

Artigos

Especiação Química do Sulfato em Águas Subterrâneas do Domínio Hidrogeológico Sedimentar do Estado da Bahia - Brasil, Utilizando o Método *Tableau*

Chemical Speciation of Sulfate in Groundwater of the Sedimentary Hydrogeological Domain of the State of Bahia – Brazil, using the *Tableau* Method

Maiana Azevedo Vasconcelos¹; Iara Brandão de Oliveira¹✉

¹ Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador, BA

✉ maiana_mayazevedo@hotmail.com, oliveira@ufba.br

Resumo

Palavras-chave:

Águas subterrâneas.
Especiação química.
Tableau.
MINEQL +®

Especiação consiste em identificar as formas químicas de um elemento no meio aquático, ajudando a elucidar a origem, mobilidade, e o impacto das espécies predominantes na qualidade da água. Este trabalho utilizou o método *Tableau* para obter a especiação química do sulfato nas águas subterrâneas do domínio sedimentar do Estado da Bahia. A depender da espécie química, a água subterrânea pode ter sabor salgado ou amargo, além de efeito laxativo. Foram utilizados resultados do banco de dados hidrogeológicos da CERB para poços perfurados entre 2003-2013. A ênfase foi para poços com sulfato acima do limite de 250 mg L⁻¹, estabelecido pela Portaria do Ministério da Saúde n° 2914/11. O *Tableau* transforma um problema químico num conjunto matemático de equações, com base nas reações químicas e constantes de equilíbrio. Após a aplicação do método, encontrou-se concentrações maiores para MgSO_{4(aq)}, seguido de CaSO_{4(aq)} e NaSO₄ e baixas concentrações de KSO₄. Conquanto a presença de uma espécie química dependa da ocorrência dos minerais envolvidos na litologia, este trabalho não verificou para a mesma litologia, a mesma concentração das espécies químicas nas águas subterrâneas. Também não foi possível verificar que as concentrações estavam associadas aos índices pluviométricos locais. Portanto, futuras pesquisas devem considerar outros fatores não estudados aqui, para determinar os fatores influentes na especiação química do sulfato nas águas subterrâneas do Estado da Bahia.

Keywords

Groundwater.
Chemical speciation.
Tableau.
MINEQL +®.

Abstract

Speciation consists of identifying the chemical forms of an element in aquatic environment to elucidate the origin, mobility and the impact of predominant species on water quality. This work used the *Tableau* method to obtain the chemical speciation of sulfate in groundwater of the sedimentary domain of the state of Bahia. Depending on the chemical species, groundwater may have a salty or bitter taste, and a laxative effect. Results from the CERB Hydrogeological Database, for wells drilled from 2003-2013, were the basis for this work. The choice was for wells with sulfate concentrations above the acceptable limit of 250 mg L⁻¹ established by the Brazilian Ministry of Health in the Decree n°. 2914/2011. The *Tableau* method transforms a chemical problem into a mathematical set of equations, based on the chemical reactions and their equilibrium constants. After application of the method, higher concentrations were found for MgSO_{4(aq)}, followed by CaSO_{4(aq)} and NaSO₄ and lower concentrations for KSO₄. Although the presence of a chemical species depends on the occurrence of specific minerals in the lithology, this work did not verify the same concentration of chemical species in groundwater for the same lithology. In addition, it was not possible to verify correlation between concentrations and local rainfall indices. Therefore, future research should consider other factors not studied here to determine the factors influencing the chemical speciation of sulfate in the groundwater of the State of Bahia.

DOI: <http://dx.doi.org/10.14295/ras.v32i2.29119>

1. INTRODUÇÃO

O sulfato é um ânion muito comum na natureza, estando presente em águas naturais em concentrações muito variáveis. Surge nas águas subterrâneas através da dissolução de solos e rochas, como o gesso (CaSO₄), o sulfato de magnésio (MgSO₄), e pela oxidação de sulfetos (como por exemplo, o sulfeto de ferro). Entre outras formas químicas desta espécie nas águas subterrâneas pode-se citar:

BaSO₄, Na₂SO₄, SrSO₄ e K₂SO₄.

Os sulfatos podem alterar o sabor das águas, sendo predominantemente salgado (Na₂SO₄) e amargo (CaSO₄ e MgSO₄), e, produzir efeito laxativo sobre os seres humanos, com maior impacto sobre as crianças. O sulfato de magnésio (MgSO₄) possui efeito mais laxativo do que o sulfato de sódio (Na₂SO₄) (FEITOSA et. al., 2008).

Diante disso, justifica-se o estudo da especiação química do sulfato nas águas subterrâneas, a fim de identificar qual o tipo de sulfato predomina na água, e qual o efeito predominante esperado para a saúde do usuário da água. Além disso, a especiação química de elementos em águas tem se tornado importante, a fim de se conhecer a biodisponibilidade, mobilidade e comportamento dos elementos em meio aquático.

A especiação é representada, geralmente, por composição isotópica, estado de oxidação, estrutura molecular/complexo, e outros fatores; sendo obtida através da atividade analítica de identificação e/ou quantificação das diferentes formas químicas de um elemento na amostra (IUPAC, 2008). A espécie química é uma forma utilizada para designar um elemento, um íon, um grupo de átomos ou uma molécula. Um dos métodos aplicados no estudo da especiação química de elementos é o método *Tableau*, que define uma base química

feita de componentes para descrever as reações químicas que ocorrem em sistemas aquáticos. Esses componentes precisam ser independentes, semelhantes a uma base vetorial em matemática (MOREL & HERING, 1993).

Esse método possibilita transformar um problema químico em um conjunto matemático de equações que podem ser resolvidas por um esquema numérico ou por aproximações simples. O método *Tableau* consiste em uma matriz de coeficientes estequiométricos em que as colunas são definidas pelos componentes, enquanto as linhas da parte superior são definidas pelas espécies presentes no sistema e as linhas da parte inferior são definidas pelas espécies que compõem (constituem, dão forma) aquele determinado sistema (MOREL & HERING, 1993). A fim de exemplificar a matriz de coeficientes estequiométricos, tem-se a Tabela 1.

Tabela 1 - Exemplo de matriz de coeficientes estequiométricos do método *Tableau*

		Componentes			
		H ⁺	OH ⁻	CO ₂	Ca ²⁺
Espécies	H ₂ O	1	1		
	H ⁺	1			
	OH ⁻		1		
	CO ₂			1	
	HCO ₃ ⁻		1	1	
	Ca ²⁺				1
Constituintes	CaCO ₃	-1	1	1	1
	CO ₂			1	
	H ₂ O	1	1		

Fonte: Morel & Hering (1993)

Segundo Morel & Hering (1993), esse método, embora tenha uma aparência pouco intuitiva, é uma maneira matemática e estequiométrica de resolver problemas complexos de equilíbrio químico, de forma simples e prática. As fórmulas químicas das espécies em função dos componentes são escritas horizontalmente (linhas), enquanto que os coeficientes das equações de equilíbrio molar são dados verticalmente (colunas), como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 - Exemplo da matriz de coeficientes estequiométricos e fórmulas estequiométricas das espécies em função dos componentes

		Componentes				Fórmulas Estequiométricas
		H ⁺	OH ⁻	CO ₂	Ca ²⁺	
Espécies	H ₂ O	1	1			H ₂ O = (H ⁺) ₁ (OH ⁻) ₁
	H ⁺	1				H ⁺ = (H ⁺) ₁
	OH ⁻		1			OH ⁻ = (OH ⁻) ₁
	CO ₂			1		CO ₂ = (CO ₂) ₁
	HCO ₃ ⁻		1	1		HCO ₃ ⁻ = (CO ₂) ₁ (OH ⁻) ₁
	Ca ²⁺				1	Ca ²⁺ = (Ca ²⁺) ₁
Constituintes	CaCO ₃	-1	1	1	1	CaCO ₃ = (Ca ²⁺) ₁ (CO ₂) ₁ (OH ⁻) ₁ (H ⁺) ₋₁
	CO ₂			1		CO ₂ = (CO ₂) ₁
	H ₂ O	1	1			H ₂ O = (H ⁺) ₁ (OH ⁻) ₁

Fonte: adaptado de Morel & Hering (1993)

No *Tableau*, os componentes são definidos como um conjunto de entidades químicas que permitem uma descrição completa da estequiometria de um sistema. Dessa forma, esses componentes devem ser independentes e devem fornecer uma fórmula estequiométrica completa e única para cada espécie química no sistema, bem como, os balanços molares correspondentes aos componentes devem proporcionar uma expressão completa de conservação para o sistema químico.

Ou seja, as reações, assim como os componentes, também devem ser independentes, isto é, a estequiometria de uma reação não pode ser expressa como a combinação linear de duas ou mais ou-

tras reações (MOREL & HERING, 1993).

O número de componentes (N_c) para um determinado sistema químico é independente do conjunto particular de componentes que é escolhido, e é igual ao número de espécies (N_s) menos o número de (independentes) reações químicas (N_r) entre essas espécies. A água (H₂O) e o íon H⁺ são sempre escolhidos como componentes (MOREL & HERING, 1993).

Os coeficientes das equações de balanço de mols são verificados verticalmente (colunas), como evidenciado na Tabela 3.

Tabela 3 – Exemplo da matriz de coeficientes estequiométricos e equações de balanço de mols

		Componentes			
		H ⁺	OH ⁻	CO ₂	Ca ²⁺
Espécies	H ₂ O	1	1		
	H ⁺	1			
	OH ⁻		1		
	CO ₂			1	
	HCO ₃ ⁻		1	1	
	Ca ²⁺				1
Receita	CaCO ₃	-1	1	1	1
	CO ₂			1	
	H ₂ O	1	1		
TOTH ⁺ = [H ₂ O] + [H ⁺] = -[CaCO ₃] _T + [H ₂ O] _T		}			Equações de balanço de mols para cada componente
TOTOH ⁻ = [H ₂ O] + [OH ⁻] + [HCO ₃ ⁻] = [CaCO ₃] _T + [H ₂ O] _T					
TOTCO ₂ = [CO ₂] + [HCO ₃ ⁻] = [CaCO ₃] _T + [CO ₂] _T					
TOTCa ²⁺ = [Ca ²⁺] = [CaCO ₃] _T					

Fonte: Adaptado de Morel & Hering (1993)

O método *Tableau* também utiliza como premissa a questão da eletroneutralidade, uma vez que qualquer sistema químico real é constituído por componentes químicos neutros e nenhuma carga elétrica pode ser criada ou perdida em qualquer das reações. Por esse motivo, a equação de eletroneutralidade que expressa o equilíbrio de cargas positivas e negativas no sistema deve ser verificada (MOREL & HERING, 1993).

A compreensão da especiação química é fator importante, que pode elucidar o mecanismo através do qual uma espécie química é originada em um ambiente aquático, além de ser útil na questão da qualidade da água, visto que uma espécie de um elemento pode ter um impacto maior sobre os seres vivos do que outra espécie química. Sendo assim, este trabalho se justifica, pois, somente pelo conhecimento da especiação e pela compreensão da fonte se torna possível entender integralmente um ambiente aquático (NIENCHESKI et al., 2008).

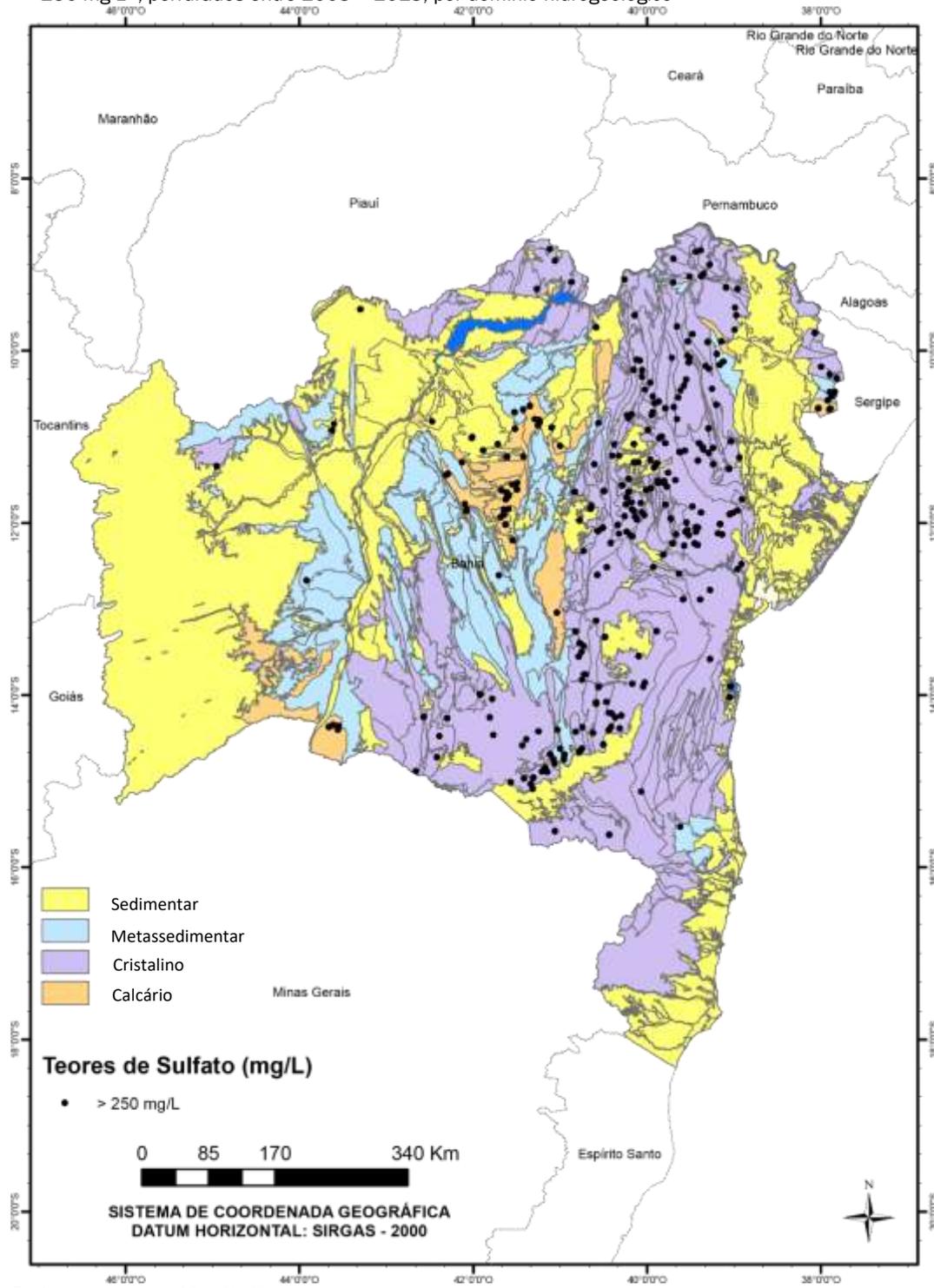
Este artigo tem como objetivo apresentar a especiação química do elemento sulfato nas águas subterrâneas do domínio hidrogeológico sedimentar do Estado da Bahia, sendo parte da dissertação de

mestrado intitulada: “Avaliação Preliminar da Especiação Química do Sulfato nas Águas Subterrâneas do Estado da Bahia e Correlação com a Geologia e Pluviosidade” (VASCONCELOS, 2018).

O estado da Bahia é composto por quatro domínios hidrogeológicos: sedimentar, cristalino, calcário e metassedimentar. Com base no mapa geológico elaborado pelo IBGE (2013), foram feitas adaptações para construir o mapa da Figura 1, onde estão espacializados os poços com teores de sulfato acima de 250 mg L⁻¹, para os quatro domínios hidrogeológicos do estado da Bahia: sedimentar, metassedimentar, cristalino e calcário.

O domínio das rochas sedimentares ocupa aproximadamente 20% da área do Estado da Bahia, sendo formações geológicas de grande porte e condições de porosidade adequadas para armazenarem grandes reservas de águas subterrâneas (NEGRÃO, 2010; RIBEIRO, 2013). Apesar da grande potencialidade destes aquíferos, localmente, podem apresentar baixas vazões, como reflexo da grande heterogeneidade, do ponto de vista estratigráfico, litológico e estrutural (MESTRINHO et al., 2006).

Figura 1 – Mapa geológico do estado da Bahia com a localização dos poços com teores de sulfato acima de 250 mg L⁻¹, perfurados entre 2003 – 2013, por domínio hidrogeológico



Fonte: Adaptado de IBGE (2013)

Embora, o método *Tableau* seja de uso prático em países de língua inglesa, sendo inclusive para aplicação didática em disciplinas do curso de graduação relativas à qualidade da água, no Brasil é um método pouco conhecido, não se encontrando ainda, publicações em língua portuguesa. Portanto, o presente trabalho é o primeiro que utiliza o método *Tableau* para investigar a especiação de elementos químicos nas águas subterrâneas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados, neste trabalho, dados de análises físico-químicas

e químicas das águas de poços tubulares, perfurados entre 2003 e 2013, constantes no Banco de Dados Hidrogeológicos da Companhia de Engenharia Hídrica e de Saneamento do Estado da Bahia (CERB), cedidos pela empresa para pesquisa. Os dados físico-químicos foram submetidos à análise de consistência, sendo utilizados somente os laudos com análises completas. Todas essas análises foram executadas no LABDEA, laboratório de análises físico-químicas do Departamento de Engenharia Ambiental – UFBA.

O estudo teve como foco a especiação do parâmetro sulfato, e as amostras foram analisadas de acordo com a concentração desse

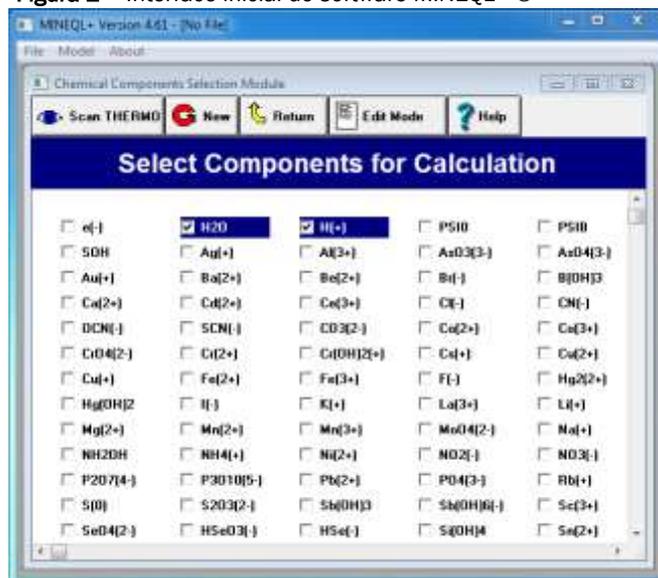
parâmetro, tomando como base o limite de 250 mg L⁻¹, estabelecido pela Portaria n° 2914/11 do Ministério da Saúde (MS). Dessa forma, do total de poços analisados, somente 4 poços do domínio sedimentar apresentaram concentração do sulfato acima do limite estabelecido.

Após a análise dos dados, quanto à concentração de sulfato, procedeu-se com a especiação química para os 4 poços, utilizando o software MINEQL +® (*Environmental Research Software*, Hallowell, ME, USA). O método utilizado no MINEQL +® é um modelo de equilíbrio químico capaz de calcular a especiação em meio aquoso, estados de saturação de fase sólida, precipitação-dissolução e adsorção. O MINEQL +® utiliza o método *Tableau* para organizar a química do sistema, e possui uma extensa base de dados termodinâmicos

incluída no modelo. Embora, o método *Tableau* possa ser resolvido de forma manual, a autora utilizou o software MINEQL +®, disponibilizado (free para download) pelo link da Universidade de Massachusetts: http://faculty.uml.edu/david_ryan/84.653/material.htm.

No ambiente do MINEQL +®, o primeiro passo foi escolher os componentes químicos que definem o sistema, a partir dos quais todas as espécies são formadas, com isso o programa adicionou colunas ao *Tableau*. A água (H₂O) e o íon H⁺ são sempre escolhidos como componentes. Além disso, foram incluídos no MINEQL +®: cálcio, cloreto, carbonato, flúor, potássio, magnésio, sódio, nitrato, nitrito e sulfato. A Figura 2 mostra a interface inicial do software MINEQL +® com o módulo de escolha de componentes (SCHECHER & MCAVOY, 1998).

Figura 2 – Interface inicial do software MINEQL +®



Fonte: Schecher & Mcavoy (1998)

Após selecionar os componentes químicos, o MINEQL +® insere a estequiometria, os dados termodinâmicos associados a cada espécie química, individualmente e as concentrações totais associadas a cada componente químico no *Tableau*, conforme a Figura 3 (SCHECHER & MCAVOY, 1998).

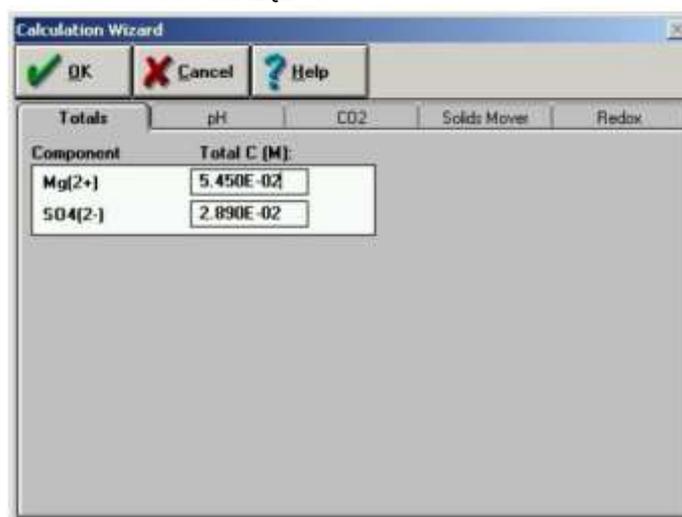
Nessa etapa do programa, se insere as concentrações molares totais de cada componente, bem como se define o pH, se o sistema é aberto ou fechado para a atmosfera, os sólidos em suspensão e as configurações redox. Essas opções estão disponíveis na janela *Wizard*, conforme a Figura 4 (SCHECHER & MCAVOY, 1998).

Figura 3 – Interface do *Tableau* no software MINEQL +®

Name	H2O	H(+)	Ca(2+)	Log K	Delta H
H(-)	1	-1	0	-13.990	13.345
CaOH + (+1)	1	-1	1	-12.598	14.535
CaHCO3 + (+1)	0	1	1	11.330	1.7900
CaHPO4 AQ	0	1	1	15.085	-0.23000
H2CO3 AQ	0	2	0	16.681	-2.6470
HCO3 - (-1)	0	1	0	10.330	-3.6170
H2PO4 - (-1)	0	2	0	19.553	-4.6200
HPO4 -2 (-2)	0	1	0	12.346	-3.6300
H3PO4	0	3	0	21.710	0.0000
CaCO3 AQ	0	0	1	3.1500	4.0300
Total Conc. (M) ->	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00		

Fonte: Schecher & Mcavoy (1998)

Figura 4 – Interface da etapa de entrada das concentrações dos componentes no software MINEQL +®



Fonte: Schecher & Mcavoy (1998)

O MINEQL +® exibe um módulo de espécies do *Tableau*, como apresentado na Figura 5. As espécies tipo I são as espécies químicas dissolvidas mais simples. As espécies tipo II são complexos dissolvidos que consistem em dois ou mais componentes (HCl, NaOH, HCO₃⁻, por exemplo) e incluem-se nessa categoria as espécies que o software chama de aquosas. As espécies tipo III, entidades fixas, são a categoria final de espécies químicas que estão presentes em

uma concentração conhecida. As espécies tipo IV são os sólidos precipitados que podem voltar a dissolver se as concentrações na solução forem suficientemente baixas. As espécies tipo V são os sólidos dissolvidos com potencial para precipitar, mas que não precipitaram, pois estão presentes em concentração abaixo do seu limite de solubilidade. As espécies tipo VI são espécies que não são consideradas no cálculo (SCHECHER & MCAVOY, 1998).

Figura 5 – Módulo de espécies do *Tableau* exibido no software MINEQL +®

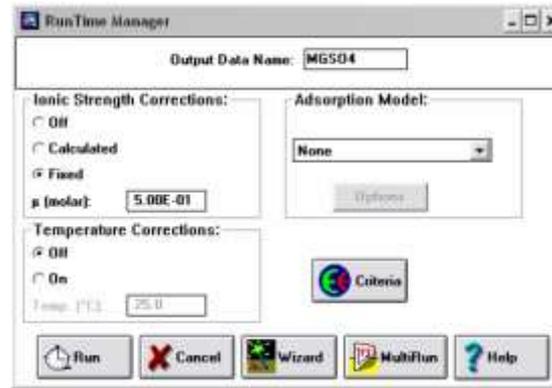
Species Type	Category
I	Free, Aquo, or Unassociated
II	Dissolved Complexes
III	Fixed Entities: e.g., Solids, gases, pH
IV	Precipitated Solids
V	Dissolved Solids: Solids with the potential to precipitate
VI	Species Not Considered

Fonte: Schecher & Mcavoy (1998)

A etapa seguinte no software é o *Runtime Manager*, que permite ao usuário especificar uma temperatura fixa (padrão = 25°C) e força iônica ($\leq 0,50$) ou deixe que o MINEQL +® calcule a força iônica usando as concentrações das espécies inseridas pelo usuário e os

dados termodinâmicos que são construídos no programa. Essa é a etapa final antes de executar os cálculos do modelo real. A Figura 6 mostra a interface da etapa *Runtime Manager* no software (SCHECHER & MCAVOY, 1998).

Figura 6 – Interface da etapa Runtime Manager no software MINEQL +®



Fonte: Schecher & Mcavoy (1998)

O software MINEQL +® fornece três opções para extrair os resultados de saída dos dados na forma desejada: formato tabular, gráfico e relatório.

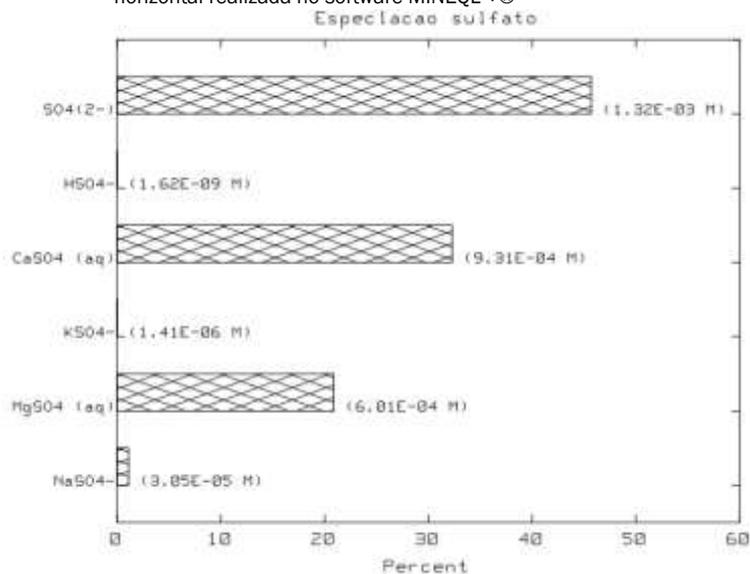
- Saída da especiação exibida em um formato tabular (Figura 7):
- Saída em formato de gráfico de barras dos dados de especiação (Figura 8):
- Saída em formato de relatórios especiais (Figura 9):

Figura 7 – Interface da saída da especiação em formato tabular no software MINEQL +®

Name	Type	Conc.	LogC	LogK	%Total	Stoch.
1 Mg(2+)		0.0448	-1.35	0	82.1	1
2 MgOH+ (+1)		2.01E-7	-6.7	-11.7	0	1
3 MgSO4 (aq)		0.00975	-2.01	1.06	17.9	1
4 PERICLASE			-10.5	-21.9		1
5 BRUCITE			-5.79	-17.1		1
6 Mg(OH)2 (active)			-7.75	-19.1		1
7 EPSOMITE			-2.14	0.92		1
8 TOTAL Mg(2+)		0.0545	-1.26		100	

Fonte: Schecher & Mcavoy (1998)

Figura 8 – Interface da saída da especiação em formato de gráfico de barras horizontal realizada no software MINEQL +®



Fonte: Schecher & Mcavoy (1998)

Figura 9 – Interface da saída da especiação em formato de relatório realizada no software MINEQL +®

ID	Species	Conc.	Log C	Log K
Type I - COMPONENTS				
2	H2O	1.000E+00	0.000	0.000
3	H(+)	8.920E-09	-8.049	0.000
41	Mg(2+)	4.470E-02	-1.349	0.000
68	SO4(2-)	1.920E-02	-1.710	0.000
Type II - COMPLEXES				
3800	OH- (-1)	2.260E-06	-5.646	-13.700
17900	MgOH+ (+1)	1.010E-05	-4.998	-11.700
43900	HCO4- (-1)	4.180E-09	-8.379	1.390
133400	MgSO4 (aq)	9.750E-03	-2.011	1.060
Type III - FIXED ENTITIES				
3801	H2O (Solution)			0.000
175310	pH (+1)			8.200
Type V - DISSOLVED SOLIDS				
196600	PERICLASE		-7.135	-21.890
196700	BRUCITE		-2.395	-17.150
196702	Mg(OH)2 (active)		-4.345	-19.100
207100	EPSOMITE		-2.144	0.920
Other Species				
900003	Activity of H+	6.310E-09	-8.200	0.150

Fonte: Schecher & Mcavoy (1998)

Após todas essas etapas no software MINEQL +®, tem-se os resultados da especiação química que se deseja conhecer.

Os resultados da especiação foram plotados em mapas temáticos com a localização dos poços georreferenciados, correlacionando as concentrações das espécies obtidas com a geologia e pluviosidade, utilizando o software ArcGis® como ferramenta para elaboração dos mapas.

O ArcGis® compreende um conjunto de aplicativos computacionais de Sistema de Informações Geográficas (SIG) desenvolvido pela empresa norte-americana Environmental Systems Research Institute (ESRI) que fornece ferramentas avançadas para a análise espacial, manipulação de dados e cartografia (SANTOS et al., 2014).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A aplicação do método *Tableau*, através do software MINEQL +®, considerou somente os cátions analisados na água subterrânea do Estado da Bahia: Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ e Na⁺. Assim sendo, os resultados obtidos para a especiação do sulfato foram: CaSO_{4(aq)}, MgSO_{4(aq)}, KSO₄⁻ e NaSO₄⁻.

Neste artigo serão apresentados somente os resultados das amostras localizadas no domínio hidrogeológico sedimentar do Estado da Bahia. Foram obtidas as especiações químicas do sulfato e suas respectivas concentrações, para as 4 amostras de água subterrânea com teores de sulfato acima de 250 mg L⁻¹, no domínio sedimentar. Para apresentar os resultados da especiação, organizou-se as concentrações de cada espécie obtida, em intervalos com a seguinte ordem de grandeza:

Ordem de grandeza da concentração

10⁻⁷ mol L⁻¹ a 10⁻⁶ mol L⁻¹

10⁻⁶ mol L⁻¹ a 10⁻⁵ mol L⁻¹

10⁻⁵ mol L⁻¹ a 10⁻⁴ mol L⁻¹

10⁻⁴ mol L⁻¹ a 10⁻³ mol L⁻¹

10⁻³ mol L⁻¹ a 10⁻² mol L⁻¹

10⁻² mol L⁻¹ a 10⁻¹ mol L⁻¹

10⁻¹ mol L⁻¹ a 10⁰ mol L⁻¹

A Tabela 4 contém os resultados da especiação, com base na ordem de grandeza das concentrações em (mol L⁻¹). Os resultados da especiação também foram plotados no mapa da Figura 10.

Tabela 4 – Especificação química do sulfato, no domínio sedimentar, realizada no software MINEQL +®

N° da amostra	Município	CaSO ₄ (aq) (mol L ⁻¹)	KSO ₄ ⁻ (mol L ⁻¹)	MgSO ₄ (aq) (mol L ⁻¹)	NaSO ₄ ⁻ (mol L ⁻¹)	Pluviosidade (mm)	Domínio geológico
17168	CACHOEIRA	10 ⁻⁴ a 10 ⁻³	10 ⁻⁶ a 10 ⁻⁵	10 ⁻⁴ a 10 ⁻³	10 ⁻⁴ a 10 ⁻³	1200	DCGMGLgnp
20656	CAMAMÚ	10 ⁻⁴ a 10 ⁻³	10 ⁻⁶ a 10 ⁻⁵	10 ⁻⁴ a 10 ⁻³	10 ⁻⁵ a 10 ⁻⁴	1800	DCT
22102	ARACI	10 ⁻³ a 10 ⁻²	10 ⁻⁵ a 10 ⁻⁴	10 ⁻² a 10 ⁻¹	10 ⁻³ a 10 ⁻²	600	DSMqcg
17309	IGRAPIUNA	10 ⁻³ a 10 ⁻²	10 ⁻⁷ a 10 ⁻⁶	10 ⁻³ a 10 ⁻²	10 ⁻⁴ a 10 ⁻³	1900	DCm

Na Tabela 4 pode ser verificado que as maiores concentrações são da espécie química MgSO_{4(aq)}, seguido da espécie química CaSO_{4(aq)}, depois NaSO₄⁻, enquanto que a espécie química KSO₄⁻ apresentou as menores concentrações. De acordo com Freeze e Cherry (1979), os constituintes maiores das águas subterrâneas são o cálcio e magnésio, dentre outros. Ainda segundo esses autores, o sódio também é considerado dentro da categoria de constituintes maiores, e foi verificado na especificação que após o magnésio e o cálcio, as concentrações de NaSO₄⁻ seguiam logo atrás, em termo de ordem de grandeza. Na classificação dos autores mencionados, o potássio encontra-se como constituinte menor e a especificação corroborou essa informação, pois as menores concentrações obtidas foram para a espécie KSO₄⁻.

Dentre as quatro amostras estudadas, as maiores concentrações são encontradas (para todas as espécies) no poço de Araci, que ocorre na zona de menor pluviosidade (600 mm), e no domínio geológico-ambiental das sequências sedimentares mesozóicas clasto-carbonáticas consolidadas em bacias de margem continentais (rift), caracterizadas pelo predomínio de sedimentos quartzo-arenosos e conglomeráticos, com intercalações de sedimentos siltico-argilosos e/ou calcíferos (DSMqcg) (CPRM, 2010).

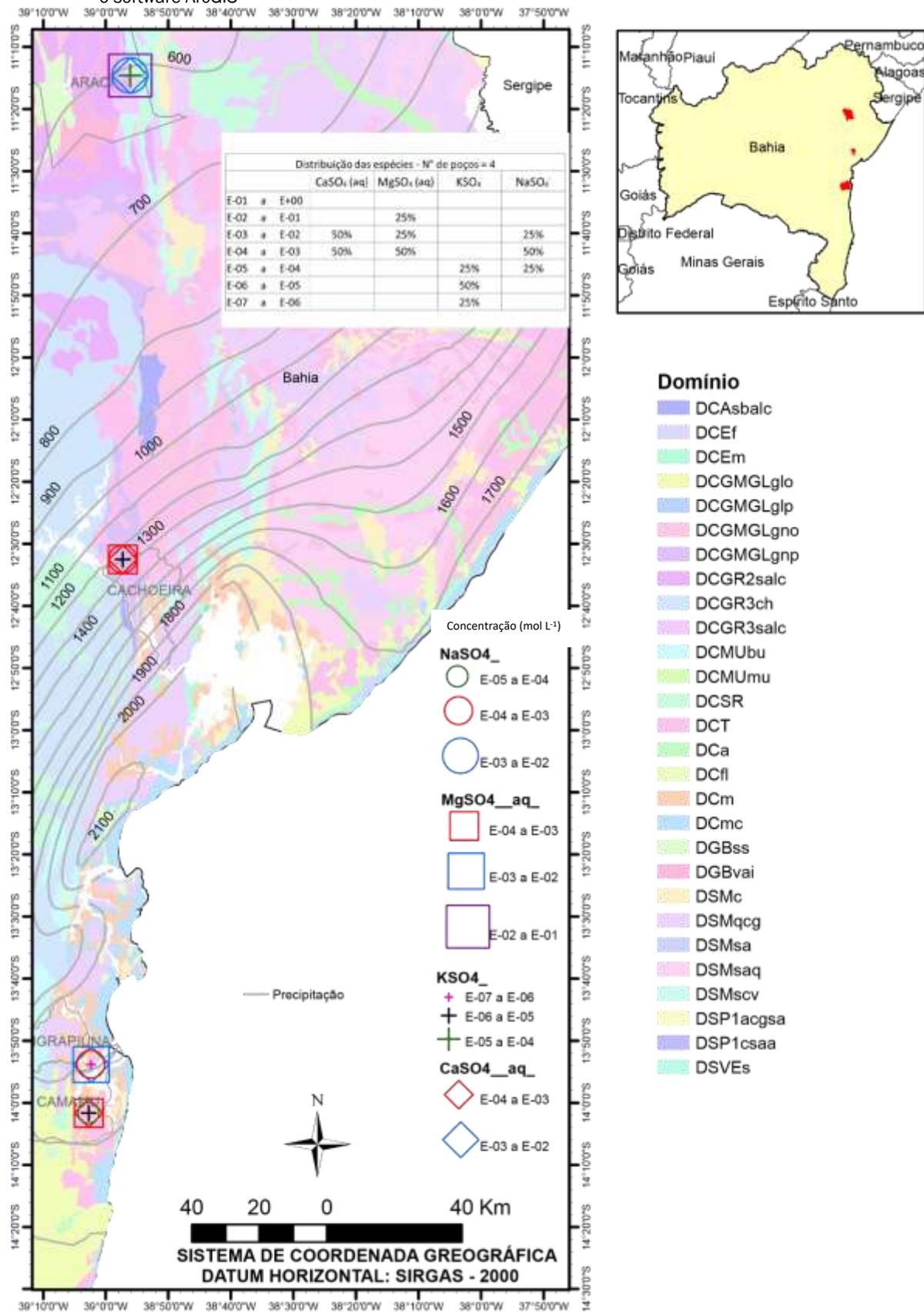
Esse domínio geológico caracteriza-se por possuir os seguintes re-

ursos minerais: folhelho pirobetuminoso, turfa, urânio, argila, areia, caulim, ardósia, calcário, fosfato, barita, carvão, gipsita e evaporitos. Segundo o documento síntese do Mapa de Geodiversidade do Estado da Bahia (CPRM, 2010), para o domínio DSMqcg, nas argilas os teores de (Na⁺) > (Ca²⁺ e Mg²⁺); em areias e arenitos, os teores de (Na⁺ e Mg²⁺) > (Ca²⁺); nos calcários (Ca²⁺) > (Mg²⁺ e Na⁺); na gipsita os teores em Ca²⁺, Mg²⁺ e Na⁺ são extremamente elevados; nos folhelhos ocorrem grande concentração de Na⁺; e nos evaporitos (Na⁺ e Ca²⁺) > (Mg²⁺ e K⁺).

Na amostra de Araci, foi encontrado que (Mg²⁺) > (Na⁺ e Ca²⁺) > (K⁺). Essa ordem de importância não está exatamente conforme as descrições acima para o domínio geológico DSMqcg. Entretanto, o fato dos teores serem maiores do que encontrado nas outras amostras pode estar associado aos tipos de recursos minerais predominantes no DSMqcg.

Como pode ser visto no mapa da Figura 10, a isoieta predominante na região do poço de Araci é a de menor valor (600 mm), aparentemente associando maior concentração com menor ocorrência de chuva, entretanto, por limitação no número de amostras, não se pode afirmar categoricamente que exista correlação com a pluviosidade.

Figura 10 – Mapa com as concentrações das espécies químicas do sulfato no domínio sedimentar, elaborado com o software ArcGIS



4. CONCLUSÕES

Os resultados das concentrações das espécies químicas do sulfato, das quatro amostras de água subterrânea do domínio sedimentar, enriquecidas em sulfato, indicaram que as maiores concentrações

são da espécie química $MgSO_{4(aq)}$, seguido da espécie química $CaSO_{4(aq)}$, depois $NaSO_4^-$, enquanto que a espécie química KSO_4^- apresentou as menores concentrações. Sendo que, estes resultados estão de acordo com Freeze e Cherry (1979), de que os constituintes maiores das águas subterrâneas são o cálcio e magnésio, seguido do sódio, com o potássio sendo constituinte menor.

Na amostra de Araci, os teores para as quatro espécies químicas do sulfato foram maiores do que encontrados nas outras três amostras. Esse fato pode estar associado aos tipos de recursos minerais predominantes no domínio geológico DSMqcg, no qual o poço de Araci foi perfurado. Foi encontrado que $(Mg^{2+}) > (Na^+ \text{ e } Ca^{2+}) > (K^+)$, ordem de importância aproximada com as descrições para o domínio geológico DSMqcg.

Na região do poço de Araci a isoietas predominante é a de menor valor (600 mm), aparentemente associando maior concentração das espécies químicas com menor ocorrência de chuva, entretanto, por limitação no número de amostras, este trabalho não pode afirmar categoricamente que exista correlação das concentrações com a pluviosidade.

Como foi encontrado maiores teores para o sulfato de magnésio, é provável que essas águas possuam algum efeito laxativo. Também devem apresentar predominância de sabor amargo devido às maiores concentrações de $MgSO_4$ e $CaSO_4$.

Constatou-se que a mesma litologia não apresentou necessariamente a mesma concentração das espécies químicas na água subterrânea. Além disso, as concentrações não foram associadas a índices pluviométricos locais. Conseqüentemente, pesquisas futuras devem considerar outros fatores (clima, vegetação, litologia, entre outros) não estudados aqui, para determinar qual fator ou associação de fatores determinam a especiação química do sulfato na água subterrânea do Estado da Bahia.

REFERÊNCIAS

BRASIL. Ministério da Saúde. *Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011*. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, DF, 2011.

CERB - Companhia de Engenharia Hídrica e de Saneamento do Estado da Bahia. *Cadastro de Poços Tubulares, Banco de Dados Hidrogeológicos dos poços perfurados entre 2003 - 2013*, Acesso em 2016.

CPRM - Serviço Geológico do Brasil. Geodiversidade do Estado da Bahia, *Programa Geologia do Brasil. Levantamento da Geodiversidade*, organização: Luiz Moacyr de Carvalho [e] Maria Angélica Barreto Ramos. Salvador, 2010.

FEITOSA, F. A. C.; MANOEL FILHO, J.; FEITOSA, E. C.; DEMETRIO, J. G. A. *Hidrogeologia: conceitos e aplicações*. 3. ed. rev. ampl. Rio de Janeiro: CPRM, 2008. 812 p.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. *Groundwater*. New Jersey: Prentice - Hall i, 1979. 604 p.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Mapa Hidrogeológico do Nordeste*, ftp://geoftp.ibge.gov.br/informacoes_ambientais/geologia/levantamento_hidrogeologico_e_hidroquimico/mapas/regionais/nordeste_hidrogeologico.pdf. Acesso em: out. 2016.

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*. 2008. Disponível em: <www.iupac.org>. Acesso em: out. 2016.

MESTRINHO, S. S. P.; LUZ, J. A. G. da; PORCIÚNCULA, D. C. L. da. Análise da vulnerabilidade intrínseca das águas subterrâneas na Bacia do Rio Itapicuru, Bahia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 14, 2006, Anais... São Paulo, Brasil - eISSN 2179-9784. 2006.

MOREL, F. M. M.; HERING, J. G. *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*, New York: John Wiley & Sons, 1993.

NEGRÃO, F. I.; et al. Hidrogeologia como um dos Critérios de Desertificação. XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS e XVII ENCONTRO NACIONAL DE PERFURADORES DE POÇOS. Anais... São Luiz, MA. 2010.

NIENCHESKI, L. F.; MILANI, M. R.; MILANI, I. B. *Metais Traço: água*. Cap.7 Poluição Marinha; Rio de Janeiro. Ed. Interciência, 2008.

RIBEIRO, P. H. B. *Espacialização da vazão produzida por poços tubulares em diferentes formações hidrogeológicas no nordeste baiano*. 2013. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), Universidade Federal do Vale do São Francisco, UNIVASF, Juazeiro-BA.

SCHECHER, W. D.; MCAVOY, D. C. *MINEQL+: A chemical equilibrium program for personal computers: user manual*. Hallowell, ME: Environmental Research Software, Version 4.6, 1998.

VASCONCELOS, M. A. *avaliação preliminar da especiação química do sulfato nas águas subterrâneas do Estado da Bahia e Correlação com a Geologia e Pluviosidade*. Dissertação de Mestrado, Mestrado em Meio Ambiente, Águas e Saneamento, Universidade Federal da Bahia, janeiro, 2018.