anthropogenic actions, its concentration has increased in the last decades and maximum values allowed for drinking water were established by regulatory agencies due to some diseases that are attributed to the consumption of water with high concentration of nitrate, especially infant methemoglobinemia. Another source that may be associated with nitrate contamination is explosives that have nitrogen compounds in their composition and are widely used in mining activities for the process of dismantling rocks. Although the main sources of nitrate contamination are associated with animal excrement, nitrogen fertilizers, soil cultivation, and domestic effluents, mining activity may also represent a possible source of contamination. This activity is present in the region being responsible for about 80% of rock dust produced in Rio Grande do Sul. This work presents the analysis carried out in five points of the study area with the objective of verifying the influence of mining activity on nitrate concentrations of the region's waters. Sampling consisted of the collection of two samples of well water and three samples of water from streams located in the municipality of Caçapava do Sul, RS. Characterizations of pH, electrical conductivity, total alkalinity, total hardness, calcium, magnesium and nitrate were performed. All the parameters analyzed are in accordance with the standards established by Brazilian legislation. In addition, they reflect the weathering of the dolomite marbles that gave rise to the soil, the influence of the particulate from the processing of rock dust and consequent surface runoff of the areas drained by the stream and those infiltrated on the rocky substratum of Caçapava do Sul.

KEYWORDS: Water quality, Mining, Methemoglobinemia

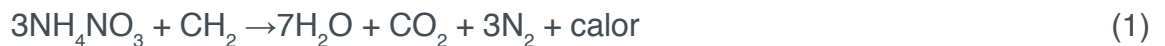
1 | INTRODUÇÃO

As águas residuais de mineração podem conter nitrogênio a partir da detonação de explosivos ricos em nitrogênio. Explosivos comuns utilizados em processos de desmonte de rochas podem contribuir ao longo do tempo para um aumento nos valores das concentrações normais de nitrato em áreas de mineração. Os compostos nitrogenados após a detonação são lixiviados e/ou depositados no solo e na água e podem vir a se tornar uma fonte contaminante. Assim, a partir das águas pluviométricas os compostos percolarem o solo, as falhas e as fraturas, e podem alcançar o aquífero da região (Teixeira *et al.* 2009). Contudo, os estudos e avaliações ambientais raramente consideram a lixiviação do nitrato nessas áreas.

Além dos fatores antrópicos, existem também fatores químicos que podem estar envolvidos na explicação quanto à presença desses compostos de nitrogênio em drenagens. Alguns exemplos são os minerais das rochas que contém nitrogênio de alta solubilidade em sua estrutura e as espécies de nitrogênio reativas, de modo que o nitrato, nitrito e amônia podem converter entre si, elevando as concentrações de um e baixando as de outro. Essas conversões geoquímicas podem envolver também a

atividade biológica, que é de difícil definição dentro do ambiente da mina (Teixeira *et al.* 2009).

A composição química dos explosivos utilizados na mineração possui uma grande variabilidade. Um exemplo é o Ammonium Nitrate Fuel Oil (ANFO), explosivo comercial de alto poder destrutivo e baixo custo, amplamente utilizado também na construção civil. Para o preparo do ANFO, são necessários 5,5% em massa de combustível/óleo (simplificado como CH₂) e 94,5% de nitrato de amônio (NH₄NO₃) no formato de grão ou (prill) do tipo agrícola industrial (Baird, 2011). Sua reação explosiva é dada pela equação 1, a saber:



Contudo, esta reação, muitas vezes, não é totalmente completa fazendo com que os compostos de nitrogênio fiquem disponíveis no ambiente, podendo ser transportado às drenagens posteriormente (Brochu, 2010). A lixiviação de NO₃ do explosivo pode ocorrer rapidamente, com 25% de NO₃ perdido após uma exposição de seis minutos e 50% após uma exposição de uma hora. Os valores de concentração destes compostos estão sujeitos a fatores como: o tratamento desses explosivos, manuseio, queda ou derrame do mesmo no local; a eficácia da explosão que inclui a perfuração e embalagem dos buracos; e a efetividade das denotações, ficando sujeito à lixiviação. As quantidades transportadas desses compostos, também, estão diretamente relacionadas ao fluxo de água presente no local e a extensão das superfícies de rocha que são 'lavadas' por este fluxo de água.

Neste sentido, foi estabelecido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) segundo as resoluções nº 357/2005 e nº 396/2008 para águas superficiais e subterrâneas respectivamente, o limite máximo de nitrato em 10 mg.L⁻¹.

A cidade de Caçapava do Sul-RS, onde se localiza a área de estudo deste trabalho, fundamenta sua economia no setor agrícola, pecuária e mineração de mármore dolomítico (Prefeitura Municipal de Caçapava do Sul, 2010). Assim, a atividade mineradora pode representar uma possível fonte de contaminação. A mineração na região é responsável por cerca de 80% do pó de rocha produzido do Rio Grande do Sul (Prefeitura Municipal de Caçapava do Sul, 2010). Sua exploração a partir do processo de desmonte das rochas se dá através do uso de explosivos, que contém compostos de nitrato em sua composição. A presença de nitrogênio inorgânico é muitas vezes uma clara indicação de saturação de nitrogênio antropogênico, pois os níveis inorgânicos de nitrogênio são geralmente baixos nas águas do estado natural (Sutton *et al.* 2011).

Na mineração a céu aberto, como na área de estudo, o depósito de minério normalmente se estende em subsuperfície. Assim, o avanço da mineração tende a atingir o nível da água subterrânea. Neste caso, o uso de explosivos é de aproximadamente 1 kg/m³ de rocha. Estima-se que cerca de 5% do carregamento total pode detonar

de forma incompleta. O design da explosão é mais simples do que nas operações subterrâneas e é mais fácil gerar um campo de explosão uniformemente distribuído (Halonen, 2012).

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo determinar o potencial de contaminação química na água por nitrato em decorrência da proximidade as mineradoras.

2 | ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo encontra-se a sudeste da zona urbana do município de Caçapava do Sul, localizada a 260 km da capital Porto Alegre (Fig. 1). Ela está assentada sobre a Suíte Granítica Caçapava do Sul, sendo circundada pelo Complexo Metamórfico Vacacaí. A Suíte Granítica Caçapava do Sul é formada por sienogranitos com idade aproximada de 562 ± 8 Ma (Remus *et al.* 2000) que contornam e intrudem monzogranitos e allanita granodioritos. O Complexo Metamórfico Vacacaí de idade Neoproterozóica é caracterizado por xistos, grafita xistos, quartzitos, anfibolitos e lentes de mármore (Chemale, 2000).

Na área de estudo existem sete mineradoras ativas, que diariamente utilizam explosivos para as detonações dos taludes.

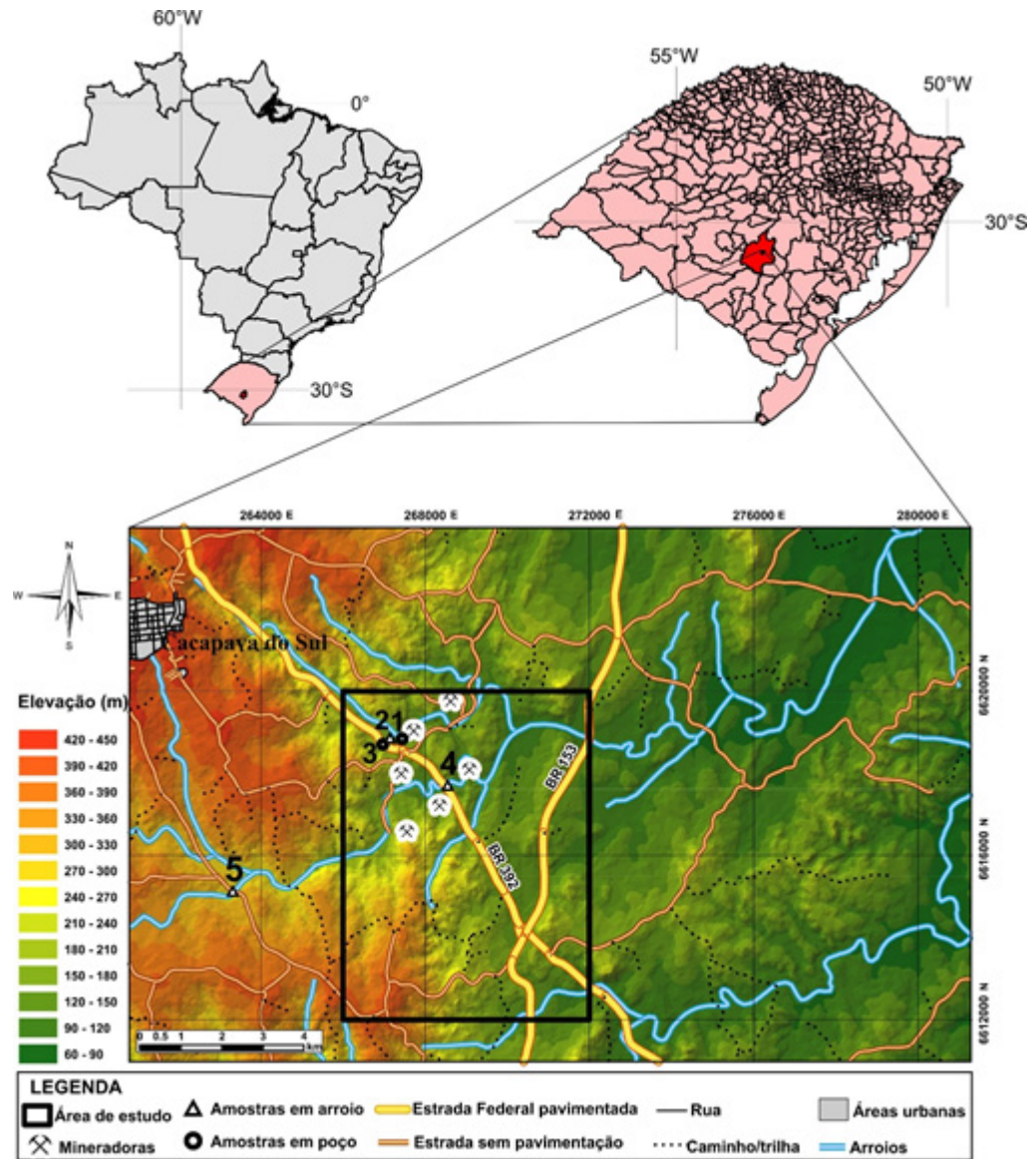


Figura 1. Mapa de localização da área de estudo com as principais vias de acesso e pontos de coleta de águas.

2.1 Abastecimento de Água

O abastecimento de água no município é realizado pela Companhia Riograndense de Saneamento (Corsan). Em 2010, na zona urbana do município de Caçapava do Sul 97,60% (Tabela 1) dos domicílios eram atendidos pela rede geral de abastecimento de água. Enquanto 2,19% eram atendidos por poço ou nascente, e apenas 0,21% dos domicílios urbanos eram abastecidos de outra forma (água de reservatório ou caixa, águas da chuva, carro-pipa, etc; Fundação de Economia e Estatística- FEE/RS). Na zona rural mais da metade dos domicílios (87,32%) são abastecidos por poços ou nascentes, 10,04% pela rede geral e apenas 2,64% dos domicílios rurais são abastecidos de outras formas (Tabela 1).

Tipo de Abastecimento	Zona Urbana		Zona Rural	
	Nº de Domicílios	%	Nº de Domicílios	%
Rede Geral	8931	97,6	296	10,04
Poço ou Nascente	200	2,19	2576	87,32
Outros	19	0,21	78	2,64

Tabela 1 - Forma de abastecimento de água em número e percentual de domicílios (Prefeitura Municipal de Caçapava do Sul, 2013).

2.2 Preparo de amostras e determinação de nitrato

O município de Caçapava do Sul possui 34 poços de captação cadastrados e distribuídos ao longo do território municipal (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais-CPRM através do Sistema de Informações de Águas Subterrâneas-Siagas). Destes, três estão ativos e se localizam dentro da área de estudo, dos quais somente dois foram possíveis o acesso e amostragem.

Ao total foram estabelecidos cinco pontos de coleta com a finalidade de adquirir amostras de água em afluentes e poços. As amostras foram estrategicamente selecionadas devido à proximidade com as mineradoras (Fig. 1) e para refletir a condição do ambiente em termos de impacto ambiental. No período de coleta (nov./2016), a profundidade do nível d'água do aquífero livre/ou semi-livre torna-se menor e, portanto, mais próxima das fontes de contaminação.

Nos pontos de coleta 1 e 3 foram amostradas águas de poços para as análises de água subterrânea (Fig. 1). Nestes poços a água é utilizada para o abastecimento de empresas mineradoras e, também, de uma comunidade local. Nos pontos 2, 4 e 5 foram amostradas as águas de arroio (Fig. 1). Vale ressaltar que os pontos de coleta 1, 2, 3 e 4 foram escolhidos com o objetivo de capturar a influência da atividade mineradora nas águas da região. O ponto de coleta 5, amostrado fora da área de estudo, visou servir de referencial para comparação com os outros pontos de coleta por estar fora da área de influência da atividade mineira. Neste ponto, também é realizada a captação de água para tratamento e abastecimento da cidade.

Para a coleta das amostras de água foram utilizadas garrafas de polietileno. As garrafas foram previamente descontaminadas com ácido nítrico a 10% por 48 horas e então foram lavadas com água destilada e colocadas para secar em incubadora a 25°C. Foram coletadas cinco amostras de água no verão de 2016, (Fig. 1), três amostras ao longo de um arroio (amostras 2, 3 e 4) e duas amostras de poço artesiano (amostras 1 e 3). Todas as amostras foram preservadas e analisadas em até dois dias após a data de coleta de acordo com os critérios específicos de ABNT (1987) e Funasa (2006).

As medidas de condutividade elétrica (CE) e pH foram determinadas no local da amostragem utilizando, respectivamente, o condutímetro portátil modelo 4200/Jenway e o pHmetro portátil CG837/Schott.

As análises de nitrato (NO_3) foram realizadas no Laboratório de Análises Química Pura Ltda em Porto Alegre. Para a determinação do nitrato foi utilizada a metodologia a seguir: 1) Tratamento da amostra: pipetar volumetricamente 50 mL de amostra límpida, filtrada se necessário, e colocar em Erlenmeyer, adicionar 1 mL de solução de HCl 1N e misturar totalmente. 2) Preparação de curva padrão: preparar padrões na faixa de 0 a 7 mg NO_3^- -N/L pela diluição a 50 mL de volume final. Tratar os padrões de nitrato da mesma maneira que as amostras. 3) Medição espectrofotométrica: ler a absorbância ou transmitância contra conjunto de água redestilada a zero de absorbância ou 100% de transmitância. Usar um comprimento de onda de 220 nm para obter a leitura de nitrato e um comprimento de onda de 275 nm para determinar a interferência devido à matéria orgânica dissolvida (Apha, 2005). Para tanto foi utilizada uma curva de calibração para estabelecer uma relação entre a absorbância da solução em diferentes concentrações. A curva de calibração do nitrato foi realizada a partir da solução estoque de nitrato, conforme descrito na NBR 12620. No preparo da solução estoque de nitrato utilizou-se: secar a 105°C por 24 horas, nitrato de potássio Pa (KNO_3), dissolver 0,7218g em água e diluir a 100 ml.

Os resultados de nitrato são obtidos através da equação da reta resultante e da curva de calibração preparada e calculados conforme a equação 2, a saber:

$$\text{Mg. L}^{-1} \text{ de NO}_3 = \frac{\text{absorbância} - 0,0181}{0,3996} \quad (2)$$

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

As características químicas de águas refletem o meio pelo qual ela percola. Assim, é esperada uma relação próxima entre a composição da água e da localização das amostras. Entre os parâmetros de qualidade da água para o consumo humano, o nitrato é um ânion em destaque em várias pesquisas científicas e está relacionada a uma ampla variedade de fontes de contaminação industrial, agrícola e urbana.

Os resultados obtidos a partir das análises das águas de poços e de arroio no município de Caçapava do Sul são apresentados na Tabela 2 e correspondem a determinação de pH, condutividade elétrica, dureza total, cálcio, magnésio, alcalinidade total, nitrato e tipo de água.

Amostra	Tipo de Água	pH	CE ($\mu\text{S/cm}$)	Dureza Total ($\text{CaCO}_3 \text{ mg.L}^{-1}$)	Cálcio (mg Ca.L^{-1})	Magnésio (mg Mg.L^{-1})	Alcalinidade Total ($\text{CaCO}_3 \text{ mg.L}^{-1}$)	Nitrato ($\text{mg NO}_3\text{-N.L}^{-1}$)
1	Poço	7,23	405	412	168,34	2369,35	116	8,09
2	Arroio	6,73	84,7	56	43,29	123,63	18	3,31
3	Poço	6,52	162,4	120	84,97	340,64	38	1,85
4	Arroio	6,62	85,8	60	52,91	68,99	16	1,98
5	Arroio	6,98	34,6	20	24,05	39,36	14	1,72

Tabela 2. Resultados obtidos das análises de determinação de nitrato para as amostras de água estudadas.

3.1 Nitrato

As amostras 1 e 2 subterrânea e superficial, respectivamente, apresentaram os valores mais elevados para nitrato, sendo eles $8,09 \text{ mg NO}_3 \text{ mg.L}^{-1}$ e $3,32 \text{ mg NO}_3 \text{ mg.L}^{-1}$ (Tabela 2). As demais amostras apresentaram valores relativamente inferiores a estas: amostra 3 - $1,85 \text{ mg NO}_3 \text{ mg.L}^{-1}$, amostra 4 - $1,98 \text{ mg NO}_3 \text{ mg.L}^{-1}$ e amostra 5 - $1,72 \text{ mg.L}^{-1}$. Todas as cinco amostras analisadas apresentaram resultados inferiores a $10 \text{ mg NO}_3 \text{ mg.L}^{-1}$, valor máximo permitido pela legislação brasileira (Brasil, 2011). Contudo, as amostras 1 e 2 merecem atenção, visto que seus valores são superiores ao padrão. Isto sugere uma influência da atividade mineradora na região, possivelmente em função da localização desses pontos de coleta.

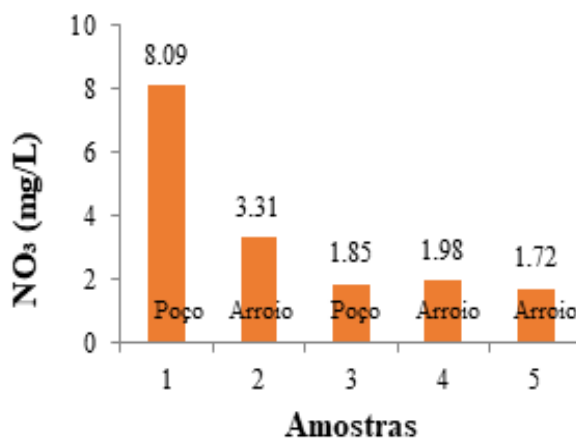


Figura 2. Gráfico das concentrações de nitrato para as amostras de água estudadas.

Nestas áreas o emprego de explosivos que possuem compostos nitrogenados em sua composição é comum nos processos de desmonte das rochas. Estes compostos após a detonação ficam à disposição no meio ambiente e estão sujeitos a lixiviação. Neste sentido, podem ser carregados para os cursos de águas superficiais ou percolar através do solo e rocha e atingir o aquífero da região.

As análises dos percentuais de nitrato, pH e CE, indicam, para cada parâmetro, uma boa homogeneidade com, apenas, pequenas variações ao longo das amostras. Apenas a amostra 1 se destaca nesse sentido (Tabela 2). O enriquecimento dessa

água em nitrato nos faz pensar que a carga minerária proveniente de explosões tem maior importância no comportamento da água na amostra 1, em detrimento à localização das outras amostras. Visto que, a área em questão é rural e é desprovida de altas taxas de ocupação populacional.

3.2 Potencial Hidrogeniônico - pH

O pH das amostras a 25°C variaram de 6,52 a 7,23. A média do pH das amostras 2 a 5 foi de 6,71, indicando águas neutras. Somente na amostra 1 (poço) próxima de mineradora o pH foi de 7,23, indicando água alcalina (Figura 3). Para este parâmetro as águas superficiais são classificadas como Classe I pela Resolução CONAMA n.º 357 que estabelece a variação do pH entre 6,0 e 9,0

3.3 Condutividade Elétrica

Um importante parâmetro analisado na caracterização dessas águas foi a condutividade elétrica (CE), visto que águas captadas em aquíferos não contaminadas por efluentes domésticos apresentam valores inferiores a $50 \mu\text{S cm}^{-1}$ (Cortez *et al.* 2000). Assim, se as águas apresentarem valores acima deste limiar, pode-se pensar na possibilidade de as mesmas estarem contaminadas em decorrência da atividade antrópica. A condutividade elétrica é uma medida da capacidade de uma solução aquosa de conduzir uma corrente elétrica devido à presença de íons. Essa propriedade varia com a concentração total de substâncias ionizadas dissolvidas na água, a temperatura, a mobilidade iônica, a valência iônica e a concentração real e relativa de cada íon. Quanto maior a quantidade de íons dissolvidos, maior a condutividade elétrica da água. A condutividade elétrica é uma medida indireta da concentração de poluentes. Níveis acima de $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ indicam ambientes impactados, mas não indicam quantidades relativas dos vários componentes. Valores altos podem indicar características corrosivas da água (CETESB, 2015).

A condutividade elétrica das águas dos pontos de coleta estudados variou de 34,6 a $405 \mu\text{S cm}^{-1}$ (Tabela 2; Fig. 3). No arroio (amostras 2, 4 e 5), os valores de condutividade elétrica variaram de 34,6 a $84,7 \mu\text{S cm}^{-1}$. Nas amostras de poços (1 e 3) os valores de CE foram mais elevados, variando de 162,4 a $405 \mu\text{S cm}^{-1}$ (Tabela 2; Fig. 3). O gráfico na Figura 3 mostra que os valores mais elevados de condutividade são obtidos na amostra 1.

3.4 .Alcalinidade

Três suposições podem ser feitas com base na alcalinidade total, que é a capacidade de tamponamento de água ou componentes de um efluente: i) alcalinidades de hidróxido e bicarbonato; ii) alcalinidade de hidrido; iii) alcalinidade do carbonato. Nas amostras analisadas, os resultados indicam a alcalinidade do bicarbonato, que coincide com a alcalinidade total.

A alcalinidade total variou de 14 a 116 $\text{CaCO}_3 \text{ mg L}^{-1}$ (Tabela 2; Fig. 3). As amostras 2, 3, 4 e 5 apresentaram valores de alcalinidade total inferiores a 50 $\text{CaCO}_3 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto que a amostra 1 apresentou o valor máximo de alcalinidade total, 116 $\text{CaCO}_3 \text{ mg L}^{-1}$. Vale observar que os valores mais elevados correspondem as duas amostras de água coletadas nos poços (Fig. 3).

A alcalinidade não é um risco potencial para a saúde pública. No entanto, altos valores estão associados diretamente aos processos de intemperismo químico (hidrólise parcial ou total) e também podem resultar em águas de sabor desagradável. A alcalinidade está associada à dureza, sendo responsável pela precipitação de carbonatos. Vale ressaltar que houve um aumento significativo nas amostras dos poços e do córrego Mangueirão, possivelmente devido ao excesso de carbonatos dissolvidos na água pela passagem pelo solo, conforme discutido anteriormente. Em um solo rico em calcário, o dióxido de carbono dissolvido na água pode solubilizá-lo, transformando-o em bicarbonato.

Os mármores participam de forma ativa nas reações de equilíbrio após a dissolução da dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e a calcita (CaCO_3) incorpora íons bicarbonato no sistema. Estes dois minerais são as principais fontes de cálcio e biotite, anfibólio e piroxena são as fontes de magnésio. Estes, principalmente observados nos granitos da região, apresentam maior estabilidade em relação ao comportamento químico-intemperismo. De qualquer forma, a dissolução desses minerais ocorre melhor em reações químicas a um pH em torno de 7.

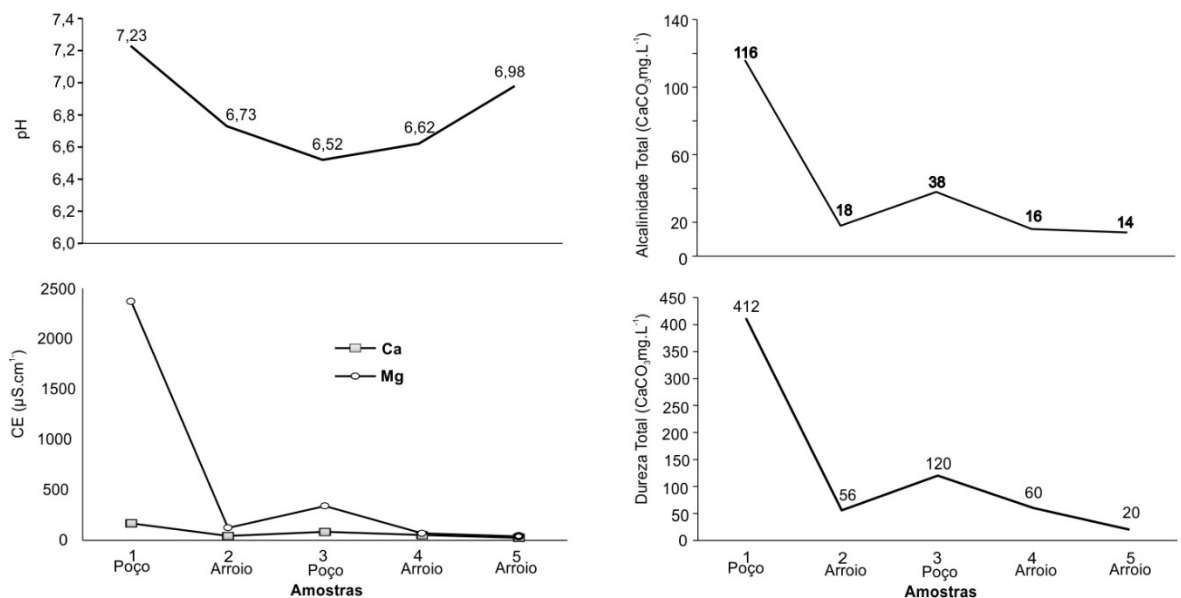


Figura 3. A) pH, B) Alcalinidade total ($\text{CaCO}_3 \text{ mg L}^{-1}$), C) Condutividade elétrica-CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$) e D) Dureza total ($\text{CaCO}_3 \text{ mg L}^{-1}$)

3.5 Dureza Total

Na amostra 1, foi encontrado o maior valor em termos de dureza total (412 $\text{CaCO}_3 \text{ mg L}^{-1}$), quantidade de cálcio (168,34 mg L^{-1}) e magnésio (2369,35 mg L^{-1}). Neste ponto, também, a água foi classificada como dura, e a condutividade elétrica foi

de $405 \mu\text{S cm}^{-1}$. Além disso, as amostras mostram que os níveis de íons cálcio variam de um mínimo de $24,05 \text{ mg L}^{-1}$ no ponto de coleta 5 até um máximo de $168,34 \text{ mg L}^{-1}$ no ponto de coleta 1. O mesmo fenômeno foi observado para os níveis de íons magnésio, cujas concentrações variaram de $39,36$ a $2369,35 \text{ mg L}^{-1}$. Os níveis mais elevados de cálcio e magnésio nos poços de água, quando comparados a outros pontos de coleta, refletem a assinatura geoquímica dos mármore encontrados na região.

Segundo Portaria nº 1469/2000 do Ministério da Saúde, a dureza total máxima em água potável é de 500 mg L^{-1} de CaCO_3 . No entanto, valores acima de 150 mg L^{-1} já são visíveis, com efeito laxante e sabor desagradável (CETESB, 2015). Como mostrado na Figura 3, observamos uma correlação positiva entre a dureza registrada e os íons de cálcio (quadrados) e magnésio (losango) das amostras. Isso sugere que a dureza dessas águas provavelmente tem um impacto direto na composição dos tipos de rochas do Complexo Passo Feio, com significativos leitos de mármore. A correlação mais significativa foi encontrada entre a dureza total e os íons de magnésio ($r = 99\%$; Fig. 3); mas a correlação obtida entre a dureza total e os íons cálcio foi $r = 96\%$. Isso confirma que a dureza nas águas do arroio e nos poços estudados se deve principalmente da dissolução de minerais provenientes da dissolução de minerais ricos em magnésio provenientes de litologias próximas e ao bicarbonato de cálcio. Assim, a dissolução da dolomita durante o processo de interação fluido/rocha é responsável pela presença de bicarbonatos de cálcio nas águas superficiais.

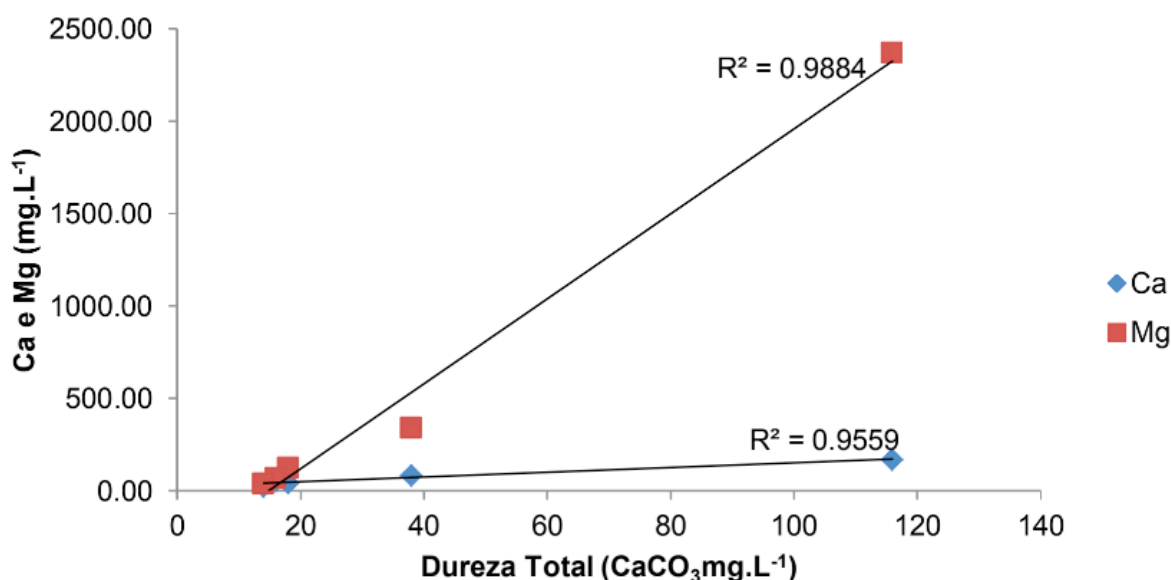


Figura 3. Relação de cálcio e magnésio (mg L^{-1}) com a Dureza Total (mg L^{-1}). Quadrados vermelhos correspondem ao conteúdo de magnésio e losango azul a cálcio.

Segundo a classificação de Sawyer et al. (2000), as amostras 2, 4 e 5 (arroio) podem ser classificadas em águas moles ($< 75 \text{ mg L}^{-1}$). O ponto de coleta da amostra 3 (poço) corresponde a águas moderadamente duras (entre 75 e 150 mg L^{-1}). A amostra

1 (poço) corresponde a águas muito duras (> 300 mg L⁻¹).

Os dados apresentados corroboram as classificações de dureza para águas urbanas e rurais do Brasil e do Rio Grande do Sul (Gomes et al., 2017; Rosa et al., 2015; Barroso et al., 2015; Schmidt et al., 2015; Constantin et al., 2014; Abdalla et al., 2010; Conceição et al., 2007).

3.6 Análise estatística

Os períodos de mineração e seca favoreceram o aumento do material particulado na área de estudo. Isso sugere um aumento nos diagnósticos médicos de vômitos, diarreia e problemas respiratórios na população local. Além disso, a dureza da água causa incrustações em chuveiros, destiladores e outros sistemas de água quente. Esses fatores são relatados pelos moradores locais e destacam o sabor “pesado” e salgado da água. O sabor salgado da água está provavelmente associado a outros íons, além de sais de cálcio e magnésio, como sódio, potássio, bicarbonato, cloreto e sulfato (Esteves, 1998).

Assim, o coeficiente de correlação de Pearson foi utilizado para relacionar os parâmetros analisados, possibilitando o conhecimento sobre a qualidade das águas. A maneira mais comum de apresentar e analisar conjuntos de dados bivariados é através dos eixos X e Y, a correlação mede a similitude entre duas variáveis diferentes. Assim, o valor pode ser calculado de acordo com a equação (3).

$$\rho = \frac{\frac{1}{n}\sum(X_i - M_x)(Y_i - M_y)}{\sigma_x \sigma_y}$$

(3)

Sendo, X_i é o valor da variável X, M_x a média dos valores de X, Y_i é o valor da variável Y, M_y a média dos valores de Y, σ_x o desvio padrão de X e σ_y o desvio padrão de Y.

Esse coeficiente varia entre valores de -1 a +1. As amostras que se correlacionam linearmente entre si têm um valor mais próximo de 1 em um módulo. O conceito de correlação refere-se a uma associação numérica entre duas variáveis, não necessariamente implicando uma relação de causa e efeito. Para uma melhor análise das correlações, valores com forte e muito forte correlação de Pearson (> 0,7) foram destacados na tabela (MUKAKA, 2012). Usando o coeficiente de Pearson, é possível resumir a relação entre duas variáveis.

A Tabela 3 mostra correlações positivas fortes entre pH, Mg e nitrato. Correlações positivas muito fortes entre CE, dureza total, cálcio, magnésio, alcalinidade total e nitrato; dureza total, cálcio, magnésio, alcalinidade total e nitrato; Cálcio e magnésio, alcalinidade total e nitrato; magnésio e alcalinidade total e nitrato; e alcalinidade total e nitrato.

	pH	CE	Dureza Total	Cálcio	Magnésio	Alcalinidade Total	Nitrato
pH	1,00						
CE	0,60	1,00					
Dureza Total	0,66	1,00	1,00				
Cálcio	0,53	1,00	0,98	1,00			
Magnésio	0,75	0,98	0,99	0,96	1,00		
Alcalinidade Total	0,69	0,99	1,00	0,98	0,99	1,00	
Nitrato	0,77	0,92	0,94	0,88	0,96	0,94	1,00

Tabela 3. Matriz de correlação de Pearson

Para agrupar as propriedades químicas das águas relacionadas, aplicamos a análise de componentes principais (PCA) com base na matriz de correlação entre os componentes e as variáveis padronizadas. Todas as análises foram realizadas utilizando o pacote estatístico de software XLSTAT, análise estatística 2018. Esse processo possibilita transformar linearmente um conjunto de variáveis originais em um novo conjunto, menor, de variáveis não-correlacionadas, facilitando o manuseio e a compreensão do fenômeno, sem perda significativa de informação (PALÁCIO, 2004). O modelo que melhor se ajustou aos dados é composto por quatro componentes, explicando 100% da variância total das variáveis originais (Tabela 4).

Variáveis	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
pH	0.085454	0.761084	0.086324	0.002439
CE	0.152087	0.060227	0.004268	0.079044
dureza total	0.155949	0.018788	0.004794	0.156840
cálcio	0.145492	0.126605	0.038017	0.112158
magnésio	0.157688	0.000350	0.005316	0.108952
alcalinidade total	0.156171	0.008632	0.064525	0.533938
nitrato	0.147159	0.024313	0.796756	0.006631
Autovalores (%)	6.336841	0.594867	0.066523	0.001770
Variância explicada (%)	90.52629	8.49810	0.95033	0.02528
Variância acumulada (%)	90.5263	99.0244	99.9747	100.00

Tabela 4. Fatores das variáveis químicas do modelo de análise da componente principal

O primeiro fator explica 90,52% da variabilidade dos dados, sendo seguido pelo segundo fator com 8,49% e o terceiro e quarto fatores com 0,95 e 0,02%. O fator 1 apresentou baixos coeficientes positivos para CE, dureza total, cálcio, magnésio, alcalinidade total e nitrato, possivelmente, refletindo a geologia próxima aos pontos de coleta. Explicada pela presença de mármores dolomíticos.

O fator 2 apresentou coeficiente elevado e positivo (>0,76) com o pH, e valores de coeficiente baixo com o cálcio (~0,12). Esta componente explica a influência do pH na dissolução de minerais ricos em cálcio. O fator 3 apresentou maior peso de nitrato, sendo a componente indicadora da influência da utilização de explosivos próximo aos

pontos de coleta. O fator 4 recebeu peso moderado com a alcalinidade total (~0,53).

Esse grupo de variáveis aponta para uma origem comum dos minerais, tais como: intemperismo das rochas que deram origem ao solo e consequente escoamento superficial das áreas drenadas pelo arroio e daquelas infiltradas no substrato rochoso de Caçapava do Sul.

Para complementar os estudos foi confeccionado um cartograma da região de estudo baseado na concentração de nitrato obtido nas análises de água. A Figura 5 apresenta esta variação da concentração de nitrato na área de estudo entre os pontos 1 a 5. Na região NE do cartograma encontra-se o maior valor para nitrato obtido nas amostras, que corresponde a amostra 1 coletada em poço. Vale ressaltar que esta amostra é a mais próxima da área de mineração (M5). OBSERVAR ALGUNS ERRINHOS JUNTO AO NORTE E CANTO INFERIOR DIREITO UM pi...

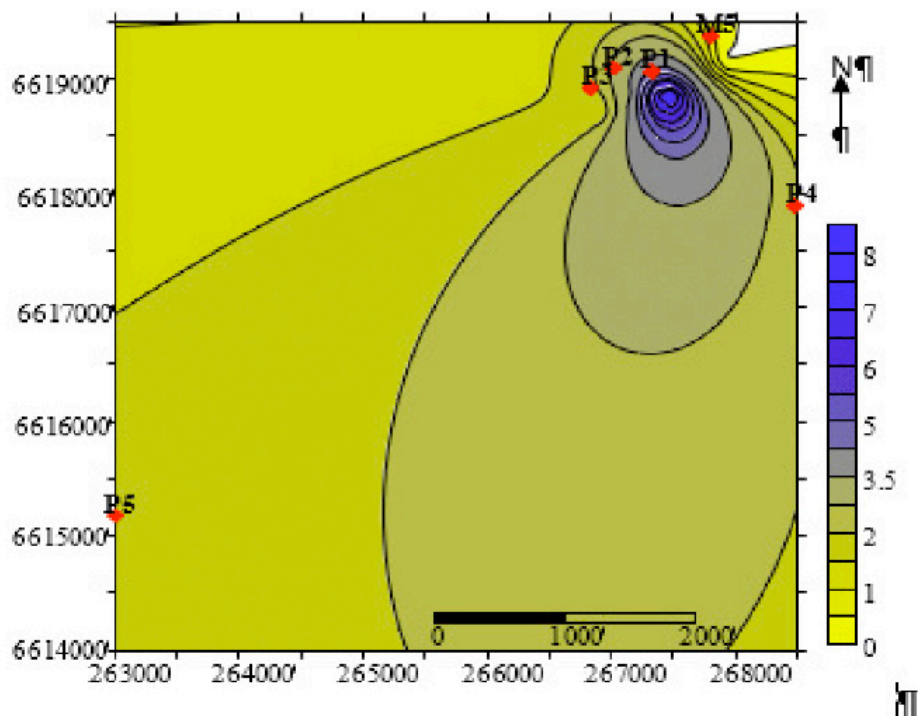


Figura. 5. Concentração de nitrato das amostras estudadas. Losango vermelho seguido da letra P = amostra. M5 = mineradora. Escala de cores em NO_3 (mg.L^{-1}).

4 | CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados, as águas dos poços e do arroio estudadas quanto a seus níveis de nitrato encontram-se dentro dos valores permitidos segundo a Portaria nº 518 de 23 de dezembro de 2014 do Ministério da Saúde. Os dados mostram que os fatores antrópicos associados a proximidade de atividade mineradora têm maior influência na evolução dos teores de nitrato em águas subterrâneas que em amostras cuja localização não sofre influência minerária. Em adição, elevados valores de condutividade elétrica e pH nos poços indicam que as águas subterrâneas

da área de estudo estão sendo afetadas por fontes de contaminação ricas em material particulado em suspensão, principalmente do beneficiamento de pó de mármore dolomítico.

A análise estatística dos dados indica uma contribuição de todas as variáveis envolvidas no estudo. No fator 1, baixa influência da CE, dureza total, cálcio, magnésio, alcalinidade total e nitrato. No fator 2, destacou-se um coeficiente alto ($>0,76$) no pH. Já nos fatores 3 e 4, observou-se maior peso de nitrato e peso moderado com a alcalinidade total ($\sim 0,53$), respectivamente. Isto refletindo o intemperismo dos mármore dolomíticos que deram origem ao solo, a influência do particulado oriundo do beneficiamento de pó de rocha e conseqüente escoamento superficial das áreas drenadas pelo arroio e daquelas infiltradas no substrato rochoso de Caçapava do Sul.

Ressalta-se que percentuais significativos das concentrações de nitrato estão próximo dos valores permitidos para o consumo humano estabelecido na Portaria, bem como de todos os outros parâmetros analisados. Assim, um controle contínuo e atemporal das concentrações de nitrato seria uma opção interessante para o controle da qualidade dessas águas e da saúde da população que faz uso da mesma.

5. REFERÊNCIAS

Apha. **American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater.** Washington, DC, USA. 21th Edition, 2005.

Associação brasileira de normas e técnicas – ABNT. **NBR 9898: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores.** Rio de Janeiro, 1987.

Baird, C. and Cann, M. **Química ambiental.** Tradução de Marco Tadeu Grassi. Bookman, Porto Alegre, 4^a Edição, 642-645. 2011.

Brasil. Conama - Conselho Nacional do Meio Ambiente. 2005. **Resolução CONAMA nº 518/2004.** Publicada no Diário Oficial da União – DOU nº 53, 18 mar. 2004, 58-63.

Brochu, S., 2010. **Assessment of ANFO on the environment – Technical Investigation 09-01,** DRDC Valcartier TM 2009-195; Defence R&D Canada – Valcartier; January 2010.

Chapelle, F. H. **Ground-water Microbiology and Geochemistry.** 2^a Edição, p. 477, 2000.

Chemale Jr., F. **Evolução geológica do Escudo Sul-rio-grandense.** In: Holz, M.; De Ros, L. F. (Eds.). Geologia do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: CIGO/UFRGS. (1): 13-52. 2000.

Conama (Conselho Nacional do Meio Ambiente). **Resolução CONAMA nº 357.** Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005, p. 58-63, 2005.

Conama (Conselho Nacional do Meio Ambiente). **Resolução CONAMA nº 396.** Publicada no DOU nº 66, de 07/04/2008, p. 64-68, 2008.

Cortez, C. M. B.; Tagliarini, E. M. and Tancredi, A. C. F. N. S. **Anais do 1 Joint World Congress on Groundwater,** Fortaleza, Brasil, 2000.

Funasa – Fundação Nacional de Saúde. **Manual Prático de Análise de Água**. Brasília-DF, p. 38-49, 2009.

Halonen, T. 2012. **Forcit Oy**. Personal communication 5.9.2012.

Melo, J. G. *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1995.

Ministério da Saúde. Portaria nº 1469, DE 29 DE DEZEMBRO DE 2000.

Prefeitura Municipal de Caçapava do Sul. **Plano Ambiental Municipal de Caçapava do Sul – RS**. Porto Alegre, p. 49-51, 2010.

Prefeitura Municipal de Caçapava do Sul. **Plano de Saneamento Básico**. Caçapava do Sul, p. 49, 2013.

Remus, M. V. D., Hartmann, L. A., McNaughton, N. J., Groves, D. I. and Reischl, J. L. “**Distal magmatic-hydrothermal origin for the Camaquã Cu (Au-Ag) and Santa Maria Pb, Zn (Cu-Ag) deposits, southern Brazil.**” *Gondwana Research* 3 (2): 155-174. 2000.

Sutton, M. A., Howard, C. M., Erisman, J. W., Billen, G., Bleeker, A., Grennfelt, P., Grinsven H. and Grizzetti, B., **The European Nitrogen Assessment**. Cambridge University Press. 2011.

Teixeira, W., De Toledo, M. C. M., Fairchild, T. R., & F. (Org.) TAIOLI. **Decifrando a terra**. Oficina Textos 2001.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-7247-020-9

