



ANÁLISE GEOQUÍMICA DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE FORTALEZA, CEARÁ – BRASIL

GEOCHEMICAL ANALYSIS OF GROUNDWATER IN FORTALEZA, CEARÁ – BRASIL

Maria da Conceição Rabelo Gomes¹; Itabaraci Nazareno Cavalcante²

Artigo recebido em 21/05/2014 e aceito para publicação em: 26/01/2015.

DOI: <http://dx.doi.org/10.14295/ras.v29i1.27917>

Abstract: This research address a geochemical analysis groundwater in Fortaleza, Ceará, Brasil, showing the correlation between the various chemical types and lithotypes of area. Were used 291 samples collected in the period from 2001 to 2011 for physical and chemical analyzes. There is a predominance of Sodic chlorinated waters, resulting from the relative $rNa > rMg > rCa$ and $rCl > rHCO_3 > rSO_4$. The pH in the waters are predominantly acidic, probably associated with the geological environment (Barriers) and the rainfall recharge. The nitrate grows toward northwest-north, reflecting (probably) the effect of anthropogenic actions caused by concentration of the population in the districts João Arruda (sector northwest) and Cristo Redentor (northern sector). The amount of chlorides and STD increase punctually at northern portion (Neighborhood Cristo Redentor and Pirambu), northwest (Neighborhood Dionísio Torres) and the south (Neighborhoods Passaré and Barroso), during the rainy season, and southwest (Neighborhoods Parangaba and Bom Jardim) during the dry season, which can be produced by several factors, and the more likely the dissolution and the evaporation process. In the first case, the concentration by dissolution in groundwater tends to achieve a balance with the rocks that are in contact, and the slower the movement is greater than the time of contact, therefore, the greater will be the increase in total concentration of salts in the water of the aquifer; the second process is influenced mainly by the weather, it can check the appearance of higher concentrations of salts in the regions of hot and dry climates. From ionic relations of groundwater, it can be seen that rMg^{+2}/rCa^{+2} with predominance of values greater than 1.258 meq/L (63%), indicating the association of silicates magnesianos present in lithotypes of area. The relation rK^+/rNa^+ showed values between 0.009 and 0.840 meq/L, principally resulting from the setting of K^+ in clay minerals. The waters of Fortress are predominantly Chlorinated and Sodic, independent of the sampling period.

Keywords: Groundwater. Geochemical. Fortaleza. Northeast.

Resumo: Essa pesquisa aborda uma análise geoquímica das águas subterrâneas de Fortaleza, Ceará - Brasil, mostrando a correlação entre os vários tipos químicos e litotipos da área. Foram utilizadas 291 amostras coletadas no período de 2001 a 2011 para análises físico-químicas. Há predominância de águas Cloretadas Sódicas, resultante da relação $rNa > rMg > rCa$ e $rCl > rHCO_3 > rSO_4$. O pH das águas é predominantemente ácido, provavelmente associado ao meio geológico e a recarga pluviométrica. O nitrato cresce no sentido noroeste-norte, refletindo (provavelmente) o efeito das ações antrópicas ocasionados pela concentração populacional nos bairros João Arruda (setor noroeste) e Cristo Redentor (setor norte). Os teores de cloretos e STD aumentam pontualmente na porção norte (Bairros do Cristo Redentor e Pirambu), noroeste (Bairro Dionísio Torres) e ao sul (Bairros Passaré e Barroso), durante o período chuvoso, e sudoeste (Bairros Parangaba e Bom Jardim) durante a estiagem, podendo ser resultante de diversos fatores, sendo os mais prováveis a dissolução dos minerais e o processo de evaporação. No primeiro caso, a concentração por dissolução nas águas subterrâneas tende a atingir um equilíbrio com as rochas que estão em contato e, quanto mais lenta a circulação maior é o tempo de contato e, conseqüentemente, maior será o acréscimo na concentração total de sais na água do aquífero; o segundo processo é influenciado essencialmente pelas condições climáticas, podendo se verificar o aparecimento das maiores concentrações de sais nas regiões de climas quentes e secos. A partir das relações iônicas das águas subterrâneas, pode-se constatar a razão iônica rMg^{+2}/rCa^{+2} com predominância de valores superiores a 1,258 meq/L (63%), indicando a associação de silicatos magnesianos presentes nos litotipos da área. A relação rK^+/rNa^+ apresentou valores entre 0,009 e 0,840 meq/L, resultante principalmente da fixação de K^+ nos argilominerais. As águas de Fortaleza são predominantemente Cloretadas Sódicas, independente do período de amostragem.

Palavras-chave: Água subterrânea. Geoquímica. Fortaleza. Nordeste.

INTRODUÇÃO

Os recursos hídricos subterrâneos da Região Metropolitana de Fortaleza são utilizados de forma prioritária ou estratégica por 40

a 60% da população para consumo humano (CAVALCANTE, 1998). A cons-

trução de poços em Fortaleza é numerosa (7281 poços cadastrados pela Secretaria de

¹ Universidade Federal do Cariri - UFCa - Doutora em Hidrogeologia/UFC- conceicaoabelo@yahoo.com.br

² Universidade Federal do Ceará - Doutor em Hidrogeologia - ita@fortalnet.com.br

Recursos Hídricos do Estado do Ceará até 2002) para atender a demanda hídrica para abastecimento público, devido a ocorrência

de estiagens ou para minimizar o custo com a CAGECE (Companhia de Água e Esgoto do Ceará). Logo, os sistemas aquíferos, além da função clássica de unidade produtora de água subterrânea, assumem a função de unidade estratégica, principalmente nos períodos de estiagem, quando são utilizados para atender os picos de demanda por particulares ou pelo poder público.

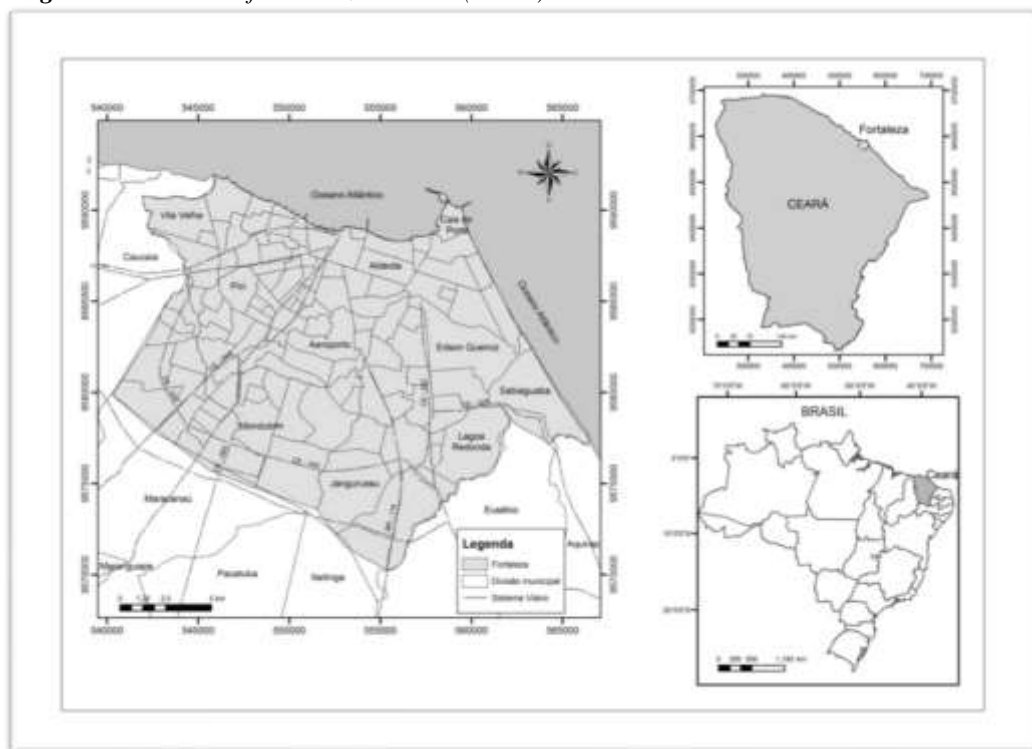
O objetivo dessa pesquisa é abordar uma análise geoquímica das águas subterrâneas de Fortaleza, Ceará – Brasil, mostrando a

correlação entre os vários tipos químicos e litotipos da área para assim ter o conhecimento do aquífero captado.

CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de pesquisa localiza-se na cidade de Fortaleza, entre as coordenadas UTM: 9570000 a 9592000 Norte e 540000 a 567000 Leste. A área com 314,8 km² e está situada na zona litorânea da porção nordeste do Estado do Ceará, limitando-se ao Norte pelo Oceano Atlântico e Caucaia; ao Sul pelos municípios de Maracanaú, Pacatuba, Itaitinga e Eusébio; a Leste por Eusébio, Aquiraz e Oceano Atlântico; a Oeste por Caucaia e Maracanaú (Figura 1).

Figura 1 – Localização de Fortaleza – Ceará (Brasil)
Figure 1 - Location of Fortaleza - Ceará (Brasil)



O clima da cidade de Fortaleza, segundo a classificação climática de Köppen (1948) é do tipo Tropical Chuvoso (AW¹), apresentando uma forte irregularidade de precipitação no decorrer do ano; ele é quente e apresenta regime de chuvas tropicais com alternância de episódios secos e úmidos ao longo do ano. Os índices pluviométricos

variaram, no período de 1966 a 2013, entre 11,6mm em novembro a 358,7mm em

abril. Nos demais meses, as precipitações foram escassas, com chuvas irregulares durante o resto do ano. A temperatura média se situa no faixa de 27,6°C a 26,1°C, tendendo a aumentar no segundo semestre do ano, de setembro a dezembro. Os fatores

climáticos (precipitação, evapotranspiração, variações de temperatura etc) influenciam consideravelmente no quimismo das águas subterrâneas interferindo nos processos de diluição, concentração ou aumento da solubilidade.

A caracterização geológica da cidade de Fortaleza é dada principalmente por expressões de sedimentos cenozóicos (Terciário, Tércio-Quaternário e Quaternário) e rochas pré-cambrianas. A distribuição espacial das unidades geológicas na área é de 80% para as unidades sedimentares e 20% para as unidades cristalinas.

Na cidade de Fortaleza são encontrados 2 (dois) domínios hidrogeológicos: o Domínio Sedimentar que corresponde aos sedimentos clásticos do meio sedimentar, estando o Aquífero representado pela porosidade intergranular primária, com possibilidades hidrogeológicas variáveis, onde engloba três (03) aquíferos: (1) Dunas, (2) Barreiras e (3) Aluviões e, o Domínio Cristalino (Fraturado) que engloba os litotipos ígneos e metamórficos fraturados (Tabela 1 e Figura 2).

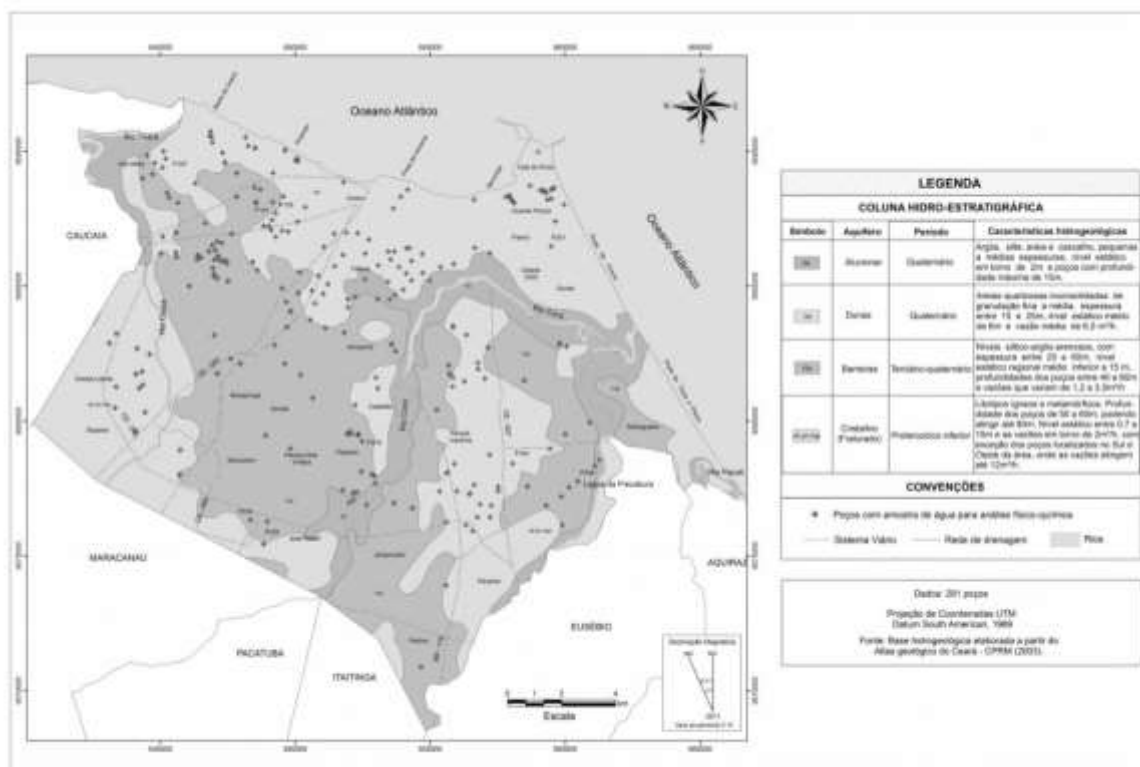
Tabela 1 - Áreas dos aquíferos de Fortaleza – Ceará (Brasil)

Table 1 - Areas of aquifers in Fortaleza - Ceará (Brasil)

Aquífero	Área (km ²)	Porcentagem (%)
Dunas	99,40	31,58
Barreiras	121,40	38,56
Aluvionar	38,55	12,25
Cristalino	55,45	17,61
Total	314,80	100

Figura 2 – Sistemas Aquíferos de Fortaleza – Ceará (Brasil)

Figure 2 - Aquifers Systems in Fortaleza - Ceará (Brasil)



O Aquífero Dunas ocorre bordejando a orla da área de Fortaleza. É composto por areias extremamente homogêneas, finas, com diâmetro efetivo de 0,15 a 0,25 mm e espessura entre 15 a 25m. Por vezes, ocorrem leitos siltico-argilosos a argilosos, oriundos da própria variação da energia de deposição dos grãos. Geralmente se encontra sobrejacente a Formação Barreiras e o nível estático regional é, em média, de 6 m e a vazão média obtida a partir de poços tubulares rasos (profundidade inferior a 20m) é de 6 m³/h (CAVALCANTE, 1998).

O Aquífero Barreiras possui grande variação de fácies, espessura de sedimentos entre 20 e 60 m e apresenta intercalações diferenciadas de leitos siltico-argilo-arenosos que condicionam este aquífero a ter diferentes parâmetros hidrodinâmicos (Permeabilidade, porosidade e transmissividade), tanto vertical quanto horizontalmente, com os níveis arenosos representando os principais em termos de vocação aquífera. O rebaixamento médio nos poços é de 20m; nível estático inferior a 15m e a vazão atinge até 15 m³/h.

O Aquífero Aluvionar é livre e que ocorre ao longo das margens dos principais

rios de Fortaleza (Cocó, Ceará e Maranguapinho). Os sedimentos aluvionares são geralmente porosos, permeáveis, de pequenas e médias espessuras, com nível estático em torno de 2 metros e profundidade moderada, onde a máxima é de 15 metros.

No Aquífero fraturado (Cristalino), os poços tem uma profundidade predominantemente de 50 a 60m, podendo atingir até 80m; o nível estático localiza-se entre 1,0 a 15 m e o rebaixamento entre 5 e 35 m; as vazões são em torno de 2 m³/h e a capacidade específica é predominantemente inferior a 1,00 [(m³/h)/m].

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram selecionados 100 poços em agosto/2010 e 146 poços em outubro/2011 para medições *in situ* de Condutividade elétrica (CE) e Sólidos Totais Dissolvidos (STD) utilizando condutivímetro digital (METTLER TOLEDO); pH e Eh com o pHmetro modelo MA 522/P Marconi, ambos já corrigidos com temperatura a 25°C.

Foram coletadas 120 amostras de água subterrâneas em 04/08/2010 e 01/11/2011 (100 em agosto/2010 e 20 em

novembro/2011) para análises físico-químicas, complementando com as 171 análises já realizadas de 2001 a 2009 (Arquivo de dados do Laboratório de Hidrogeologia/UFC), totalizando 291 amostras analisadas, divididos em dois períodos distintos (57 amostras coletadas no período chuvoso e 234 amostras coletadas na estiagem).

As 120 amostras foram coletadas nas saídas diretas do sistema de bombeamento, acondicionadas em garrafas plásticas de 0,5 litros, esterilizadas, hermeticamente fechadas, etiquetadas (contendo os dados relativos ao número do ponto amostrado, data e hora de coleta) e acondicionados em caixa térmica com gelo para, em seguida, serem encaminhadas ao laboratório de análise.

As análises físico-químicas foram realizadas pelo Laboratório de Hidroquímica do Departamento da Física/UFC (59 análises) e pelo Laboratório de Geologia Marinha Aplicada/DEGEO/CC/UFC (232 análises). As análises seguiram as diretrizes analíticas gerais do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998).

Os dados físico-químicos foram correlacionados aos parâmetros climáticos (precipitação pluviométrica e temperatura), devido os mesmos terem influências no quimismo das águas através de processos de diluição, concentração ou aumento da solubilidade. O quimismo das águas reflete, as condições climáticas do município. Para isso foi utilizado o Balanço Hídrico que estabelece um saldo entre a entrada e a saída de água de um determinado sistema, sendo realizado por meio da equação de Thornthwaite que considera as médias mensais de pluviometria (P) e temperatura (T), fornecendo a evapotranspiração potencial (ETP) e a avaliação de evapotranspiração real (ETR), permitindo a obtenção da infiltração eficaz (Ie).

O método proposto por Thornthwaite é considerado o mais adequado para áreas costeiras, como Fortaleza, que apresenta alternância de estações secas e chuvas

bem distintas, permitindo uma correlação entre a precipitação e a evapotranspiração real, a partir de médias mensais de uma série histórica de dados (VASCONCELOS, 1994). Para a determinação do balanço hídrico na área foram utilizados os dados pluviométricos e de temperaturas no período de 1966 a 2011 (45 anos), fornecidos pela Estação Meteorológica do Campus Pici/UFC (2011), através dos quais foi possível fazer uma estimativa da parcela de precipitação pluviométrica que infiltra no subsolo, permitindo uma avaliação do processo de renovação das águas subterrâneas.

Os valores de pH e Eh foram utilizados para a identificação do ambiente de deposição através do diagrama Eh-pH de Krauskopf (1972). O potencial de oxidação ou potencial Redox (Eh) é utilizado como um parâmetro para verificar se o meio aquoso é redutor ou oxidante; corresponde a uma medida de transferência de elétrons que permite avaliar a menor capacidade de perda de elétrons por determinado (s) elemento (s) em uma reação. Foi utilizado, também, o diagrama de variação da solubilidade da sílica (SiO₂) com pH.

A correlação entre parâmetros das amostras foi realizada através do Coeficiente de Correlação de Pearson que é uma medida do grau de correlação linear entre duas variáveis quantitativas que varia de -1 e 1.

Para a classificação iônica das águas subterrâneas utilizou-se o Diagrama de Piper, frequentemente usado para classificar o tipo químico da água de acordo com o conteúdo iônico dominante. O *software* utilizado foi o Qualigraf (MOBUS, 2003) que tem uma interface extremamente simples e otimizada para a classificação das águas, e a interpretação foi baseada em Hounslow (1995).

Relações iônicas foram calculadas a partir da tabela das principais razões iônicas contidas em Hem (1985) e, posteriormente, foi elaborada uma classificação iônica com auxílio do *software* Qualigraf.

A interpretação dos resultados das razões iônicas e do tipo iônico foi feita com base em Hounslow (1995).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Desde os primeiros contatos, as águas naturais e o ambiente geológico estão submetidos a processos geoquímicos que dependem basicamente da composição química das águas que abastecem os aquíferos e do ambiente geológico, de fatores físicos do subsolo e das águas (porosidade da rocha ou subsolo em contato com as águas, temperatura, pH, condutividade elétrica, velocidade da água em contato com o subsolo e a velocidade do fluxo das águas) e da influência humana sobre as águas e o meio ambiente geológico, geralmente na forma de poluição ambiental (FENZL, 1988).

A partir dos resultados obtidos no cálculo do balanço hídrico, tem-se que a infiltração eficaz (Ie) anual é de 546,7 mm

Tabela 2 - Valores para o balanço hídrico, no período de 1966 a 2011, calculado pelo método de Thorntwaite
Table 2 - Values for the water balance over the period 1966 to 2011, calculated by the method of Thorntwaite

Mês	P (mm)	T °C	I	K	ETP (mm)	PPT - ETP	C	ETR (mm)	Ie (mm)
Jan	125,3	27,4	12,82835	1,06	159,9	-34,61	0,0	125,3	0,0
Fev	191,1	27,1	12,61824	0,95	137,6	53,51	56,51	137,6	0,0
Mar	334,4	26,7	12,33991	1,04	142,5	191,85	100,0	142,5	191,9
Abr	358,7	26,7	12,33991	1,00	137,1	221,64	100,0	137,1	221,6
Mai	235,7	26,6	12,27065	1,02	137,9	97,83	100,0	137,9	97,8
Jun	161,9	26,2	11,99491	0,99	126,5	35,39	100,0	126,6	35,4
Jul	91,1	26,1	11,92630	1,02	128,5	-37,41	65,1	91,9	0,0
Ago	31,2	26,4	12,13252	1,03	135,4	-104,19	0,0	31,2	0,0
Set	22,0	26,9	12,47882	1,00	140,9	-118,91	0,0	22	0,0
Out	12,1	27,3	12,75819	1,05	156,3	-144,17	0,0	12,1	0,0
Nov	11,6	27,5	12,89864	1,03	157,5	-145,90	0,0	11,6	0,0
Dez	36,1	27,6	12,96906	1,06	164,3	-128,18	0,0	36,1	0,0
Total	1611,2	322,5	149,5555	12,25	1724,3	-113,14	521,6	1011,9	546,7

Legenda: P = Precipitação; T = Temperatura; I = Índice térmico anual; K = Fator de correção que depende da latitude do lugar; ETP = Evapotranspiração potencial; C = Capacidade de armazenamento; ETR = Evapotranspiração real e Ie = Infiltração eficaz.

(Tabela 2), representando 34% do total da média anual da precipitação pluviométrica, correspondendo à parcela de precipitação que contribui para a recarga subterrânea nos litotipos de porosidade primária. Para o Domínio Cristalino, essa parcela de precipitação contribui para uma recarga potencial, pois nele a infiltração depende das fraturas abertas e do manto intempérico. A precipitação é superior à evapotranspiração real somente durante o primeiro semestre do ano, na quadra chuvosa, de fevereiro a maio, destacando duas estações bem distintas: uma chuvosa no 1º semestre e outra seca no 2º semestre. No segundo semestre, ocorre elevação das temperaturas e a evapotranspiração potencial é pouco superior à evapotranspiração real, que está relacionada com a precipitação e, assim, toda a água precipitada é evaporada.

A seguir são expostos os resultados e discussões pertinentes aos dados da pesquisa relacionados aos seguintes parâmetros: pH, Eh, Condutividade Elétrica (CE), Sólidos Totais Dissolvidos (STD), Dureza, Alcalinidade Total, Bicarbonatos, Carbonatos, Cálcio, Magnésio, Cloreto, Sódio, Potássio, Sulfato, Ferro total e Nitrato.

As 291 amostras de água subterrânea analisadas são caracterizadas pela predominância do tipo ácida (81%); sendo 74% (57 amostras) e 83% (234 amostras) são na estação chuvosa e na de estiagem, respectivamente. O valor mínimo de pH é de 4,06 na estiagem (Junho a dezembro) e 4,50 na estação chuvosa (Janeiro a maio).

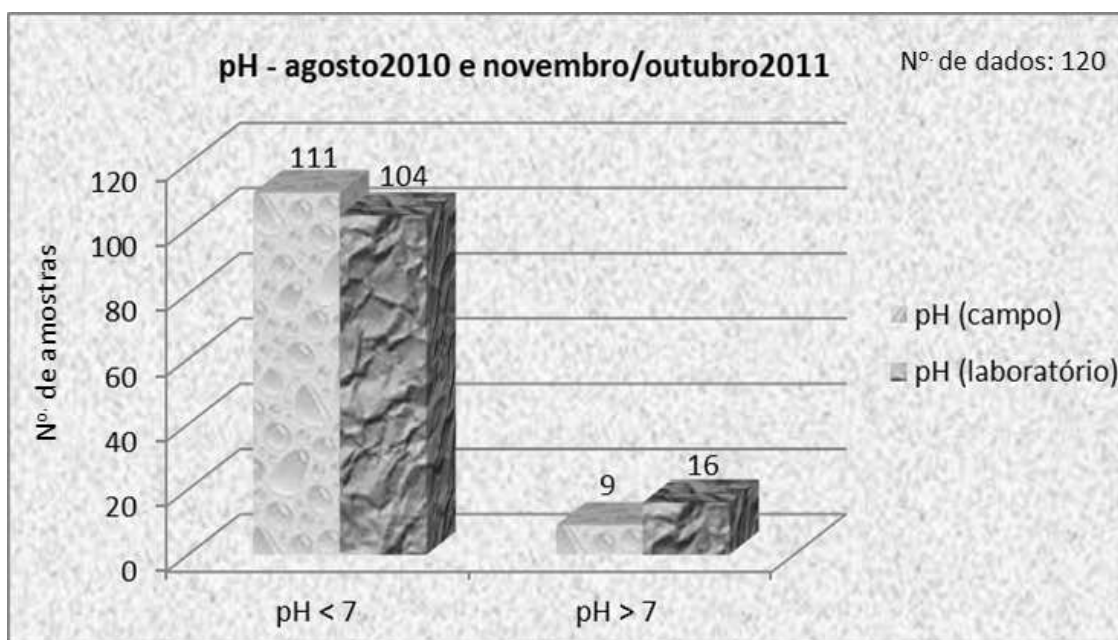
De acordo com Freeze e Cherry (1979) *apud* Fernandes (2005), no caso das águas subterrâneas, a medida do pH, como variável ambiental, pode ser avaliada em função do pH das águas das chuvas, que efetivamente contribuem para a recarga dos aquíferos. Neste sentido, em áreas industrializadas e urbanizadas, o pH das águas de chuva varia frequentemente entre 3 e 4. Assim, as águas subterrâneas com valores de pH na faixa de 5 a 6 são águas recentes, oriundas provavelmente da infiltração das águas das chuvas.

A principal razão dos valores de pH da água serem inferiores a 6 é a quantidade significativa de filossilicatos; que dissolve e libera sílica e alumínio anormalmente alta para a água (HOUNSLOW, 1995). Valores mais elevados de pH geralmente se encontram em águas com predominância dos íons Na^+ e Ca^{++} ou em águas ricas em bicarbonatos; as águas poluídas geralmente são mais ácidas. Além da alcalinidade, o pH é essencialmente uma função do gás carbônico dissolvido (CO_2) e dos ácidos orgânicos disponíveis nos solos que aumentam a acidez das águas subterrâneas e a capacidade de dissolver Fe e Mg.

Os valores de pH determinados em laboratórios são normalmente diferentes dos medidos em campo; por causa da fuga de gases, oxidações e/ou reduções e variações de temperaturas a que estão sujeitas as amostras de águas durante a sua coleta, armazenamento e transporte (SANTOS, 2008). Foram utilizadas 120 amostras para comparação entre medidas em laboratório e medidas em campo. A Figura 3 mostra dados de pH analisados em campo e laboratório, ressaltando a acidez das águas subterrâneas de Fortaleza (pH < 7).

Figura 3 - pH de campo e de laboratório das águas subterrâneas, Fortaleza - Ceará - Brasil (Período: agosto/2010 e outubro/novembro de 2011)

Figure 3 - pH Field and Laboratory Groundwater, Fortaleza – Ceará - Brasil (Period: August/2010 and October / November 2011)



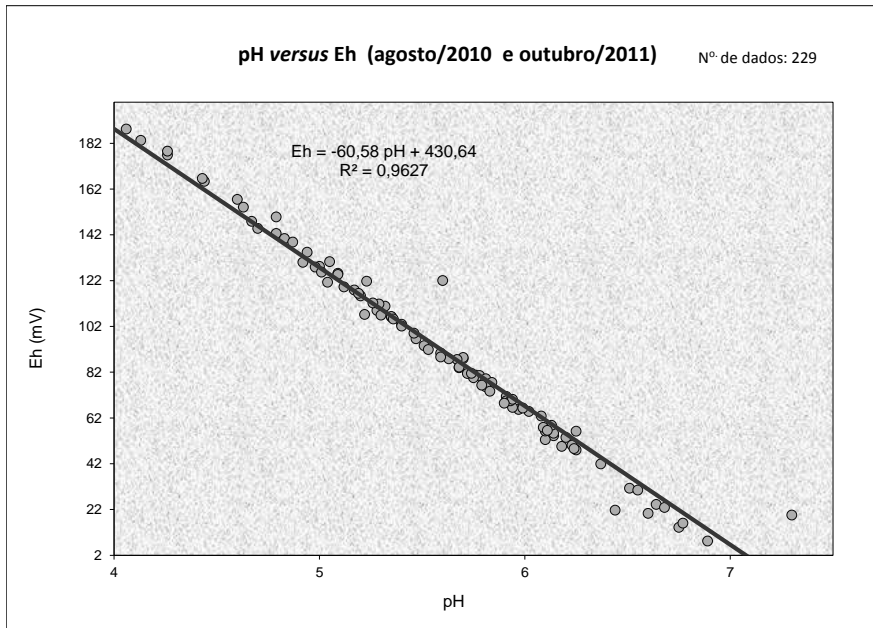
O potencial Redox (Eh) das 229 amostras analisadas *in situ* apresenta valores positivos e negativos, variando de -96,3 a -0,2 mV (14% das amostras) e 1,2 a 191,4 mV (86% das amostras). De acordo com SCHOELLER (1962), o equilíbrio de oxidação ou redução ou potencial Redox é influenciado na água pela possibilidade de entrada de O₂ do ar ou cargas iônicas provenientes de Fe³⁺, Mn³⁺, SO₄²⁻, H⁺, e consumo de O₂

pelas substâncias redutoras, como matéria orgânica, Fe²⁺, Mn²⁺, NH₄⁺, H² e OH⁻.

Para medir o grau de associação linear entre os valores de pH e Eh, utilizou-se o coeficiente de correlação linear de Pearson (*r*). A Figura 4 mostra que o pH e Eh apresentam relação linear significativa e forte, indicando a dependência inversa deles no meio geológico, cresce inversamente em relação uma à outra.

Figura 4 - pH versus Eh nas águas subterrâneas, Fortaleza – Ceará – Brasil (Período: agosto/2010 e outubro/novembro de 2011)

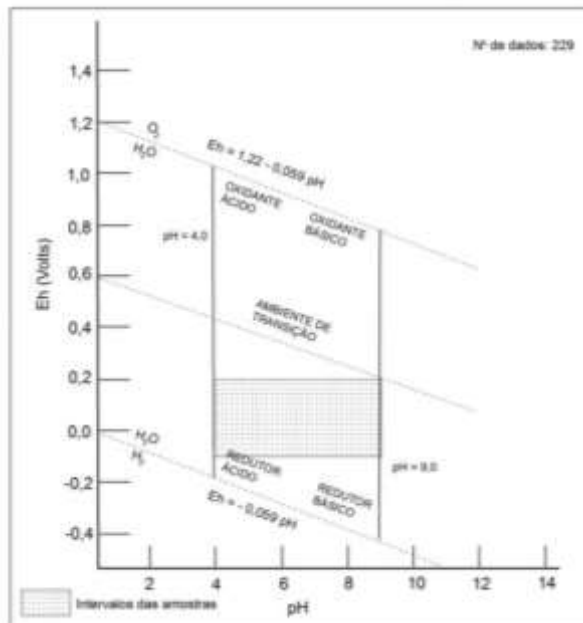
Figure 4 - pH versus Eh in groundwater, Fortaleza - Ceará - Brasil (Period: August/2010 and October / November 2011)



O diagrama proposto por Krauskopf (1972) apresentado na Figura 5 utiliza os valores de Eh e pH para caracterizar o ambiente natural de ocorrência das amostras; o intervalo do Eh de -0,1 V a 0,2 V e do pH entre 4 e 9, classifica o ambiente como “redutor e ácido/básico”. Estes dois parâ-

metros revelam um coeficiente de correlação de 0,96 indicando que há uma dependência inversa deles no meio geológico (sedimentar e cristalino) e que cresce inversamente em relação uma à outra, apresentando, assim, uma forte associação linear entre as duas variáveis.

Figura 5 - Diagrama Eh-pH de Krauskopf (1972) aplicado às águas subterrâneas, Fortaleza – Ceará (Brasil)
Figure 5 - Eh-pH diagram of Krauskopf (1972) applied to groundwater, Fortaleza - Ceará (Brasil)



A partir das medições *in situ* dos parâmetros de CE e STD tem-se a maior frequência de valores na área (Bairros do Pici, Parque Dois Irmãos, Luciano Cavalcante e

Vicente Pizon) de 610 uS/cm e 262 mg/L, respectivamente, calculados pela moda (M_0). Os valores considerados mais baixos da CE devem-se às pequenas concentrações

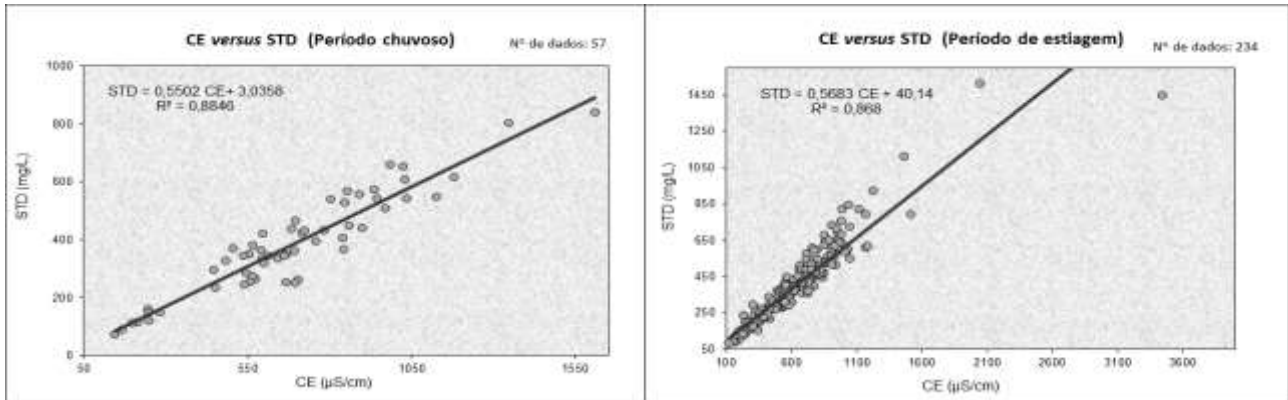
dos constituintes em solução, enquanto que os valores mais elevados podem estar associados, pontualmente, as maiores concentrações de íons principalmente de cloretos. O aumento de STD depende das condições climáticas, observando-se o aparecimento

de maiores concentrações de sais no período de estiagem.

De acordo com o coeficiente de correlação linear de Pearson (r), a correlação entre CE e STD é positiva e significativa ($r \geq 0,50$) nos dois períodos do ano (Figura 6).

Figura 6 - CE versus STD medidos em laboratório nas águas subterrâneas, Fortaleza – Ceará - Brasil (Período de 2001 a 2011)

Figure 6 - CE versus STD measured in the laboratory in groundwater, Fortaleza - Ceará – Brasil (Period 2001-2011)

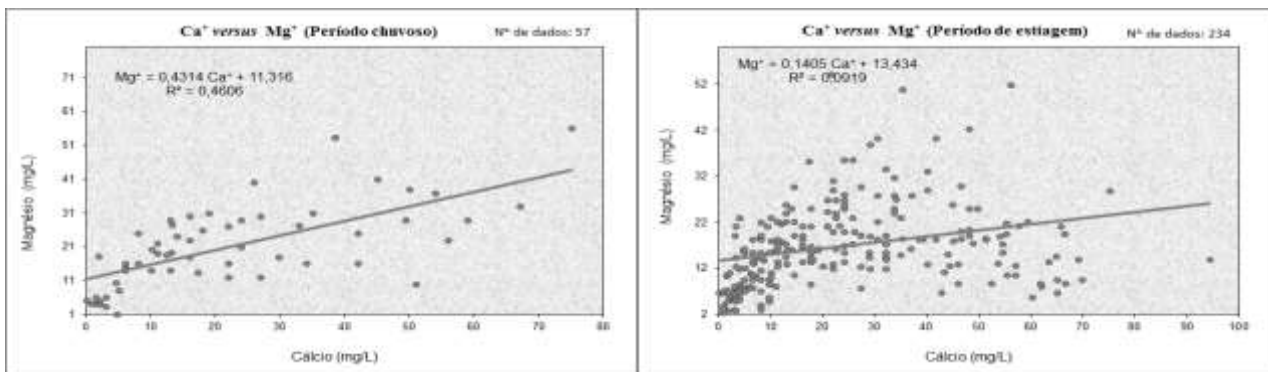


A dureza total das águas analisadas indica a presença de águas consideradas “duras”, com predominância de 46 e 45% no período de chuvoso e de estiagem, respectivamente, refletindo, o contato das águas com Calcita (CaCO_3), Dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), Magnesita (MgCO_3) e Sulfato de cálcio (CaSO_4), componentes do meio sedimentar.

O cálcio variou de 0,78 (setor oeste) a 94,25 mg/L (setor sul), enquanto o magnésio variou de 4,7 a 75 mg/L, ambos na porção norte da área. De acordo com o coeficiente de Pearson (r), os valores de cálcio e magnésio apresentaram uma correlação linear insignificante de 0,46 e 0,09 ($r \leq 0,50$) nos períodos chuvoso e de estiagem, respectivamente (Figura 7).

Figura 7 - Cálcio versus Magnésio nas águas subterrâneas, Fortaleza – Ceará - Brasil (Período de 2001 a 2011)

Figure 7 - Calcium versus Magnesium groundwater, Fortaleza - Ceará - Brasil (Period 2001-2011)



O magnésio apresenta propriedades semelhantes ao cálcio, porém é mais solúvel e mais difícil de precipitar. Os íons de cálcio em águas subterrâneas, em contato com rochas sedimentares de origem marinha são provenientes da dissolução da calcita, dolomita e gipsita. O magnésio é geralmente encontrado em águas naturais, mas em concentrações menores do que o cálcio.

O cloreto é o ânion inorgânico mais frequente nas águas analisadas no nordeste brasileiro, sendo bastante solúvel, estável em solução e de difícil precipitação; não sofre oxidação e nem redução em águas naturais. O cloreto atingiu 515 mg/L (chuva) e 456,5 mg/L (estiagem) nas porções sul e sudoeste da área, respectivamente. A ocorrência de maiores concentrações de águas Cloretadas na área está potencialmente relacionada às águas marinhas e pluviais, geologia (meio cristalino) ou fonte de poluição que favorece a concentração do mesmo nas águas subterrâneas.

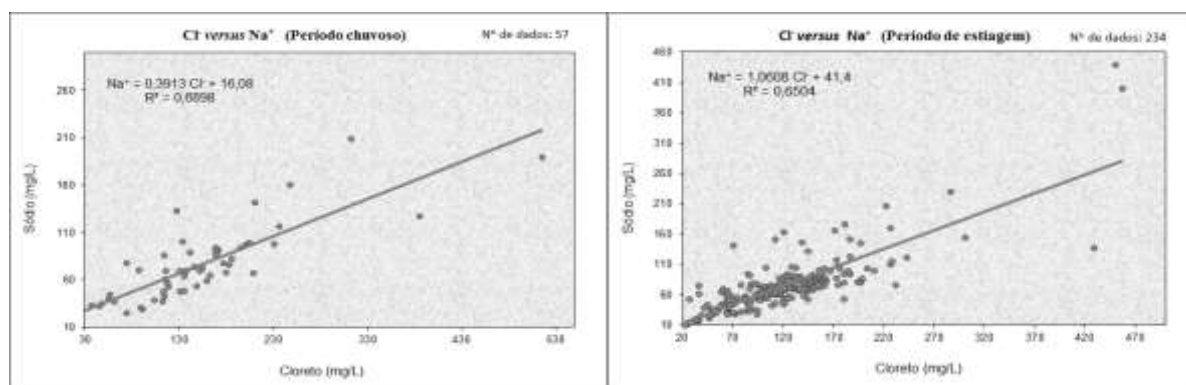
Nas águas analisadas, os teores de sódio variaram de 7 a 209,5 mg/L (chuvoso) e 9 a 440 mg/L (estiagem) e, quando

lixiviado, esse elemento tende a permanecer em solução, pela grande solubilidade de seus compostos. A ocorrência das maiores concentrações de sódio nas águas é resultante de elevadas concentrações de bicarbonato e, conseqüentemente, há redução do cálcio e magnésio na solução do solo. Segundo Silva e Bonotto (2006), o sódio costuma ser mais abundante do que o potássio, sendo os feldspatos geralmente as mais importantes fontes desse elemento, uma vez que a albita e a anortita são decompostas mais facilmente do que os feldspatos potássicos.

Na Figura 8 verifica-se que as concentrações de cloreto e sódio apresentam correlação significativa, mas baixa (0,68 e 0,65 mg/L), o que caracteriza que somente parte dela são águas cloretadas sódicas.

Nas águas analisadas, os teores de potássio variaram de 1,74 a 29,0 mg/L (chuvoso) e 0,74 a 35,9 mg/L (estiagem). O potássio ocorre em rochas na forma não facilmente solubilizada, sendo combinável com outros produtos de intemperismo, particularmente os minerais argilosos.

Figura 8 - Cloreto versus Sódio nas águas subterrâneas, Fortaleza – Ceará – Brasil (Período de 2001 a 2011)
Figure 8 - Sodium versus Chloride groundwater, Fortaleza – Ceará - Brasil (Period 2001-2011)



Os teores de sulfato variaram de 0,43 a 93 mg/L (chuvoso) e 0,17 a 260 mg/L (estiagem). O sulfato ocorre em águas naturais superficiais e subterrâneas. As concentrações variam de acordo com as condições ambientais. As águas subterrâ-

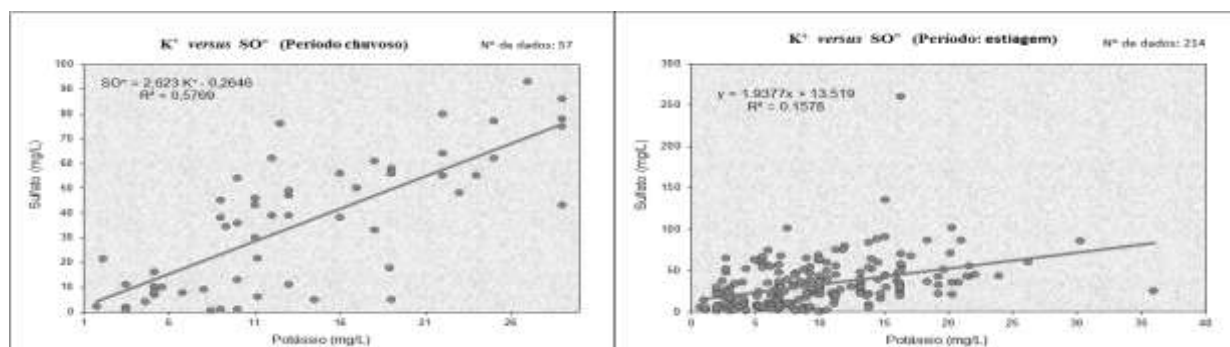
neas que percolam áreas com litotipos que contém sulfato de cálcio (gipsita – CaSO₄) apresenta alto teor de sulfato devido à boa solubilidade.

De acordo com o coeficiente de Pearson (r), os valores de K⁺ e SO₄²⁺ apresen-

taram uma correlação linear significativa no período chuvoso ($r = 0,57$) e insignificante no período de estiagem ($r = 0,16$) (Figura 9). O potássio ocorre em rochas na forma não facilmente solubilizada, sendo combinável com outros produtos de intemperismo, particularmente os minerais argilosos,

conforme sugere Hem (1985) ao mostrar a tendência do potássio em estar sempre presente nos sedimentos argilosos em proporções maiores do que nas rochas ígneas (SILVA; BONOTTO, 2006). As concentrações de sulfato variam de acordo com as condições ambientais.

Figura 9 - Potássio versus Sulfato nas águas subterrâneas, Fortaleza – Ceará - Brasil (Período de 2001 a 2011)
Figure 9 - Potassium versus Sulfate groundwater, Fortaleza - Ceará – Brasil (Period 2001-2011)



Na área é comum a ocorrência da “capa rosa” nas águas subterrâneas; a origem é a concentração de ferro na área que está correlacionada a dois fatores: ao Sistema Aquífero Barreiras, que normalmente apresenta níveis lateríticos com elevadas concentrações de ferro e a vegetação densa dá origem a uma abundante produção de gás carbônico nos solos, devido à respiração das raízes das plantas e decomposição da matéria orgânica. Segundo Fenzl (1988) o CO₂ e os ácidos orgânicos disponíveis nos solos aumentam a acidez das águas subterrâneas e a capacidade de dissolver Fe e Mn; em consequência, as águas subterrâneas são mais ácidas, com relativamente altos teores em Fe e Mn, mas em geral pouco concentradas. De acordo com as análises, as maiores concentrações de ferro nas águas subterrâneas ocorreram pontualmente no setor noroeste e nordeste da área, na faixa de 6,04 a 6,93 mg/L, respectivamente, indicando a locação desses poços no Domínio Barreiras. De acordo com Szikszay (1993), a presença ou ausência de ferro na água subterrânea depende dos seus estados de oxidação e de condições de pH. Durante a

oxidação de sulfeto de ferro, através de formação de sulfato de ferro e ácido sulfúrico, as bactérias de oxidação de sulfetos (*Thiobacillus thiooxydans* e *Thiobacillus ferrooxydans*) contribuem para a solubilização do ferro.

De acordo com as análises, nos dois períodos de amostragem, os valores de nitrato foram semelhantes, atingindo até 57 e 56 mg/L (setor noroeste e norte), indicando potenciais fontes de poluição, como fossas e resíduos de animais comuns na área. Em termos geoquímicos, esse íon não é proveniente de processos geológicos, e sim de atividades antrópicas (poluição), pois, segundo Santos (2008), geralmente os teores de nitrato nas águas subterrâneas naturais é de 0,1 a 10mg/L. Segundo Foster e Crease (1972), o nitrato tem alta mobilidade nos sistemas aeróbicos de águas subterrâneas, como em aquíferos onde o nível estático encontra-se raso, ou ambientes de alta permeabilidade como em algumas rochas fraturadas. Nestes meios, o nitrato move-se sem retardamento, podendo atingir extensas áreas. Ele é considerado a forma estável do nitrogênio dissolvido. Em áreas onde exis-

tem componentes verticais descendentes de fluxo a contaminação por nitrato pode atingir grandes profundidades.

Foi utilizado o diagrama proposto por Krauskopf (1972) apresentado na Figura 10 que representa a variação da solubilidade da SiO_2 com pH; as amostras estão concentradas no intervalo 2,9 a 64,9 mg/L de SiO_2 , com pH variando de entre 4,5 e

8,4. Conforme Manassés (2009) a sílica dissolvida representa a parcela da sílica que permanece em solução após o intemperismo químico das rochas. Sua solubilidade é diretamente proporcional à temperatura.

Na tabela 3 são mostradas as principais razões iônicas calculadas para as águas subterrâneas do município de Fortaleza.

Figura 10 – Solubilidade do SiO_2 segundo Krauskopf (1972) aplicada em águas subterrâneas, Fortaleza – Ceará (Brasil)

Figure 10 - Solubility of SiO_2 second Krauskopf (1972) Applied Groundwater, Fortaleza – Ceará (Brasil)

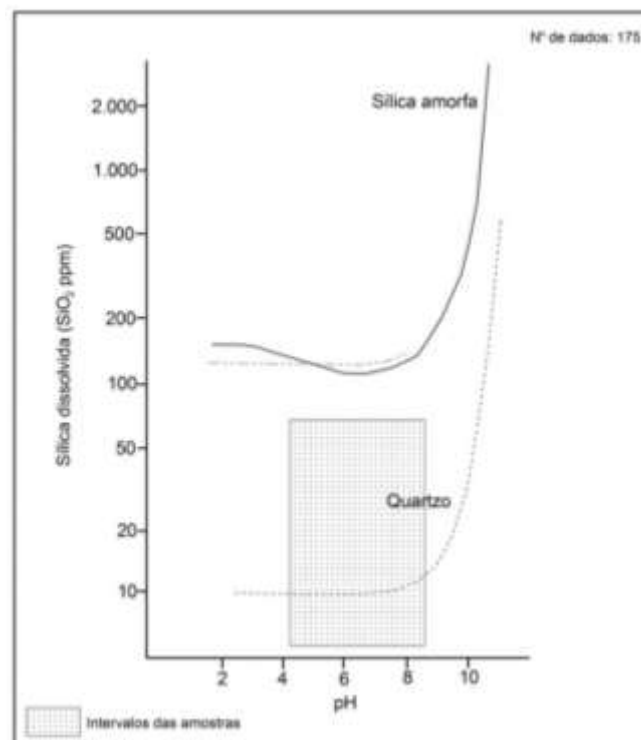


Tabela 3 - Principais razões iônicas médias nas águas subterrâneas de Fortaleza/Ceará (Brasil) e a classificação de Hem (1985)

Table 3 - Major ion mean ratios in groundwater from Fortaleza/Ceará (Brasil) and the classification of Hem (1985)

Razão Iônica	Resultado	Tipologia química
rMg^{+2}/rCa^{+2}	2,384	Relações com litotipos ricos em silicatos magnesianos.
rCa^{+2}/rMg^{+2}	0,863	Não há indicação de intrusão marinha.
$rCa/(HCO_3^- + rSO_4^{2+})$	0,644	Não há indicação de intrusão marinha.
rK^+/rNa^+	0,098	Água de circulação em rocha cristalina.
rNa^+/rCl^-	0,961	Precipitação de sais de Na^+ fluxo através de rochas cristalinas.
$rCl^-/rHCO_3^-$	5,799	-

Obs: Valores em meq/L de 291 amostras subterrâneas.

Os mapas de zoneamentos das razões iônicas rMg^{+2}/rCa^{+2} e rK^+/rNa^+ , representam o comportamento espacial dessas relações iônicas mostrados nas Figuras 11 e 12. A razão rMg^{+2}/rCa^{+2} , predomina com valores superiores a 1,258 (63%) indicando a associação de silicatos magnesianos na área de estudo (poços que estão captando água do Cristalino); os menores valores (< 1,258) ocorrem em áreas de Dunas e Cober-

turas Aluvionares (Figura 11). A razão rK^+/rNa^+ predomina valores entre 0,009 e 0,840 (Figura 12). Segundo Custódio (1965), nas águas subterrâneas, em geral, a relação rK^+/rNa^+ apresenta valores menores que 1, por fixação de K^+ nos argilominerais; os maiores valores iônicos (> 0.088) estão nos ambientes dunares (areias quartzosas) e aluvionares (argila, silte, areia e cascalho).

Figura 11 - Comportamento tendencial da relação iônica rMg^{+2}/rCa^{+2} das águas subterrâneas, Fortaleza – Ceará (Brasil)

Figure 11 - Behavior of Ionic trend compared rMg^{+2}/rCa^{+2} groundwater, Fortaleza - Ceará (Brasil)

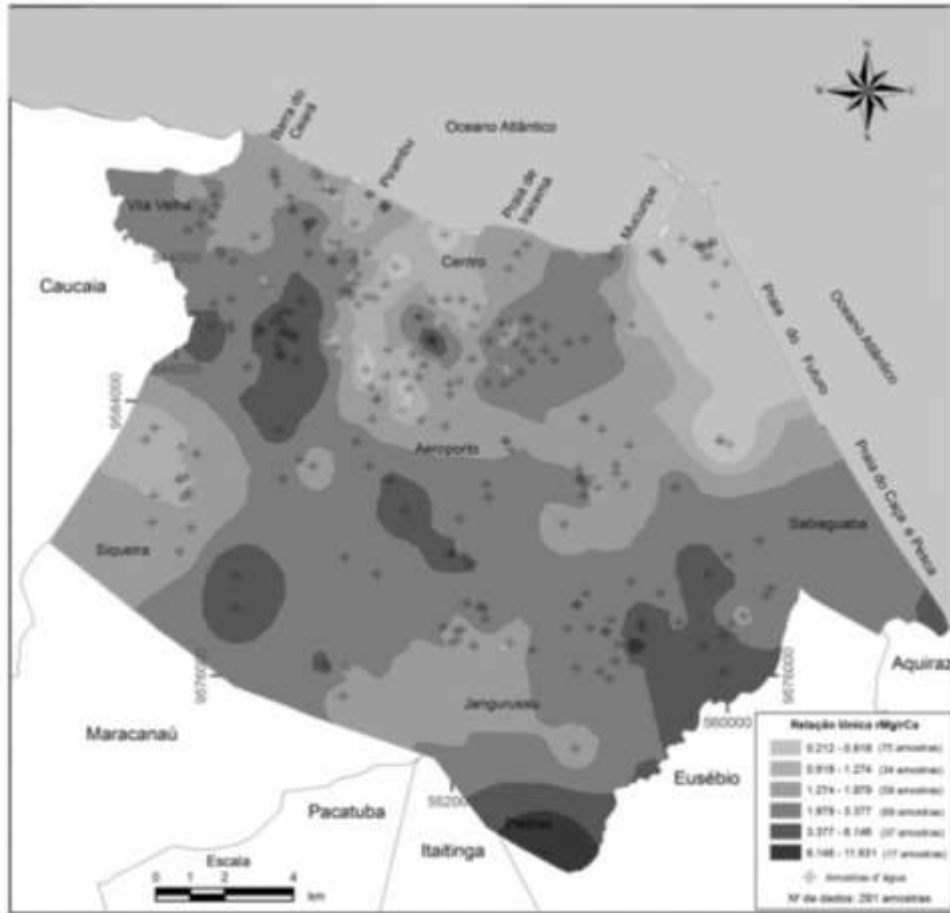
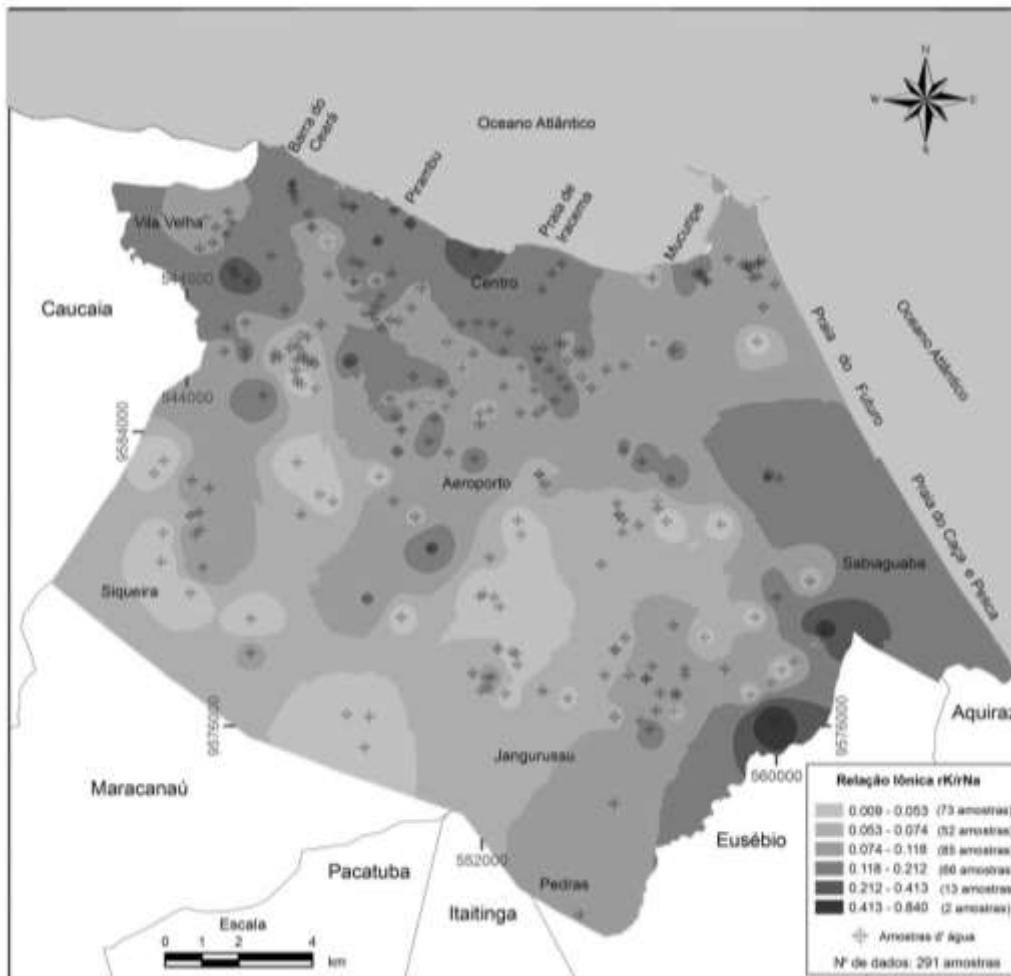


Figura 12 - Comportamento tendencial da relação iônica rK^+/rNa^+ das águas subterrâneas, Fortaleza – Ceará (Brasil)

Figure 12 - Behavior of Ionic trend relation rK^+/rNa^+ Groundwater, Fortaleza - Ceará (Brasil)



De acordo com a classificação iônica, tem-se, no período chuvoso, a predominância de águas Cloretadas (86%) Sódicas (67%), seguidas das Mistras (14%) e Mistras (33%); no período de estiagem, as águas foram classificadas predominantemente como Cloretadas (81%) Sódicas (77%), seguidas das Mistras (15%) Mistras (23%) e Bicarbonatadas (4%). As Figuras 13 e 14 mostram os diagramas de Piper (PIPER, 1944) com as amostras dos dois períodos amostrados. De acordo com o quimismo das águas, os aquíferos de Fortaleza são caracterizados por águas Cloretadas Sódicas,

nos dois períodos de amostragem, tendo 50% do ânion cloreto (Cl) sobre os demais. Esta predominância (86% e 81%) está relacionada às águas marinhas e à evaporação, que aumentam a concentração do cloreto nas águas subterrâneas, favorecida pela proximidade da área de pesquisa ao Oceano Atlântico, inserida na faixa costeira. A concentração do cloreto se deve às suas propriedades químicas, como alta solubilidade, baixa precipitação e raio iônico. A predominância dos constituintes iônicos (Na e Cl) nas águas subterrâneas é independente do período de recarga do aquífero.

Figura 13 - Classificação iônica das águas subterrâneas, Fortaleza – Ceará - Brasil (Período: maio/2002 a março/2008)

Figure 13 - Classification of ionic groundwater, Fortaleza – Ceará - Brasil (Period: May 2002 to March 2008)

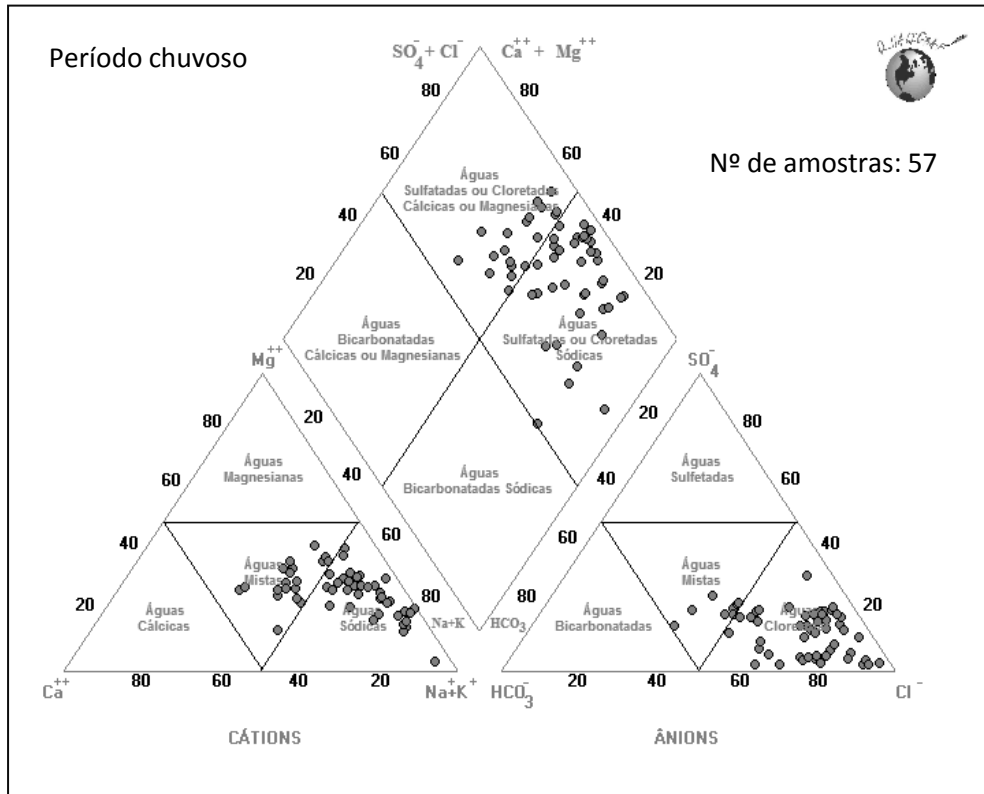
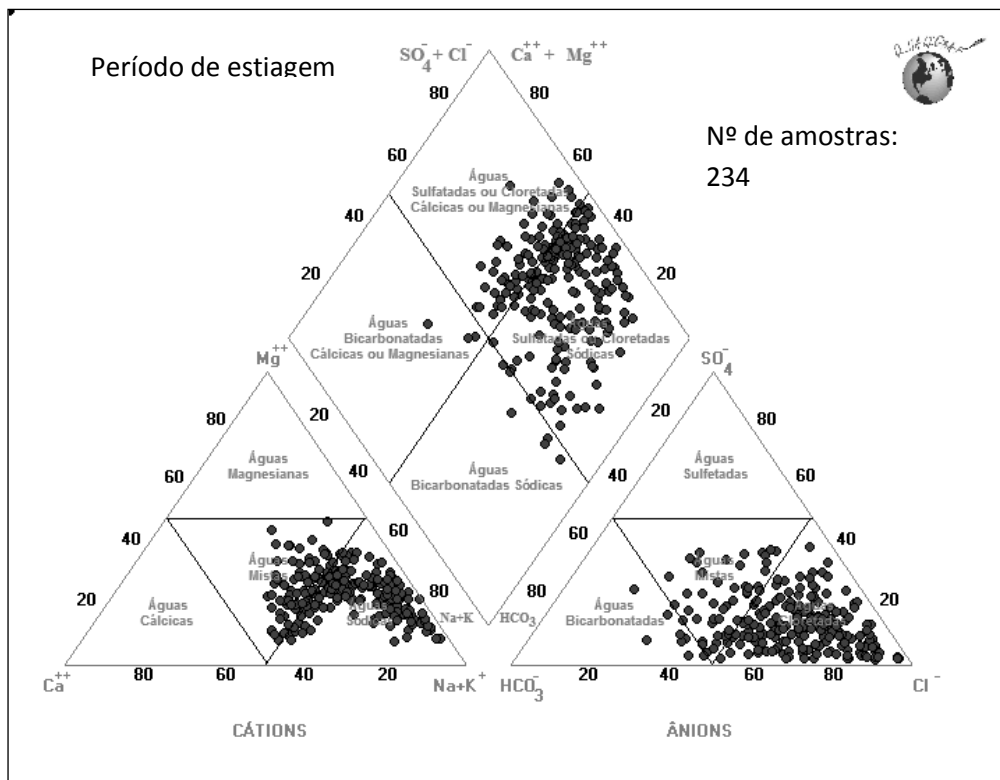


Figura 14 - Classificação iônica das águas subterrâneas, Fortaleza – Ceará – Brasil (Período: dezembro/2001 a novembro/2011)

Figure 14 - Classification of ionic groundwater, Fortaleza – Ceará - Brasil (Period: December 2001 to November 2011)



De acordo com a classificação química proposta por Hounslow (1995), os dados analisados (meq/L) apresentam a predominância dos íons NaCl devido a dis-

solução da halita ou mistura com água do mar. Em termos de proporções iônicas, se obteve as seguintes relações das águas subterrâneas de Fortaleza: Na^+ (3,27 meq/L) > K^+ (0,27 meq/L) - Intemperismo de feldspatos e micas (poços que captam água do Cristalino); o K é facilmente retido pelas plantas e minerais argilosos; Ca^{++} (1,12 meq/L) < Mg^{++} (1,14 meq/L) - Intemperismo dos silicatos (poços que captam água do Cristalino); Ca^{++} (1,12 meq/L) > SO_4^{2-} (0,69 meq/L) - Fonte de sulfato é o CaSO_4 (anidrita); comum nos Domínios Sedimentar e Cristalino e, Na^+ (3,27 meq/L) < Cl^- (3,58 meq/L) - A fonte principal de cloreto é o NaCl; o sódio com menor concentração em reação ao cloreto é causado pela remoção através de troca iônica. Ocorre normalmente em Domínio Sedimentar.

CONCLUSÕES

O balanço hídrico apontou uma taxa de infiltração efetiva de apenas 34% da taxa média de precipitação (1611 mm/ano), correspondendo à parcela de precipitação que contribui para a recarga subterrânea nos litotipos de porosidade primária (Domínio sedimentar) e secundária (Domínio Cristalino).

A área é caracterizada como um ambiente redutor e ácido/básico, com valores de Eh concentrados no intervalo -0,1 V a 0,2 V e com pH entre 4 a 9. As relações de pH/Eh, CE/STD e Cl^-/Na^+ apresentam correlações significativas e fortes nas duas estações do ano (Chuvosa e estiagem).

Os valores de pH nas águas subterrâneas nos dois períodos de amostragem (chuvoso e estiagem) são predominantemente (56 e 62%) ácidas, provavelmente associadas ao meio geológico (Aquífero Barreiras) e a recarga pluviométrica.

A concentração de nitrato cresce no sentido noroeste-norte, refletindo o efeito das ações antrópicas pela concentração populacional ao longo dos bairros, chegando a ultrapassar em até 47% (setor oeste da área) o limite máximo recomendado pela Portaria Nº 2914/2011 do Ministério da Saúde do Brasil (BRASIL, 2011).

As concentrações de cloretos e STD aumentam pontualmente na porção noroeste ao sul no período chuvoso, e sudoeste ao norte durante a estiagem. A concentração de sais nas águas subterrâneas de Fortaleza pode ser produzida por diversos fatores, sendo os mais prováveis a dissolução e o processo de evaporação. As concentrações muito baixas dos constituintes em solução são resultantes do material geológico sedimentar, constituída de sedimentos clásticos de origem continental, de composição predominantemente quartzosa, através dos quais a água subterrânea circula, bem como a elevada pluviosidade, característica do clima da área.

A partir das relações iônicas das águas subterrâneas, pode-se constatar $r\text{Mg}^{+2}/r\text{Ca}^{+2}$ com predominância de valores superiores a 1,258 meq/L (63%), indicando a associação de silicatos magnesianos presentes nos litotipos da área. A relação $r\text{K}^+/r\text{Na}^+$ apresentou valores entre 0,009 e 0,840 meq/L, resultante principalmente da fixação de K^+ nos argilominerais.

De acordo com a classificação iônica de 291 amostras, divididas em dois períodos distintos (chuvoso e estiagem), pode-se constatar a predominância de águas Cloretadas (86% e 81%) e Sódicas (67% e 77%), independente do período de amostragem, resultante da relação $r\text{Na}^+ > r\text{Mg}^{+2} > r\text{Ca}^{+2}$ e $r\text{Cl}^- > r\text{HCO}_3^- > r\text{SO}_4^{2-}$. O aumento das concentrações relativas está relacionado, principalmente, ao tempo e percurso da água no subsolo.

AGRADECIMENTOS

À CAPES/REUNI, pelo apoio financeiro referente a Bolsa de Doutorado durante o período de março/2009 a fevereiro/2013, diretamente associado a duração do Curso. Ao Laboratório de Hidrogeologia – LABHI (DEGEO/CC/UFC), sob a coordenação do Prof. Dr. Itabaraci N. Cavalcante pelo apoio no desenvolvimento da pesquisa e Arquivo de Dados de Poços e Análises de Água.

REFERENCIAS

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater". Washington: D.C. 1998.19.ed.
- BRASIL. Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde. Dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, DF, 14 dez. 2011. 34 p.
- CAVALCANTE, I.N. Fundamentos hidrogeológicos para a gestão integrada de recursos hídricos na Região Metropolitana de Fortaleza, Estado do Ceará. 1998. 153 f. Tese (Doutorado em Hidrogeologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.
- ESTAÇÃO METEOROLÓGICA DO CAMPUS PICI /UFC. Boletim Agrometeorológico/Universidade Federal do Ceará. Centro de Ciências Agrárias. Departamento de Engenharia Agrícola. 2011.
- FENZL, N. Processos Geoquímicos que determinam a composição química das águas naturais. *In*: Fenzl, N.; Ramos, J. F. (Org.). Introdução à Hidrogeoquímica. 1. ed. Belém: Universidade Federal do Pará, 1988. cap. 02. p. 33-46.
- FERNANDES, R. A. Gestão integrada de águas subterrâneas: critérios gerais orientadores para definição e caracterização de áreas estratégicas de abastecimento 2005. 494f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.
- FOSTER, M. D., CREASE, R. I. Nitrate pollution of chalk ground water in east yorkshire: a hydrogeological appraisal. *In*: NITRATE POLLUTION IN EUROPE. Water Information Center. New York: Water Information Center, Post Washington, 1972. p. 269-271.
- HEM, J. D. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. Geological Survey Water-Supply Paper, 2254. 3. ed. Alexandria: Department of the interior, 1985. 263 p.
- HOUNSLOW, A. W. Water quality data: analysis and interpretation. Lewis Publishers New York. Boca Raton. 1995. 395 p.
- KÖPPEN, W. Climatologia, com um estudo de los climas de la tierra. Version de Pedro R. Hendrichs, Fondo de Cultura Económica, México: 1948. 478 p.
- KRAUSKOPF, K.B. Introdução à geoquímica. Polígono. São Paulo: 1972, v. 2, 311 p.
- MANASSÉS, F. Caracterização hidroquímica da água subterrânea da Formação Serra Geral na Região Sudoeste do Estado do Paraná. 2009. 136 f. Dissertação (Mestrado em Geologia Ambiental) - Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.
- MOBUS, G. Qualigraf: *software* para interpretação de análises físico-químicas, versão Beta. Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos – FUNCEME. Fortaleza, 2003. Disponível em: <<http://www.funceme.br>. Acesso em: 10 de ago. de 2011.
- PIPER, A. M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. Transactions American Geophysical Union, 1944, 25. p. 914 - 923.
- SANTOS, A. C. Noções de Hidroquímica. *In*: FEITOSA, F. A. C.; MANOEL FILHO, J.; FEITOSA, E. C.; DEMETRIO, J. G. A. (Org.). Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações. 3^a ed. revisada e ampliada. Rio de Janeiro: CPRM e LABHID, 2008. cap. 05. p. 325-357.
- SCHOELLER, H. Les eaux souterraines. Paris: Masson et Cie.,. Cap. 07, 1962. 642p.
- SZIKSZAY, M. Geoquímica das Águas. Boletim do Instituto de Geociências, São Paulo, n.5., p. 1-166. 1993.
- VASCONCELOS, S. M. S. Estimativa da Recarga Subterrânea a partir do Balanço Hídrico – Exemplo de Fortaleza, (CE). Revista de Geologia, Fortaleza, v.7, p. 27 - 34. 1994.