

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
Campus UFRJ Macaé – Professor Aloísio Teixeira
Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Conservação

**CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DAS ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS DO MUNICÍPIO DE MACAÉ (RJ)**

Jones Henrique Carvalho da Silva

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
Campus UFRJ Macaé – Professor Aloísio Teixeira
Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Conservação

**CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DAS ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS DO MUNICÍPIO DE MACAÉ (RJ)**

Mestrando: Jones Henrique Carvalho da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais e Conservação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Campus Professor Aloísio Teixeira-Macaé como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais e Conservação

Orientador: Prof. Dr. Maurício Mussi Molisani

Macaé
Julho de 2018

CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS
DO MUNICÍPIO DE MACAÉ (RJ)

Jones Henrique Carvalho da Silva

Maurício Mussi Molisani

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais e Conservação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Campus Professor Aloísio Teixeira- Macaé como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais e Conservação

Aprovada
por:

Presidente, Prof. Dr. Maurício Mussi Molisani

Prof. Dr. Emmanoel Vieira da Silva Filho (UFF)

Prof. Dr. Marcos Paulo Figueiredo de Barros (UFRJ)

Ficha catalográfica**CIP - Catalogação na Publicação**

S586c Silva, Jones Henrique Carvalho da
CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DAS ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS DO MUNICÍPIO DE MACAÉ (RJ) / Jones
Henrique Carvalho da Silva. -- Rio de Janeiro,
2018.
83 f.

Orientador: Maurício Mussi Molisani.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Campus Macaé, Programa de Pós
Graduação em Ciências Ambientais e Conservação, 2018.

1. Água Subterrânea. 2. Hidroquímica. 3.
Vulnerabilidade. 4. Urbanização e Salinização . 5.
Macaé. I. Molisani, Maurício Mussi , orient. II.
Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Dedico esse trabalho à minha mãe, Ana Cecília, pelo apoio incondicional, amor, respeito e carinho. Ao meu pai, Ubirajara Vasco, pelo exemplo de caráter e responsabilidade. E para meu irmão, Jean Vasco, pelo companheirismo e amizade.

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento desse trabalho só foi possível graças ao empenho e apoio de várias pessoas, seria injusto não os citar, como forma de agradecimento.

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, cujo qual, sempre foi a minha base, e o propósito da minha vida!

Agradeço à minha noiva Isabela Moura, que mesmo à distância, teve muita paciência para lidar com meu cansaço em dias de campo, com a minha falta de tempo e, principalmente pelo apoio incondicional.

Agradeço ao meu orientador Maurício Mussi, meu eterno mestre, incentivador e cooperador, praticamente me tirou da lama e me alçou para fora do anonimato acadêmico. Estarás sempre na minha memória, com minha eterna gratidão.

Agradeço ao meu sócio João Carlos, que me substituiu em todas as vezes que eu precisei, para que eu pudesse estudar durante o mestrado.

Agradeço ao meu amigo Walisson Cunha, pelo apoio desde o momento em que passei na seleção até a finalização do mestrado, me ajudando com revisões.

Agradeço meu amigo Vinícius Macedo, que foi um parceiro desde que cheguei aqui no Rio de Janeiro e foi responsável por me sugerir o tema em seu cerne.

Agradeço meus parceiros Aquiles Euller e Ismael Cardoso, que de forma direta, no início, me incentivaram muito a passar na seleção.

Agradeço ao meu amigo, Gabriel Lima Teixeira, que sempre me incentivou tentar o mestrado e me deu vários conselhos, tanto para vida profissional, como para vida acadêmica.

Agradeço à Camila Andrade, minha parceira, que com toda paciência, sempre esteve me auxiliando nos procedimentos de laboratório e realizando parte das análises laboratoriais.

Agradeço ao professor, Emmanoel Vieira da Silva Filho, que me proporcionou através dos equipamentos da Universidade Federal Fluminense, realizarmos uma gama maior de análises e parâmetros no trabalho.

Agradeço minha amiga, Mônica Pacheco, que desde o primeiro dia em que a conheci, vi um exemplo de caráter, autenticidade, sinceridade e garra. Agradeço principalmente pela ajuda e conselhos na elaboração dos mapas.

Aos amigos da Pós-Graduação, sem exceção, todos foram marcantes e acrescentaram muito na minha vida.

Agradeço todos os amigos que me cederam seus poços de captação para eu coletar água, sem eles, seria impossível desenvolver a pesquisa, são muitos: João da Petrobrás, João Batista

da Jurubatiba, Giselle Batista, Fabiano Fernandes e André Trévia, Ocides Alves, Bruno da Nacional, Seu Zé do Horto Municipal, Sr. Paulo do Horto do Villaje, Sr. Davi do Posto, Prof. Jorge do NUPEM, Eliana e Gabriel, meus amigos do Lagomar. Foram todos, sem exceção, muito prestativos e pacientes com o desenrolar da pesquisa.

Agradeço ao pessoal do Laboratório de Química e Limnologia, tanto aos técnicos, Roberto, Bruno e a Aline, como à aluna Lua. Todos tiveram muita paciência com à minha falta de prática e me ajudaram com cálculos e preparações.

Agradeço à professora, Analy Machado, pela ajuda e orientação de como proceder com a parte microbiológica do trabalho.

Agradeço a toda equipe do PPGCIAC, em especial à Marla Berlamino, pela ajuda em diversos momentos, pelo bom humor e baita profissionalismo!

E por fim, e não menos importante, a CAPES, pelo financiamento, sem tal, seria impossível realizar a pesquisa!

RESUMO**CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO
MUNICÍPIO DE MACAÉ (RJ)****Jones Henrique Carvalho da Silva**

Orientador: Prof. Dr. Maurício Mussi Molisani

Resumo da Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Conservação como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais e Conservação.

O presente estudo visou identificar a vulnerabilidade da água subterrânea em 11 poços distribuídos entre aquíferos fraturados e aquíferos sedimentares em todo o município de Macaé. Amostragens mensais foram obtidas durante um ano hidrológico sendo analisados parâmetros físico-químicos, incluindo temperatura, condutividade elétrica, pH, salinidade e oxigênio dissolvido. A hidrogeoquímica da água também foi analisada através da observação dos metais dissolvidos além de ânions e cátions. Os resultados classificaram as águas subterrâneas em quatro tipos químicos: sódicas sulfatadas e mistas sulfatadas, mistas cloretas e sódicas mistas. A maioria das amostras de água subterrânea estavam dentro dos padrões de referência para consumo humano, exceto para NH_4^+ , PO_4^3 , Fe, Mn, Pb e As, em alguns pontos de acordo com a Resolução CONAMA 396/08. Para NT, COD, PT poços em aquíferos sedimentares e rasos apresentaram valores maiores que poços profundos em aquíferos fraturados, com exceção do PT que foi maior em ambos os poços comparados às águas classe 1 da Resolução CONAMA 357/05, sugerindo influência da urbanização nesses resultados. A análise bacteriana indicou contaminação da maioria dos poços durante o período de amostragem. A maioria das medidas de salinidade indicaram poços de água doce, exceto o poço perfurado para análises de maré semidiurna, que apresentou salinidade de 15. A vulnerabilidade do lençol freático foi classificada de acordo com o método GOD e a maioria dos poços sedimentares e superficiais foram classificados como extremamente vulneráveis.

ABSTRACT**HYDROGEOCHEMISTRY CHARACTERIZATION OF GROUNDWATER
FROM THE MUNICIPALITY OF MACAÉ****Jones Henrique Carvalho da Silva**

Orientador: Prof. Dr. Maurício Mussi Molisani

Abstract da Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Conservação como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais e Conservação.

The present study aimed to identify the groundwater vulnerability in 11 fractured and sedimentary wells across the Macaé municipality. Monthly samplings were obtained during one hydrological year and physical-chemical parameters, including temperature, electrical conductivity, pH, salinity and dissolved oxygen. The chemical composition of dissolved metals and anions and cations was analyzed as part of the research. The results classified the groundwaters in four chemical types: sodium sulphate type, mixed sulphate type, mixed chloride type, mixed sodium type. Most of the groundwater samples lied within the reference standards for safe water consumption, excepted for NH_4^+ , PO_4^{3-} , Fe, Mn, Pb and As, in some sites according to the Resolução CONAMA 396/08. For NT, COD, PT sedimentary and shallow wells had higher values than fractured and deeper wells, excepted for PT that was higher in both wells compared to class 1 waters from Resolução CONAMA 357/05, suggesting influence of urbanization on such results. Bacterial analysis indicated contamination of most wells during the sampling period. Most of the salinity measurements indicated that freshwater wells excepted the well drilled for semidiurnal tide analyzes that present salinity of 15. The groundwater vulnerability was classified according to the GOD method and most sedimentary and shallow wells were classified as extremely vulnerable.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	vi
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 ASPECTOS DA ÁGUA SUBTERRÂNEA	3
2.2 ÁGUA SUBTERRÂNEA EM CONTEXTO GLOBAL	4
2.3 ÁGUA SUBTERRÂNEA NO BRASIL	5
2.4 VULNERABILIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA	6
2.4.1 Poluição em águas subterrâneas	7
2.5 SALINIZAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	10
2.6 ÁGUA SUBTERRÂNEA EM REGIÕES COSTEIRAS	11
2.7 ESTUDO DE CASO: MUNICÍPIO DE MACAÉ	12
3 OBJETIVOS	14
3.1 GERAL	14
3.2 ESPECÍFICOS	14
4 METODOLOGIA	15
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	15
4.2 DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA	18
4.2.1 – Caracterização dos pontos de coleta	19
4.3 ANÁLISES DA ÁGUA	21
4.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS	25
5 RESULTADOS	26
5.1 PARAMÊTROS FÍSICO-QUÍMICOS	26
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA EM FUNÇÃO DOS ÍONS MAIORES	31
5.2.1 – Diagrama de Piper	31
5.3 DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DE METAIS DISSOLVIDOS NOS POÇOS	33
5.4 DISTRIBUIÇÃO DE C, N, P e COLIFORMES TOTAIS e <i>E. COLI</i> NOS POÇOS	43
5.5 RESULTADOS DA APLICAÇÃO DO MÉTODO GOD	48
6 DISCUSSÃO	50
7 CONCLUSÃO	57
8 REFERÊNCIAS	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Dados pluviométricos da estação Macaé-A608 no período de 2017	16
Figura 2 - Dados históricos da precipitação no município de Macaé nos últimos 30 anos.....	17
Figura 3 - Localização dos poços amostrados no município de Macaé.	18
Figura 4 - Metodologia para o cálculo de vulnerabilidade de águas subterrâneas segundo o método GOD	24
Figura 5 - Distribuição espacial da condutividade dos poços amostrados.	28
Figura 6 - Distribuição espacial do pH dos poços amostrados.....	28
Figura 7 - Distribuição espacial da salinidade dos poços amostrados.....	29
Figura 8 - Distribuição espacial da salinidade dos poços amostrados em relação aos valores observados no poço monitorado ao longo do ciclo de maré.....	29
Figura 9 - Diagrama de Piper que caracteriza a hidroquímica das águas subterrâneas do município de Macaé.....	32
Figura 10 - Variação espacial das concentrações de Al, Cr, Mn, Fe, Co e Ni nos poços analisados.	35
Figura 11 - Variação espacial da concentração de Cu, Zn, As, Sr, Mo e Cd nos poços analisados.	36
Figura 12 - Variação espacial das concentrações de Sn, Sb, Ba, Sb, V nos poços analisados.	37
Figura 13 - Variação sazonal das concentrações de Al, Cr e Mn nos poços rasos e profundos.	38
Figura 14 - Variação sazonal das concentrações de Fe, Co, Ni nos poços rasos e profundos.	39
Figura 15 - Variação sazonal das concentrações de Cu, Zn, As nos poços rasos e profundos.	40
Figura 16 - Variação sazonal das concentrações (Mo, Ba, Pb) nos poços de Macaé.....	41
Figura 17 - Variação sazonal das concentrações de V nos poços de Macaé.	42
Figura 18 - Variação espacial das concentrações NH ₄ ⁺ , PO ₄ -3, PT, NT e COD poços de Macaé.....	44
Figura 19 - Variação sazonal das concentrações de NH ₄ ⁺ , PO ₄ -3, PT, NT e COD nos poços de Macaé. * diferença significativa p<0,05.....	45
Figura 20 - Mapa de Vulnerabilidade das águas subterrâneas em poços do município de Macaé.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Caracterização dos poços de acordo com a inserção de saneamento ambiental	19
Tabela 2 - Identificação e caracterização física de cada aquífero/poço amostrado.....	19
Tabela 3 - Média \pm desvio padrão, mínimo e máximo do nível dinâmico (m), temperatura ($^{\circ}$ C), condutividade (μ S/cm), pH, salinidade (‰) e oxigênio dissolvido (%) nas águas dos poços amostrados.....	27
Tabela 4 - Resultados dos parâmetros obtidos ao longo de um ciclo do primeiro ciclo de maré	30
Tabela 5 - Resultados da segunda análise do poço, 1 mês após a primeira coleta	30
Tabela 6 – Resultados da terceira análise do poço, 2 meses após a primeira coleta	30
Tabela 7 - Média \pm desvio padrão, valores máximos e mínimos dos íons dissolvidos (mg/l).	32
Tabela 8 - Média \pm desvio padrão, valores máximos e mínimos dos metais nas águas subterrâneas amostradas (μ g/L).....	34
Tabela 9- Média \pm desvio padrão, faixa de variação (mg/l) das concentrações de C, N e P nos poços analisados.	43
Tabela 10 - Distribuição espacial e temporal da presença (vermelho) e ausência (azul) de coliformes totais (T) e Escherichia coli (E.C.) nos poços amostrados.	47
Tabela 11 - Resultados da aplicação do método de GOD	48
Tabela 12 - Comparação entre a faixa de variação das concentrações de espécies químicas (mg/L) nos poços amostrados com valores de referência (consumo humano).....	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABAS- Associação Brasileira de Águas Subterrâneas

ANA – Agência Nacional das Águas

CAF- Corporación Andina de Fomento

IGM - Integrated Groundwater Management

INEA – Instituto Estadual do Ambiente

INMET- Instituto Nacional Meteorologia

MMA – Ministério do Meio Ambiente

MÁX – Máximo

MÍN - Mínimo

ONU – Organização da Nações Unidas

COD = carbono orgânico dissolvido

NH_4^+ = amônia

NT = Nitrogênio Total

OD = Oxigênio Dissolvido

%OD = Percentual de saturação em Oxigênio Dissolvido

SIG = Sistema de Informação Geográfica

PO_4^{3-} = Ortofosfato

PT = Fósforo Total

USP – Universidade de São Paulo

YSI = Yellow Springs Instruments

1 INTRODUÇÃO

É de reconhecimento científico que o recurso natural água, encontra-se em estado crítico e vulnerável. A água subterrânea atualmente também desempenha um papel fundamental na complexidade deste problema, principalmente quando se trata do abastecimento de água potável para população mundial (GLEESON, 2012).

A população quase quadruplicou no século passado (ONU, 2012). Esse crescimento concomitante ao aumento no consumo de água potável, tem como uma de várias consequências, os estresses hídricos, e em alguns casos, à falta de água, o que tem ocorrido em vários locais do globo terrestre (ONU, 2012; GOSLING e ARNELL, 2013). Estima-se que o consumo no século 20 tenha sido aumentado 16 vezes desde o início do período até o seu final, os aumentos no consumo de água considerando resultados per capita/ano da população, aumentaram de 358 km³ ano por volta de 1900, para 1500 km³ ano por volta de 2010 (KUMMU et al., 2016a). Dentro desse cenário, cada vez mais a importância das águas subterrâneas como fonte alternativa de água é reconhecida, principalmente em resposta aos custos de tratamento e diminuição da qualidade das águas superficiais (SILVA-FILHO et al., 2009). Mesmo em regiões com águas superficiais abundantes, a água subterrânea é por muitas vezes uma importante fonte de água potável (GLESSON, 2012). Embora os estudos sobre o tema sejam bastante incipientes e as quantidades disponíveis do recurso controversas, cada vez mais alcança-se um melhor mapeamento de cobertura hidrogeológica, e estima-se que elas podem representar cerca de 6 % da água doce de fácil acesso disponível no globo (Von SPERLING, 2006; GLESSON et al., 2015).

Apesar da sua quantidade e qualidade disponível, a água subterrânea não está livre dos mesmos ou maiores problemas que água superficial, principalmente em regiões com grandes adensamentos populacionais. Essa premissa também se aplica a qualidade e quantidade de água dos aquíferos costeiros, que são controlados pelas variações de processos hidrogeoquímicos como a intrusão salina, processos geológicos (intemperes, erosões, lixiviações etc) e também por processos antropogênicos (CHIDAMBARAM, 2018).

Quando se trata de salinização, logo pode se estabelecer um paralelo com os problemas de intrusão marinha em aquíferos costeiros (FELISA et al, 2015). A salinização de aquíferos também pode ser resultante do aumento do nível do mar, da redução do aporte fluvial em direção à costa, além da superexploração das águas subterrâneas. Estimativas realizadas em regiões costeiras da Flórida (EUA) indicam um aumento no nível do mar de 0,6 a 2,1 metros, proporcionando o aumento do volume de água subterrânea de 4% a 15%, o que poderá acarretar

em um aumento na concentração de cloreto de 100% a 600%, nos poços artesianos (GUHA e PANDAY, 2012). O aumento da intrusão pela superexploração dos recursos subterrâneos é relatado também no Brasil, onde em algumas regiões semiáridas e costeiras já foram detectados os mesmos problemas (CARY et al., 2015).

Já em relação a poluição, o desenvolvimento urbano proporciona que atividades de municípios, poluições industriais, poluições agrícolas e mineração, descartem diariamente grandes quantidades de nutrientes, cargas orgânicas, metais pesados e microorganismos na água e solo. Dentre algumas atividades que podem contribuir para essa contaminação pode-se citar: a precariedade ou falta de sistemas de esgotamento sanitário, vazamento de esgoto, despejo de esgoto no solo, esgoto despejado “*in natura*” em rios, lixiviação de aterros sanitários/lixões, tanques de armazenamento e tubulações de combustível, valas de drenagem em autoestradas, derramamentos acidentais em indústrias, cultivo agrícola, criação de gado, entre outros (FOSTER e HIRATA, 2002).

Não obstante a realidade mundial, o município de Macaé está inserido em um cenário onde o crescimento demográfico demasiadamente acelerado nas últimas décadas, tem culminado em transformações paisagísticas e estruturais na bacia hidrográfica (CARVALHO, 2013). Esse crescimento populacional está diretamente ligado ao início das atividades de exploração do petróleo e gás na região. Em detrimento a esse fato, aumentou-se o adensamento demográfico que se seguiu após o início das explorações da indústria petrolífera. Naturalmente, quanto maior o número da população, maior serão as demandas por recursos naturais (ESTEVES, 2011). As alterações antrópicas podem estar ocasionando várias mudanças no uso e cobertura do solo na bacia hidrográfica do Rio Macaé, como em qualquer outra bacia hidrográfica, podendo comprometer a quantidade e qualidade de água dos ambientes aquáticos superficiais e subterrâneos (TUNDISI, 2008).

Tal fato corrobora para que a bacia hidrográfica do Rio Macaé seja uma unidade que mereça constante monitoramento, e como proposto, levando-se em conta, os recursos hídricos subterrâneos, para que seja possível iniciar um processo de levantamento de dados concisos, que, atrelados aos dados já existentes, servirão de subsídio para a aplicação de medidas protetivas ou preventivas dos recursos hídricos subterrâneos existentes na região, através do Comitê de Bacias e demais órgãos ambientais locais.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ASPECTOS DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

A água subterrânea corresponde à parte mais lenta do ciclo hidrológico e constitui a principal reserva de água doce do mundo. É toda água que preenche os poros (vazios intergranulares) das rochas sedimentares e fissuras das rochas compactas de formações geológicas (BOSCARDIN e BORGHETTI et al., 2004). No processo de infiltração, uma parcela da água que está sob a ação da força de adesão ou de capilaridade fica concentrada em horizontes mais próximos da superfície, sendo chamada de zona não saturada. Outra parcela, sob a ação da gravidade, atinge as zonas mais profundas do subsolo, constituindo a zona saturada (ABAS, 2016). No consenso geral, toda água situada no subsolo são águas subterrâneas, porém, na hidrologia o termo “água subterrânea” é atribuído apenas à água que circula nas zonas saturadas, situada abaixo da superfície freática (SOUZA, 2009).

As reservas de águas subterrâneas representam mais de 90 % da água doce disponível atualmente no globo. Do volume total de água concentrada no subsolo do planeta são estimados em 23 milhões de km³, o que poderia cobrir toda a superfície da terra a uma profundidade de 180 metros. (GLEESON, 2015). Contudo, na grande maioria das vezes, a água subterrânea é de difícil acesso e, até pouco tempo atrás, pouco estudada. A maioria dos estudos e recursos estiveram focados nos cursos d’água superficiais, tornando a água subterrânea um agente secundário (OKI e KANAE, 2006).

Um dos fatores de extrema importância quando se trata de água subterrânea é a qualidade dela no uso e consumo humano. De acordo com Gleeson (2015), apenas 6% de toda água subterrânea que o planeta possui hoje é própria para consumo humano. Essa água considerada “moderna” está presente mais próxima da superfície e pode ser extraída ou usada para complementar recursos localizados em corpos superficiais. Essas águas subterrâneas “modernas” representam aquelas mais jovens, que são renovadas mais rapidamente. O restante da porcentagem equivale às águas subterrâneas “antigas/águas de formação”, que estão retidas no subsolo por um tempo muito maior, podendo chegar a milhares de anos. Em vários pontos do globo, sabe-se que essa água mais antiga é de má qualidade e, às vezes, até mais salina que a água do mar, além de possuir metais e outros componentes químicos específicos dissolvidos, o que dificultaria o tratamento para assim alcançar a potabilidade ou mesmo o uso na agricultura (GLEESON et al., 2015).

Todo volume de água subterrânea moderna acessível fica armazenado em aquíferos. De maneira simplificada, esses aquíferos funcionam como cisternas que, além de armazenarem a

água, também filtram-nas (BORGHETTI, 2004). Ambientalmente, a função dos aquíferos têm evoluído conforme são desenvolvidos mais estudos nos campos da hidrogeologia, evoluindo de enfoques naturalistas para hidráulicos e até hidroquímicos, os quais passaram a ser mais estudados a partir da década 1960, quando a urbanização começou a utilizar muitos insumos químicos, tanto em atividades industriais como em atividades agrícolas. Com o crescimento da necessidade por grandes quantidades de água a partir da década 1980, a abordagem já se tornou inteiramente multidisciplinar com geohidrologia ambiental (REBOUÇAS et al., 2002)

2.2 ÁGUA SUBTERRÂNEA EM CONTEXTO GLOBAL

Atualmente a dependência de comunidades humanas quanto à água subterrânea é substancial, variando na maneira aplicada dependendo da região, sendo que o seu uso é cada vez mais difundido pelo mundo. A dependência de certos tipos de comunidades pode ser perene ou intermitente. Segundo Zektser e Everett (2004), alguns países como Bélgica, Dinamarca, Arábia Saudita e Áustria são locais onde mais de 90% do consumo de água é substancialmente proveniente de aquíferos. Todavia, em proporção, o consumo de água subterrânea representa apenas 20% de todo consumo mundial de água potável (JAKEMAN, 2016). Em regiões com climas mais úmidos as águas subterrâneas são utilizadas para fins domésticos e industriais (VILLHOTH e GIORDANO, 2007). Em zonas intertropicais, as águas subterrâneas são, na grande maioria dos casos, utilizadas na agricultura, especialmente na irrigação (ZEKTSER e EVERETT, 2004). Existem inúmeros aquíferos que possuem vital importância para a manutenção da agricultura e ,com técnicas avançadas de exploração, países como à Índia, Paquistão, Arábia Saudita, EUA, China, Irã e México, utilizam-se substancialmente de água subterrânea para suas irrigações e, conseqüentemente, esses países, de acordo com os últimos dados levantados, estão sob ameaça de superexploração (GLEESON et al., 2012 e WADA et al., 2012).

Locais onde a captação de água subterrânea é maior que a capacidade de recarga dos aquíferos há o subsequente declínio no nível da água, o que afeta diretamente as águas de rios, zonas úmidas e ecossistemas (WADA et al., 2010). De acordo com Konikow e Kendy (2005), muitos outros problemas podem ser gerados com a superexploração de poços. Com a redução do aporte de água em alguns aquíferos específicos, poderá ocasionar quase que a inviabilidade de recuperação do mesmo. Dadas as circunstâncias, o aquífero pode ser perdido.

Devido à natureza da água subterrânea ser algo não muito aparente no dia-a-dia, o uso da mesma geralmente é feito do modo clandestino e ilegal, com insuficiente fiscalização

governamental comparada aos recursos hídricos superficiais, especialmente em países de terceiro mundo, como é o caso do Brasil. Dessa forma, algum tipo de poluição ou superexploração pode permanecer indetectável por décadas e, na maioria das vezes, irreversível (JAKEMAN, 2016). Dentro desse contexto, sabe-se que países na América Latina, como: México, Paraguai, Peru, Argentina, além do Brasil, enfrentam problemas com contaminação e superexploração, principalmente de forma clandestina (CAF, 2017).

2.3 ÁGUA SUBTERRÂNEA NO BRASIL

No Brasil, estimativas preliminares indicam que, dependendo da região, as reservas de águas subterrâneas correspondem entre 30% e 70% da disponibilidade hídrica para as atividades socioeconômicas (ANA, 2013). Além disso, uma das principais importâncias está relacionada aos aquíferos, que contribuem para que uma parte considerável de rios brasileiros sejam perenes (QUEIROZ, 2004). Alguns dados recentes estimam que as reversas brasileiras podem fornecer até 11.430 m³/s de águas exploráveis, tratando-se de uma quantidade relativamente inferior à disponibilidade superficial que é de 91.300 m³/s (ANA, 2015). Os dados atuais são escassos, mas, acredita-se que a maioria dos aquíferos ainda consegue manter suas características intactas, sendo passíveis de exploração a longo prazo (ANA, 2007a). Porém, é consenso para os pesquisadores da área que ainda falta muito para uma exploração sustentável, de modo que se protejam os sistemas de poluições, intrusões, superexplorações, ou mesmo impermeabilização de zonas de recarga (VILLAR, 2016).

Segundo à ANA (2013), no Brasil há 225.868 poços cadastrados, porém, estima-se que existam pelo menos 476.960 poços ativos. Já segundo a Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, estima-se que mais de 85 % dos poços de captação do Brasil, sejam clandestinos (ABAS, 2014). Esses dados sugerem que, nos últimos anos, com o aumento da população brasileira fez-se aumentar a demanda por água subterrânea, principalmente considerando o cenário de escassez hídrica que assolou o país nos últimos anos. Porém, a maioria dos usuários das águas subterrâneas está em condição irregular, pois por não possuir outorga de recursos hídricos ou declaração de inexigibilidade de uso.

A dificuldade da gestão governamental começa com os limites dos aquíferos. Nem sempre um limite físico de um município será o limite de aquífero, as águas subterrâneas independem de limites. É de responsabilidade dos Estados (art. 26, I da Constituição Federal), gerirem o controle e acesso ao recurso. (CAMARGO; RIBEIRO, 2009; VILLAR, 2016).

Em contrapartida, o pouco conhecimento hidrogeológico cria um cenário de uma dificuldade substancial com a gestão do recurso. Falta principalmente, uma cooperação mais

presente dos órgãos federais na capacitação dos Estados, intelectual e financeiramente, em suas gestões hídricas no que tange ao recurso subterrâneo (CAMARGO; RIBEIRO, 2009).

Uma das principais dificuldades está principalmente na aplicação de instrumentos legais, o que torna ampla a discussão sobre o enquadramento das águas subterrâneas, diante à falta de: a) redes de monitoramento piezométrico, b) bases de prospecção geofísica e geológicas, c) redes de monitoramento de qualidade da água, d) aplicação de modelos numéricos para a gestão dos aquíferos, e) estatísticas confiáveis sobre uso da água (GOETTEN, 2015).

Dentro dessa realidade, esforços começaram a ser realizados nos últimos anos, como o “Programa Nacional de Águas Subterrâneas”, criado pelo Ministério do Meio Ambiente e a Agência Nacional das Águas, que visa, dentre outras ações, a ampliação do conhecimento hidrogeológico, inclusive com a participação das universidades. Além da atualização da legislação brasileira sobre o tema, sabe-se que a legislação dos recursos hídricos está muito mais avançada em relação às águas superficiais (<http://www.mma.gov.br/agua/recursos-hidricos/aguas-subterraneas/programa-nacional-de-aguas-subterraneas>).

2.4 VULNERABILIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

O conceito de vulnerabilidade começou a ser usado a partir da década de 1970, na França (ALBINET e MARGAT, 1970) e se propagou amplamente na década de 1980 (HAERTLE, 1983; ALLER et al., 1987; FOSTER e HIRATA, 1988). A ASTM (American Society for Testing Materials), um órgão regulador dos Estados Unidos, define vulnerabilidade das águas subterrâneas como “a facilidade com a qual dado contaminante pode migrar para as águas subterrâneas ou para um aquífero de interesse em determinadas situações de uso do solo, características do contaminante e condições da área”.

Segundo Foster et al. (2002) a vulnerabilidade de um aquífero corresponde a um conjunto de características intrínsecas dos estratos, ou seja, dos solos e substratos geológicos que determinam sua suscetibilidade e fragilidade à presença de cargas contaminantes, também conhecidas como vulnerabilidade intrínseca. Por outro lado, Andersen e Gosk (1987) já argumentavam que o mapeamento mais eficiente da vulnerabilidade depende das características específicas dos contaminantes, também chamada de vulnerabilidade específica, podendo ser caracterizada por fatores antrópicos. Sendo assim, importância da realização de estudos de vulnerabilidade e de risco à contaminação, sobretudo nas áreas de recarga dos aquíferos em zonas costeiras, deve ser determinada de forma preventiva. Conhecer e entender esses

princípios de vulnerabilidade pode nortear várias pesquisas no campo hidrogeológico local, tendo em vista vários exemplos e contaminação da água subterrânea no Brasil e no Mundo.

2.4.1 Poluição em águas subterrâneas

Dentro do contexto de vulnerabilidade, dar-se-á destaque a eventos de poluição e a salinização dos aquíferos, mas que também está associada ao uso indiscriminado desse recurso hídrico. No caso da poluição, há uma relação entre ocupação humana, a emissão de efluentes domésticos e industriais sem o devido tratamento e os problemas no licenciamento ambiental na outorga de uso dos aquíferos (PASINI et al., 2012). Cada vez mais, a água de poços e fontes vem sendo utilizada para diversos fins, tais como abastecimento humano, irrigação, indústria e lazer. Esses componentes são grandes fontes de degradação de aquíferos (REBOUÇAS, 2002).

Vários estudos constataam essas degradações, como a do nitrato em grandes cidades, fertilizantes e agroquímicos nas zonas rurais e solventes clorados em áreas industriais, sobretudo, analisando os aquíferos fraturados/fissurados mais profundos. Todos os estudos e pesquisas no ramo de descontaminação de aquíferos ainda são incipientes e na maioria das vezes executados de maneira não adequada às condições climáticas e geológicas locais. Diante desses cenários, mais estudos estão sendo desenvolvidos a respeito, porém, as universidades e centros de pesquisa ainda não estão conseguindo atender tal demanda, seja com aparatos tecnológicos ou verbas para as análises (HIRATA, 2014).

2.4.1.1 – Poluição Agrícola

Sabe-se que, até recentemente, mais da metade da população mundial era alimentada por produtos agrícolas que, na maioria esmagadora, foram produzidos usando fertilizantes artificiais (ZHANG, X. et al., 2015). A prática bruta da agricultura envolve cargas de poluentes associadas aos sedimentos, agrotóxicos, esterco de animais e fertilizantes. A aplicação sem critérios e, por muitas vezes, além dos limites estabelecidos por legislação, de fertilizantes, corretivos de solo e defensivos agrícolas, aumenta exponencialmente o risco de contaminação dos aquíferos. Os lançamentos dessas cargas podem ser de forma difusa e alcançarem grandes extensões. Apontando os fertilizantes inorgânicos (NPK) e, tendo em vista que seu controle e fiscalização são dificultosos, sabe-se que são usados de forma contínua (fora da época indicada) e em quantidades superiores. Esse processo pode acarretar em um acúmulo desproporcional no solo e ser lixiviado através das chuvas ou irrigação como água de infiltração para os aquíferos (MESTRINHO, 2005). Um desses componentes que mais tem afetado o meio subterrâneo é o

nitrogênio, que ocorre em várias formas, resultante de diversos processos bioquímicos naturais e artificiais que ocorrem no meio. Em se tratando de agricultura, devido uma grande carga de pesticidas e fertilizantes, podem ser uma fonte direta para corpos d'água ou mesmo águas subterrâneas através da lixiviação, na grande maioria das vezes, esse produtos contém elementos metálicos como seu princípio ativo (CHEGGOUR et al, 2001) ou impurezas (GARCIA et al., 1996; CAMELO et al., 1997; ABDEL-HALLEN et al., 2001; NIENCHESKI et al., 2002). As principais fontes de liberação de Cd, Cr, Pb, Zn são os fertilizantes, e de Cu, Pb, Mn, Zn são os pesticidas, além dos dejetos de produção intensiva de bovinos, suínos e aves que podem conter Cu, As e Zn (COSTA, 2007; KAY, 1973; SANTOS et al., 2002).

2.4.1.2 – Poluição Urbana

Uma das principais causas de contaminação de águas subterrâneas em regiões onde não há tratamento de efluentes são as contaminações por efluentes domésticos, provenientes de fossas sépticas. Quando infiltrados no solo, depuram-se naturalmente contribuindo com a recarga do aquífero, porém, o alto risco de contaminação das águas subterrâneas exige um controle rigoroso desses sistemas para que não ocorram problemas ambientais e risco à saúde pública (COELHO, 2008). No Brasil, na última Pesquisa Nacional do Saneamento Básico foram auditados 5.564 municípios, apenas 3.069 possuíam rede coletora de esgoto, e apenas 1.587 municípios realizam tratamento da água (IBGE, 2008).

As doenças de veiculação hídrica, na maioria das vezes, são transmitidas por microrganismos patogênicos de origem entérica, animal ou humana, por contato com água poluída com fezes (AMARAL et al., 2003). A contaminação da água com material fecal, dejetos doméstico e industrial pode resultar em um aumento do risco de transmissão de doenças a humanos que utilizam esta água (GELDREICH, 1991; ROSA et al., 2004).

Quando não há nem rede coletora, a única maneira da população descartar seus efluentes é através de sistemas de fossas. Na maioria das vezes, esses sistemas são rudimentares, inadequadamente localizados e projetados e sua ineficácia proporcionará a contaminação das águas subterrâneas com fármacos, bactérias, vírus, nitratos, detergentes, óleos e/ou produtos químicos (<http://www.usp.br/jorusp/arquivo/2002>). Levando-se em conta as boas práticas do saneamento básico, todos os tipos de sistemas sanitários, como as fossas, devem ser construídos à jusante dos poços de água subterrânea, respeitando uma distância mínima de 15 metros entre ambos. Qualquer desrespeito a esses padrões mínimos poderá potencializar ou criar um grande problema. De acordo com dados da Organização Mundial da Saúde – OMS (2009), das principais doenças ligadas a fatores de exposição com o meio no Brasil, 90 % delas estão

relacionadas com a qualidade da água e cerca de 75 % com saneamento básico, sendo que 70 % da mortalidade infantil no Brasil já esteve ligada a presença de fossas próximas a poços, ou seja, efluentes sanitários que se infiltraram nos aquíferos através de fossas construídas rudimentarmente (USP, 2011). Já Tortora et al. (2005) explana que as fossas sépticas devem ser construídas a 30 metros do poço e em uma parte mais baixa do terreno. No entanto, pode ser inviável, principalmente em bairros e regiões de populações economicamente vulneráveis, pois, nesses locais, os terrenos costumam possuir tamanho inadequado, bem menor.

A urbanização, juntamente com a industrialização, acarreta no lançamento cada vez maior de substâncias químicas tóxicas como metais pesados, no ambiente, ameaçando a saúde humana (CHEN et al., 2015). Os metais podem ser introduzido nos ecossistemas aquáticos de maneira artificial ou natural. Naturalmente, por meio de chuvas, pelo ar, pela intemperização e transporte à partir de rochas ou compartimentos do solo (PAULA, 2006; SEYLER & BOAVENTURA, 2008). Artificialmente, por fontes antropogênicas como: esgoto *in natura*, efluentes industriais, rejeitos de mineração e, principalmente, atividades agrícolas (CAJUSTE et al., 1991; GOMES; SATO, 2011; MORAES e JORDÃO, 2002).

Atividades industriais, como fundição de metais e a queima de combustíveis fósseis, podem contaminar as águas subterrâneas com vários metais, como por exemplo o arsênio. A exposição crônica ao arsênio pode causar danos aos sistemas cardiovascular, pele, gastrointestinal, hepática, neurológica, pulmonar, renal e respiratória (DHHS, 2000), sistema reprodutivo (MANDAL, 2002), além de causar câncer (NRC, 1999). Cádmio também pode ser encontrado nessas atividades, sendo um metal que é usado principalmente como anticorrosivo, usado para galvanoplastia de aço. O sulfureto e o seleneto de cádmio são comumente usados como pigmentos em plásticos. Os compostos de cádmio são usados em baterias elétricas e componentes eletrônicos. O cádmio é tóxico para os rins (MOREIRA, 2014; TAVARES e CARVALHO, 1992). Sabe-se que os metais possuem características atômicas que potencializam sua resistência à degradação química, física e biológica em sistemas aquáticos. Este fator condiciona-os a persistirem nos ambientes aquáticos por vários anos ou até décadas, mesmo depois que cessem sua utilização (IKEM et al., 2003; MORAES e JORDÃO, 2002). Ao persistir no sistema aquático, o metal tem sua concentração gradualmente aumentada, o que acarreta sua maior concentração na água (ARAI et al., 2007; RODRIGUES, 2006, 2007; RODRIGUES et al., 2005).

Outro grave problema são os lixões ou antigos aterros controlados que, principalmente antes da Política Nacional de Resíduos Sólidos de 2012, eram construídos de maneira precária

e sem nenhum tipo de mitigação, sendo assim, ineficazes no controle de contaminações. Os aterros/lixões são fontes de metais pesados, como: resíduos industriais, lixo doméstico e hospitalar, produtos à base de tinta, pesticidas, produtos farmacêuticos, produtos químicos, eletrônicos, alguns detergentes, produtos de cuidado pessoal, lâmpadas fluorescentes, óleos usados, baterias, plásticos, etc. (FORSTNER et al., 1990). O chorume é produzido quando a precipitação da chuva percola através dos resíduos que contém quantidades significativas de metais e outros contaminantes. A composição química do resultado da lixiviação está diretamente relacionada à composição dos resíduos sólidos e esses, por sua vez, dependem das características da região, tanto socioeconômicas, como políticas e climáticas (SILVA-FILHO et al., 2006). Apesar das recentes medidas para controle de aterros em todo o Brasil, até 2017, apenas 68 % dos resíduos do estado do Rio de Janeiro, tinham destinação correta (ABRELPE, 2017).

2.5 SALINIZAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Muito têm-se pesquisado sobre o tema, e vários diagnósticos têm sido publicados durante décadas, demonstrando o problema em grande parte das cidades litorâneas do mundo, onde uma das principais fontes de abastecimento são as águas subterrâneas. No Brasil pode-se encontrar estudos sobre o problema, citando (FRANÇA et al., 1987; CABRAL et al., 1992; COSTA FILHO et al., 1998; NOBRE e NOBRE, 2001; CANALES et al., 2003; SILVA JR e PIZANI, 2003; GOMES et al., 2013).

Águas subterrâneas com altos teores de salinidade ocorrem devido ao contato hidráulico da água doce com sais dissolvidos no solo ou em outros corpos hídricos, o que pode ocasionar restrições a exploração destas águas. A compreensão e entendimento do funcionamento das interações entre os corpos de águas salinas e a interação com as águas doces, demandam o pleno conhecimento acerca do sistema total, que inclui o controle de cargas e descargas além do fluxo subterrâneo (LLOYD & HEATHCOTE, 1985; MATHER, 1997; MELO et al., 2008). Os estudos sobre o tema se baseiam no entendimento de que nem toda salinidade da água subterrânea pode ter sua origem estreitamente associada ao ambiente marinho e sim, em alguns casos, a razão entre íons dissolvidos na água subterrânea pode estar diretamente relacionada ao material geológico lixiviado ou mesmo por processos geoquímicos que afetam a composição da água, além de processos litológicos, precipitação atmosférica e pelo uso antrópico (GOMES et al., 2013).

2.6 ÁGUA SUBTERRÂNEA EM REGIÕES COSTEIRAS

As águas subterrâneas em regiões costeiras são vulneráveis ao desenvolvimento socioeconômico, da mesma forma que são influenciadas pelo oceano, principalmente dentro do contexto de mudanças climáticas, que podem ocasionar o aumento do nível do mar e alterações na zona de recarga dessas águas. Os processos hidrogeoquímicos nessas regiões ficam ligeiramente mais vulneráveis às ações da geologia (ação das intempéries e interação rocha – água) e a processos antropogênicos (urbanização, agricultura e indústrias). Vários países têm encontrado problemas com a gestão das águas subterrâneas em aquíferos costeiros (CHIDAMBARAM, 2018).

As pesquisas são diversas. Laluraj et al. (2005), com o tema “Influência da invasão da água salgada, na Índia”; Ahmad et al. (2008) “Intrusão marinhas e as atividades da agricultura, Oman”; Carol et al. (2009), Processos de Salinização, Argentina; Silva-Filho et al. (2009) “Caracterização química do aquífero costeiro, Rio de Janeiro; Paiva (2009) “Evolução da Salinização e Perspectivas de Gerenciamento, Recife/Pe”; Giménez-Forcada (2010) “Intrusão marinha, Itália”; Anis et al. (2012) “Intrusão marinha, Tunísia”; Barut (2015) “Intrusão Marinha, Costa do Aegean; Papazotos et al. (2016) “Intrusão marinha e as reversões dos íons e mudanças nas concentrações de nitrato, Grécia; Subba Rao et al. (2017) Interação rocha-água, condições de drenagem lentas devido a influências geológicas, antropogênicas e fontes marinhas, Índia. Esses são apenas alguns exemplos, mas que deixam claro que o problema mais corriqueiro é a questão da intrusão salina. Geralmente, a intrusão salina é um processo natural, porém, pode ser agravado pela superexploração dos poços, podendo até inviabilizar a retirada do recurso para fins de consumo (MARTINEZ & BOCANEGRA, 2002).

As bacias costeiras e as águas subterrâneas estão sob pressão de uma crescente demanda por água. Atualmente, cerca de 60% da população mundial vive em até 150 km nas zonas costeiras, com uma densidade demográfica de até 100 habitantes/m². No Brasil, 26,6% da população reside na região costeira (CROSSLAND et al., 2005; IBGE, 2010). Muitos pesquisadores afirmam que essa rápida urbanização nas costas e litorais dos países afetaram e muito as águas subterrâneas, tanto em quantidade como em qualidade (FAYE et al., 2005).

Quando se rompe a estabilidade natural de um aquífero, principalmente com bombeamento do mesmo, isso provocará uma alteração na sua potenciometria. Se for um bombeamento de baixa intensidade, as alterações serão observadas apenas próximas ao poço (nível local). Porém, se for intensificado o bombeamento, serão alterações que passarão a ser

perceptíveis a nível regional e, conseqüentemente, poderão alterar o padrão do fluxo do aquífero (CUSTÓDIO, 2000).

Na maioria das vezes, essas mudanças na potenciometria podem provocar inversões dos potenciais hidráulicos, podendo ocorrer a mobilização de águas de baixa qualidade, tornando possível ocorrer os seguintes cenários;

- Infiltração de águas superficiais e subterrâneas contaminadas;
- Reaparecimento de águas salinas antigas;
- Avanço da cunha salina (aquíferos costeiros);
- Subsidência de terrenos.

A estabilidade geotécnica dos aquíferos também é influenciada pela retirada de água do armazenamento natural. Sendo que, quando se retira mais água do que entra, cria-se uma pressão intersticial potencializada, o que poderá produzir uma subsidência da área do aquífero. É um efeito irrelevante levando-se em conta a unidade de espessura do sedimento, porém, notável quando acontece em bacias sedimentares com dezenas, centenas ou até milhares metros de espessura (FORNES et al., 2004). Custódio (2000) descreve que quando ocorre uma subsidência, naturalmente irá ocorrer uma alteração no padrão de inundação da área. Em aquíferos costeiros essa alteração eventualmente poderá causar um avanço do mar sobre as áreas urbanas, ou mesmo, desaparecimento daquela costa. Outro problema que poderá ser gerado é o terreno ser rebaixado, aumentando a recarga do aquífero e o nível d'água, porém, totalmente alterada pela água do mar. Muitos outros problemas podem surgir, como: danos a estradas, ferrovias, condomínios, canais, orlas de praias e edificações. Problemas com subsidências já foram relatados em várias partes do globo, como: Califórnia, Golfo do México, Tokyo, Cidade do México, Veneza entre outros (apud BATISTA, 2015).

Dadas as considerações, de acordo com as características do aquífero, os efeitos podem ser adversos, podendo demorar anos ou mesmo décadas para se tornarem perceptíveis. Dessa forma, a superexploração torna gradual o aumento do nível de contaminantes externos dentro do aquífero (CUSTÓDIO, 2000).

2.7 ESTUDO DE CASO: MUNICÍPIO DE MACAÉ

No Estado do Rio de Janeiro, um inventário avaliou a qualidade das águas subterrâneas e concluiu que a região norte e noroeste do estado, principalmente as bacias costeiras, apresenta condição entre regular e muito ruim, sendo possível constatar a presença de metais, nitratos e Cl e Na, mostrando a presença de águas salinas (MENEZES et al., 2013). Outros esforços como

a rede ReSub da Universidade Federal Fluminense avaliaram as águas subterrâneas da Região dos Lagos, encontrando do mesmo modo um cenário de contaminação por metais e nitratos (www.civil.uff.br/resub).

Por todas essas situações que foram supracitadas e, principalmente, dentro de um contexto de vulnerabilidade da água subterrânea, com conhecimento advindo de inúmeros exemplos negativos pelo mundo, buscar entender a situação em que se encontra a região do estudo proposto é muito importante. Os dados levantados com o estudo realizado poderão proporcionar, aos gestores estaduais e municipais, uma melhor visão da realidade da qualidade das águas subterrâneas do município de Macaé.

Uma das preocupações está na degradação dos recursos hídricos superficiais, representado pelo Rio Macaé, que recebe emissões antrópicas de nutrientes e metais em excesso (MOLISANI et al., 2013) podendo haver reflexo nas águas subterrâneas da região. Em se tratando de contaminação de aquíferos através de fossas, um exemplo local que Macaé possui é do bairro Lagomar. O bairro já foi classificado como uma das áreas com altíssima vulnerabilidade (PMM, 2012). Esta precariedade e vulnerabilidade estão descritas através do Plano Local de Habitação de Interesse Social (PLHIS) de Macaé. Elias (2014) observou, em seus estudos, que as distâncias mínimas recomendadas pela literatura, entre as fossas e poços no bairro do Lagomar, não eram atendidas. Sendo que os valores de distância entre fossa e poço ficam compreendidos entre 6 a 20 metros, sendo que a maioria (75%) dos poços foi construída a uma distância máxima de 10 metros da fossa, conforme foi avaliado em sua pesquisa. Nesse bairro, até meados de 2017 ainda não havia abastecimento público contínuo de água potável em todas as casas. O problema ainda é recorrente, embora a Estação de Tratamento de Efluentes do Lagomar (ETE Lagomar), já possua Licença de Operação nº 390/13 expedida pela SEMA – PMM.

Nesta vertente com o intermitente abastecimento, as águas dos poços se tornam uma alternativa barata e fácil, devido à característica de solo da região. Porém, esses poços são feitos de maneira clandestina, sem nenhum tipo de acompanhamento técnico, ou legalização junto ao INEA, para catalogação do poço nos arquivos do Órgão Ambiental. Sabe-se que a água subterrânea é bastante utilizada, até mesmo pelo seu custo, quase zero, além da construção do poço e uso da bomba serem economicamente viáveis. Atualmente sabe-se que essa é a realidade local, junto com muitos outros bairros, sendo o meio mais simples que a população encontra para sanar suas necessidades (ELIAS, 2014)

3 OBJETIVOS

3.1 GERAL

Caracterizar a hidrogeoquímica e avaliar a qualidade das águas subterrâneas na porção costeira da bacia do rio Macaé, analisando o nível de vulnerabilidade em relação a salinização e urbanização.

3.2 ESPECÍFICOS

- i) Determinar a distribuição espacial e temporal da salinidade nas águas de poços rasos e profundos, ao longo de gradiente perpendicular à linha da costa com periodicidade mensal ao longo de um ano hidrológico.
- ii) Determinar a distribuição espacial das concentrações de C, N, P, bactérias *Escherichia coli* e coliformes totais, cátions (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) e ânions (F^- , Br^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-}) e metais das águas em poços rasos e profundos ao longo de um gradiente paralelo à linha da costa em áreas urbanas e não urbanas com periodicidade mensal.
- iii) Avaliar a variação da salinidade induzidas ao longo de um ciclo de maré.
- iv) Elaborar mapas de vulnerabilidade da água subterrânea da porção costeira da bacia do rio Macaé em relação à salinização e a urbanização.

4 METODOLOGIA

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O estudo foi realizado na região hidrográfica VIII Macaé/Ostras, abrangendo principalmente o município de Macaé. O município, pertencente à região do Norte Fluminense do Estado do Rio de Janeiro, possui uma extensão territorial de 1.216 km² e 239.471 habitantes (IBGE, 2016).

Segundo Almeida e Silva (2012), o município apresenta dois domínios geológicos distintos: o de rochas cristalinas e o de rochas sedimentares. Regionalmente, as características geológicas de cada um desses domínios condicionam a ocorrência de dois sistemas diferentes de aquíferos, sendo um do tipo fissural (com porosidade secundária) e outro do tipo sedimentar (com porosidade primária). Hidrologicamente o aquífero sedimentar têm, em geral, caráter livre e, sob o ponto de vista litológico são constituídos pelos sedimentos aluvionares cenozóicos, dos rios Macaé e São Pedro, caracterizados por materiais argiloarenosos. A sucessão de camadas, de média permeabilidade, gera a ocorrência de porções semiconfinadas em alguns trechos (ECOLOGUS ENGENHARIA CONSULTIVA, 2004). Já o aquífero fraturado é caracterizado por rochas cristalinas, as quais, compõem o embasamento da bacia hidrográfica de rochas cristalinas dominando as áreas mais elevadas, colinosas e montanhosas. Pode-se dizer ser este de caráter semiconfinado, de um modo geral (BARBOSA e SILVA., 2005).

A região onde predomina o sistema de aquíferos cristalinos está configurada pelos plútons magmáticos dos granitos Sana (Cgrs), São Pedro (Cgrsp) e Nova Friburgo (Cgrnf); os granitóides da Suíte Desengano (Npsd), da Unidade Desengano (Npsdu) e da Unidade Glicério (MNpsg); os gnaisses do Complexo Região dos Lagos (PPrl), da Unidade Região dos Lagos-porfirítico (PPrlp) e da Unidade Crubixiais (Nscb). Para o sistema de aquífero sedimentar a representação ocorre pelos depósitos Alúvio-Coluvionares (Qha), Flúvio-Lagunares (Qhfl) e os Depósitos de Restinga, Eólicos e Marinhos (Qphrm) (Almeida e Silva, 2012).

O sistema aquífero intergranular tem espessura média estimada de 10m (podendo chegar até mais de 40m em alguns pontos) e vazões explotáveis variando de 1m³/h a 10m³/h. A sucessão de camadas mais ou menos permeáveis pode gerar a ocorrência de porções semiconfinadas em alguns trechos. A água subterrânea da região tem estreita ligação com as águas superficiais e são recarregadas pelas águas dos altos topográficos (BARBOSA e SILVA, 2005) ou seja, pela porção superior da bacia que está também passando por um processo de urbanização e de expansão de atividades como a pecuária (Molisani et al., 2013).

O estado do Rio de Janeiro está localizado na borda oriental da América do Sul, em uma zona tropical, que é um dos trajetos de algumas correntes perturbadas, esse fato proporciona uma frequência de chuvas ao longo do ano. A distribuição espacial das chuvas é determinada principalmente por dois fatores: orografia e mecanismos dinâmicos (CPRM, 2000). Em contrapartida, o déficit de chuvas vem aumentando em todo Brasil nos últimos anos. A região Sudeste do país, entre 2014 e 2015, passou pelo maior período de estiagem dos últimos 70 anos (FAPESP, 2015).

Os dados de pluviometria da região, foram obtidos da estação automática Macaé-A608. Estações meteorológicas de superfície automática, são equipamentos dotados de um “*data logger*” que transmitem automaticamente valores dos parâmetros meteorológicos de onde estão instaladas. No caso, o sistema em questão, pertence ao Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). De acordo com os dados levantados, os períodos de maior precipitação na região durante a pesquisa, foram de dezembro de 2016 a fevereiro de 2017, maio de 2017, além de novembro de 2017 até dezembro de 2017, onde a precipitação mínima foi de 0,2 mm e a máxima 180 mm. Analisando os dados históricos do município, nota-se que o ano da pesquisa, foi um ano atípico, principalmente com uma queda no nível de precipitação média anual, observados no período de outono e inverno, nos meses compreendidos entre abril e setembro, o que pode estar ligado aos dados publicados pela FAPESP, em relação a estiagem dos últimos anos.

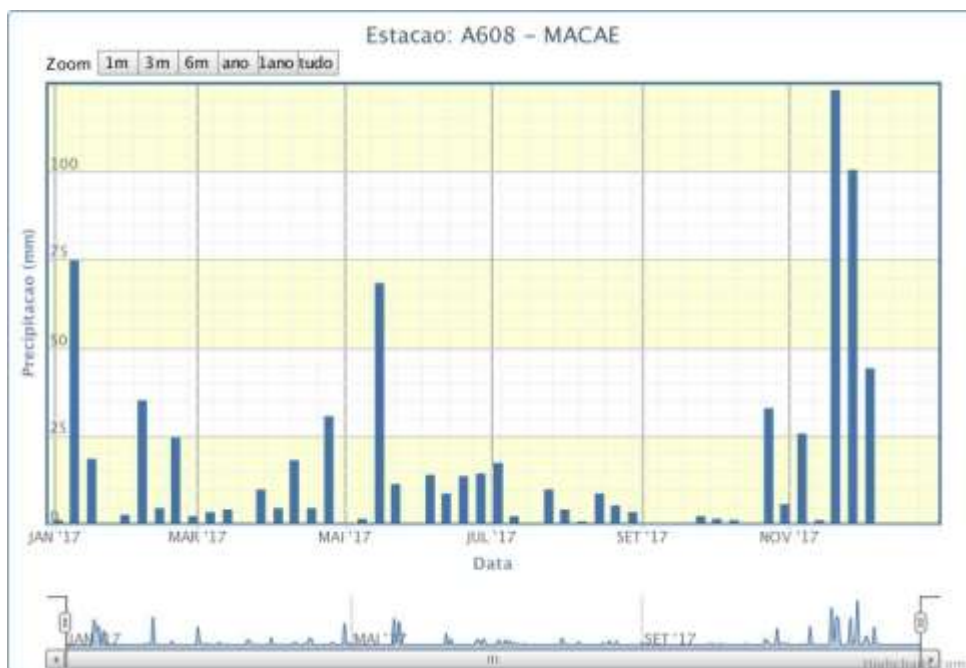


Figura 1 - Dados pluviométricos da estação Macaé-A608 no período de 2017 (Fonte: INMET, 2017)

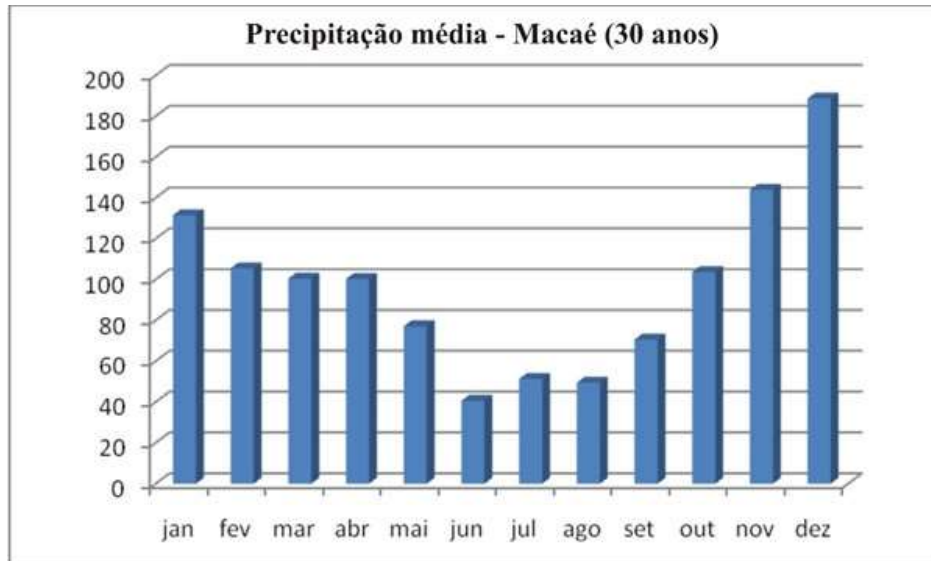


Figura 2 - Dados históricos da precipitação no município de Macaé nos últimos 30 anos (Fonte: INMET, 2018)

4.2 DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA

A pesquisa consistiu na análise de parâmetros físicos, químicos e biológicos da água subterrânea em 11 poços em bairros no município de Macaé (Cabiúnas, Lagomar, Engenho da Praia, Barreto, Horto Municipal, Villaje, Linha Azul, Novo Cavaleiro, Riviera, São Marcos, Imboassica) (Figura 3). Os poços estão localizados áreas com características diversas, sendo áreas rurais, áreas urbanas (moradias e comércios) e áreas industriais (atividades *offshore*, que são atividades de manutenção do tipo usinagem, caldeiraria, lavagem, pintura, etc).

O município de Macaé possui coleta e tratamento de esgoto deficitários, bem como o abastecimento de água encanada ainda não distribuído para todo o município (Tabela 1). As coletas se iniciaram em dezembro de 2016 e com frequência mensal abrangeram um ano hidrológico, embora para algumas variáveis esse tempo tenha sido menor, como será citado abaixo. Cada poço teve sua localização determinada por GPS e foram levantadas informações existentes sobre os locais, tais como, a existência de perfis litológicos. Para o levantamento de profundidade foi usado um Medidor de Nível ECP 150 metros. Os outros dados utilizados, foram: afluências, geologia/pedologia, bem como, dados climáticos como temperatura, pluviosidade e umidade. A Tabela 2 na página 18, descreve algumas dessas principais características de identificação dos poços.

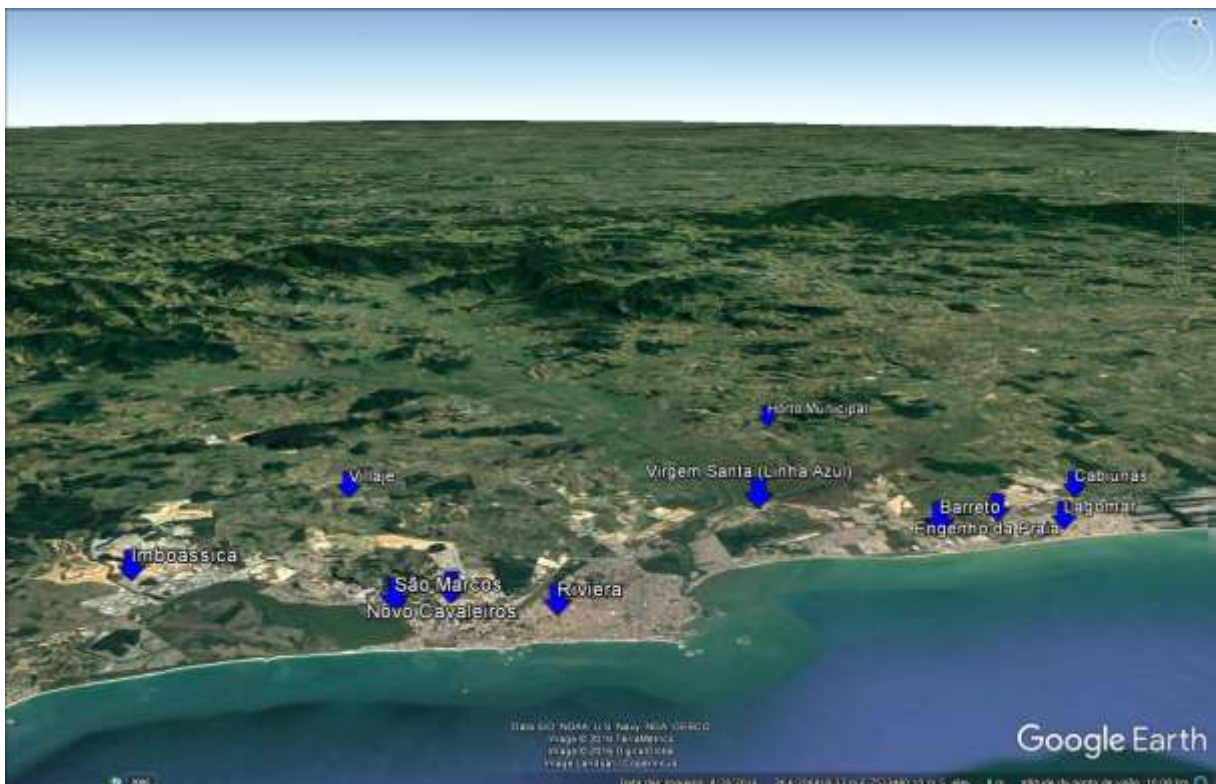


Figura 3 - Localização dos poços amostrados no município de Macaé.

Tabela 1- Caracterização dos poços de acordo com a inserção de saneamento ambiental –
Fonte; IBGE 2010, adaptado pelo Plano Diretor de Macaé 2014

Poço	Área de baixa densidade	Área de alta densidade	Coleta e tratamento de esgoto	Abastecimento de água encanada
			% (irregular)	% (irregular)
Riviera		x	4,2	2,8
Lagomar		x	34	91
Imboassica	x		11	19
São Marcos		x	-	-
Novo Cavaleiros	x		3,6	1,8
Linha Azul	x		-	-
Horto Villaje	x		-	-
Horto Municipal	x		-	-
Cabiúnas	x		-	-
Engenho da Praia		x	-	-
Barreto		x	15	54,1

Tabela 2 - Identificação e caracterização física de cada aquífero/poço amostrado.

Localização	Característica	Tipo	Profundidade	Coordenadas (UTM)	
			metros	Longitude	Latitude
Riviera	Sedimentar	Raso	15	212365.11 m E	7520995.98 m S
Lagomar	Sedimentar	Raso	10	220517.44 m E	7529981.20 m S
Imboassica	Sedimentar	Raso	20	204209.17 m E	7518047.79 m S
São Marcos	Fraturado	Profundo	35	209658.89 m E	7519772.51 m S
Novo Cavaleiros	Fraturado	Profundo	40	210512.07 m E	7520590.65 m S
Linha Azul	Sedimentar	Raso	6	213962.74 m E	7527693.74 m S
Horto Villaje	Fraturado	Profundo	35	205139.88 m E	7523492.52 m S
Horto Municipal	Fraturado	Profundo	40	212012.69 m E	7533386.39 m S
Cabiúnas	Fraturado	Raso	25	220474.16 m E	7532075.68 m S
Engenho da Praia	Sedimentar	Raso	7	219083.19 m E	7529692.85 m S
Barreto	Sedimentar	Raso	10	218084.88 m E	7528292.96 m S

4.2.1 – Caracterização dos pontos de coleta

Cada um dos poços está inserido em uma área com consolidação urbanística diferente, utilizando-se do Plano Diretor e do Código de Urbanismo do município, pode-se classificar as áreas segundo as suas características, como forma de apontar possíveis vulnerabilidades.

Riviera

O local do poço está inserido em uma Zona Residencial, segundo o Código de Urbanismo (ZR4) cercado por prédios e residências, e em muitos locais da região, ainda se utiliza como forma de esgotamento sanitário, sistemas Fossa-Filtro-Sumidouro.

Lagomar

Está inserido em uma Zona Especial de Interesse Social (ZEIS 1), majoritariamente residencial e comercial, ausência quase total de saneamento básico, incluindo falta d'água.

Imboassica

Inserido em uma Zona Industrial (ZI 1), em sua grande maioria, trata-se de um bairro industrial, com algumas atividades que podem ser agressivas ao ambiente. O local da coleta fica próximo ao Parque de Tubos (Complexo Industrial pertencente à Petrobras Distribuidora).

São Marcos

Bairro inserido em uma Zona Residencial (ZR3), onde predomina-se população de classe média – alta. Alguns pontos do bairro não possuem disposição de abastecimento de água, proveniente do sistema público, utilizando-se por vezes de fontes alternativas.

Novo Cavaleiros

Bairro industrial inserido em uma Zona Industrial (ZI 2), nesse local o saneamento torna-se obrigatório no ato do licenciamento ambiental. Geralmente, o uso da água subterrânea é encontrado de forma legalizada.

Linha Azul

Trata-se de uma Zona Residencial (ZR6) o ponto de coleta se localiza próximo à um posto de gasolina, sendo uma área extremamente vulnerável, principalmente pelo fato de ser um poço raso.

Horto Villaje

Mais afastado do centro urbano de Macaé, a região do ponto de coleta é um condomínio residencial, com todo saneamento básico oferecido pela administração do mesmo. Inserido em um morrote com aquíferos confinados, uma proteção natural é proporcionada aos poços.

Horto Municipal

Zona de Expansão Urbana (ZEU 1), com pouquíssimas ocupações urbanas, no local da coleta, em um raio de 500 metros, não se vê habitações. O perímetro do local é ocupado por zonas rurais

Cabiúnas

Inserido em uma Zona Industrial (ZI3) a região é majoritariamente industrial, principalmente no local da coleta, existem várias empresas do ramo de gás butano. O local é muito próximo à zona de amortecimento do Parna Jurubatiba.

Engenho da Praia

Trata-se de um condomínio residencial, com todo sistema de saneamento proporcionado pela administração do condomínio, está inserido próximo a uma região que passou por forte processo de expansão urbana nos últimos anos.

Barreto

Inserido em uma Zona de Uso Diversificado (ZUD 4) o bairro do Barreto possui grande variação no tipo de sua ocupação, variando entre empresas e casas. Possui água encanada, porém, o sistema de esgotamento predominante é de Fossa-Filtro-Sumidouro.

4.3 ANÁLISES DA ÁGUA

Medições “*in locu*” foram realizadas com intuito de obter as análises físicoquímicas (temperatura, salinidade, condutividade, pH, oxigênio dissolvido) utilizando uma sonda multiparamétrica YSI 556. Os procedimentos com os recipientes de coleta para as atividades de campo foram preparados e executados no decorrer de três etapas, utilizando-se do Manual da Fundação Nacional de Saúde (FUNASA), onde se descrevem os procedimentos básicos, preconizando o atendimento de normas, e padronizações propostas por Organizações Internacionais e a Associação Brasileira de Normas Técnicas, que propõem métodos e padrões de análise de água (APHA, 2005; EPA, 2007). As etapas tratam da preparação dos recipientes, da coleta da água e da análise da água. A primeira etapa consistia na tripla lavagem dos recipientes de polietileno, onde a água era armazenada e foram feitas as análises de metais e íons, esse procedimento segue os padrões internacionais supracitados de lavagem.

Os frascos das amostras biológicas foram envelopados em papel alumínio e em um saco plástico específico, depois eram esterilizados em uma autoclave, dessa forma, evitando contaminação antes da coleta. Após as coletas, as amostras foram acondicionadas dentro de um isopor, com gelo, trata-se de um método de preservação que pode ser aplicado para aumentar o intervalo de tempo entre a coleta e a análise, para maior parte dos parâmetros de composição química e biológica.

As legislações que foram usadas como critério de comparação, são:

Resolução CONAMA 357/2005 – *“que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências”*.

Resolução CONAMA 396/2008 – *“que dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências”* e;

Portaria da Saúde 2914/2011 – *“que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade”*.

Em laboratório as amostras de água foram filtradas em filtros de acetato de celulose de poro de 0,45 µm para determinação dos elementos dissolvidos. Os íons maiores dissolvidos que foram analisados, são os seguintes: cátions (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) e ânions (F^- , Br^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-}) foram determinados usando a cromatografia, utilizando o equipamento Metrohn® (modelo 850), com um amostrador automático (modelo 861), no Laboratório de Hidroquímica do Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense. Os limites de detecção foram: Br^- , PO_4^{3-} , NO_2^- e NO_3^- : 0.01-0.06; SO_4^{2-} , Cl^- , K^+ e F^- : 0.10-0.94; Ca^{2+} , NH_4^+ , Na^+ : 1.9-2.2; Mg^{2+} : 4.1 A precisão das análises realizadas em triplicata foi menor que 5% para todas as medidas. O erro relativo foi entre 3.2-3.7% para Br^- , Cl^- e SO_4^{2-} ; 6.2% para PO_4^{3-} ; 8.3 % para NO_3^- e 9.0% para F^- . Vale destacar que como não foram medidos valores de HCO_3^- , utilizou-se das referências e bases bibliográficas locais e, dos dados de alcalinidade levantados durante a pesquisa. Para essas variáveis foram coletadas amostras somente entre os meses de dezembro de 2016 e setembro de 2017.

As amostras para análises de metais (Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, As, Mo, Ba) foram acidificadas com ácido suprapur até pH 2. As análises foram realizadas por Espectrometria de Massas por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) usando um equipamento da Thermo Scientific® (modelo XSERIES 2). Os limites de detecção foram calculados de acordo com os três desvios-padrões dos valores dos brancos ($\mu\text{g L}^{-1}$): Mn: 0,001; Mo: 0,002; Pb: 0,003; Cu: 0,005; Ni: 0,006; Cr: 0,006; As: 0,008; Zn: 0,01; Fe: 0,05; Ba: 0,005; Al: 0,01. A precisão de análise do método foi menor do que 10% para todos elementos traços mensurados. Para essas variáveis foram coletadas amostras somente entre os meses de dezembro de 2016 e setembro de 2017.

As análises de C, N, P foram realizadas determinando as concentrações de carbono orgânico dissolvido (oxidação por combustão pirolítica a 600°C, equipamento TOC-Vcpn Analyzer Shimadzu), nitrogênio total (NT) (digestão com persulfato e oxidação por combustão

pirolítica a 600°C, TOC-Vcpn Analyzer Shimadzu), amônia NH_4^+ (método do azul de indofenol e colorimetria com leitura em espectrômetro de UV_{vis}), fósforo total (PT) (digestão por persulfato de potássio e leitura por colorimetria em espectrômetro de UV_{vis}), ortofosfato (PO_4^{3-}) (molibdato de amônio e colorimetria em espectrômetro de UV_{vis}) (APHA, 2005). Para essas variáveis foram coletadas amostras durante os meses de dezembro de 2016 e dezembro de 2017

Para as análises microbiológicas, as amostras foram coletadas em frascos de vidro transparente, com boca larga, e com tampa de plástico esmerilhada, bem ajustada, capacidade de 200 mL, previamente esterilizados contendo pastilha de tiosulfato de sódio. A presença de tiosulfato se faz necessária para a coleta de águas cloradas e deveriam receber antes de serem esterilizados, 0,1 mL (2 gotas) de tiosulfato de sódio a 10%. As etapas de coleta consistiam no seguinte procedimento: a) lavar as mãos com água e sabão; b) limpar o local de onde saia a água com um pedaço de algodão embebido em álcool, 70% e/ou hipoclorito de sódio 100mg/L; c) deixar escorrer a água durante 1 ou 2 minutos; d) coletar a amostra de água; e) encher com pelo menos 3/4 de seu volume; f) tampar o frasco, identificá-lo; g) colocar o frasco da amostra na caixa de isopor com gelo; j) levar para análise. As análises microbiológicas eram realizadas no mesmo dia, após o processo de coleta, como forma de atender normatizações preconizadas pelo manual da FUNASA. Os resultados determinavam a presença ou ausência de bactéria *E. coli*, e coliformes totais, o método utilizado é o uso do Colitag Microbiological Testing™, em frascos de vidro transparente de 100 ml.

Para à análise da influência de maré foram realizadas medições horárias ao longo de um ciclo de maré, e posteriormente 2 coletas pontuais, com intervalos mensais entre si, em um poço construído no bairro do Pecado. O poço está localizado a 250 m do mar e a 100 m da lagoa de Imboassica. O poço foi construído no fim da estação seca (setembro de 2017) onde foram realizadas medições de salinidade e outros parâmetros, entre setembro e novembro de 2017.

Os mapas de distribuição dos parâmetros analisados foram construídos utilizando as imagens do satélite da *Google*, foi realizado o procedimento de composição de bandas falsa cor R(1)G(2)B(3) para gerar uma imagem multiespectral para cada cena, a qual tem resolução de 5m. As quatro cenas utilizadas foram unidas por meio do processo de interpolação utilizando a ferramenta “*interpolação raster*”, sendo posteriormente a área recortada com base no *shape* de limite do município. O software de SIG utilizado para confecção dos mapas de vulnerabilidade neste trabalho foi o QGIS 2.14.22.

Para caracterizar as águas em função da sua composição química através dos íons maiores dissolvidos, foi utilizado um Diagrama de Piper (PIPER, 1944). Para representação no

diagrama, os valores obtidos em meq/l são transformados em percentagem total de cátions e ânions separadamente, esses dados foram cruzados dentro do programa *Geochemist's Workbench Student*.

O método utilizado para avaliação da vulnerabilidade foi o GOD, principalmente, pela simplicidade e fácil resolução. Para determinar a vulnerabilidade de um aquífero à contaminação, são considerados dois fatores básicos; o nível de inacessibilidade hidráulica da zona saturada do aquífero e, a capacidade de atenuação dos estratos de cobertura da porção saturada do aquífero. Esses fatores não podem ser medidos diretamente e necessitam de outros parâmetros para fundamentá-los. Na maioria das vezes, principalmente no caso da bacia do Rio Macaé, não se dispõe dos dados e parâmetros com precisa exatidão, a simplificação do estudo é uma medida inevitável se o objetivo do trabalho é desenvolver um esquema de mapeamento conciso da vulnerabilidade do sistema aquífero.

Com bases nessas questões, o método utilizado, será o índice de vulnerabilidade GOD (Foster, 1987; Foster e Hirata, 1988) que caracterizará a vulnerabilidade de um aquífero de acordo com algumas características (Figura 4):

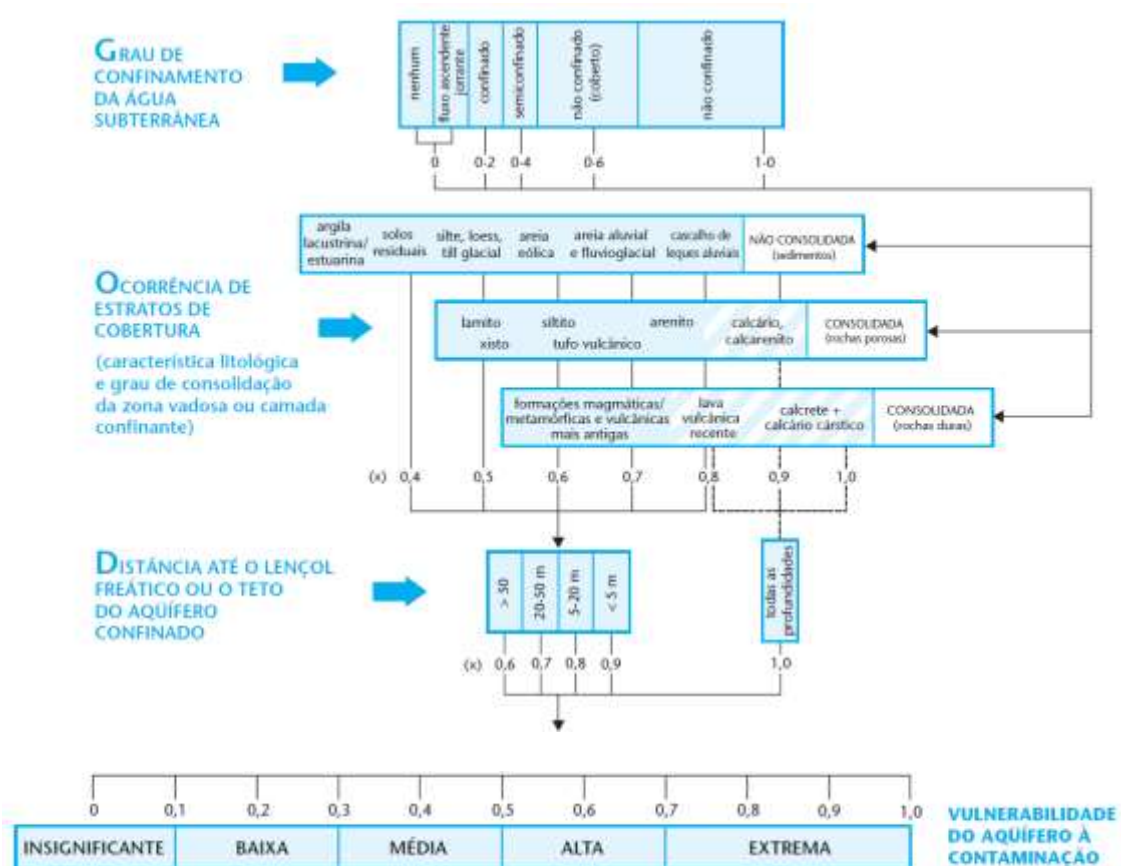


Figura 4 - Metodologia para o cálculo de vulnerabilidade de águas subterrâneas segundo o método GOD

Os resultados que serão empregados no método, utilizaram-se primeiramente das medidas e observações realizadas em campo, e a posteriori, juntamente com as informações dispostas no Mapa Geoambiental do Estado do Rio de Janeiro, feito pelo CPRM. (CPRM, 2005).

4.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

As variáveis foram expressas na forma de médias, desvios padrões, valores máximos e mínimos. O teste de normalidade foi utilizado para verificar se os dados tinham uma distribuição gaussiana. Segundo os resultados, o número relativamente pequeno de dados indicou ausência de distribuição normal e optou-se por empregar testes não paramétricos para avaliação da sazonalidade (teste T) e espacial (ANOVA, com post teste Mann-Whitney). Todas as estatísticas possuem um nível de significância de 5% ($p < 0,05$). Os testes foram realizados utilizando o programa *Graphpad Prism 7*.

5 RESULTADOS

5.1 PARAMÊTROS FÍSICO-QUÍMICOS

Na Tabela 3 estão expressas as médias, desvios padrões, faixa de variação dos parâmetros físico-químicos. O valor médio do nível dos poços rasos estudados foi de 4,6m, e o valor médio dos poços profundos, foi de 46,6m. Essas profundidades estão considerando níveis dinâmicos dos poços, tendo em vista que estão sendo explorados diariamente. Altos valores de oxigênio dissolvido (17% - 113% de saturação) foram observados. A hipótese é de que em constante atividade, a oxigenação é maior, devido a atividade da bomba de sucção. Os valores de condutividade apresentaram uma considerável variação entre os poços e entre as estações amostradas. Foram encontrados valores máximos de 1062 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e valores mínimos de 24,63 $\mu\text{S}/\text{cm}$. De uma maneira geral os menores valores de condutividade foram relacionados aos pontos mais distantes da costa (Horto Municipal). Por outro lado, os maiores valores estão associados a região de maior urbanização e atividades industriais (Novo Cavaleiros) (Figura 5). Sazonalmente as águas tiveram em geral maiores valores nos períodos de estiagem ($p>0,05$).

Em relação ao pH, as águas podem ser caracterizadas, em média, entre levemente ácidas e levemente básica. Embora as variações de 5,08 a 8,86 durante o período amostral e os poços coletados indiquem uma importante variação. Especialmente os maiores valores de pH foram de acordo com os valores de condutividade, sendo que o maior pH foi encontrado na região do Novo Cavaleiros. Sazonalmente as águas tiveram em geral valores similares entre as estações de coleta ($p<0,05$).

Tabela 3 - Média \pm desvio padrão, mínimo e máximo do nível dinâmico (m), temperatura ($^{\circ}$ C), condutividade (μ S/cm), pH, salinidade (‰) e oxigênio dissolvido (%) nas águas dos poços amostrados.

Poço	Nível Dinâmico	Temperatura	Condutividade	pH	Salinidade	Oxigênio Dissolvido
Riviera	6,67 \pm 2,66 (2,0-11,0)	25,1 \pm 1,64 (23,2-29,3)	688 \pm 251 (322-1021)	6,79 \pm 1,07 (5,50-8,86)	0,33 \pm 0,11 (0,15-0,50)	88,5 \pm 48,7 (0,19-2,19)
Lagomar	3,85 \pm 1,90 (2,0-7,5)	25,6 \pm 2,12 (23,2-29,3)	537 \pm 199 (230-738)	6,44 \pm 0,60 (5,76-7,55)	0,33 \pm 0,07 (0,20-0,45)	63,5 \pm 31,7 (0,29-1,44)
Imboassica	4,54 \pm 1,85 (2,5-7,0)	25,6 \pm 1,85 (22,3-29,0)	381 \pm 120 (222-668)	6,99 \pm 1,08 (5,63-8,82)	0,18 \pm 0,06 (0,10-0,32)	75,8 \pm 35,2 (0,18-1,12)
São Marcos	19,2 \pm 1,48 (16,0-22,0)	25,8 \pm 2,07 (21,5-28,5)	354 \pm 102 (218-546)	7,03 \pm 0,89 (5,48-7,96)	0,18 \pm 0,06 (0,10-0,30)	83,0 \pm 23,1 (0,37-1,11)
Novo Cavaleiros	78,4 \pm 5,55 (30,0-40,0)	25,8 \pm 1,99 (22,3-29,2)	861 \pm 263 (281-1062)	7,17 \pm 0,48 (5,57-7,80)	0,41 \pm 0,13 (0,13-0,50)	82,2 \pm 23,5 (0,37-1,11)
Linha Azul	3,80 \pm 0,63 (2,0-4,0)	25,7 \pm 1,81 (23,2-29,1)	182 \pm 23 (161-238)	6,97 \pm 0,76 (6,04-8,09)	0,09 \pm 0,02 (0,07-0,15)	76,3 \pm 27,8 (0,32-1,06)
Horto Villaje	30,7 \pm 5,13 (23,0-40,0)	25,5 \pm 1,40 (23,7-28,0)	146 \pm 151 (59,0-621)	6,91 \pm 0,64 (6,06-8,12)	0,11 \pm 0,17 (0,03-0,50)	83,0 \pm 13,1 (0,67-1,04)
Horto Municipal	84,6 \pm 1,39 (30,0-45,0)	25,1 \pm 1,98 (21,4-28,3)	175 \pm 182 (24,0-693)	6,92 \pm 0,53 (6,30-8,09)	0,12 \pm 0,07 (0,05-0,34)	89,8 \pm 14,7 (0,71-1,17)
Cabiúnas	20,0 \pm 0,00 (20,0)	25,8 \pm 1,68 (22,2-28,7)	354 \pm 81 (223-459)	6,56 \pm 0,73 (5,36-7,59)	0,18 \pm 0,07 (0,11-0,37)	72,7 \pm 33,9 (0,03-1,12)
Eng.Praia	5,55 \pm 2,24 (4,0-10,0)	25,7 \pm 0,85 (24,3-27,0)	277 \pm 77 (135-430)	6,66 \pm 0,94 (5,39-8,34)	0,14 \pm 0,04 (0,06-0,20)	63,0 \pm 28,9 (0,17-0,97)
Barreto	3,38 \pm 1,90 (1,0-7,0)	26,1 \pm 1,02 (24,5-28,3)	239 \pm 34 (197-302)	6,22 \pm 0,80 (5,08-7,71)	0,10 \pm 0,02 (0,05-0,12)	74,5 \pm 29,3 (0,24-0,98)

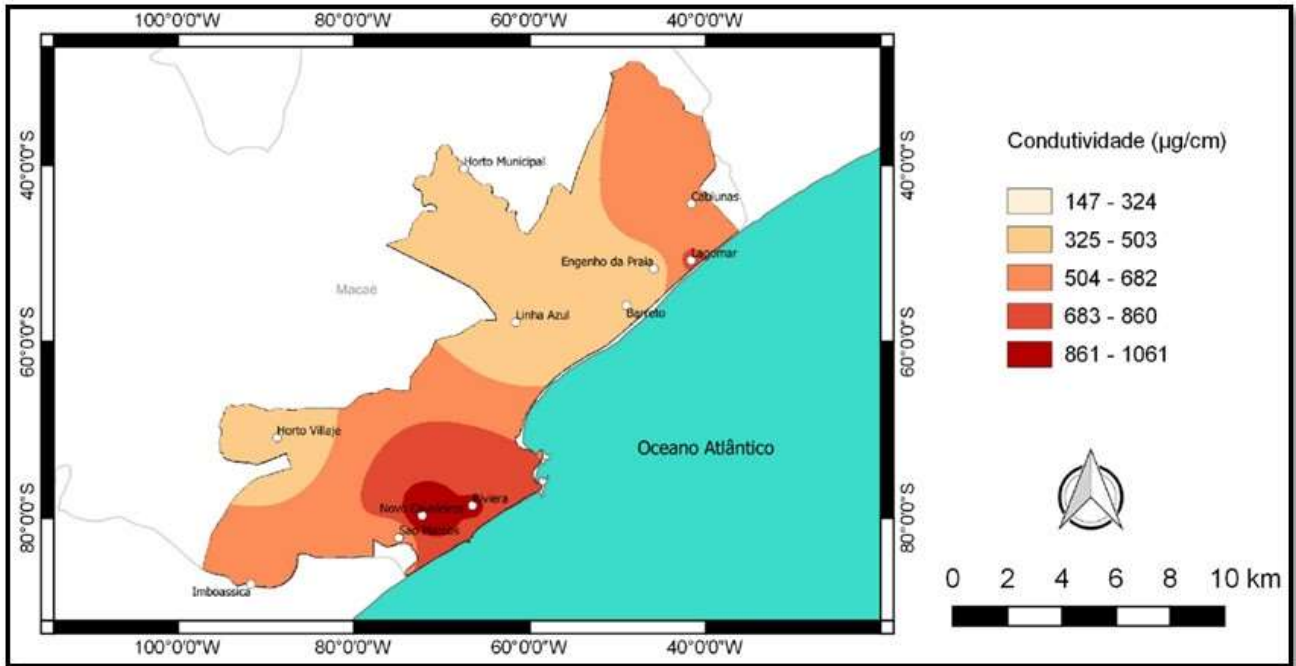


Figura 5 - Distribuição espacial da condutividade dos poços amostrados.

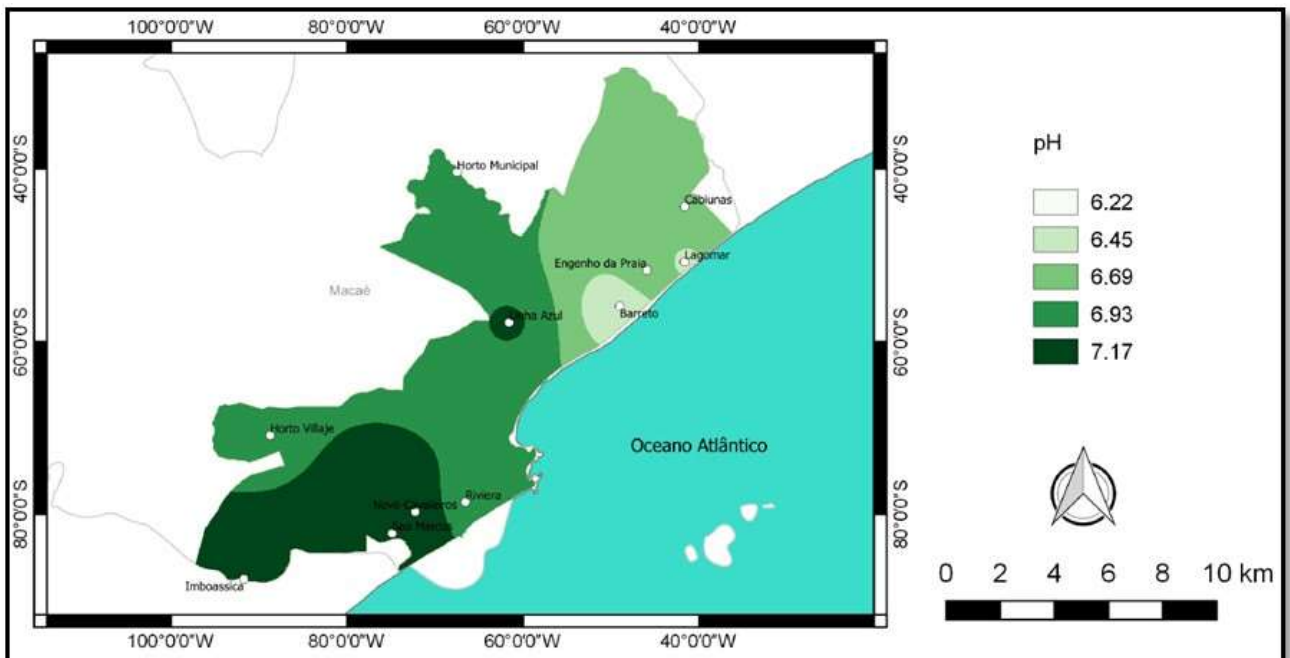


Figura 6 - Distribuição espacial do pH dos poços amostrados.

Tabela 4 - Resultados dos parâmetros obtidos ao longo de um ciclo do primeiro ciclo de maré

Maré	Horário	Profundidade	Temperatura	Condutividade	pH	Salinidade	OD	OD
Metros	-	Metros	°C	µS/cm	-	ppt	mg/l	%
0.0	09:00	1,5	26,1	14486	5.97	8,4	7.10	91.9
	10:00	1,5	26,1	25300	6.81	15,3	6.86	92.2
	11:00	1,6	26,2	26144	6.93	15,5	6.74	91.1
	12:00	1,6	26,2	25950	6.97	15,4	6.77	91.4
	13:00	1,7	26,3	25670	6.85	15,2	6.56	91.6
1.3	14:00	1,8	26,1	25473	7.48	15,2	7.48	91.8
	15:00	1,8	25,9	25436	7.43	15,2	6.90	92.6
	16:00	1,8	25,9	25197	7.56	15,0	6.89	92.4
	17:00	1,8	26,1	25511	7.16	15,2	6.87	92.2
	18:00	1,7	25,9	25305	7.18	15,1	6.90	92.6
	19:00	1,7	25,8	25240	7.18	15,0	6.91	92.6
0.1	20:00	1,7	25,8	25420	6.92	15,2	6.92	92.7
	21:00	1,7	25,7	25328	6.91	15,2	6.96	93.1

Tabela 5 - Resultados do segundo levantamento de dados e análise do poço, 1 mês após a primeira coleta

Maré	Horário	Profundidade	Temperatura	Condutividade	pH	Salinidade	OD	OD
Metros	-	Metros	°C	µS/cm	-	ppt	mg/l	%
0.0	09:00	1,5	25,8	12982	5.88	7,31	7.28	93,2

Tabela 6 – Resultados do terceiro levantamento de dados e análise do poço, 2 meses após a primeira coleta

Maré	Horário	Profundidade	Temperatura	Condutividade	pH	Salinidade	OD	OD
Metros	-	Metros	°C	µS/cm	-	ppt	mg/l	%
0.0	09:00	1,4	25,8	8982	6.88	4,25	6.20	90,2

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA EM FUNÇÃO DOS ÍONS MAIORES

A partir das amostras dos poços as águas foram caracterizadas em função dos íons maiores. Uma análise espacial pode sugerir locais com altos valores de íons maiores, como o Riviera e o Lagomar, sendo esses poços rasos, localizados em regiões urbanizadas e em regiões opostas do município de Macaé. Por outro lado, a variação nos íons dominantes é notável, onde cloreto, por exemplo, variou entre 0,02 e 225 mg/L, podendo sugerir nos valores máximos a influência da cloração direta de água dos poços ou processos naturais das interações água-rocha. O nitrato também indicou essa variação que foi desde de valores abaixo do limite de detecção do método analítico, até 50,36 mg/L, podendo sugerir a influência da urbanização, por exemplo, emissão de esgoto sem tratamento. O sulfato também foi encontrado em medidas discrepantes, variando de 0,59 mg/L a 272,19 mg/L, a hipótese principal para os altos valores de sulfato seja a oxidação de sulfetos no solo da região. Exceto os íons citados, os demais permaneceram abaixo dos limites estabelecidos por legislações. Os resultados das análises dos íons dissolvidos, pode ser observado na Tabela 7.

5.2.1 – Diagrama de Piper

Com os dados obtidos nas análises químicas realizadas, foi elaborado um diagrama representativo (Piper), que classifica hidroquimicamente as águas subterrâneas estudadas, dessa maneira, pode-se estabelecer comparações entre as águas existentes em diferentes pontos, apresentando as relações entre os íons que as compõem. A partir dessas concentrações analisadas localmente e temporalmente. O Diagrama de Piper (Figura 9), caracterizou as águas dos poços profundos e rasos, em quatro tipos distintos. De acordo com os resultados, identificou-se águas sódicas sulfatadas, em um poço raso (Lagomar), mistas cloretadas em três poços rasos (Imboassica, Linha Azul e Cabiúnas) e três poços profundo (Novo Cavaleiros, Horto Villaje e São Marcos), mista sulfatada em dois poços rasos (Engenho da Praia e Barreto) e uma sódica mista em um poço profundo (Horto Municipal).

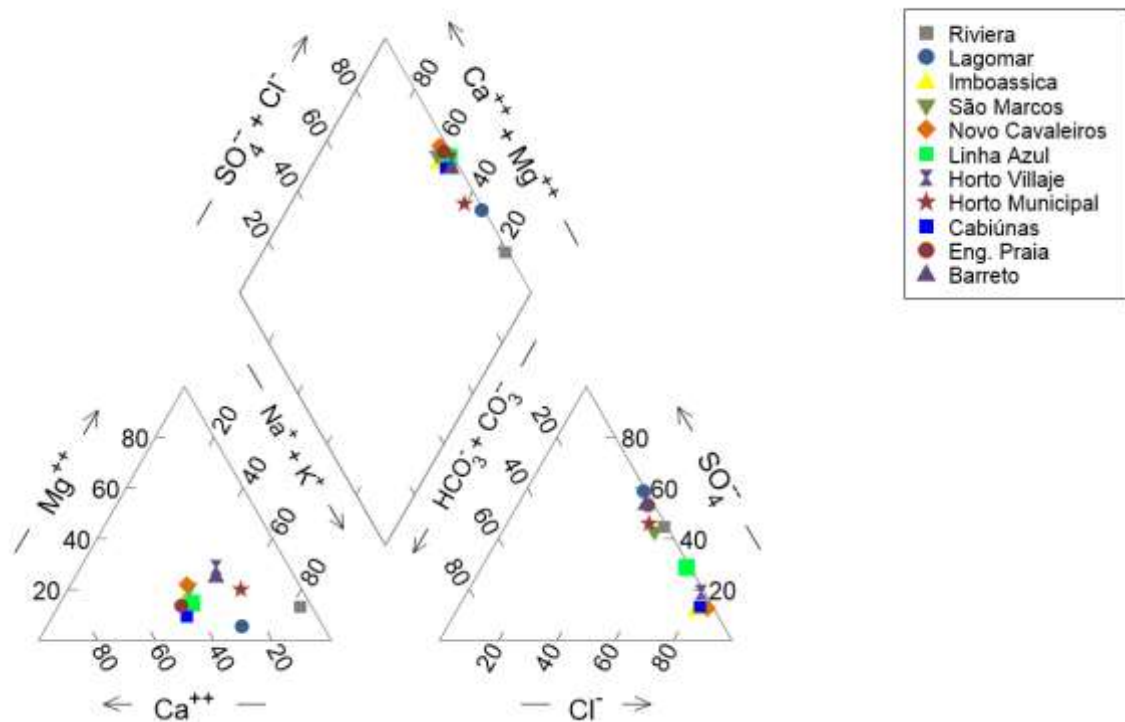


Figura 9 - Diagrama de Piper que caracteriza a hidroquímica das águas subterrâneas do município de Macaé.

Tabela 7 - Média \pm desvio padrão, valores máximos e mínimos dos íons dissolvidos (mg/l).

Poço	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻
Riviera	0,11 \pm 0,20 (0,01-0,67)	60,5 \pm 38,6 (0,02-119)	nd nd	0,21 \pm 0,05 (0,14-0,27)	20,3 \pm 19,6 (2,84-49,7)	0,49 \pm 0,05 (0,44-0,54)
Lagomar	0,06 \pm 0,13 (0,01-0,40)	56,0 \pm 22,1 (19,1-90,2)	nd nd	0,05 \pm 0,05 (0,03-0,15)	1,04 \pm 0,69 (0,30-2,13)	0,64 \pm 0,13 (0,54-0,78)
Imboassica	0,13 \pm 0,07 (0,01-0,28)	35,1 \pm 23,0 (3,75-77,8)	0,03 (0,02-0,04)	0,18 \pm 0,06 (0,09-0,25)	0,07 (0,01-0,20)	1,45 \pm 1,42 (0,49-3,09)
São Marcos	0,10 \pm 0,04 (0,01-0,14)	19,8 \pm 12,8 (8,05-52,7)	nd nd	0,07 \pm 0,04 (0,04-0,14)	21,9 \pm 17,3 (5,25-50,3)	0,69 \pm 0,13 (0,59-0,83)
Novo Cavaleiros	0,17 \pm 0,10 (0,02-0,41)	118 \pm 64,8 (23,2-225)	nd nd	3,45 \pm 1,11 (1,95-5,21)	0,78 \pm 0,60 (0,09-1,83)	0,46 \pm 0,12 (0,39-0,59)
Linha Azul	0,03 \pm 0,02 (0,01-0,07)	32,3 \pm 48,5 (10,1-166)	nd nd	0,05 \pm 0,01 (0,04-0,06)	0,69 \pm 0,35 (0,10-1,16)	0,70 \pm 0,28 (0,54-1,03)
Horto Villaje	0,08 \pm 0,07 (0,02-0,24)	10,4 \pm 9,53 (1,02-34,2)	nd nd	0,04 \pm 0,02 (0,03-0,08)	3,23 \pm 2,64 (0,48-8,66)	0,61 \pm 0,10 (0,49-0,69)
Horto Municipal	0,37 \pm 0,67 (0,03-2,21)	17,5 \pm 16,4 (5,87-62,6)	nd nd	0,04 \pm 0,01 (0,03-0,01)	2,10 \pm 1,41 (0,29-4,16)	2,34 \pm 0,16 (2,16-2,45)
Cabiúnas	0,24 \pm 0,17 (0,12-0,71)	39,3 \pm 16,6 (15,4-69,3)	nd nd	0,20 \pm 0,07 (0,13-0,31)	0,23 \pm 0,20 (0,01-0,66)	0,90 \pm 0,49 (0,59-1,47)
Eng.Praia	0,05 \pm 0,06 (0,01-0,22)	17,4 \pm 16,2 (3,28-59,9)	nd nd	0,15 \pm 0,08 (0,06-0,28)	3,47 \pm 3,59 (0,03-3,75)	0,51 \pm 0,03 (0,49-0,54)
Barreto	0,03 \pm 0,02 (0,01-0,09)	17,9 \pm 8,50 (2,89-31,2)	nd nd	0,14 \pm 0,03 (0,08-0,18)	0,41 \pm 0,46 (0,05-1,38)	1,19 \pm 0,22 (0,98-1,42)

Poço	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ⁺	Mg ⁺
Riviera	65,6±54,1 (28,7-170)	70,8±34,7 (38,2-171)	n/d n/d	7,28±2,92 (2,75-10,1)	3,36±1,19 (1,82-5,81)	5,78±2,88 (1,89-9,80)
Lagomar	107,7±76,1 (10,3-272)	63,7±26,0 (21,0-114)	3,29±0,93 (1,91-4,27)	10,8±5,57 (2,90-21,2)	25,5±7,34 (16,9-41,0)	2,52±0,98 (0,88-4,32)
Imboassica	6,77±3,36 (3,03-12,1)	21,5±9,79 (3,22-35,2)	0,07±0,05 (0,01-0,14)	2,87±1,64 (1,34-6,96)	19,5±8,18 (0,25-28,3)	4,50±2,31 (0,06-7,50)
São Marcos	21,7±10,1 (8,50-43,1)	21,6±7,46 (10,1-33,3)	n/d n/d	5,61±2,51 (2,94-9,44)	20,1±9,31 (4,20-31,0)	6,40±2,25 (3,41-9,62)
Novo Cavaleiros	22,8±12,8 (10,3-50,8)	40,0±23,4 (0,06-73,1)	n/d n/d	4,43±1,66 (2,01-6,89)	36,8±20,6 (3,44-57,5)	12,3±7,81 (0,59-23,4)
Linha Azul	17,7±10,4 (9,24-44,2)	11,0±4,02 (4,03-14,7)	0,26±0,24 (0,03-0,57)	3,59±2,26 (0,56-9,31)	10,2±2,83 (4,39-12,4)	2,23±0,59 (1,08-2,80)
Horto Villaje	3,23±3,61 (0,59-12,5)	4,70±2,22 (0,02-7,17)	0,09 0,09	1,59±2,25 (0,38-7,93)	2,62±1,98 (0,69-7,06)	1,77±0,66 (0,27-2,32)
Horto Municipal	22,0±17,5 (1,28-67,4)	19,4±9,34 (0,08-28,7)	n/d n/d	3,36±2,80 (1,79-11,2)	6,47±1,95 (2,53-8,46)	3,67±1,45 (0,26-4,89)
Cabiúnas	7,84±4,63 (3,77-15,7)	27,2±12,2 (0,02-41,3)	0,94±0,43 (0,28-1,36)	3,29±2,46 (1,34-10,0)	24,8±9,35 (2,34-35,6)	2,81±1,10 (0,27-3,98)
Eng.Praia	27,4±13,3 (6,91-49,6)	13,7±6,63 (0,15-20,6)	0,30±0,17 (0,05-0,54)	5,69±2,47 (1,62-11,2)	15,4±5,64 (2,22-20,5)	2,69±1,12 (0,71-4,51)
Barreto	29,6±14,9 (9,84-60,6)	17,0±5,42 (7,74-23,6)	0,24±0,32 (0,02-0,70)	3,14±0,85 (1,70-4,24)	9,12±1,15 (7,03-10,5)	5,06±1,22 (2,69-6,43)

* n/d – Não detectável

Sabendo que os íons bicarbonato e carbonato relacionam-se com alcalinidade, e ainda, que a região onde os poços estão inseridos, não é uma região onde há a presença de carbonato, os dados levantados para elaboração do Piper, utilizando-se da alcalinidade para referenciar os dados de HCO₃, obtiveram os seguintes resultados: 2,48 mg/L, 2,91 mg/L, 4,70 mg/L, 3,41 mg/L, 5,83 mg/L, 1,01 mg/L, 0,33 mg/L, 3,31 mg/L, 3,83 mg/L, 1,70 mg/L e 1,86 mg/L, esses resultados respectivos aos seguintes locais de coleta: Riveira, Lagomar, Imboassica, Novo Cavaleiros, Linha Azul, Horto Villaje, Horto Municipal, Cabiúnas, Engenho da Praia e Barreto.

5.3 DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DE METAIS DISSOLVIDOS NOS POÇOS

As Figuras 10, 11 e 12 apresentaram a distribuição local e temporal das concentrações de metais nas águas dos poços amostrados. De uma maneira geral, os metais apresentaram uma distribuição espacial com predominância de baixas concentrações ou valores abaixo do limite de detecção, e valores pontuais altos indicando uma grande variabilidade das concentrações, dificultando a diferenciação estatística entre os poços analisados ($p < 0,05$). A exceção foram os metais Al, Co e Ba, onde alguns poços (Engenho da Praia/ Lagomar; Riviera; Imboassica/Barreto respectivamente) apresentaram valores estatisticamente significativos ($p < 0,05$).

Tabela 8 - Média \pm desvio padrão, valores máximos e mínimos dos metais nas águas subterrâneas amostradas ($\mu\text{g/L}$).

Poço	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ní	Cu	Zn
Riviera	33,8 \pm 14,5 (14,0-50,1)	3,75 \pm 1,03 (4,94-2,46)	66,5 \pm 42,5 (39,7-154)	28,4 \pm 36,9 (0,35-77,9)	3,44 \pm 1,54 (1,45-6,48)	3,15 \pm 3,80 (0,00-7,37)	4,09 \pm 4,27 (0,45-8,89)	17,9 \pm 12,6 (0,75-3,95)
Lagomar	86,2 \pm 36,1 (24,5-124)	16,3 \pm 27,5 (0,30-48,11)	21,4 \pm 23,0 (3,69-21,2)	109 \pm 115 (14,4-351)	0,35 \pm 0,06 (0,30-0,39)	6,64 \pm 10,5 (0,30-18,8)	5,61 \pm 4,44 (1,00-12,6)	29,9 \pm 22,1 (4,44-62,9)
Imboassica	12,1 \pm 10,1 (1,38-21,6)	0,01 \pm 0,04 (0,02-0,05)	52,7 \pm 24,4 (8,90-108)	122 \pm 100 (2,02-252)	0,49 \pm 0,56 (0,02-1,10)	1,23 \pm 0,72 (0,01-1,84)	2,36 \pm 1,87 (0,66-4,78)	30,0 \pm 25,4 (1,32-76,0)
São Marcos	9,99 \pm 12,9 (0,86-40,0)	0,34 \pm 0,28 (0,03-0,57)	54,4 \pm 46,2 (0,08-133)	14,3 \pm 15,3 (0,39-42,0)	0,23 \pm 0,25 (0,11-0,52)	1,12 \pm 1,05 (0,06-2,53)	2,39 \pm 1,40 (0,94-3,86)	118 \pm 89,6 (3,50-217)
Novo Cavaleiros	47,6 \pm 40,7 (7,20-89,0)	0,72 \pm 1,17 (0,09-2,48)	183 \pm 262 (18,7-818)	42,0 \pm 34,8 (15,3-102)	0,38 \pm 0,53 (0,03-0,99)	2,15 \pm 0,90 (1,16-3,31)	3,76 \pm 2,77 (0,80-7,51)	16,7 \pm 11,2 (5,74-29,8)
Linha Azul	72,6 \pm 37,6 (0,92-121)	2,31 \pm 1,62 (0,23-4,65)	52,2 \pm 40,0 (17,1-122)	89,3 \pm 66,7 (15,1-214)	0,04 \pm 0,03 (0,01-0,06)	1,17 \pm 0,68 (0,47-1,83)	5,66 \pm 3,77 (0,17-10,9)	8,79 \pm 66,1 (1,60-21,7)
Horto Villaje	48,3 \pm 30,0 (4,22-89,2)	0,06 \pm 0,02 (0,04-0,08)	26,4 \pm 15,2 (1,09-48,5)	8,34 \pm 10,8 (0,45-26,5)	0,18 \pm 0,04 (0,15-0,21)	0,39 \pm 0,05 (0,34-0,44)	3,95 \pm 3,06 (0,51-7,88)	20,9 \pm 19,7 (3,52-62,2)
Horto Municipal	52,3 \pm 49,6 (4,56-103)	0,60 \pm 0,24 (0,33-0,78)	7,24 \pm 7,98 (0,55-19,3)	35,3 \pm 65,8 (0,16-134)	0,04 \pm 0,03 (0,01-0,06)	0,93 \pm 0,40 (0,65-1,22)	2,93 \pm 1,30 (1,30-4,49)	16,1 \pm 13,8 (7,17-32,0)
Cabiúnas	67,2 \pm 37,8 (22,1-126)	0,94 \pm 0,30 (0,72-1,28)	8,57 \pm 55,5 (23,3-192)	133 \pm 74,2 (46,3-225)	0,17 \pm 0,07 (0,12-0,22)	0,67 \pm 1,08 (0,59-1,64)	5,37 \pm 5,27 (0,56-12,5)	2,11 \pm 0,46 (4,44-84,3)
Eng.Praia	99,4 \pm 36,8 (31,5-161)	1,42 \pm 0,69 (0,75-2,13)	74,0 \pm 46,2 (32,9-148)	158 \pm 110 (17,0-271)	0,31 \pm 0,02 (0,30-0,32)	1,29 \pm 0,68 (0,74-2,06)	8,84 \pm 6,21 (1,72-18,5)	29,8 \pm 25,2 (1,85-72,0)
Barreto	18,7 \pm 21,1 (1,58-49,6)	0,48 \pm 0,33 (0,13-0,79)	626 \pm 632 (140-1583)	783 \pm 698 (3,83-1841)	0,79 \pm 1,00 (0,09-2,31)	0,95 \pm 0,63 (0,25-1,48)	4,74 \pm 4,25 (1,41-10,9)	9,55 \pm 5,73 (1,80-14,9)
Poço	As	Sr	Mo	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb
Riviera	0,10 \pm n/d (0,10-0,10)	38,0 \pm 23,3 (22,7-87,6)	n/d n/d	0,05 (0,02-0,08)	n/d 0,83	0,01 0,01	30,6 \pm 6,47 (23,0-42,2)	3,00 \pm 2,56 (0,07-4,82)
Lagomar	2,10 \pm 2,00 (0,28-4,08)	108 \pm 71,6 (27,0-239)	0,06 (0,1-0,06)	0,02 (0,02-0,03)	n/d	0,02 (0,01-0,02)	73,1 \pm 43,6 (40,4-164)	0,45 \pm 0,20 (0,30-0,59)
Imboassica	1,58 \pm 0,10 (1,51-1,65)	190 \pm 122 (47,4-371)	n/d n/d	0,03 0,03	n/d	0,01 (0,01-0,02)	188 \pm 56,7 (124-292)	1,31 \pm 0,74 (0,79-1,83)
São Marcos	1,97 \pm 0,11 (1,89-2,05)	110 \pm 98,7 (17,5-271)	n/d (0,05)	0,05 (0,05-0,06)	n/d 0,01	0,02 (0,01-0,04)	98,1 \pm 37,3 (43,7-158)	1,42 \pm 0,91 (0,24-2,37)
Novo Cavaleiros	19,1 \pm 15,6 (1,25-32,4)	182 \pm 113 (36,5-357)	0,01 (0,1-0,15)	0,04 (0,04-0,05)	n/d 0,05	0,01 (0,01-0,02)	107 \pm 63,2 (8,42-211)	2,71 \pm 2,19 (1,16-4,26)
Linha Azul	1,13 \pm 0,23 (0,97-1,30)	52,5 \pm 28,8 (33,2-115)	n/d n/d	0,03 (0,02-0,04)	n/d	0,01 (0,01-0,02)	40,8 \pm 49,2 (8,40-142)	0,88 \pm 0,89 (0,25-1,51)
Horto Villaje	n/d n/d	16,7 \pm 10,7 (5,98-37,4)	1,25 (1,17-1,19)	0,04 (0,03-0,04)	n/d	0,01 (0,01-0,02)	30,6 \pm 11,8 (12,1-51,8)	1,22 \pm 0,57 (0,82-1,63)
Horto Municipal	0,75 \pm 0,02 (0,74-0,77)	30,1 \pm 9,31 (9,40-35,5)	0,30 (0,26-0,27)	0,03 (0,03-0,04)	n/d	0,01 (0,01-0,02)	52,5 \pm 25,6 (21,2-99,9)	2,20 \pm 2,23 (0,63-3,78)
Cabiúnas	2,11 \pm 0,46 (1,78-2,46)	103 \pm 76,2 (19,7-227)	0,10 (0,07-0,08)	0,06 (0,05-0,07)	n/d	0,01 (0,01-0,02)	104 \pm 44,2 (25,7-163)	2,19 \pm 1,53 (0,55-3,57)
Eng.Praia	2,07 \pm 0,50 (1,72-2,43)	78,2 \pm 45,6 (38,3-149)	277 \pm 77 (135-430)	0,09 (0,07-0,11)	n/d 0,13	0,17 (0,15-0,18)	35,3 \pm 18,2 (17,5-65,0)	4,14 \pm 3,95 (0,25-11,8)
Barreto	2,05 \pm 1,80 (0,16-4,67)	74,6 \pm 41,7 (45,9-139)	0,20 (0,20)	0,08 (0,07-0,09)	n/d	0,01 (0,01-0,02)	73,9 \pm 24,3 (51,0-113)	1,73 \pm 2,46 (0,22-4,58)

* n/d – Não detectável

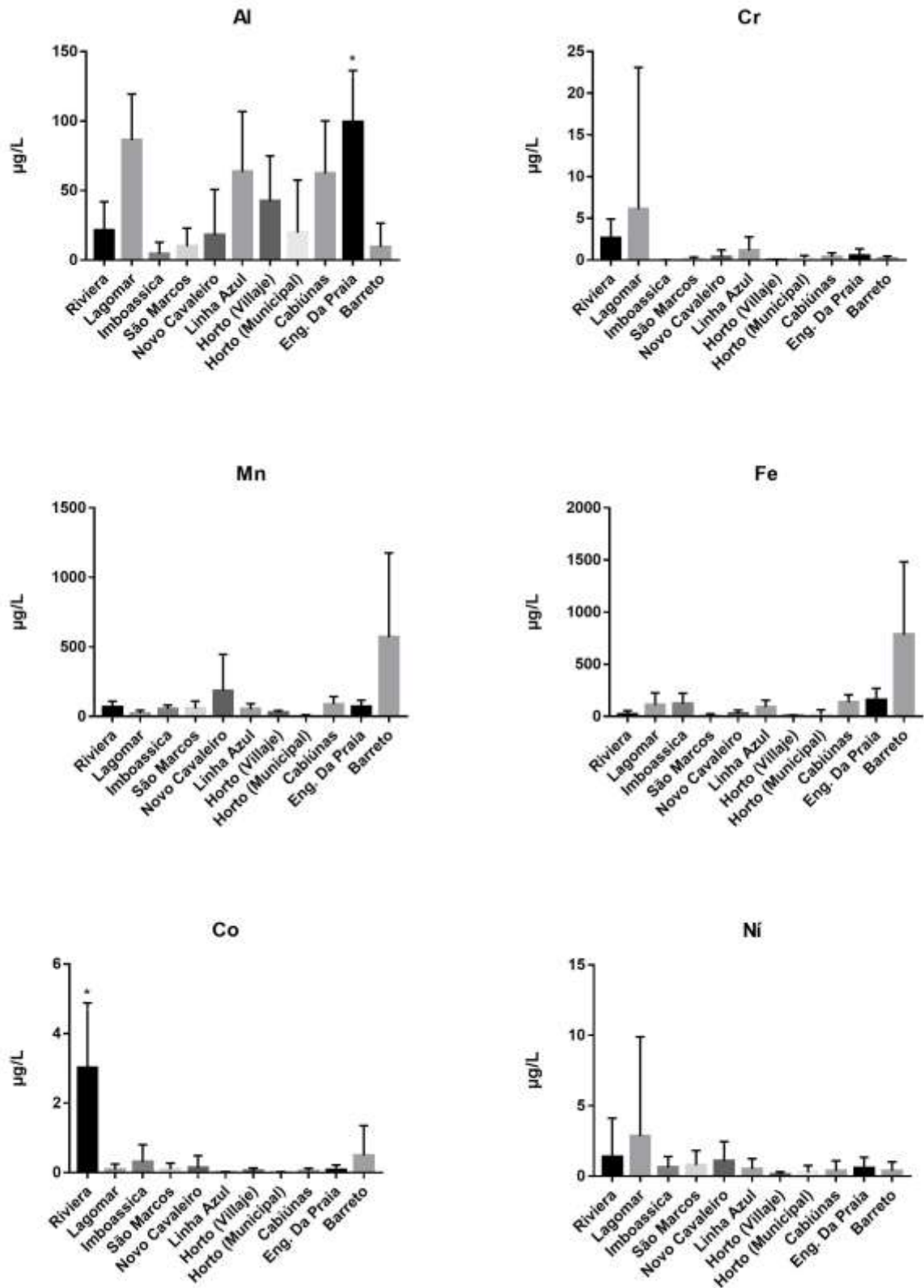


Figura 10 - Variação espacial das concentrações de Al, Cr, Mn, Fe, Co e Ni nos poços analisados.
* diferença significativa $p < 0,05$.

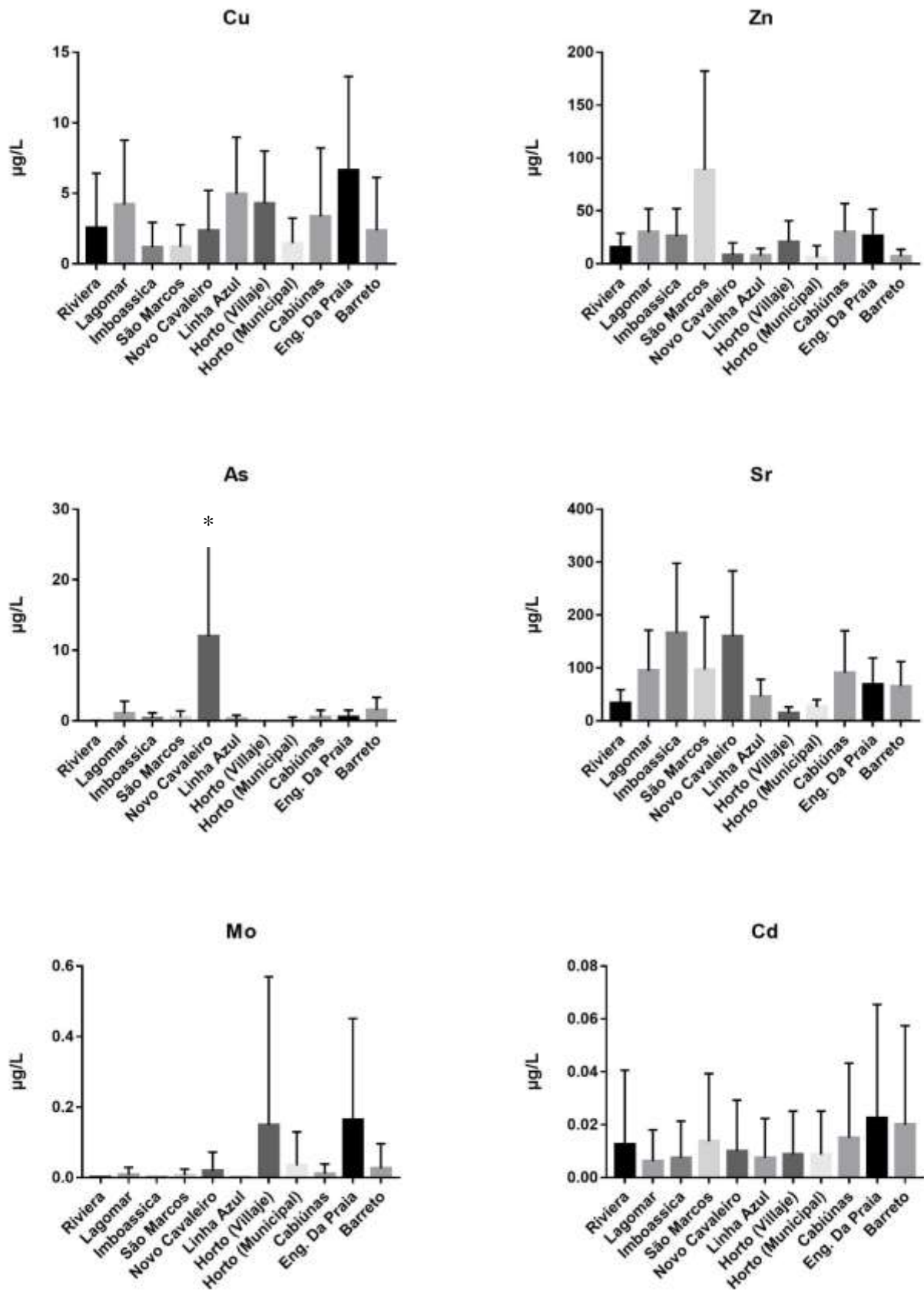


Figura 11 - Variação espacial da concentração de Cu, Zn, As, Sr, Mo e Cd nos poços analisados. *diferença significativa $p < 0,05$.

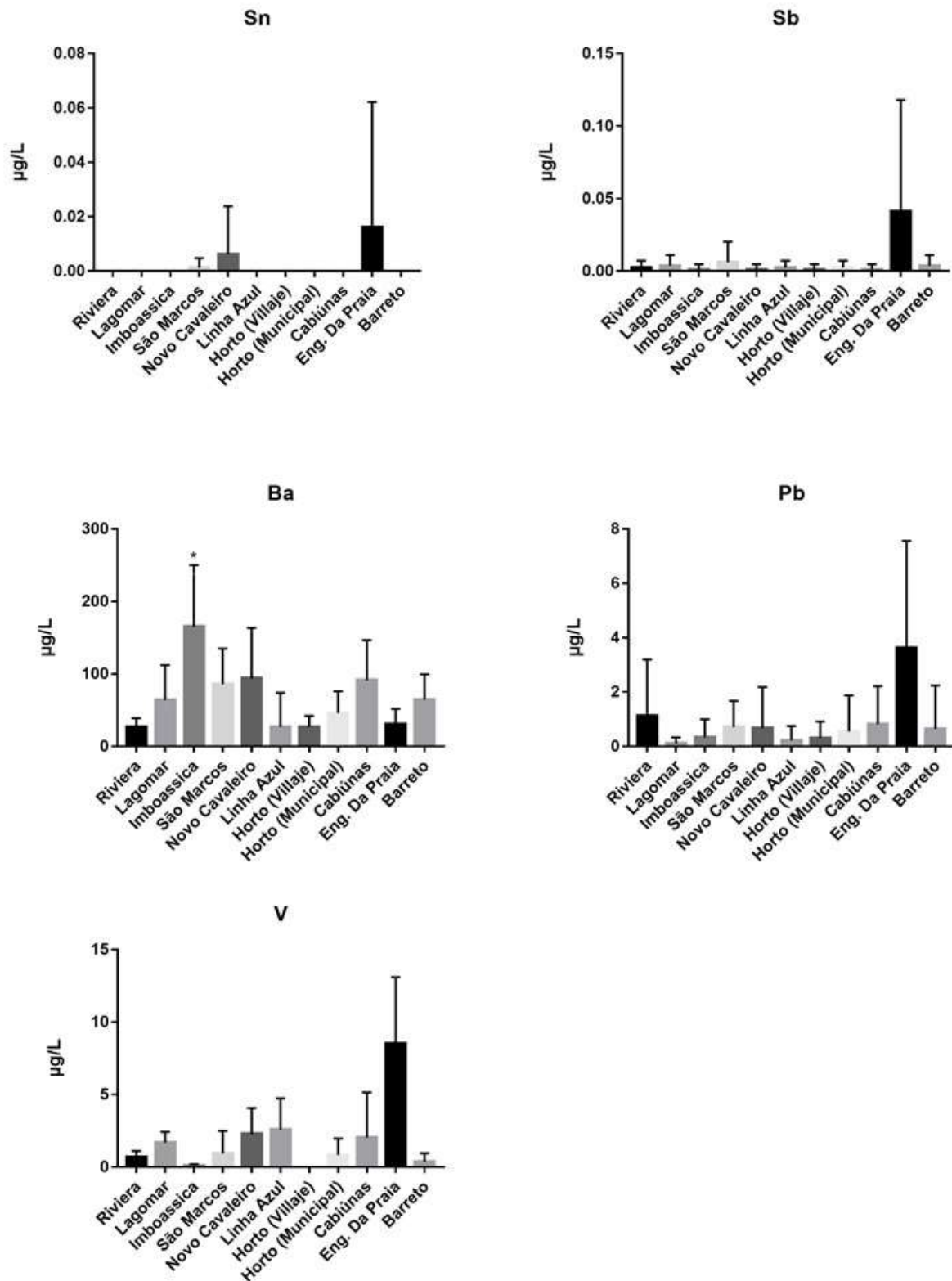


Figura 12 - Variação espacial das concentrações de Sn, Sb, Ba, Sb, V nos poços analisados.
* diferença significativa $p < 0,05$.

Sazonalmente, os metais que apresentaram diferença significativa entre o período seco e chuvoso foram o Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ba e Pb, com maiores concentrações no período seco ($p < 0,05$). Para os outros metais como Al, Cr, Mn, Fe, As e V não foram observadas sazonalidade entre suas concentrações. Em relação a profundidade dos poços, os rasos demonstraram sazonalidade para Co, Ni, Zn, As e Pb, com maiores valores na seca. Para os poços profundos observou-se sazonalidade para Co, Cu, As, Mo, Ba e Pb, da mesma forma com maiores valores no período de estiagem.

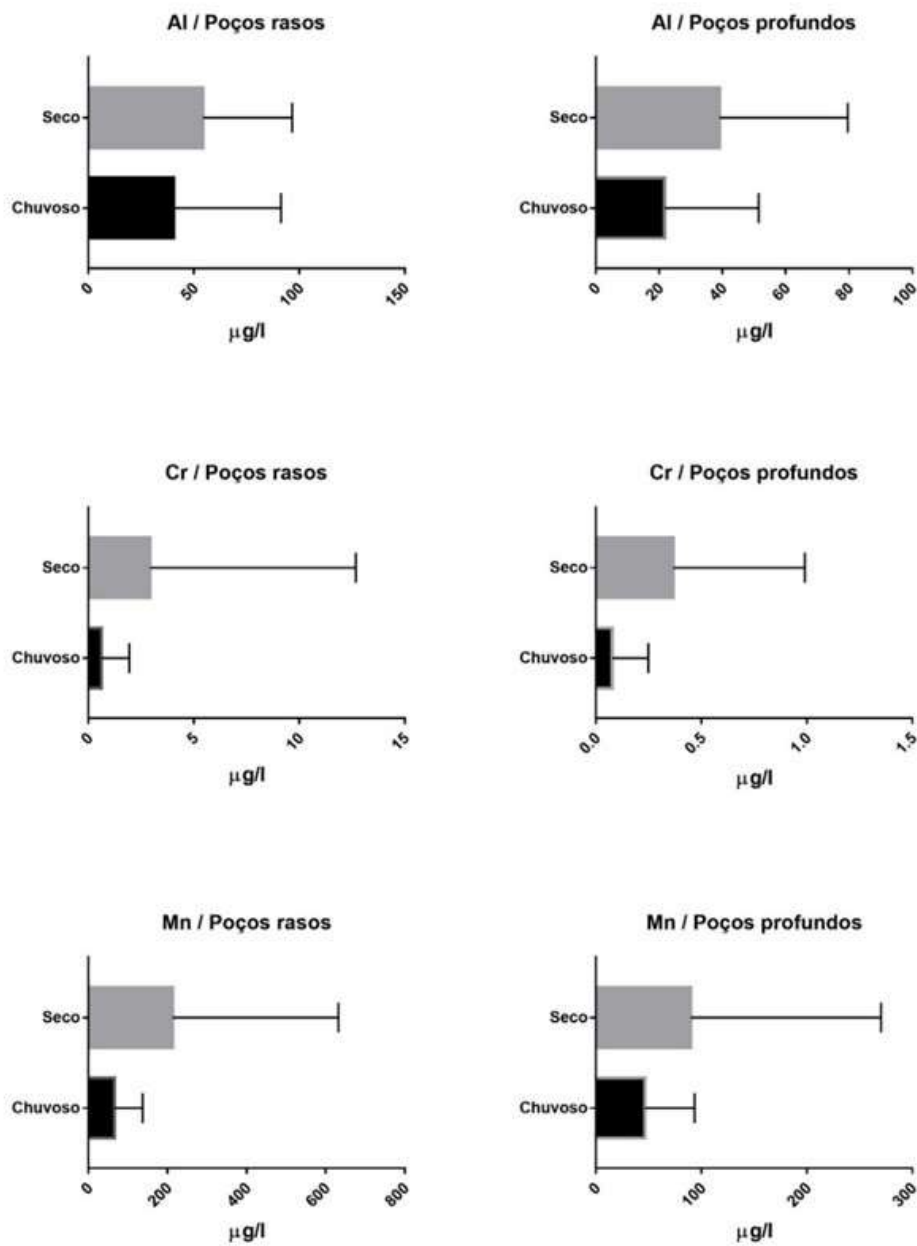


Figura 13 - Variação sazonal das concentrações de Al, Cr e Mn nos poços rasos e profundos.

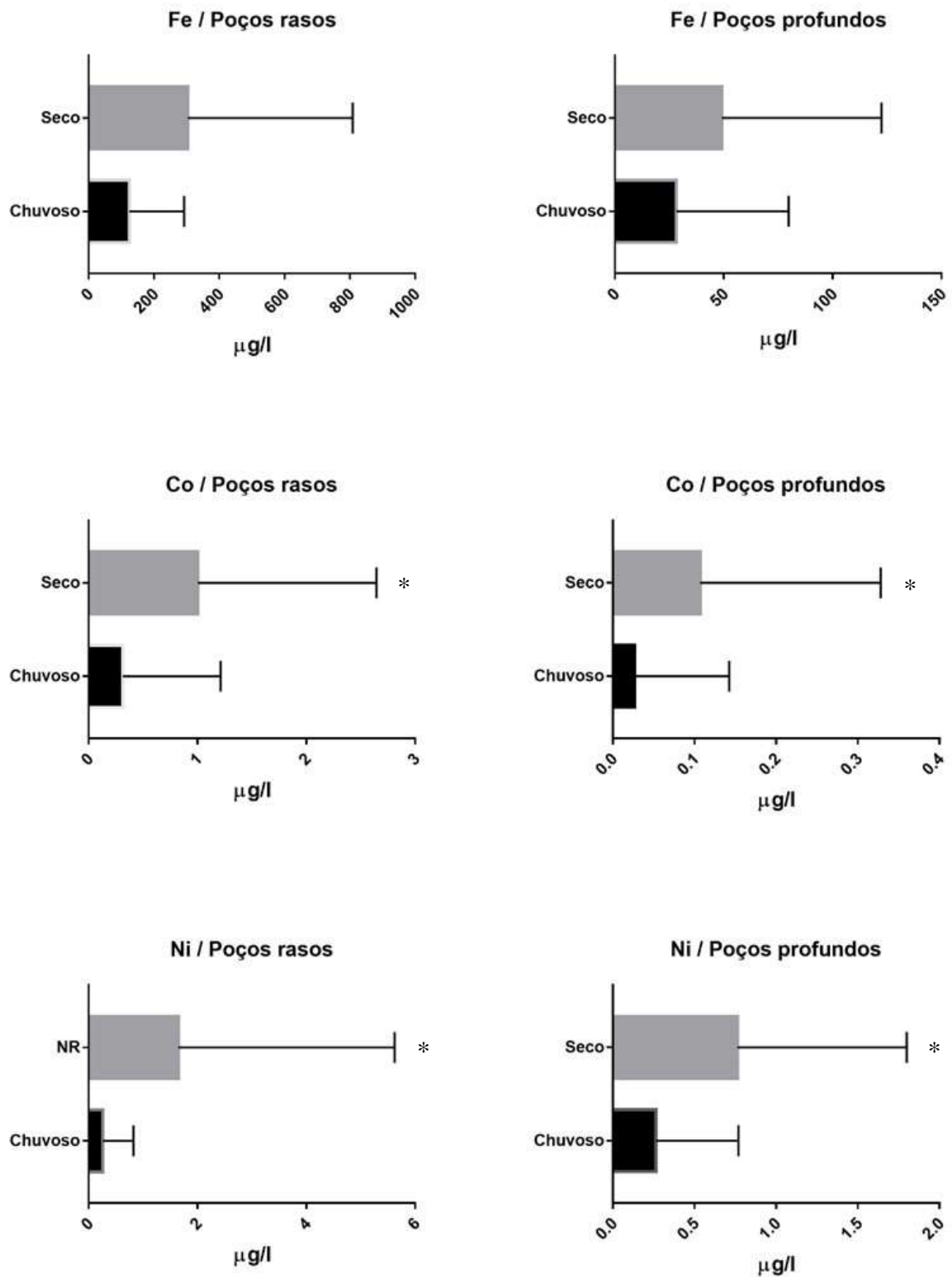


Figura 14 - Variação sazonal das concentrações de Fe, Co, Ni nos poços rasos e profundos.
*Diferença significativa $p < 0,05$.

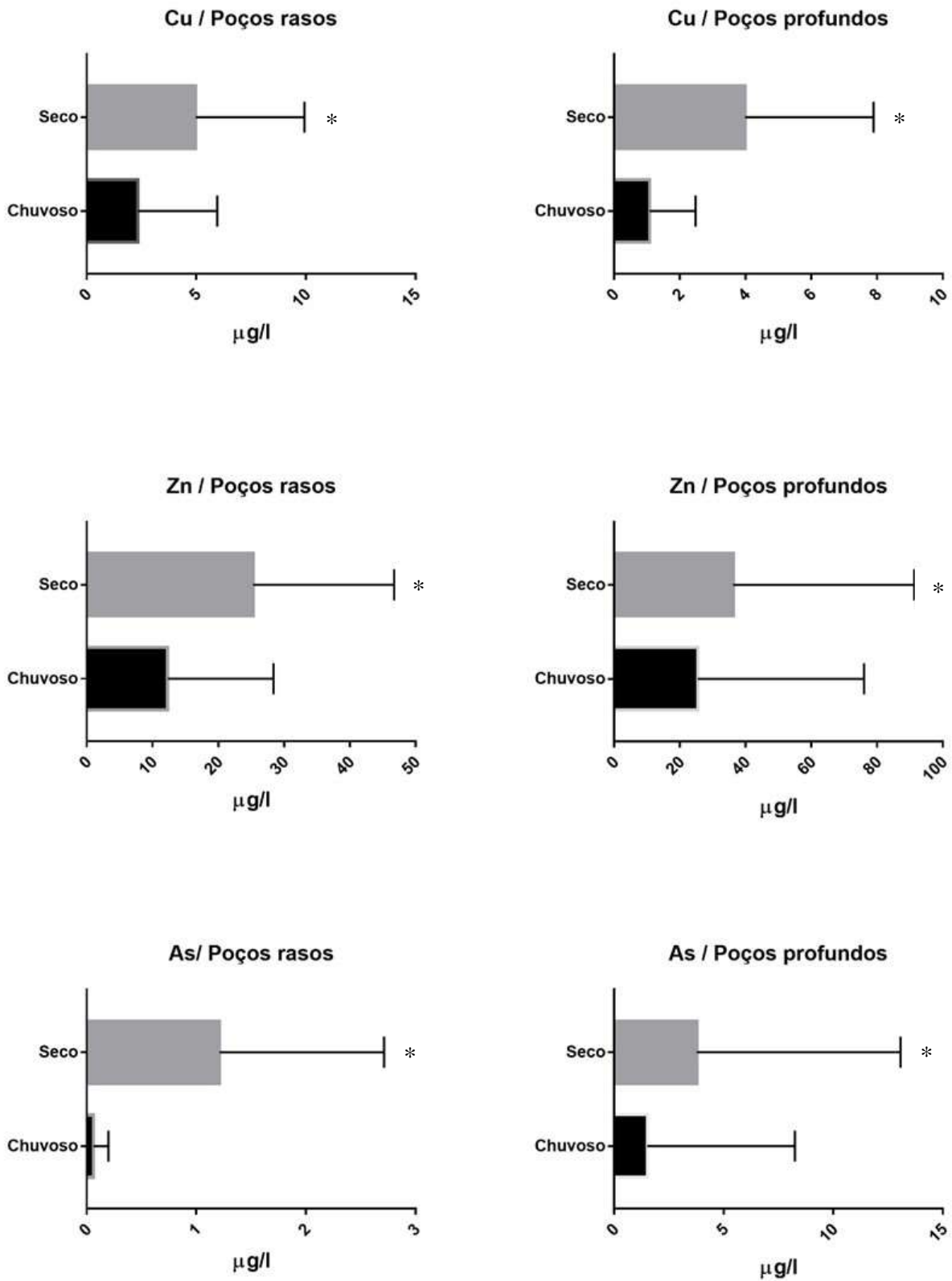


Figura 15 - Variação sazonal das concentrações de Cu, Zn, As nos poços rasos e profundos.
*Diferença significativa $p < 0,05$.

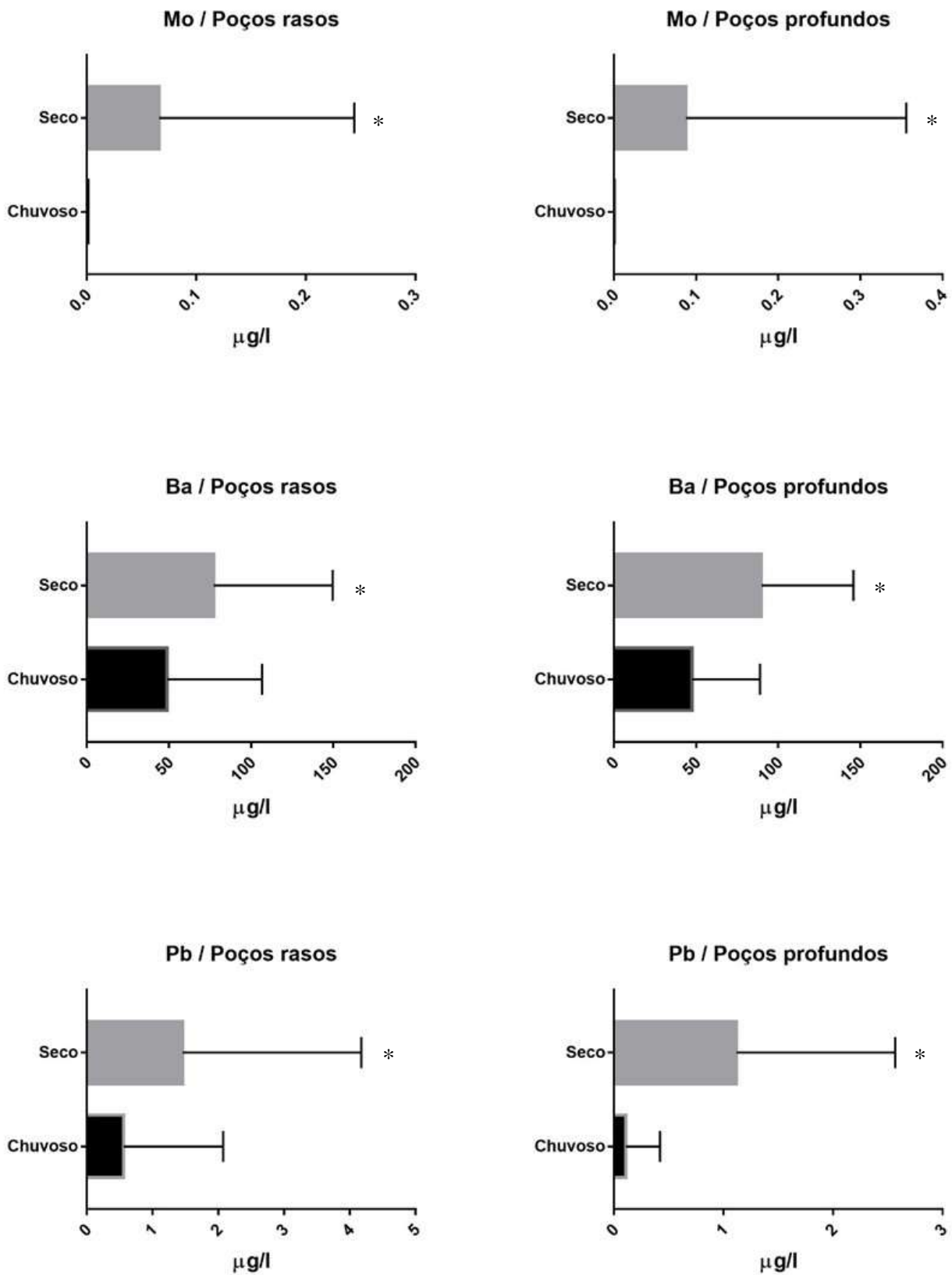


Figura 16 - Variação sazonal das concentrações (Mo, Ba, Pb) nos poços de Macaé.
*Diferença significativa $p < 0,05$.

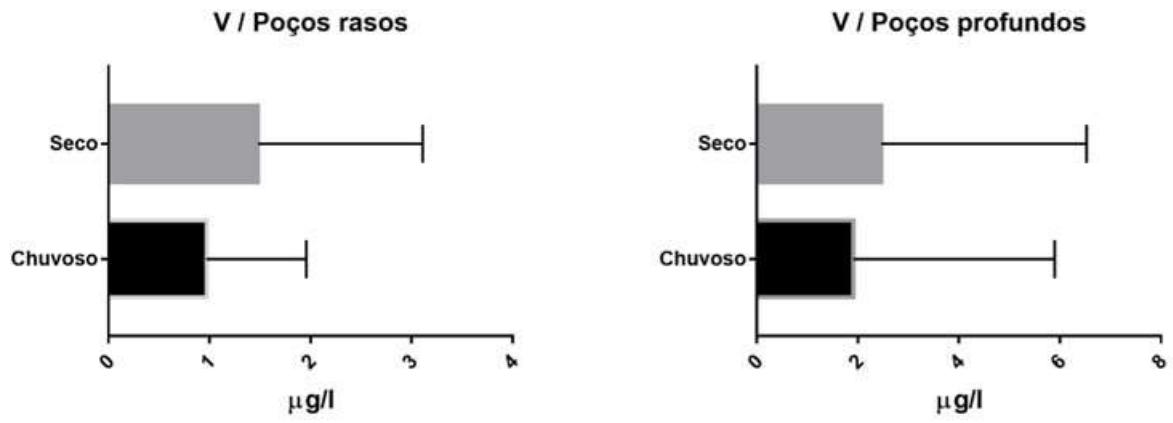


Figura 17 - Variação sazonal das concentrações de V nos poços de Macaé.

5.4 DISTRIBUIÇÃO DE C, N, P e COLIFORMES TOTAIS e *E. COLI* NOS POÇOS

A Tabela 9 apresenta as concentrações de COD, NT, NH_4^+ e PO_4^{3-} nos poços amostrados. De uma maneira geral as maiores variações de concentrações foram observadas para COD e NT, seguidos por NH_4^+ e com reduzida variabilidade do PT e PO_4^{3-} . Apesar da variabilidade das concentrações de C, N e P analisadas nos poços, os testes estatísticos não identificaram diferenças nas concentrações, sendo as características encontradas similares, à exceção do NH_4^+ no bairro Lagomar.

Tabela 9- Média \pm desvio padrão, faixa de variação (mg/l) das concentrações de C, N e P nos poços analisados.

Poços	COD	NT	NH_4^+	PO_4^{3-}	PT
Riviera	3,82 \pm 3,34 (2,15- 3,35)	4,52 \pm 4,24 (0,20-12,5)	0,03 \pm 0,03 (LD-0,08)	0,02 \pm 0,02 (LD-0,07)	0,10 \pm 0,24 (LD-0,87)
Lagomar	8,71 \pm 1,99 (8,32-10,5)	4,28 \pm 3,94 (0,10-15,9)	1,63 \pm 0,55 (0,68-2,57)	0,02 \pm 0,01 (LD-0,05)	0,06 \pm 0,18 (LD-0,64)
Imboassica	3,82 \pm 2,10 (3,39-8,93)	2,67 \pm 5,69 (0,01 \pm 16,0)	0,13 \pm 0,07 (0,02-0,21)	0,03 \pm 0,03 (LD-0,09)	0,14 \pm 0,18 (0,02-0,63)
São Marcos	13,7 \pm 32,8 (2,16-107)	5,02 \pm 4,2 (0,38-14,4)	0,09 \pm 0,12 (LD-0,34)	0,01 \pm 0,01 (LD-0,04)	0,13 \pm 0,35 (0,01-1,24)
Novo Cavaleiros	3,57 \pm 1,28 (2,26-3,76)	0,73 \pm 0,50 (0,19-1,89)	0,06 \pm 0,08 (LD-0,28)	0,02 \pm 0,00 (LD-0,08)	0,08 \pm 0,18 (0,01-0,64)
Linha Azul	8,98 \pm 2,5 (5,32-9,94)	0,82 \pm 0,36 (0,42-1,86)	0,23 \pm 0,14 (0,01-0,44)	0,05 \pm 0,12 (LD-0,41)	0,04 \pm 0,07 (LD-0,24)
Horto Villaje	3,13 \pm 0,90 (2,36-4,66)	0,80 \pm 0,32 (0,43-1,38)	0,05 \pm 0,11 (LD-0,39)	0,02 \pm 0,02 (LD-0,06)	0,04 \pm 0,05 (0,01-0,19)
Horto Municipal	1,88 \pm 1,60 (0,38-4,02)	0,70 \pm 0,41 (0,23-1,53)	0,03 \pm 0,03 (LD-0,09)	0,03 \pm 0,03 (LD-0,08)	0,16 \pm 0,06 (0,01-0,25)
Cabiúnas	8,59 \pm 1,79 (4,65-10,3)	0,98 \pm 0,43 (0,34-1,57)	0,50 \pm 0,32 (LD-1,07)	0,02 \pm 0,03 (LD-0,09)	0,08 \pm 0,09 (0,01-0,24)
Engenho da Praia	8,89 \pm 2,89 (4,11-12,4)	1,21 \pm 0,89 (LD-2,77)	0,26 \pm 0,20 (LD-0,52)	0,01 \pm 0,02 (LD-0,04)	0,01 \pm 0,01 (LD-0,02)
Barreto	5,53 \pm 2,50 (3,26-10,9)	1,03 \pm 1,38 (0,16-5,17)	0,17 \pm 0,21 (0,04-0,79)	0,04 \pm 0,06 (LD-0,20)	0,05 \pm 0,04 (0,01-0,13)

* Limite de detecção

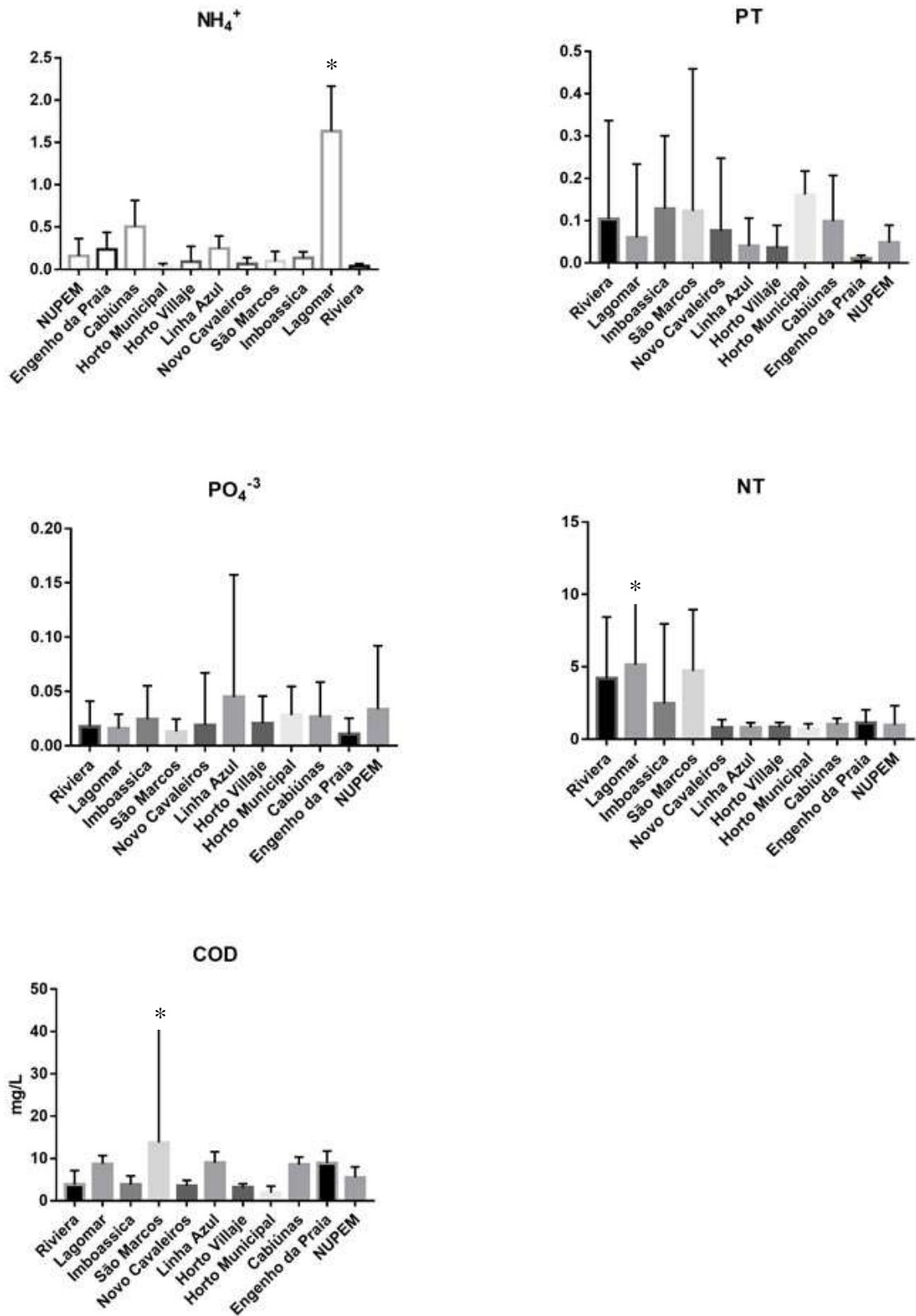


Figura 18 - Variação espacial das concentrações NH₄⁺, PO₄⁻³, PT, NT e COD poços de Macaé.
* diferença significativa p<0,05

Na análise sazonal das concentrações de C, N e P dos poços, não foi observada diferença significativa entre os resultados, exceto na concentração de PO_4^{3-} , que foi maior no período chuvoso.

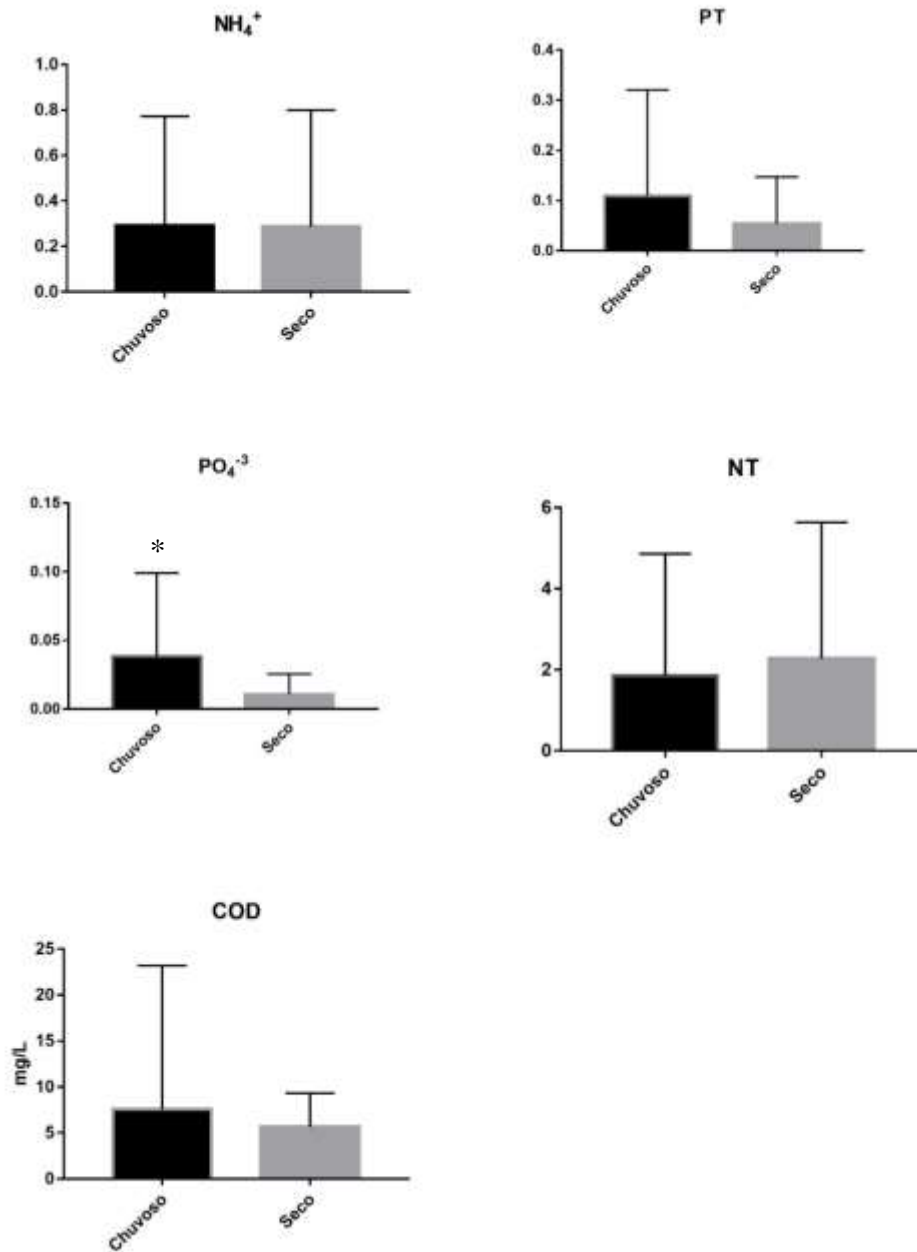


Figura 19 - Variação sazonal das concentrações de NH_4^+ , PO_4^{3-} , PT, NT e COD nos poços de Macaé.
* diferença significativa $p < 0,05$.

A Tabela 10 apresenta a distribuição espacial e temporal da presença e ausência de coliformes totais (T) e *Escherichia coli* (E.C.) nos poços amostrados. De 132 amostras, 84 % demonstraram a presença de coliforme totais e 61% apresentaram a presença de *e.coli*. Em relação a variação espacial podemos relatar que ao longo dos onze poços, podemos observar a presença de *e.coli* nas águas variando entre 25% (Horto Villaje) e 100% (Horto Municipal) durante o período de amostragem. Em relação a sazonalidade, observando a Tabela 10, pode-se observar que a água começa à apresentar coliformes totais e *e.coli* à partir do período seco, que se estende até o início do período chuvoso em dezembro.

Tabela 10 - Distribuição espacial e temporal da presença (vermelho) e ausência (azul) de coliformes totais (T) e *Escherichia coli* (E.C.) nos poços amostrados.

Local	Dezembro		Janeiro		Fevereiro		Março		Abril		Maio		Junho		Julho		Agosto		Setembro		Outubro		Novembro		Dezembro		
	E.C	T	E.C	T	E.C	T	E.C	T	E.C	T	E.C	T	E.C	T	E.C	T	E.C	T	E.C	T	E.C	T	E.C	T	E.C	T	
Riviera	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Lagomar	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Imboassica	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
São Marcos	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
N. Cavaleiros	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Linha Azul	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
H. Villaje	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
H. Municipal	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Cabiúnas	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Eng. Praia	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Barreto	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

■ Dentro do padrão *E.C - *Escherichia coli*

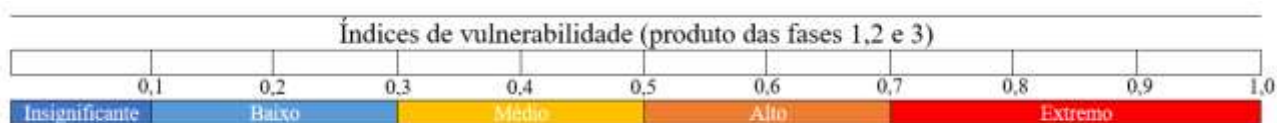
■ Fora do padrão * T - Coliformes Totais

5.5 RESULTADOS DA APLICAÇÃO DO MÉTODO GOD

Na Tabela 11 estão expressos os resultados dos cruzamentos dos cálculos e seus respectivos índices de vulnerabilidade. A vulnerabilidade foi constatada principalmente em aquíferos não confinados ou livres, que são aquíferos encontrados em terrenos permeáveis, onde o nível freático é elevado e potencialmente sujeito a contaminação. Outro fator que corrobora com isso, é a característica do solo, que são arenosos e com baixa proteção restritiva ao aquífero. Foram encontrados níveis baixos, médios e extremos de vulnerabilidade. Ressalta-se a categoria extrema, onde enquadram-se nessas os seguintes poços: Lagomar, Imboassica, Linha Azul, Engenho da Praia e Barreto. Já os poços enquadrados como nível baixo, são todos poços com características de poços fraturados.

Tabela 11 - Resultados da aplicação do método de GOD

GOD	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Resultado
Poço	Grau de Confinamento	Estrato de cobertura	Distância da água à superfície	Índice de Vulnerabilidade
Riviera	0,6	0,7	0,8	Médio
Lagomar	1	0,8	0,8	Extremo
Imboassica	1	0,8	0,7	Extremo
São Marcos	0,4	0,6	0,7	Médio
Novo Cavaleiros	0,4	0,6	0,6	Baixo
Linha Azul	1	0,8	0,9	Extremo
Horto Villaje	0,4	0,6	0,7	Baixo
Horto Municipal	0,4	0,6	0,6	Baixo
Cabiúnas	0,4	0,6	0,7	Baixo
Engenho da Praia	1	0,8	0,9	Extremo
Barreto	1	0,8	0,9	Extremo



A Figura 20 demonstra o Mapa de Vulnerabilidade feito no programa QGis e, demonstra a interpolação entre os dados dos cálculos de vulnerabilidade através do método GOD e o grau de dispersão desses resultados.

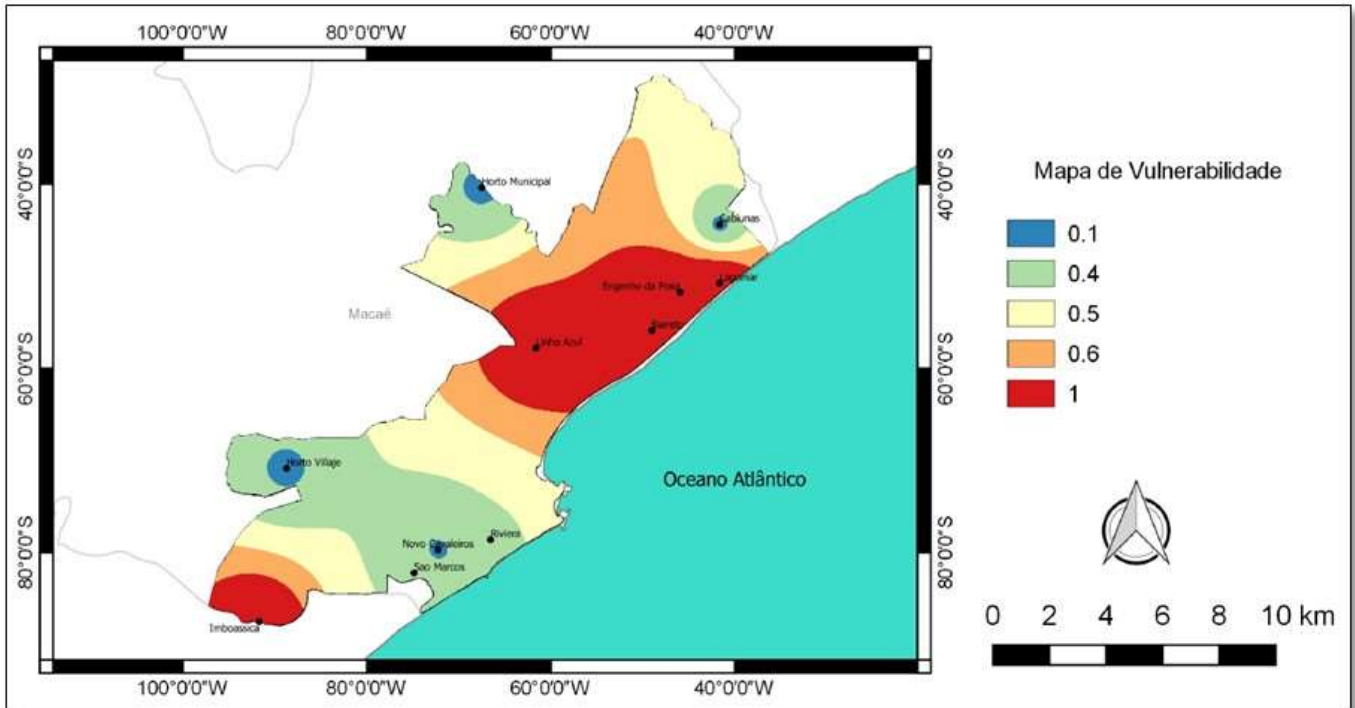


Figura 20 - Mapa de Vulnerabilidade das águas subterrâneas em poços do município de Macaé

6 DISCUSSÃO

A presente pesquisa demonstra que a composição química e biológica da água pode refletir as diferentes formas de ocupação humana da paisagem, relacionando a densidade demográfica do município com suas diferentes ocupações, que variam do meio rural com baixa ocupação, mas com uma influência de atividades agropecuárias, além de nenhum saneamento básico, como também o meio urbano, com bairros com altas densidades e setores industriais com e sem saneamento básico.

Um fato relevante que têm que ser citado é a influência que os parâmetros analisados tiveram, em função do tempo de residência da água nos poços, esse tempo quase que inexistente nos poços estudados, dada a necessidade e uso frequente da água.

À temperatura das águas subterrâneas da região está em um padrão médio, porém, oscilam bastante durante o ano. Essa constatação pode estar ligada à temperatura média anual ou a temperatura de formação das águas, principalmente em locais mais profundos. Uma água que se mostra com uma variação constante ao longo do ano, pode representar uma água mais jovem, com tempo pequeno de residência e, com maior possibilidade de contaminação (BENTO, 2006).

Os altos níveis de oxigenação nos poços podem estar ligados à uma constante movimentação através da exploração. Sabe-se que essa oxigenação pode influenciar nos parâmetros obtidos, tendo em vista que altas concentrações de oxigênio dissolvido têm efeito significativo sobre a qualidade da água subterrânea, principalmente na regulação da valência dos metais e na restrição do metabolismo bacteriano (ROSE, 1988). Em contrapartida, segundo a (EMBRAPA, 2004) a análise de oxigênio dissolvido em águas subterrâneas tem uso mais restrito, não podendo ser um indicador preciso de poluição ou qualquer tema do tipo. A medida de oxigênio dissolvido está mais ligada a águas superficiais e suas interações com os seres vivos. Em águas subterrâneas a medida do oxigênio dissolvido está ligada mais a processos químicos e bioquímicos nas interações rocha-água e transformações iônicas.

Os poços com maior condutividade foram encontrados em regiões onde predomina-se atividades da indústria *offshore*, essas condutividades se apresentaram de maneira variada, na maioria dos pontos, em algumas análises, demonstram águas no limite estabelecido para o enquadramento classe 1 (águas doces) segundo a Resolução CONAMA 357/05, e em alguns casos (Novo Cavaleiros) próximo ao limite de 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ determinado pela *US Salinity Laboratory*, para condutividade.

Analisar juntamente esses dados, pode induzir a um erro analítico. Esses altos valores podem estar ligados a composição quaternária que compreendem as coberturas arenosas, areno-ólicas ou até mesmo coberturas aluvionares, flúvio-marinhas (CPRM, 2005). Também pode-se deduzir efeitos evaporativos, ligados às monções sazonais, dado que, as maiores condutividades foram encontradas na troca de períodos, ou mesmo ações antrópicas, que no caso, se enquadrariam melhor na área do Novo Cavaleiros, que é uma área industrial.

Amaral (2003), demonstrou através de modelamentos, os efeitos da oscilação de maré na salinidade e condutividade da foz e, do baixo curso do rio Macaé, que apesar de demonstrarem pequenos, ainda foram presentes. Em contrapartida, as regiões mais “altas” do município, afastadas da linha litoral (Horto Municipal e Horto Villaje) se demonstraram menos condutivas o que corrobora com os altos topográficos definidos por Barbosa e Silva Jr. (2005) e CPRM (2005). São locais onde a água subterrânea sofre uma influência maior e mais direta da água da chuva, são áreas naturais de recarga. Já no Relatório de Diagnóstico das Disponibilidades Hídricas da Região Hidrográfica de Macaé e das Ostras (INEA e CBH, 2011) o fato da condutividade ser maior em regiões mais próximas da costa, são corriqueiros, assim como os valores encontrados na presente pesquisa.

A variação do pH variando entre levemente ácido até levemente alcalino, e no final da pesquisa, com uma média final neutra, é corroborada pelos estudos aplicados pelo INEA e CBH (2011), onde valores médios variaram de 3,93 até 7,21. Esses valores mais ácidos podem estar ligados aos aquíferos mais rasos, que anteriormente eram situados em zonas onde suas formações iniciais eram brejosas, ou seja, ricas em matéria orgânica.

Os resultados classificaram as águas subterrâneas em quatro tipos químicos: sódicas sulfatadas, mistas cloretadas, mistas sulfatadas e sódica mista. Os estudos realizados pelo INEA (2011) classificaram as águas localizadas em aquíferos fissurados, em bicarbonatadas cálcicas ou magnesianas ou em menor ocorrência, bicarbonatadas mistas (75%) enquanto que 25 % são sulfatadas ou cloretadas sódicas, de acordo com a classificação, indicam águas mistas e sódicas. Parte dos resultados foram equivalentes, ademais, as diferenças podem ser explicadas pelo tempo de residência, pela época de coleta da água e, principalmente, pelo montante de análises realizadas durante um determinado período.

Os tipos das águas em regiões costeiras estão associados a influência de processos e fatores como o tipo da rocha e processos de interação, como intemperismo; deposição atmosférica, por exemplo, por *spray* marinho; tempo de residências das águas subterrâneas e intrusão subterrânea de água salina (Silva-Filho et al., 2009).

Quando se faz uma análise da composição química das águas subterrâneas, considerando os aquíferos e seus respectivos poços, sendo fraturados ou sedimentares, pode-se observar que de uma maneira geral, que a qualidade das águas dos fraturados é melhor do que nos poços sedimentares. Exceções ocorrem, por exemplo, com o enriquecimento de Mn em um poço profundo (Novo Cavaleiro), sugerindo à influência de processos naturais de intemperismo e, demonstrando o aumento desse metal. Por outro lado, à piora da qualidade foi mais evidenciada em poços sedimentares e rasos, principalmente pela presença de coliformes fecais e totais, COD, NT, NH_4^+ , nitrato, PO_4^{3-} e alguns metais. Diante desses dados, a utilização dos poços rasos em Macaé é uma questão relevante e de preocupação. Em alguns bairros do município, o uso de água subterrânea é recorrente, principalmente pela falta de abastecimento de água encanada pela concessionária responsável, além da ausência ou reduzida coleta e tratamento de esgoto.

O tratamento de esgoto em alguns bairros é um dos principais problemas do município e, está diretamente ligado com o uso de água subterrânea. Em muitos bairros há a proximidade dos sistemas fossa-filtro-sumidouro com os poços rasos, potencializando o risco de contaminação dos aquíferos. Camargo (2009), ressalta que existe uma relação entre a presença de coliformes e as distâncias das fossas para poços. Elias (2014) ratifica, citando esse paralelo, demonstrando existir uma correlação entre a profundidade dos poços e a proximidade com fossas, ainda, quanto mais distante o poço estiver da fossa e quanto mais profundo for, menor será a possibilidade de contaminação por coliformes, porém, isso pode ser inviável, principalmente em bairros e regiões de populações economicamente vulneráveis, onde os terrenos costumam possuir tamanho reduzido. Além disso, na maioria dos casos, a construção dos poços é realizada sem preconizar as legislações vigentes, o que pode acarretar no não-isolamento e filtragem correta do poço, acelerando o processo de contaminação.

Os poços rasos da região são na maioria do tipo livre (apesar da ocorrência de poços confinados e semi-confinados), sendo que o material geológico que recobre esses aquíferos é de sedimentos em grande parte arenosos (podendo ter à presença de matéria orgânica) e as profundidades dos níveis da água variam entre 0 e 20 metros, o que facilita as plumas de contaminação, sendo assim, os poços ficam sujeitos a todos tipos de contaminações, pois o estrato de cobertura que o recobre não tem espessura suficiente para filtragem e retenção. Segundo Barreto et al. (2000), as águas que estão nesses aquíferos sedimentares em Macaé podem até ser de boa qualidade, mas em geral, por se tratarem de aquíferos livres, rasos e com

pequena espessura, são mais vulneráveis à contaminações. Em águas desse tipo de aquífero, já foram evidenciadas contaminações pela presença de nitrato e coliformes fecais e totais.

Em relação a sazonalidade foi observado que as concentrações da maioria dos parâmetros foram maiores em períodos secos. A variação da concentração dos elementos entre os períodos pode ser explicada pela diluição das águas subterrâneas em períodos chuvosos, por exemplo, pelas águas superficiais, além do lençol freático que flui mais intensamente ajudando no processo de diluição. O aumento no tempo de residência das águas nos poços também é favorecido no período de estiagem, sendo mais susceptível a aportes, antrópicos ou potencializar o acúmulo de substâncias provenientes de processos naturais, como decomposição da matéria orgânica e intemperismo da rocha (FAUST e ALY, 1981; DREVER, 1997).

Os dados sobre salinidade vinham ao longo do monitoramento indicando os poços com águas doces (<0.5 ‰) sugerindo a importância da geomorfologia da bacia hidrográfica do Rio Macaé. Ao longo dos seus 130 km de canal fluvial há um desnível de altitude de 1.400 m ao nível do mar, sugerindo um transporte de água eficiente com conseqüente acúmulo na planície costeira e transporte para o oceano através da ação da maré. Apesar de não observados níveis elevados de salinidade, alguns pontos alcançaram valores no limite estabelecido pela Resolução CONAMA 357/05 (0.5 ‰), embora não ultrapassassem tal limite.

O mesmo cenário não foi encontrado no poço perfurado para as análises da variação de maré, as águas se apresentaram salobras (8 a 15‰) durante um ciclo de maré sugerindo influência marinha. Porém outro processo associado a lagoa de Imboassica pode explicar os valores de salinidade. A barra de areia da lagoa é aberta em certas condições, fazendo com que as águas doces sejam trocadas pelas águas marinhas que enchem à lagoa, teoricamente, influenciando os poços subterrâneos próximos. No verão anterior a coleta realizada na presente pesquisa (outubro), à lagoa foi aberta e a água salobra medida no poço pode ser um resquício desse acúmulo nessa região. Segundo Bento (2006), em estudo realizado no baixo curso do rio Macaé, constatou-se que quanto mais próximo ao litoral da cidade de Macaé e ao rio Macaé, maiores condutividades e salinidades, possuíam as águas subterrâneas.

Por outro lado, em locais como Riviera, Lagomar e Novo Cavaleiros pode estar havendo o contato com sedimentos de origem marinha, possivelmente atrelado à uma zona de estagnação morfológica que pode perpetuar cunhas salinas. Já Amaral (2003), demonstrou através de modelamento, os efeitos da oscilação de maré na salinidade da foz e do baixo curso do rio Macaé, que apesar de demonstrarem pequenos, ainda foram presentes subindo em certos cenários (pico da estação seca com tempo de recorrência de 10 anos) a até alguns quilômetros

“rio a dentro”. Em contrapartida, as regiões mais “altas” do município, afastadas da linha litoral (Horto Municipal e Horto Villaje) se demonstraram menos salinas/conduativas o que corrobora com os altos topográficos definidos por Barbosa e Silva Jr. (2005) e CPRM (2005).

Todas as águas foram comparadas com valores de referência para balizar a análise sobre a vulnerabilidade a influências das atividades econômicas. A Tabela 12 apresenta a comparação entre a faixa de variação das concentrações de espécies químicas (mg/L) nos poços amostrados e dos valores de referência. Em relação a presença de metais, pode-se observar que alguns poços tiveram concentrações superiores à Resolução CONAMA 396/2008 para Mn (Riviera, Imboassica, Novo Cavaleiros, Cabiúnas e Barreto), As (Novo Cavaleiros), Fe (Barreto) e Pb (Engenho da Praia). Do total de amostras, 11 das 132 amostras estiveram abaixo do limite inferior pH 6,0 para consumo humano, estabelecido pela Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde. Alguns valores de NH_4^+ , PT e PO_4^{3-} também tiveram valores superiores a águas classe 1 da Resolução CONAMA 357.

Tabela 12 - Comparação entre a faixa de variação das concentrações de espécies químicas ($\mu\text{g/L}$) nos poços amostrados com valores de referência (consumo humano).

Parâmetro	Presente estudo	CONAMA nº 396/08	CONAMA nº 357/05	Portaria 2914/11
	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	(mg/L)	(mg/L)
Al	0,86 - 161	200	0,2	-
Cr	0,02 - 48,1	50	-	0,05
Mn	0,08 - 1583	100	0,5	-
Fe	0,16 - 1841	300	5,0	-
Ni	LD - 18,8	20	0,025	0,07
Cu	0,17 - 18,5	2000	0,013	2,0
Co	0,01 - 8,48	10	0,05	-
Zn	0,75 - 217	5000	0,18	-
As	LD - 32,4	10	0,033	0,01
Mo	LD - 1,19	70	-	0,7
Ba	8,40 - 292	700	1,0	-
Cd	0,02 - 0,11	5	0,01	0,005
Sn	LD - 0,83	5	-	-
Sb	0,00 - 0,18	5	0,005	-
Pb	0,07 - 11,8	10	0,01	0,01
V	0,00 - 15,1	50	0,1	-
Fluoreto	0,01 - 2,21	100	1,5	1,5
Cloreto	0,02 - 225	-	250	-
Nitrito	0,02 - 0,04	-	-	1
Brometo	0,03 - 5,21	-	-	-
Nitrato	LD - 50	1.000	-	10

Fosfato	0,39 – 3,09	-	0,031	-
Sulfato	0,59 - 272	-	250	-
Sódio	0,02 - 161	-	200	200
Amônio	0,01 – 4,27	-	-	-
Potássio	0,38 – 21,2	-	-	-
Cálcio	0,25 – 57,5	-	-	-
Magnésio	0,06 – 23,4	-	-	-
<hr/>				
COD	0,38 - 107	-	-	-
NT	0,01 -15,9	-	1,27	-
PT	0,02 – 1,24	-	0,020	-
NH ₄ ⁺	0,02 – 2,57	-	-	1,5
PO ₄ ³⁻	0,02 – 0,2	-	0,031	-

De acordo com Von Sperling (2005), Mn e Fe são encontrados naturalmente na água, através do intemperismo das rochas e decomposição de compostos no solo. Assim como identificado na presente pesquisa, a presença de Fe e Mn em elevados teores nos aquíferos da região é um fato recorrente em regiões sob influência de depósitos aluvionares (BENTO, 2006; INEA, 2011).

Em relação ao Pb, a literatura descreve várias possíveis fontes de Pb em ambientes aquáticos, levando-se em consideração a interação água superficial e água subterrânea, pode-se considerar contaminação por difusão de Pb no solo através de fertilizantes fosfatados, corretores à base de cal, pesticidas atmosféricos, descarte indevido de resíduos sólidos, tintas ou mesmo gasolina (MOLISANI et al., 2015).

A detecção de As no poço do Novo Cavaleiros pode sugerir uma relação de contaminação devido fatores industriais. O bairro onde esse poço está inserido, trata-se inteiramente de uma zona industrial, voltada para produção e manutenção de peças *offshore*. O As é utilizado em atividades metalúrgicas como um metal aditivo, sendo um elemento raro que possui um ciclo rápido pelo ambiente, principalmente em corpos d'água. O arsênio é predominantemente encontrado no sedimento, sua dessorção é controlada pelo pH, ferro total e carbonato de cálcio. Em ambientes reduzidos, com a presença de oxihidróxidos de ferro e manganês dissolvidos, o arsênio poderá ser liberado para a água subterrânea (BORBA et al., 2004).

Em se tratando de qualidade da água e estudos realizados na região, em um inventário realizado, as águas apresentaram uma condição entre regular e ruim, sendo possível constatar a presença de metais, nitratos e Cl e Na, mostrando a presença de água salobra (MENEZES et al., 2013).

Em se tratando da vulnerabilidade dos aquíferos e conseqüentemente da coleta de água nos poços, observou-se que em locais onde a ocorrência é de sistemas aquíferos cristalinos confinados, foram encontradas vulnerabilidade baixas à moderadas. Este cenário pode estar associado pelas profundidades dos níveis de água, que na maioria das vezes são acima de 50 metros. Já para os sistemas aquíferos sedimentares, houve ocorrência de vulnerabilidades altas à extremas (ex. Lagomar, Imboassica, Engenho da Praia e Barreto e Linha Azul). Comparando com os resultados químicos, físicos e biológicos, essa vulnerabilidade se confirma sugerindo a contaminação de alguns desses poços. Os aquíferos dessas regiões são na maioria das vezes do tipo livre e estão associados a camadas de sedimentos arenosos, as profundidades são menores e mais susceptíveis a contaminação (INEA, 2011). Entender a vulnerabilidade dos aquíferos na sua conformação geomorfológica, principalmente, nos aquíferos em regiões sedimentares, torna compreensível à presença de contaminantes em alguns desses poços estudados.

7 CONCLUSÃO

Dado o presente estudo, juntamente com a análise da bibliografia existente, foi possível determinar a atual hidroquímica das águas subterrâneas do município de Macaé e, avaliar sobre o estado de vulnerabilidade e contaminação dos aquíferos estudados.

A temperatura média se manteve entre 25°C e 26°C, mas durante a variação mensal apresentou inconstante, o que pode sugerir águas mais jovens, e com pequeno tempo de residência.

A condutividade variou muito entre os pontos, mas nos 11 poços da pesquisa, em um ciclo anual nenhum ultrapassou o valor de 1.500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, o que corresponde a uma dissolução de íons considerada tolerável ao consumo humano. A salinidade nos poços analisados se manteve no limite máximo de 0,50 ‰, mostrando que a influência marinha nos pontos analisados não é existente ou mesmo relevante.

O valor médio de pH encontrado nas águas subterrâneas do município classificam a água dentro de um pH neutro, apesar de ocorrerem momentos de águas levemente alcalinas e levemente ácidas.

Os resultados da caracterização hidrogeoquímica apresentaram as águas classificadas como sódicas sulfatadas e mistas sulfatadas, mais presente em poços rasos, onde predominam os sedimentos de aluvião; mistas cloretadas, em zonas industriais e residências onde há influência direta de controle por cloração e, por fim, sódica mista, em regiões afastadas do litoral em uma área com característica rurais.

A salinidade indicou um padrão espacial onde poços mais afastados do oceano tiveram menores valores, mas em geral as águas são doces, a exceção do poço perfurado para avaliação da influência da maré que apresentou águas salobras que podem estar associadas ao manejo da Lagoa de Imboassica. Todos estes resultados indicam uma vulnerabilidade reduzida para muitos dos poços analisados, embora vulnerabilidades extremas foram constatadas em poços rasos, onde os aquíferos são livres e mais susceptíveis a contaminação.

Os resultados indicaram uma variabilidade das condições de qualidade das águas, considerando à priori o tipo de aquífero (cristalino confinado e sedimentares livres), o uso dos solos (urbanização, industrial e rural) e o período do ano, onde maiores concentrações foram observadas no período de estiagem. Alguns dos parâmetros apresentaram enriquecimento de alguns elementos, quando comparados com valores de referência, sugerindo influência de atividades humanas (ex. coliformes fecais e Pb) ou processos naturais como Mn, Fe e cloreto.

A presença de nitrato e fosfato acima dos limites preconizados pela resolução CONAMA 357/05 e na Portaria 2914/11 no poço do Lagomar, podem ser indicativos de contaminação da água por atividades antrópicas (esgotos, fossas sépticas, depósitos de lixo, detergentes e resíduos), todos ligados a precariedade nas condições de saneamento.

Foram identificadas concentrações em níveis elevados de PT, NT e COD, a presença desses elementos em níveis acima do permitido, podem estar atreladas a sazonalidade ou mesmo as contaminações oriundas de atividades antropogênicas. A presença de *e.coli* e coliformes totais, em todos os poços, em pelo menos alguma análise, torna-se mais um fator de identificação de contaminações antropogênicas.

Em relação à vulnerabilidade extrema identificada em alguns poços, principalmente em poços de captação em áreas onde aquíferos são livres e mais susceptíveis a contaminação, torna-se um problema de saúde pública, onde a precariedade no abastecimento de água da população deve ser compensada, para que não haja busca de fonte alternativa através de perfurações clandestinas.

Fica evidente a necessidade de ampliação e coleta dos dados da região, tendo em vista, que grande parte do uso de água subterrânea ainda é feito de maneira ilegal. O melhoramento dessa base de dados poderia configurar em um melhor monitoramento das águas subterrâneas da região, de modo que, futuramente os testes possam ser aplicados em uma série mais representativa.

Ainda é necessário um estudo minucioso através do mapeamento hidrogeológico detalhado da região, abrangendo principalmente dados do substrato da região, para uma melhor avaliação da qualidade da água subterrânea local.

8 REFERÊNCIAS

ABDEL-HALEEM, A.S.; SROOR, A.; EL-BASHI, S.M & ZOHNY, E. *Heavy metals and rare earth elements in phosphate fertilizer components using instrumental neutron activation analysis*. Applied Radiation and Isotopes, 55: 569-573. 2001.

AHMAD J, AHMED A-F, NATARAJAN, R. SAIF, A-Y. *Assessment of groundwater vulnerability in the coastal region of Oman using DRASTIC index method in GIS environment*. Environ Monit Assess 147:125–138. 2008.

ALBINET, M. e J. MARGAT. “*Cartographie de la vulnerabilite ala pollution des nappes d’eau souterraine.*” *Bulletin BRGM 2nd Series* 3(4): 13–22. 1970.

ALLEN, DM. MACKIE, DC. WEI, M. *Groundwater and climate change: a sensitivity analysis for the Grand Forks aquifer*, southern British Columbia. Can Hydrogeol J 12(3):270–290, 2003.

ALLER, L., T. BENETT, J. H. LERH, R. J. PETTY, e G. HACKETT. 1987. *DRASTIC: A standardized system for evaluating groundwater pollution potential using hydrogeologic settings*. Environmental Protection Agency Report 600/2-87-035. Washington, D.C.1987

ALMEIDA. J. **Geologia e Recursos Minerais da Folha Macaé**. Programa Geologia Brasil. CPRM. Rio de Janeiro, Contrato N° 017/PR/2007. 2012.

AMARAL, K. J. DO. **Estuário do Rio Macaé: Modelagem Computacional como Ferramenta para o Gerenciamento Integrado de Recursos Hídricos**. 160p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. 2003.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 17^a ed. Washington, 1992. p.4-75/ 4-93.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA). *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. 4^a ed. New York, McGraw Hill, 1990.

ANDERSEN, L. J.; GOSK, E. *Applicability of vulnerability maps*. Environmental Geology and Water Sciences, v. 13, n. 1, p. 39-43, 1989

ANA. **Panorama de Qualidade das Águas Subterrâneas**. Brasília: ANA, 2007a. http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/PANORAMA_DO_ENQUADRAMENTO.pdf. Acesso em: 30 de agosto de 2017

ANA. **Disponibilidade e Demandas de Recursos Hídricos no Brasil**. Brasília: ANA, 2007b. Disponível em: <http://arquivos.ana.gov.br/planejamento/estudos/sprtew/2/2-ANA.swf>. Acesso em: 30 de agosto de 2017

ANA. **Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil**: 2013. Brasília: ANA, 2013. Disponível em: http://conjuntura.ana.gov.br/docs/conj2013_rel.pdf. Acesso em: 30 de agosto de 2017

ANA. **Conjuntura dos Recursos Hídricos: Informe 2014**. Brasília: ANA, 2015. Disponível em: http://conjuntura.ana.gov.br/docs/conj2014_inf.pdf. Acesso em: 30 de agosto de 2017

ANIS et al. *Hydrogeochemistry and groundwater salinization in na ephemeral coastal flood plain*: Cap Bon. Tunisia, Hydrol Sci J 58(5):1097–1110. 2013

APHA. American Public Health Association. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (21^a ed). Washington, DC: American Public Association, 2005

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ÁGUAS SUBTERRANEAS (ABAS), **Ao menos 85% dos poços artesianos do País são clandestinos**. Disponível em: <http://saopaulo.estadao.com.br/noticias/geral,ao-menos-85-dos-pocos-artesianos-do-pais-sao-clandestinos,1577425>. Acesso em: 17 de janeiro de 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ÁGUAS SUBTERRANEAS (ABAS), **O que é água subterrânea**. 2005. Disponível em: <http://www.abas.org/educacao.php>. Acesso em: 17 de janeiro de 2017.

ARAI, T.; OHJI, M.; HIRATA, T. *Trace metal deposition in teleost fish otolith as an environmental indicator*. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 179, p. 255–263, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAI (ABRELPE). Observatório da PNRS. Disponível em: <https://observatoriopnrs.org/publicacoes/relatorios-abrelpe/>. Acesso em: 23 de janeiro de 2018.

ASTM (American Society for Testing and Material). *Standard guide for risk-based corrective action applied to petroleum release site*. ASTM Designation E1739-95. Washington, D.C. 1995.

BARBOSA, G. R., SILVA JR., G. C. da. **Potenciometria e Fluxo Subterrâneo no Aquífero Aluvionar do Baixo Curso do Rio Macaé, Município de Macaé-RJ. 2005**. Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ. Vol. 28 - 2 / p. 102-115. 2005.

BARRETEAU, O. CABALLERO, Y. HAMILTON, S. JAKEMAN, AJ. RINAUDO, JD. *Disentangling the Complexity of Groundwater Dependent Social Ecological Systems*. Integrad Groundwater Maganement. Pág 14-69, 2016.

BARUT IF. *Origin of groundwater salinity and hydrogeochemical processes in a confined coastal karst aquifer: a cause of the Mandalia Bay (southeastern Aegean coasts)*. Int J Environ Geoinform 2(1):25–46 2015.

BATALHA, B.H.L. & PARLATORE, A.C. **Controle da qualidade da água para consumo humano: bases conceituais e operacionais**. São Paulo, CETESB, 1993.

BATISTA, C.J. **Superexploração de águas subterrâneas, o caso de Recife**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, São Paulo, 2015.

BENTO, E. DE S. **Hidrogeoquímica e Modelo Hidrogeológico das Águas Subterrâneas no Baixo Curso do Rio Macaé** - RJ. 136f. 2006. Dissertação (Mestrado em Geologia). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, Rio de Janeiro, 2006.

BOSCARDIN, N.; BORGHETTI, J. R.; ROSA, E.F.F. **Aquífero Guarani – A verdadeira integração dos países do Mercosul**. Curitiba, 2004.

BORBA, R.P.; FIGUEIREDO, B.R.; CAVALCANTI, J.A. **Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG)**. Rev. Esc. Minas vol.57 no.1 Ouro Preto Jan./Mar. 2004

BRADLEY DC, STREETLY, M. FARREN, E. CADMAN, D. BANHAM, A. **Establishing hydroecological relationships to manage the impacts of groundwater abstraction**. Water Environ J 28:114–123, 2014

CABRAL, J.J.S.P.; WROBEL, L.C., MONTENEGRO, A.A. de A. **A case study of salt-water intrusion in a long and thin aquifer. International Conference on Boundary Element Technology**. Albuquerque, Mexico. 1992

CAF (BANCO DE DESENVOLVIMENTO DA AMÉRICA LATINA). América Latina, uma região de água economicamente escassa. Disponível: <http://www.caf.com/pt/presente/noticias/2017/06/america-latina-uma-regiao-de-agua-economicamente-escassa>. Acesso em: 21 de dezembro de 2017.

CAJUSTE, L. J.; CARRILLO, G. R.; COTA G. E.; LAIRD, R. J. **The distribution of metals from wastewater in the Mexican Valley of Mezquital**. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 57-58, p. 763-771,1991.

CAMARGO, E.; RIBEIRO, E. **A proteção jurídica das águas subterrâneas no Brasil**. In: **RIBEIRO, W. C. Governança da água no Brasil: uma visão interdisciplinar**. São Paulo: Annablume, FAPESP, CNPq. 2009.

CAMELO, L.G. L; MIGUEZ, S.R.& MARBAN,L.**Heavy metal input with phosphate fertilizers used in Argentina**. *The Science of Total Environment*, 202:245-250.1997.

CANALES, A. G., GONZÁLES, R. ISLAS, L. **Control methods against sea water intrusion in coastal aquifers. Case of Guaymas and Boca Abierta aquifers in Northwest of Mexico**. In: The Second International Conference on Salt Water Intrusion and Coastal Aquifers: Monitoring, Modeling and Management (SWICA II), Mérida, Mexico. 2003.

CARVALHO, T. C. C; GUIMARÃES, W; DELECAVE, J. **Repercussões da Exploração Petrolífera sobre as transformações urbanas de Macaé (RJ)**. Cadernos do Desenvolvimento Fluminense, n. 1, p. 6-22, 2013.

CAROL, E. KRUSE, E., MAS, J. **Hydrochemical and isotopic evidence of groundwater salinization processes on the coastal plain of Samborombon Bay, Argentina**. *J Hydrol* 365:335–345. 2009

CARY, LPETELET-GIRAUD. L EBERTRAND. E KLOPPMANN W, AQUILINA L, MARTINS V, HIRATA R, MONTENEGRO S, PAUWELS H, CHATTON E, FRANZEN M, AUROUET A *Origins and processes of groundwater salinization in the urban coastal aquifers of Recife* (Pernambuco, Brazil): A multi-isotope approach. [Sci Total Environ.](#) 530: 411-429, 2015.

CHEGGOUR, M; CHAFIK, A; LAGSTON, W.J.; G.R.; BENBRAHIM, S. & TEXIER, H. **Metals in sediments and the edible cockle *Cerastoderma edule* from thow Moroccan Atlantic lagoons: Moulay Bou Selham and Sidi Moussa.** Environmental Pollutions, 115:149-160. 2001.

CHENG, H. *Contamination features and health risk of soil heavy metals in China.* *Sci Total Environ.* **512**, 143–153 (2015).

CHIDAMBARAM et al. *Assessment of hydrogeochemical status of groundwater in a coastal region of Southeast coast of India,* Applied Water Science. 8:27. 2018.

COELHO, V.M.T; DUARTE, U. POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DE AQUÍFERO FREÁTICO POR ESGOTO DOMÉSTICO – **Quantificação do decaimento bacteriológico.** Revista Águas Subterrâneas, v.22, n.01, p.01-12, 2008.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSO MINERAIS (CPRM), Tipo de Aquíferos. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Canal-Escola/Aquiferos-1377.html>. Acesso em: 21/12/2016.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE / MINISTÉRIO DE DESENVOLVIMENTO URBANO E MEIO AMBIENTE. "**Classificação de águas doces, salobras e salinas no Território Nacional**". Resolução N. 20, 1986.

CORDEIRO, M.R. **Avaliação da contaminação de efluentes domésticos em poços escavados sobre áreas de restinga.** Dissertação Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Fluminense, 78p, 2010.

CROSSLAND, C.J.; KREMER, H.H.; LINDEBOOM, H.J.; MARSHALL CROSSLAND, J.I.; LE TISSIER, M.D.A. (Eds.) *Coastal Fluxes in the Anthropocene. The Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone Project of the International Geosphere-Biosphere Programme Series:* Global Change - The IGBP Series, 232 p, 2005.

COSTA, W.D.; MANOEL FILHO, J.; SANTOS, A.C.; COSTA FILHO, W.D.; MONTEIRO, A.B.; SOUZA, F.J.A. de; LOPES, A.V.G.; SANTOS, A.J.C.; SILVA FILHO, M.C.; SILVA, M.J. da. **Estudo Hidrogeológico da Região Metropolitana do Recife** - Relatório Técnico. Vol. I, 116p. Convênio IDRC-UFPE-FADE. 1998.

COSTA et al. **Simulação da interferência entre poços como critério de outorga dos direitos de uso de águas subterrâneas,** SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, VIII, Campo Grande, Mato Grosso do Sul, 2009.

CUSTODIO, E; SILVA JUNIOR, G. **Conceptos básicos sobre o papel ambiental das águas subterrâneas e os efeitos da sua exploração.** Boletín Geológico y Minero v. 119, p. 93-106, 2008.

CUSTODIO, E. *Effects of groundwater development on the environment*. IN: 1st Joint World Congress on Groundwater, Fortaleza. Anais de 1st Joint World Congress on Groundwater, v.1, 2000.

DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES (DHHS) - *Healthy People. Final Review*. No 01-0256. 2000.

DREVER, J.I. (Ed.). *The Geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments*. Prentice-Hall, New Jersey, 436pp. 1997.

ECOLOGUS ENGENHARIA CONSULTIVA LTDA. **Relatório de Estudos da Margem Direita do Rio Macaé/ RJ**. Rio de Janeiro. 67p, 2004.

ELIAS, T.R.C. **Avaliação da Contaminação da Água Subterrânea de Poços Escavados Em Residências no Bairro Lagomar, Município de Macaé/RJ**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, Macaé, 2014.

EMBRAPA (BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – SETOR DE MEIO AMBIENTE, CNPMA). **Oxigênio Dissolvido**. Disponível em: www.cnpma.embrapa.br/projetos/ecoagua/eco/oxigdiss.html. Acesso em 22/07/2018

EPA. Environment Protection Authority. EPA Guidelines: **Regulatory monitoring and testing Water and wastewater sampling**, 35 p. 2007.

ESTEVES, F. A. **Do Índio Goitacá à Economia do Petróleo: Uma Viagem pela História e Ecologia da Maior Restinga Protegida do Brasil**. Ed. Essentia, Campos dos Goytacazes, RJ, 2011.

FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO (FAPESP). **Déficit de chuvas no Brasil vem aumentando nas últimas décadas**. Disponível em: <http://agencia.fapesp.br/deficit-de-chuvas-no-brasil-vem-aumentando-nas-ultimasdecadas/2152/>. Acesso em 10/05/2017.

FALKENMARK, M. *Growing water scarcity in agriculture: future challenge to global water security*. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 371, 2013.

FAUST, S.D. & ALY, O.M. (Eds.). *Chemistry of Natural Waters*. Butterworths Publishers, Sydney, 400pp. 1981

FAYE et al. *Groundwater salinization in the Saloum (Senegal) delta aquifer: minor elements and isotopic indicators*. *Science of the Total Environment* 343 243– 259. 2005

FELISA G. et al. *Data-driven models of groundwater salinization in coastal plains*. *Journal of Hydrology*. pp 187-197. 2015.

FIORUCCI A. R. & FILHO E. B. **A importância de Oxigênio Dissolvido em Ecossistemas Aquáticos**. *Química Nova na Escola*, Vol nº 22. p.10-16, 2005;

MOREIRA, F.M. **Efeitos toxicológicos dos Metais Cd e Pb sobre a saúde humana e ambiental.** (Fiocruz – ENSP). 2014.

FORNES, J.M; de la HERA, A.; LLAMAS, M.R. *The silent revolution in groundwater intensive use and its influence in Spain.* Water Policy,7, 253-268, 2005

FOSTER, S. HIRATA, R.; GOMES, D.; D'ELIA, M.; PARIS, M. **Groundwater Quality Protection: A Guide for Water Service Companies, Municipal Authorities and Environment Agencies.** World Bank, GWMATE. Washington, 2002.

FOSTER, S. S. D. e HIRATA, R. "Groundwater pollution risk assessment: a methodology using available data." WHOPAHO/ HPE-CEPIS Technical Manual. Lima, Peru. 1988.

FORSTNER, U et al. **Assessment of metal mobility in sludges and solid wastes.** In *Metal Speciation in the Environment. NA TO ASI Series*, eds J. A. C. Broecker, S. Gficer and F. Adams, pp. 1-41. Series G, Ecological Sciences, Vol. 23. Springer, Berlin. 1990.

FOWLER, A. e YANG, X. **Fast and slow compaction in sedimentary basins.** SIAM J. Appl. Math. **59**, 365_385, 1998.

FRANÇA, H.P.M.; VASCONCELOS NETO, B.G.M.; ANDRÉ, H.O.; CIRILO, J.A.; CABRAL J.J.S.P. **Análise preliminar do comportamento hidrodinâmico e de intrusão marinha no aquífero Beberibe na Região Metropolitana do Recife.** 1o Simpósio de Hidrogeologia do Nordeste. Recife, PE. p.59-71. 1987

FUNDAÇÃO COPPETEC, INEA. **Avaliação do Potencial Hidrogeológico dos Aquíferos Fluminenses**, 54 p, 2014.

GARCIA, G. E; ANDREU, V. BOLUDA, R. **Heavy metal incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils.** Environmental Pollution, 92(1): 19-25 (1996).

GASCA, D. ROSS, D. *The use of wetland water balances to link hydrogeological processes to ecological effects.* Hydrogeol J 17:115–133, 2009.

GERTEN, D., HOFF, H., ROCKSTROM, J., JAGERMEYR, J., KUMMU, M. & PASTOR, A. V. *Towards a revised planetary boundary for consumptive freshwater use: role of environmental flow requirements.* Current Opinion in Environmental Sustainability 5, 551–558, 2013.

GELDREICH, E.E. *Microbial water quality concerns for water supply use.* Environmental Toxicology and Water Quality 6(2):209 - 223 · May. 1991.

GILFEDDER, M. RASSAM, DW. STENSON, MP. JOLLY, ID. WALKER, GR. LITTLEBOY, M. *Incorporating land-use changes and surface groundwater interactions in a simple catchment water yield model.* Environ Model Software 38:62–73, 2012.

GIMENEZ-FORCADA E. *Dynamic of seawater interface using hydrochemical facies evolution diagram* (HFE-D). Groundwater 48(2):212–216 2010.

GLEESON, T. *The global volume and distribution of modern groundwater*, Nature Geoscience, p 1-7. 2015.

GLEESON T, WADA Y, BIERKENS M.F.P, VAN BEEK L.P.H *Water balance of global aquifers revealed by groundwater footprint*. Nature 488:197–200. 2012.

GOETTEN, W. J. **Avaliação da Governança da Água Subterrânea nos Estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul**. Blumenau. 317f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Engenharia Ambiental, Fundação Universidade Regional de Blumenau. 2015.

GOMES, M. V. T.; SATO, Y. **Avaliação da contaminação por metais pesados em peixes do Rio São Francisco à jusante da represa de Três Marias, Minas Gerais, Brasil**. Revista Saúde e Ambiente, v. 6, n. 1, p. 24-30, 2011.

GOMES, O. V; AIRES, J.R; MARQUES, E.D; SILVA-FILHO, E.V. **Análise da Salinidade dos Aquíferos na Bacia de Macacu, Itaboraí, RJ**. Águas Subterrâneas. 27(2):1-15. 2013.

GOSLING, S. & ARNELL, N. *A global assessment of the impact of climate change on water scarcity*. *Climatic Change*, 1–15, 2013.

GUHA, H., PANDAY, S. *Impact of Sea Level Rise on Groundwater Salinity in a Coastal Community of South Florida*. *Journal of the American Water Resources Association* 48(3)510-529, 2012.

GUSTARD, A. DEMUTH, S. *Manual on low flow estimation and prediction, Operational hydrology report no 50*, WMO No 1029. World Meteorological Organization, Geneva, 2009.

IKEM, A.; EGIEBOR, N. O.; NYAVOR, K. **Trace elements in water, fish and sediment from Tuskegee Lake, Southeastern USA**. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 149, p. 51–75, 2003.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE (INEA). **Relatório do Diagnóstico das Disponibilidades Hídricas da Região Hidrográfica Macaé e das Ostras (RD-04)**. Ver fin. Contrato nº56.2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Atlas Geográfico das Zonas Costeiras e Oceânicas**. IBGE,.177p, 2010.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Pesquisa Nacional do Saneamento Básico. 2008. Disponível em: <https://ww2.ibge.gov.br/home/presidência/noticiasiimprensa/ppts/0000000105.pdf>. Acesso em 13 de janeiro de 2018.

INSTITUTO HUMANITAS UNISINOS. Casos de contaminação da água são mais comuns do que se conhece. Entrevista com Ricardo Hirata. Disponível: <http://www.ihu.unisinos.br/159-noticias/entrevistas/536953-casos-de-contaminacao-da-agua-sao-mais-comuns-do-que-se-conhece-entrevista-especial-com-ricardo-hirata>. Acesso em 20 de janeiro de 2018.

HAERTLE, A. *“Method of working and employment of EDP during the preparation of groundwater vulnerability maps.”* 1983

HANSEN, B. *Groundwater nitrate response to sustainable nitrogen management*. Nature Scientific Reports, pp 1-9, 2017

JAKEMAN, A.J, *Integrated Groundwater Management*.1. ed. Austrália, 2016.

KAY, K. *Toxicology of Pesticides: Recent Advances*. Environmental Research, v. 6, p. 202-243, 1973.

KONIKOW, L.F., and KENDY, E. *Groundwater depletion: A global problem*: Hydrogeology Journal, v. 13, p. 317-320. 2005

KUMMU, M. GUILLAUME, J.H.A. MOEL, H. EISNER, S. FLORKE, M. PORKKA, M. SIEBERT, S. VELDKAMP T.I.E. & WARD P.J; *The world's road to water scarcity: shortage and stress in the 20th century and pathways towards sustainability*. Nature Scientific Reports, 11, 2016.

LALURAJ CM, Gopinath G, Dineshkumar PK. **Groundwater chemistry of shallow aquifers in the coastal zones of Cochin, India**. Appl Ecol Environ Res 3(1):133–139.2005

LE TISSIER, M.D.A. (Eds.) *Coastal Fluxes in the Anthropocene. The Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone Project of the International Geosphere-Biosphere Programme Series*: Global Change - The IGBP Series. 232 p, 2005.

LLOYD, J.W. HEATHCOTE, J.A. *Natural inorganic hydrochemistry in relation to groundwater,an introduction*. Clarendon Press, Oxford. 1985

MANZIONE, R.L. *Águas subterrâneas: conceitos e aplicações sob uma visão multidisciplinar*. Jundiaí: Paco Editorial, 386 p, 2015.

MANDAL, B.K; SUZUKI, K.T. *Arsenic round the world: a review*. Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Chiba Uni_ersity, Chiba 263 -8522, Japan. 2002.

MARTÍNEZ D.E, BOCANEGRA E.M, *Hydrogeochemistry and cation- exchange processes in the coastal aquifer of Mar Del Plata, Argentina*. Hydrogeol J 10(3):393–408. 2002.

MATHER J. *Relationship between rock, soil and groundwater compositions. In: Geochemical processes, weathering and groundwater recharge in catchments*. O.M. Saether & Caritat (eds). Balkema, Rotterdam, Brookfield, pp 305-328. 1997

MELO et al. **Recursos hídricos subterrâneos da Formação Açú na Borda Sul da Bacia Potiguar, RN – Faixa Upanema-Apodi**. Companhia de Águas e Esgotos do Rio Grande do Norte (CAERN). Natal, RN, Brasil. 2008

MENEZES, J., SILVA JR, GC, PRADO, RB. **Índice de qualidade de água (IQACCME) aplicado à avaliação de aquíferos do estado do Rio de Janeiro**. *Águas Subterrâneas* 27(2): 79-92, 2013.

MERTEN, G. H.; MINELLA, J. P. **Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para a sobrevivência futura.** Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável, v. 3, p. 33-38, 2002.

MESTRINHO, S.S.P, **Qualidade de águas subterrâneas e hidrogeoquímica para o agronegócio.** XIV Encontro Nacional de perfuradores de Poços II simpósio de hidrogeologia do Sudeste. 2005.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). Programa Nacional de Água Subterrânea. Disponível:<http://www.mma.gov.br/agua/recursos-hidricos/aguas-subterraneas/programa-nacional-de-aguas-subterraneas> . Acesso em: 10 de setembro de 2017.

MOLISANI, MM; ESTEVES, F; REZENDE, C.E.; LACERDA, LD. **Emissões naturais e antrópicas de nutrientes e metais para a bacia do Rio Macaé sob influência das atividades de exploração de petróleo e gás na bacia de Campos.** Química Nova 36: 27-33, 2013.

MOLISANI et al. *Mismatch Between Sediment Metal Distribution and Pollution Source Gradient: A Case Study of a Small-Size Drainage Basin (Southeastern Brazil).* Bull Environ Contam Toxicol 94:770–776, 2015.

MORAES, D. S. L.; JORDÃO, B. Q. **Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana.** Revista Saúde Pública, v. 36, n. 3, p. 370-374, 2002.

NAVA, A; MANZIONE, R. *Water table response at Bauro aquifer system (adamantina formation) accordin to precipitation and evapotranspiration under diferent land uses.* ABAS, p 191 -201, 2015.

NIENCHESKI, L.F.H; BARAJ, B.; FRANÇA, R.G & MIRLEAN, N. **Lithium as a normalizer for assessment of antropogenic metal contamination of sediments of the southern area of Patos Lagoon.** Aquatic Ecosystem Health and Management, 5(4):473-483. 2002

NOBRE, M. de M.M.; NOBRE, R.C.M. **Caracterização hidrogeológica para o uso racional e proteção dos mananciais subterrâneos em Maceió - AL.** Revista Brasileira de Recursos Hídricos, v.6, n.1, p.7-20. 2001

NRC (National Research Council. *Arsenic in drinking water.* Washington, DC. National Academic Press, 1999. 310p

OKI, T. & KANAE, S. *Global hydrological cycles and world water resources.* Science 313, 1068–1072, 2006.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (ONU). Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos. Disponível vem: <http://www.unesco.org/new/pt/brasil/natural-sciences/environment/wwdr/>. Acesso em 10/03/2017.

PASINI, S., TORRESAN, S., RIZZI, J., ZABEO, A., CRITTO, A., MARCOMINI, A. *Climate change impact assessment in veneto and friuli plain groundwater. Part II: a spatially resolved regional risk assessment.* Sci. Total Environ. 440, 219-235, 2012.

PAULA, M. **Inimigo invisível: metais pesados e a saúde humana**. Tchê-Química, v. 3, n. 6, p. 37-44, 2006.

PAPAZOTOS, P. KOUMANTAKIS, I. VASILEIOU, E. *Seawater intrusion and nitrate pollution in coastal aquifer of marathon basin*. Bull Geol Soc Greece 50:927–937. 2016

PIPER, A.M. *A graphical procedure in the geochemical interpretation of water analysis*. Trans Am Geophys Union 25:914–928. 1944.

POSTEL, S.L., DAILY, G.C. & EHRLICH, P.R. *Appropriation of renewable fresh water*. Science 271, 785–788, 1996.

PREFEITURA MUNICIPAL DE MACAÉ (PMM). **Plano Diretor**. Disponível em: <http://www.macaerj.gov.br/planodiretor/conteudo/titulo/apresentacao>. Acesso: 17 de fevereiro de 2018.

QUEIROZ, E. 2004. **Diagnóstico de águas minerais e potáveis de mesa do Brasil**. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 13, Cuiabá. Cuiabá: ABAS. CD-ROM, 2004.

REBOUÇAS, A. C. **Água doce no mundo e no Brasil**. In: REBOUÇAS, A. C. et al. (orgs.) *Águas Doces no Brasil – Capital Ecológico, Uso e Conservação*. São Paulo: Escrituras, 2002. 2ª Ed. Revisada e ampliada.

RODRIGUES, L. S.; DUARTE, R. M.; VAL, A. L. **Determinação da sensibilidade ao cobre para a espécie de peixe amazônica *Paracheirodon axelrodi*, schultz 1956**. In: CONGRESSO DE ECOLOGIA DO BRASIL, 7., Caxambu. Anais. Sociedade de Ecologia do Brasil, Caxambu, 2005. pp. 3-5.

RODRIGUES, L. S. R. **Efeito tóxicos do cobre no cardinal tetra (*Paracheirodon axelrodi* SCHULTZ, 1956)**. 2006. 37 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) – Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Universidade Federal da Amazônia, Manaus, 2006.

RODRIGUES, M. L. K. **Origem, distribuição e mobilidade potencial de metais em ambiente fluvial impactado por curtumes**. 2007. 256 f. Tese (Doutorado em Geociências) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Porto Alegre, 2007.

ROSA, C.C.B.; ALMEIDA, F.T.; SANTOS JÚNIOR, E.L.; ALVES, M.G.; MARTINS, M.L.L. **Qualidade microbiológica de água de poços provenientes de áreas urbanas e rurais de Campos dos Goytacazes (RJ)**. Rev. Águas Subterrâneas. In: _____XIII Congresso Brasileiro das Águas Subterrâneas, 2004.

SALOMONS W. & FORSTNER U. (1984). *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin, 349p. 1984.

SANTOS, A.; ALONSO, E.; CALLEJÓN, M.; JIMÉNEZ, J. C. **Distribution of Zn, Cd, Pb and Cu metals in groundwater of the guadiamar river basin**. Water, Air, and Soil Pollution, v. 134, p. 275-286, 2002.

SCIBEK, J. ALLEN, DM. CANNON, AJ. WHITFIELD, PH. *Groundwater–surface water interaction under scenarios of climate change using a high-resolution transient groundwater model.* *J Hydrol* 333(2–4):165–181, 2007.

SCHEWE, J. et al. *Multimodel assessment of water scarcity under climate change.* *Proceedings of the National Academy of Sciences* 111, 3245–3250, 2014. SEYLER, P. T.; BOAVENTURA, G. R. *Distribution and partition of trace metals in the Amazon basin.* *Hydrological Processes*, v. 17, p. 1345–1361, 2003.

SILVA-FILHO et al. *Groundwater chemical characterization of a Rio de Janeiro coastal aquifer, SE – Brazil,* *Journal of South American Earth Sciences* (27), Niterói, pp. 100-108. 2009.

SILVA-FILHO et al. *Mercury, zinc, manganese, and iron accumulation in leachate pond sediments from a refuse tip in Southeastern Brazil.* *Science Direct. Microchemical Journal* 82 196–200. 2006.

SILVA Jr., G.C.; PIZANI, T.C. *Vulnerability assessment in coastal aquifers between Niterói and Rio das Ostras, Rio de Janeiro state, Brazil,* *Revista Latinoamericana de Hidrogeologia.* v.3(2) p.125-133. 2003

SILVA, A.B. *Evolução química das águas subterrâneas.* *Revista Águas Subterrâneas*, edição 05. São Paulo. 1994.

SCHOELLER, H. *Les eaux souterraines.* França: Ed. Masson & Cie. 642p. 1962.

SOUZA, Luciana Cordeiro. *Águas Subterrâneas e a Legislação Brasileira.* Curitiba: Juruá, 2009.

SUBBA RAO N, VIDYASAGAR. G, SURYA R. P, BHANUMURTHY P. *Chemistry and quality of groundwater in a coastal region of Andhra Pradesh, India.* *Appl Water Sci* 7:285–294. 2017.

TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. “Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano”. *Química Nova*, v. 15, n. 2, pp. 147-154. 1992

THOMSEN, R., SONDERGAARD, V. & KLEE, P. *Greater water security with groundwater. Groundwater mapping and sustainable groundwater management* (2013). Disponível em: <https://stateofgreen.com/files/download/2319>. Acesso: 23/05/2017

TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. *Microbiologia.* 8. ed. Porto Alegre: Artmed, 2005.

TUNDISI, José Galizia. *Recursos hídricos no futuro: problemas e soluções.* *Estudos avançados*, v. 22, n. 63, p. 7-16, 2008.

UNEP Vital water graphics – *An overview of the state of the world’s fresh and marine waters*, 2nd edn. UNEP, Nairobi. ISBN 92-807-2236-0, 2008.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP). JORUSP. Fossas Longe de poços. **A implantação do saneamento básico aliada a educação ambiental desponta como única forma capaz de eliminar a contaminação de águas e solos, evitando a disseminação de doenças.** Disponível em: <http://www.usp.br/jorusp/arquivo/2002/jusp582/caderno/universidade7.html> Acesso em :13 de fevereiro de 2018.

VILLHOTH KG, GIORDANO *Groundwater use in a global perspective – can it be managed?* In: Giordano M, Villholth KG (eds) *The agricultural groundwater revolution: opportunities and threats to development*, vol 3, *Comprehensive assessment in agriculture*. CAB International, Wallingford, pp 393–402, 2007.

VILLAR C. V. **As águas subterrâneas e o direito à água em um contexto de crise.** Ambiente e Sociedade. São Paulo v XIX. P 83-102, 2016.

WADA Y, VAN BEEK L.P.H, VAN KEMPEM C.M, RECKMAN J.W.T.M, VASAK S, BIERKENS M.F.P *Global depletion of groundwater resources*. *Geophys Res Lett* 37, L20402. doi:10.1029/2010GL044571, 2010.

VON SPERLING, Eduardo. **Afinal, Quanta Água Temos no Planeta?** *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 11, n.4, p. 189-199, 2006.

YSI. Redox /ORP. Disponível em: (<https://www.ySI.com/parameters/more-parameters/orp-redox>). Acesso em: 30 de novembro de 2016.

ZEKTSER IS, EVERETT LGZ *Groundwater resources of the world and their use*, IHP-VI series on groundwater no 6. UNESCO, Paris, 2004.

ZHANG, X. *Managing nitrogen for sustainable development*. *Nature International Journal of Science*. Volume 528, pages 51–59. 2015.