Comportamento hidrogeoquímico das águas do aquífero Barreiras nos bairros centrais de Belém, Pará

Hydrogeochemical behavior of the Barreiras aquifer in the metropolitan region of Belém, state of Pará

Natalina Maria Tinôco Cabral^I
Lilianne Maia Lima^{II}

Resumo: Entre junho de 2000 e março de 2002, foram efetuadas nove campanhas de amostragem de água em poços residenciais, localizados em três bairros de Belém, Pará, Brasil. A partir dessa representativa amostragem e para melhor entender o comportamento hidrogeoquímico dessas águas, foram feitos tratamentos estatísticos dos dados analíticos dos diversos parâmetros químicos considerados nesse estudo. Os resultados mostram que as águas estudadas estão diferenciadas se comparadas ao quimismo regional. Os principais parâmetros que marcaram essa diferenciação foram a condutividade elétrica, cloreto, sódio, pH, amônio e nitrato. Ressalta-se que alguns teores de amônio e nitrato encontrados estão acima ou próximos ao limite de potabilidade vigente e que tais parâmetros são um dos principais indicadores da contaminação das águas por efluentes domésticos. A correlação entre as variáveis apresentou para o nitrato uma correlação positiva com a condutividade elétrica e de forma mais discreta com o cloreto, sódio e cálcio. Para o amônio, observa-se uma correlação positiva com o cloreto e correlação negativa com o cálcio. Esse estudo permitiu indicar a condutividade elétrica, cloreto e cálcio como bons indicadores da contaminação por efluentes domésticos nas águas estudadas. As análises fatoriais confirmam as observações obtidas no estudo de correlações.

Palavras-chave: Aquífero Barreiras. Hidrogeoquímica. Fossas sépticas. Belém. Pará.

Abstract: Between June 2000 and March 2002, nine campaigns of water sampling were carried out in residential wells of 3 quarters of Belém, Pará, Brazil. In order to have a better knowledge about the hydrogeochemistry behavior of representative water samples, several chemical parameters were statistically treated. The results show that the studied waters are differentiated if compared to other waters in a regional scale. The main parameters that marked this differentiation included the electric conductivity, contents of chloride, sodium, ammonium, and nitrate, and pH. It is stood out that joined ammonium and nitrate concentrations are above or next to the limit to effective potability and that such parameters are the main markers of water contamination through servants of domestic effluent. Nitrate has positive correlation with electric conductivity and weak positive correlation with chloride, sodium and calcium. Ammonium has shown positive correlation with chloride and negative correlation with calcium. This study permitted to indicate that, in the studied waters, the electric conductivity and the behavior of chloride and calcium are good markers for contamination through servants of domestic effluent. The factor analyses are consistent with the observed correlations.

Keywords: Barreiras aquifer. Hydrogeochemical. Septic systems. Belém. Pará.

^I Universidade Federal do Rio Grande do Norte Departamento de Engenharia. Laboratório de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. Natal, Rio Grande do Norte, Brasil (natalinacabral@gmail.com).

^{II} Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Amazônia Oriental. Belém, Pará, Brasil (lilianne_maia@yahoo.com.br).

INTRODUÇÃO

Na região de Belém, grande parcela dos condomínios residenciais utiliza poços próprios para seu abastecimento. Esses poços captam água do aquífero Barreiras que, na sua grande extensão, é de natureza livre a semiconfinada, com nível estático variando de menos de 1 a 10 m, sendo, portanto, muito vulnerável à contaminação. Além desses aspectos, os poços são, na maioria das vezes, locados sem levar em consideração a proximidade das fossas sépticas ou rudimentares.

Diversos trabalhos sobre as águas do aquífero Barreiras, na região de Belém, já foram realizados, principalmente aqueles que estão relacionados com a avaliação de sua qualidade por meio de parâmetros físico-químicos e bacteriológicos (BRAZ, 1985; MENEZES, 1985; VILHENA *et al.*, 1991; SAUMA FILHO, 1996). Pesquisas específicas relacionadas à contaminação das águas do aquífero Barreiras por compostos nitrogenados (NH_4^+ e NO_3^-), oriundos do uso do sistema de saneamento *in situ* e apoiado por um programa de monitoramento, são ainda bastante restritas (LIMA, 2000; GASPAR, 2001; CABRAL, 2004).

Nesse sentido, o objetivo deste estudo é aprofundar o entendimento sobre o comportamento hidrogeoquímico dessas águas frente à atividade do sistema séptico, que é a forma de saneamento comumente usada pelos condomínios residenciais para depositar seus dejetos. Com esse objetivo, monitorou-se, com um programa de amostragem sistemática, entre junho de 2000 a março de 2002, as águas de poços residenciais em três bairros centrais de Belém, Pará.

A partir dos parâmetros analisados nessa amostragem, foram feitos diversos tratamentos estatísticos utilizando-se, principalmente, recursos básicos da estatística descritiva, como número de amostras, média, valores máximos e mínimos, desvio padrão e coeficiente de variação das diferentes variáveis hidroquímicas, além de correlações de matrizes e análises de fatores.

No presente estudo são apresentados os resultados de parte desse tratamento estatístico, considerando-se os dados de todas as campanhas de amostragem, permitindo uma visão estatística global de todas as variáveis analisadas, independente da sazonalidade regional.

METODOLOGIA DE TRABALHO

Inicialmente foi elaborado um cadastro de poços tubulares condominiais da área, os quais foram georeferenciados usando Ground Position System (GPS), modelo GARMIN III. Esses poços foram plotados na base cartográfica digital da Companhia de Desenvolvimento da Área Metropolitana de Belém (CODEM, 1999), na escala 1:5.000. Na identificação dos poços foram utilizadas as três primeiras letras do bairro seguidas do número de ordem do poço. Para o presente estudo utilizaram-se 35 poços, do universo de 69 poços cadastrados.

Nos poços selecionados foram realizadas nove campanhas de amostragem obedecendo à distribuição pluviométrica da região (Figura 1). Dessa forma, efetuaram-se coletas de água nos meses de junho de 2000, 2001 e 2002, período que corresponde ao final do ciclo chuvoso, enquanto que as coletas que ocorreram em setembro (2000 e 2001) e dezembro (2000 e 2001) coincidem, respectivamente, com o período de estiagem e com o início do período chuvoso. As duas últimas amostragens foram realizadas nos meses de fevereiro de 2002 e março de 2002 e representam o período chuvoso. A amostragem em dois meses seguidos teve por finalidade detectar e comparar variações dos teores químicos, uma vez que, nos citados meses, ocorrem as maiores precipitações pluviométricas na região. Nesse período, a profundidade do nível d'água do aquífero livre ou semi-livre torna-se mais raso e, portanto, mais próxima das fontes de contaminação (fossas sépticas e vazamentos da rede de esgoto).

Figura 1. Médias pluviométricas mensais para região de Belém no período de 1961 a 1990, conforme os dados do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET, 2000) e as campanhas de amostragem realizadas.

Os procedimentos de coleta e preservação das amostras seguiram os critérios American Public Health Association (APHA, 1995). As medidas de condutividade elétrica (CE) e pH foram determinadas *in situ*, utilizando, respectivamente, o condutivímetro portátil modelo 4200/Jenway e o pHmetro portátil CG837/Schott.

Para os componentes do ciclo do nitrogênio (NH_4^+ e NO_3^-) e Cl^- as análises foram efetuadas pelo espectrofotômetro, marca HACH – DR/ 2000. Assim sendo, para o NH_4^+ utilizou-se o método Nessler/8038; para o NO_3^- , a redução de cádmio/ 8039; e para o Cl^- , o método utilizado foi o mercúrico tiocianato/8113. Já os íons principais (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) foram analisados por espectrometria de absorção atômica.

Os resultados gerados nas diferentes análises foram organizados e representados em gráficos diversos utilizando o recurso do Statistic Staf Soft.

ASPECTOS HIDROGEOLÓGICOS DA ÁREA DE ESTUDO E LOCALIZAÇÃO

Os sedimentos terciário-quaternários que compõem o arcabouço geológico da região de Belém e adjacências guardam três sistemas aquíferos: Pós-Barreiras, Barreiras e Pirabas, estando associados às unidades geológicas homônimas (SEICOM, 1995; PEHRMB, 2001). No presente estudo o enfoque será dado ao aquífero Barreiras, por ser o mais explotado por condomínios residenciais.

O aquífero Barreiras corresponde aos sedimentos do grupo Barreiras e é constituído por areias de granulometria, variando de fina a grossa, às vezes ocorrendo cascalhos. Os níveis arenosos estão, geralmente, intercalados com argilas, levando a uma limitação de sua espessura útil. O contato superior desse aquífero é delimitado por sedimentos do Pós-Barreiras areno-argiloso, com espessura variando de 0,2 a 10 m, enquanto que o contato inferior é marcado pelos sedimentos da Formação Pirabas. Na área de estudo, dois poços profundos interceptaram esse contato inferior a uma profundidade de cerca de 100 m.

Para o desenvolvimento do trabalho, foram selecionados três bairros centrais da cidade de Belém, Pará: Reduto, Nazaré e Umarizal, totalizando cerca de 15 km² (Figura 2). Esses bairros estão, em parte, localizados próximos a igarapés que cortam a cidade. Essas feições hidrográficas são marcantes na cidade e, com a expansão e desenvolvimento urbano, foram transformados em 'esgotos a céu aberto', recebendo efluentes domésticos e industriais sem nenhum tratamento prévio.

Na escolha destes bairros, levou-se em consideração vários fatores que poderiam caracterizar e relacionar melhor o tipo de contaminação em estudo, dentre os quais estão citados que parte da área estudada possui uma rede de esgoto antiga, grande densidade populacional e alta concentração de condomínios residenciais de classe média. Deve-se acrescentar, ainda, que a maioria dos condomínios residenciais existentes na área faz uso de sistema de saneamento *in situ* e utiliza águas subterrâneas provenientes de aquíferos rasos e semilivres.

A população dos bairros em foco é de 55.769 habitantes, sendo o bairro do Reduto o de menor densidade demográfica (8.000 hab/km²) e o de Nazaré o mais densamente habitado (12000 hab/km²), seguido por Umarizal (11344 hab/km²). Quanto à cobertura da rede de esgoto público, os bairros do Reduto e Nazaré são os melhores assistidos, enquanto que as fossas sépticas são mais comuns

Figura 2. Localização da área de estudo com a distribuição dos poços cadastrados.

no bairro de Umarizal, com 2880 domicílios atendidos por esse sistema (IBGE, 2000).

As Figuras 3 e 4 ilustram seções geológico-hidrogeológicas do aquífero Barreiras na área de estudo. A primeira seção tem disposição W-E e engloba poços dos bairros do Reduto e Umarizal. Nessa seção, a primeira camada arenosa, mais superficial, está interdigitada por uma camada

argilosa, levando a uma limitação de sua espessura útil. Essa primeira camada arenosa não apresenta continuidade ao longo da direção Este, uma vez que os poços (Uma7, Uma8) localizados nesta direção não a interceptaram. A segunda camada arenosa, mais profunda, ocorre de forma contínua ao longo de toda a seção, sendo mais expressiva na porção Este, com espessura em torno de 20 m.

Figura 3. Seção geológica-hidrogeológica englobando poços dos bairros do Reduto e Umarizal. Modificado de Cabral (2004).

Figura 4. Seção geológica-hidrogeológica englobando do bairro de Nazaré. Modificado de Cabral (2004).

Na segunda seção (Figura 4), posicionada no bairro de Nazaré, verifica-se, no sentido SW-NE, que a primeira camada arenosa é mais delgada do que na seção anterior, principalmente na sua parte SW, apresentando boa continuidade lateral e uma espessura máxima de 20 m. Em relação ao segundo aquífero, seu comportamento é semelhante ao verificado na primeira seção.

De acordo com as análises de seções geológico-hidrogeológicas em diferentes direções da área de estudo, realizadas por Cabral (2004), é possível definir o aquífero Barreiras como do tipo raso e livre a semiconfinado, pois apresenta espessura mínima em torno de 5 m e máxima de 16 m, enquanto que o

nível estático varia de 1,5 até 11 m. A profundidade dos poços selecionados, para esse estudo, está na faixa de 30 a 40 m. Os filtros foram posicionados tanto no primeiro quanto no segundo aquífero do Barreiras, sendo que, na maioria dos poços, encontram-se localizadas entre as profundidades de 10 a 24 m.

Considerando que nos aquíferos livres e semilivres o fluxo d'água acompanha a topografia (FETTER, 1994), Cabral (2004) analisou o mapa topográfico da área e definiu que as principais linhas de fluxo estão orientadas para o bairro do Reduto e parte do bairro do Umarizal (Figura 5).

Figura 5. Mapa topográfico da área de estudo com a interpretação das principais linhas fluxo subterrâneo. Modificado de Cabral (2004).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Comportamento global das variáveis hidroquímicas

Os parâmetros estatísticos das amostras de água do aquífero Barreiras para as quinze variáveis hidroquímicas, abrangendo nove períodos de amostragem, estão mostrados na Tabela 1. A maioria das variáveis mostra um número em torno de 200 amostras analisadas. Para os íons principais, este valor foi inferior a 180 amostras porque eles não foram analisados em todas as campanhas.

Os coeficientes de variação (CV) para o pH, sólidos totais dissolvidos (STD) e condutividade elétrica (CE) são menores que 30%, mostrando uma dispersão de valores relativamente pequena, principalmente para o pH, que está em torno de 15%. Por outro lado, existem variáveis com coeficiente de variação superiores ou próximos a 100%, como NH_4^+ e HCO_3^- , que indicam a existência de valores consideravelmente elevados, afastados da média, e uma significativa quantidade de valores baixos, próximos ao limite inferior (Tabela 1).

A análise do coeficiente de variação (CV) permite, ainda, fornecer uma idéia preliminar acerca da distribuição dos dados de cada variável (KOCH; LINK, 1971). Assim, para valores de CV menores que 30%, a distribuição deve ser normal ou aproximadamente normal, enquanto que para valores de CV maiores que 80%, a distribuição deve ser fortemente assimétrica ou lognormal. Para os valores entre 40 e 70%, no entanto, não se pode definir nenhuma tendência de distribuição de dados. Nesse sentido, esperar-se-ia que variáveis com valores de CV abaixo ou próximos de 40% (Cl^- , CE, pH, STD, NO_3^- e Na^+) tivessem tendência a uma distribuição normal; assim como aquelas com valores acima ou próximos de 70% (alcalinidade, HCO_3^- , NH_4^+ , Ca^{+2} e Mg^{+2}) tivessem uma tendência para uma distribuição assimétrica ou lognormal. Esse quadro de tendência de distribuição de valores será confirmado, de uma maneira geral, quando construídos os histogramas das variáveis em questão.

De acordo com Licht (1998), a amplitude (diferença entre o valor máximo e mínimo de um elemento)

Tabela 1. Número de amostras (N), extremos, média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV), das águas dos poços tubulares cadastrados, provenientes de todas as campanhas de amostragem.

Variáveis	N	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	CV%
Alcalinidade	152	33,78	0,16	150,2	27,56	81,59
HCO_3^- (mg/L)	153	40,51	0,20	158,60	31,97	78,92
Cl^- (mg/L)	216	25,77	3	63	11,70	45,40
SO_4^{2-} (mg/L)	127	26,99	1	53	12,65	48,87
CE (mS/cm)	219	301,30	45	456	80,07	26,57
pH	219	5,40	3,50	7,20	0,85	15,74
STD (mg/L)	217	164,98	27	276	47,54	28,82
NO_3^- (mg/L)	213	29,70	2,60	55,40	11,37	38,28
NO_2^- (mg/L)	194	0,03	0,003	0,30	0,04	-
NH_4^+ (mg/L)	204	1,67	0,01	10,60	2,16	131,71
Ca^{+2} (mg/L)	171	20,14	1,00	56,40	14,13	70,16
K^+ (mg/L)	165	5,59	0,14	17,70	3,27	55,42
Na^+ (mg/L)	177	22,95	2,60	48,00	9,59	41,79
Mg^{+2} (mg/L)	174	2,26	0,02	9,00	1,41	62,39
Dureza (mg/L)	174	56,44	2,50	163,80	38,03	67,38

possui um interesse apenas informativo, sendo utilizada apenas de forma qualitativa em trabalhos geoquímicos. Amplitudes elevadas refletem, normalmente, desvios padrões mais elevados. Na Tabela 1 isto é exemplificado, principalmente, para o STD, CE e HCO_3^- .

Com base nos dados apresentados na Tabela 1, verifica-se que a maioria dos parâmetros possui valores relativamente elevados se comparados aos dados físico-químicos regionais das águas do aquífero Barreiras que não estão sendo influenciados pela contaminação de efluente domésticos (Tabela 2). No caso dos parâmetros CE, Cl^- e Na^+ , comumente utilizados como indicadores de contaminação proveniente de efluentes domésticos, os valores estão 10, 25 e 30 vezes maiores, respectivamente, do que os resultados regionais correspondentes. Outro parâmetro com valor diferenciado do padrão regional é o pH, apresentando um valor médio (5,4) superior à média das águas potáveis, que é de cerca de 4,5. Os teores de amônio (NH_4^+) e nitrato (NO_3^-), principais indicadores desse tipo de contaminação, estão acima dos encontrados por Piratoba (2002) nas águas não-contaminadas do aquífero Barreiras na área do Aurá, nas proximidades de Belém, que apresentam, respectivamente, teores de 1,0 mg/L - NO_3^- e 0,1 mg/L - NH_4^+ .

Tabela 2. Características físico-químicas das águas potáveis explotáveis do aquífero Barreiras, na região de Belém, Pará. Modificado de Cortez *et al.* (2000).

Parâmetros	Mínimo	Máximo
PH	4,3	4,6
CE(mS/cm)	28,5	45,0
Na^+ (mg/L)	1,60	1,7
K^+ (mg/L)	0,28	3,16
Ca^{+2} (mg/L)	0,11	0,20
Mg^{+2} (mg/L)	Ab.*	0,25
Cl^- (mg/L)	Ab.	2,27
HCO_3^- (mg/L)	Ab.	2,64
SO_4^{2-} (mg/L)	Ab.	9,3

* Abaixo do limite de detecção do método.

Análises dos histogramas

Para melhor visualizar e compreender o comportamento hidroquímico dessas águas e também confirmar a tendência de distribuição de valores definidos pelos coeficientes de variação (CV), foram construídos histogramas de valores reais para cada parâmetro envolvido.

A Figura 6 mostra os respectivos histogramas de valores para o nitrato, amônio, pH e condutividade elétrica (CE). O nitrato (Figura 6a) e a CE (Figura 6d) apresentam uma distribuição aproximadamente normal, enquanto que o amônio (Figura 6b) tem curva com estilo assimétrico positivo, confirmando, assim, a tendência de distribuição de valores definida pelos CV.

O histograma (Figura 6a) do nitrato mostra que existe uma maior concentração de amostras com teores variando de 25 a 40 mg/L e menor com teores acima de 45 mg/L. A distribuição dos valores de amônio mostra uma grande quantidade de amostras com teores abaixo de 1mg/L, o que torna o histograma assimétrico positivo. Entretanto, um número significativo de amostras apresenta concentrações acima de 3 mg/L, atingindo até mais de 9 mg/L.

O histograma do pH (Figura 6c) permite individualizar duas populações de amostras, sendo que a posicionada mais à esquerda do histograma reflete um caráter ácido, com valores de 3 a 5. No sentido oposto, a outra população tende à neutralidade, com valores entre 5 e 7,5. Para a condutividade elétrica (CE), o histograma expõe uma pequena quantidade de amostras com valores até 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A maior concentração das amostras estão entre os valores de 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Figura 6d).

O histograma do cloreto, com valores reais, produz uma curva relativamente normal, com grande parte das amostras concentradas entre 20 e 25 mg/L (Figura 7a). A distribuição dos teores de cloreto ainda

Figura 6. Histogramas de valores reais para a) nitrato (NO_3^-); b) amônio (NH_4^+); c) pH e d) condutividade elétrica (CE) das águas poços, provenientes de todas as campanhas de amostragem.

exibe uma significativa anomalia, com valores entre 50 e 65 mg/L.

No histograma de cálcio é possível individualizar duas populações (Figura 7b). A primeira com teores abaixo de 15 mg/L e a outra acima de 15 mg/L, o que leva a caracterizar uma distribuição de teores aproximadamente normal. Posicionados entre 55 a 70 mg/L, existe um grupo de amostras com resultados nitidamente anômalos para o cálcio nas águas do aquífero Barreiras.

Para o sódio, o histograma de valores reais apresenta curva aproximadamente normal, com as maiores concentrações entre 20 e 30 mg/L, o que representa cerca de 39% das amostras (Figura 7c). Em relação ao potássio e magnésio, os dois histogramas de valores normais apresentam assimetria positiva, com maior quantidade de concentrações das

amostras nos intervalos de 0 a 10 mg/L para o potássio e de 0 a 4 mg/L para o magnésio (Figuras 7d e 7e). O histograma do sulfato mostra uma curva aproximadamente normal, com maiores concentrações nos intervalos de 20 a 40 mg/L (Figura 7f).

O comportamento dessas águas, analisado com auxílio do recurso da estatística descritiva, bem como visualizado nos histogramas para as diferentes variáveis químicas, mostra que suas características hidrogeoquímicas são diferenciadas quando comparados aos padrões regionais (Tabela 1). Tais fatos sugerem que as águas estudadas estão sofrendo influências de fatores antrópicos, o que era previsível por se tratar de um espaço urbano e com um conjunto de atividades potencialmente poluidoras. Dentre essas atividades, destaca-se a utilização do

Figura 7. Histogramas para valores reais de a) cloreto (Cl^-); b) cálcio (Ca^{+2}); c) sódio (Na^+); d) potássio (K^+); e) magnésio (Mg^{+2}) e f) sulfato (SO_4^-) das águas dos poços, provenientes de todas as campanhas de amostragem.

saneamento *in situ* por grande parcela da população, devido à quase inexistência do sistema de esgotamento sanitário na cidade de Belém.

Análises de correlações

A Tabela 3 mostra a matriz de correlação entre as variáveis químicas analisadas, considerando os

resultados obtidos nas 9 campanhas de amostragem. Analisando-se os dados, observa-se que o nitrato apresenta índices de correlação (r) positivos mais acentuados com CE (0,50) e STD (0,49). Em relação ao amônio, os índices de correlações indicaram uma correlação mais positiva com Cl^- (0,43) e mais discreta com Na^+ (0,31). O amônio

mostra também correlações negativas significativas com Ca^{+2} (-0,40) e SO_4^- (-0,32).

Para melhor visualização e entendimento dos graus de relacionamentos entre as variáveis, foram elaborados diversos diagramas de correlação. A Figura 8 exhibe os diagramas entre nitrato e as variáveis CE , Cl^- , Na^+ , Ca^{+2} , dureza e K^+ ; a Figura 6 mostra a relação do amônio com Ca^{+2} , pH , SO_4^- , Na^+ , Cl^- e dureza e a Figura 7 apresenta os diagramas de correlações (Tabela 3 e Figuras 6, 7 e 8).

Na Figura 8a o gráfico de correlação entre NO_3^- e CE , exhibe uma relação, em geral, positiva com índice de $r=0,5$, refletindo em um aumento concomitante dos valores de ambos. Há uma discreta tendência de positiva entre o NO_3^- e Cl^- e NO_3^- e Na^+ , o que está de acordo com os índices relativamente baixos de correlação, expostos nas Figuras 8b e 8c, respectivamente. Com relação à dureza e ao cálcio, os gráficos mostram, também, uma tendência positiva com o nitrato (Figuras 8d e 8e). Já nos gráficos NO_3^- e K (Figura 8f) e NO_3^- e pH (Figura 10g), a maioria das amostras está posicionada como uma nuvem dispersa, sem caracterizar, portanto, nenhuma relação nítida desses parâmetros com o nitrato.

Os gráficos de correlação do amônio com outros elementos químicos foram elaborados levando em consideração os teores de amônio maiores do que 0,5 mg/L (Figura 9). No gráfico do amônio com o cálcio (Figura 9a), verifica-se uma relação tipicamente negativa, com os teores de amônio decrescendo na medida que aumentam os de cálcio. O amônio também mostra relações negativas com pH (Figura 9b), sulfato (Figura 9c) e dureza (Figura 9f). Esses três últimos gráficos apresentam características relativamente semelhantes. A maioria dos pontos posiciona-se nas proximidades de uma linha com inclinação para baixo, mas existe sempre um grupo subordinado de pontos que se coloca acima da linha de tendência de correlação negativa e que corresponde às amostras com teores mais elevados de amônio. Por outro lado, o gráfico $\text{NH}_4^+ \times \text{Cl}^-$ (Figura 9e) exhibe uma relação positiva, confirmando o índice de r (0,43), o que não acontece entre NH_4^+ e Na (Figura 9d), pois apesar de mostrar um índice de correlação positiva e baixo r (0,31), a distribuição das amostras, no gráfico, não indica uma relação linear clara.

Tabela 3. Matriz de correlação entre as 14 variáveis, considerando todos os resultados obtidos (a correlação é significativa para $p < 0,05$).

Variáveis	Cl	SO_4	HCO_3^-	CE	pH	STD	NO_3	NO_2	NH_4	Ca	K	Na	Mg	Dureza
Cl	1,00													
SO_4	0,04	1,00												
HCO_3^-	0,10	0,50	1,00											
CE	0,42	0,50	0,33	1,00										
pH	-0,21	0,48	0,38	0,18	1,00									
STD	0,28	0,54	0,30	0,85	0,19	1,00								
NO_3	0,29	0,20	-0,05	0,50	-0,07	0,49	1,00							
NO_2	0,03	0,05	-0,11	-0,02	-0,05	-0,03	-0,06	1,00						
NH_4	0,43	-0,32	-0,23	0,09	-0,27	0,06	0,01	0,02	1,00					
Ca	0,05	0,64	0,72	0,46	0,51	0,46	0,21	-0,20	-0,40	1,00				
K	0,37	0,29	0,13	0,51	0,00	0,34	0,22	0,09	0,22	0,05	1,00			
Na	0,70	0,26	0,12	0,59	-0,09	0,45	0,39	-0,04	0,31	0,07	0,60	1,00		
Mg	0,32	0,34	0,33	0,47	0,22	0,42	0,13	-0,02	-0,12	0,35	0,12	0,32	1,00	
Dureza	0,08	0,64	0,71	0,53	0,49	0,49	0,23	-0,18	-0,40	0,97	0,10	0,12	0,50	1,00

Figura 8. Diagramas de correlações de nitrato com a) CE, b) Cl, c) Na, d) Ca, e) dureza e f) K (considerando todas as campanhas de amostragem).

Quanto aos diagramas de correlação de pH com o Ca^{2+} (Figura 10c), SO_4^{2-} (Figura 10d) e HCO_3^- (Figura 10e), esses mostram-se positivos, com índices de correlações (r) de 0,51, 0,48 e 0,38, respectivamente. Salienta-se que no gráfico $\text{HCO}_3^- \times \text{pH}$ algumas amostras estão discordantes, com teores de bicarbonato fortemente anômalos.

Na Figura 10b estão plotados os valores da condutividade elétrica (CE) em relação ao cloreto.

Verifica-se que o posicionamento das amostras não exibe uma relação linear clara entre os dois elementos, apesar do índice de correlação r de 0,42. A outra correlação da CE é com o cálcio (Figura 10b), mostrando um r de 0,46 e uma distribuição de pontos com uma tendência, no geral, positiva. Os gráficos de correlações restantes, correspondendo a $\text{Cl}^- \times \text{Na}^+$ (Figura 10a) e $\text{Ca}^{2+} \times \text{SO}_4^{2-}$ (Figura 10f), apresentam relação

Figura 9. Diagramas de correlações de amônio com a) Ca, b) pH, c) SO_4 , d) Na, e) Cl e f) dureza (considerando todas as campanhas de amostragem).

fortemente positiva, confirmados por seus respectivos índices de correlação de 0,7 e 0,64.

Na análise global das variáveis, as águas subterâneas estudadas apresentam quantidades apreciáveis de amostras com valores de condutividade elétrica (CE) variando de 250 a 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$, além de teores de nitrato e amônio acima de 30 mg/L e 1,6 mg/L, respectivamente. As presenças dessas substâncias nitrogenadas com teores elevados e a mineralização

dessas águas são indícios de que as mesmas estão afetadas por atividades urbanas, relacionadas ao sistema de disposição de efluentes domésticos ou de vazamentos da rede de esgoto. Desse modo, fica evidente que os dados obtidos nas correlações podem permitir a identificação dos melhores indicadores dessas contaminações.

Assim, o nitrato apresenta uma correlação positiva com a condutividade elétrica, refletindo no aumento

Figura 10. Diagramas de correlações de a) Na x Cl, b) CE x Cl, c) pH x Ca, d) pH x SO_4 , e) pH x HCO_3 , f) SO_4 x Ca, g) NO_3 x pH e h) CE x Ca (considerando todas as campanhas de amostragem).

proporcional da salinidade das águas (expresso em unidades de condutividade elétrica), com o aumento dos teores de nitrato. Entretanto, com o cloreto e o sódio, o nitrato apresenta apenas uma discreta correlação positiva. Por outro lado, a relação entre amônio e cloreto mostra uma correlação positiva, que não é verificada quando se relaciona o amônio com a condutividade elétrica. Ressalta-se, ainda, que as correlações entre CE e cloreto e nitrato e pH não mostram qualquer tendência conjunta de crescimento ou diminuição das variáveis envolvidas. Essas considerações indicam que a condutividade é um bom indicador da contaminação nas águas estudadas, sendo seguido, de forma mais modesta, pelo cloreto. Vale destacar que o comportamento do cloreto é importante nessas águas, pois se trata de um elemento bastante móvel e de baixa ocorrência natural na região (teor máximo regional é de 2,2 mg/L, conforme Tabela 2).

Outras correlações importantes estão relacionadas com os pares NO_3^- e Ca^{2+} e NH_4^+ e Ca^{2+} . Observa-se no primeiro par uma correlação positiva, ou seja, há um crescimento concomitante dos teores de cálcio e nitrato. Para o segundo par, a relação é negativa, sugerindo, portanto, que a concentração do amônio diminui enquanto a do cálcio cresce (ZILBERBRAND; ROSENTHAL; SHACHNAI, 2001). Desse modo, o cálcio também é um bom indicador desta contaminação, como também do fenômeno de nitrificação, pois à medida que diminui o teor de amônio, aumenta o de cálcio e, por conseguinte, o de nitrato. É importante destacar que o amônio apresenta uma correlação negativa com o sulfato, pH e dureza, enquanto que, para o nitrato, observa-se, mesmo que discretamente, uma correlação positiva com a dureza e sulfato (SO_4^{2-}) indicando, mais uma vez, um comportamento de certa forma inverso ao do amônio.

Análise fatorial

Nesse estudo, a análise fatorial foi utilizada com os seguintes propósitos: definir fatores extraídos entre a maioria dos elementos analisados; estudar os

significados hidrogeoquímicos dos fatores mais representativos; e comparar com os resultados obtidos dos estudos estatísticos anteriores, especialmente o de correlação.

Com esses propósitos, o método de extração utilizado foi o de análise de fatores principais *cummunalities* = *multiple R*², método preferencialmente escolhido quando se quer detectar processos geológicos e geoquímicos. Na quantificação dos fatores que devem ser extraídos, adotou-se o critério *Kaiser*, ou seja, reteve-se apenas os fatores com *eigenvalues* maiores do que 1, fazendo-se, ainda, uma interpretação visual com o gráfico com valores de *eigenvalues* (teste de *Scree*). Na obtenção do *factor loading*, utilizou-se a rotação de fator/*varimax* normalizado, objetivando definir uma clara feição das cargas dos fatores extraídos.

Nesse processo, duas análises de fator foram executadas. Em uma primeira análise foram selecionados dez variáveis para serem trabalhadas: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CE, pH, NO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Na^+ e Mg^{2+} . Posteriormente, efetuou-se nova análise fatorial abrangendo os parâmetros que apresentavam uma maior quantidade de amostras válidas, com isso, o grupo de amostras tratadas ficou reduzido a oito variáveis: Cl^- , CE, pH, NO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Na^+ e Mg^{2+} .

Na primeira análise fatorial desenvolvida (10 variáveis), foram consideradas válidas um total de 86 amostras de um universo de 219. O método de extração de fatores permitiu a definição de dois fatores com *eigenvalues* maiores que 1. A Tabela 4 apresenta a carga (*factor loadings*) dos fatores extraídos. Considerando os *factor loadings* superiores a 0,45, observa-se que o primeiro fator permite definir uma associação composta por Ca^{2+} (0,87), HCO_3^- (0,79), SO_4^{2-} (0,59) e pH (0,49); e o segundo fator separa um agrupamento constituído por Na^+ (0,82), Cl^- (0,78), CE (0,66) e NO_3^- (0,49). Em uma análise mais abrangente, é possível incluir as variáveis Mg^{2+} (0,45) e SO_4^{2-} (0,42) na associação

do segundo fator. Dessa forma, a variável SO_4^- poderia participar dos dois grupos selecionados pelos fatores extraídos.

Tabela 4. Cargas dos dois fatores extraídos (varimax normalizado); extração por fatores principais, considerando dez variáveis; e, em negrito, os valores de cargas mais relevantes. Os teores das variáveis estão em mg/L, exceto pH e CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

Variáveis	Fator 1	Fator 2
Cl^-	-0,18	0,78
SO_4^-	0,59	0,42
HCO_3^-	0,79	0,16
CE	0,31	0,66
pH	0,49	-0,14
NO_3^-	0,0	0,49
NH_4^+	-0,52	0,18
Ca^{2+}	0,87	0,16
Na^+	-0,13	0,82
Mg^{2+}	0,34	0,45

Com relação à segunda análise fatorial desenvolvida (oito variáveis), foram consideradas válidas um total de 155 amostras, de um universo de 219, correspondendo a um número mais representativo se comparado à análise anterior. O método de extração de fatores permitiu a definição de dois fatores com *eigenvalues* maiores que 1. A Tabela 5 apresenta a carga (*factor loadings*) dos fatores extraídos para a análise com oito variáveis.

Tabela 5. Carga dos dois fatores extraídos (varimax normalizado); extração por fatores principais, considerando 8 variáveis; e, em negrito, os valores de cargas mais relevantes.

Variáveis	Fator1	Fator2
Cl^-	0,74	-0,33
CE	0,74	0,24
pH	0,03	0,54
NO_3^-	0,43	0,06
NH_4^+	0,22	-0,61
Ca^{2+}	0,30	0,72
Na^+	0,75	-0,19
Mg^{2+}	0,48	0,30

Considerando os *factor loadings* superiores a 0,4, observa-se que o primeiro fator permite definir uma associação composta por Na^+ (0,75), Cl^- (0,74), CE (0,74), Mg^{2+} (0,48) e NO_3^- (0,43); ao passo que o segundo fator consiste em um agrupamento constituído por Ca^{2+} (0,72) e pH (0,54). Ressalta-se que o segundo fator pode individualizar, ainda, uma associação com cargas negativas, abrangendo NH_4^+ (-0,61) e Cl^- (-0,33).

Com base nas associações obtidas dos fatores extraídos nas duas formas de tratamentos e comparando com os resultados do estudo das análises correlações, podem ser feitas algumas considerações:

a) A associação do fator 1 da primeira análise fatorial é constituída por Ca^{2+} , HCO_3^- , SO_4^- e pH, variáveis que apresentam entre si, em geral, índices de correlações positivos, como pode ser comprovado pelos índices de correlação e pelos gráficos Ca^{2+} x pH; pH x SO_4^- ; pH x HCO_3^- e SO_4^- x Ca^{2+} (Tabela 4 e Figura 10). Mostra, assim, a influência do pH no meio.

b) A associação do fator 2 da primeira análise fatorial (Na^+ , Cl^- , CE e NO_3^-) mostra que os três primeiros parâmetros são aqueles que possuem uma melhor correlação com NO_3^- , tanto no aspecto de valores do índice r como na distribuição das amostras nos gráficos de correlações (Figura 8).

c) A associação do fator 1 da segunda análise fatorial é similar à reportada no item anterior, acrescentando-se apenas o Mg^{2+} , confirmando-se as observações anteriores. Ressalta-se maior representatividade de amostras válidas nesse segundo tratamento.

d) A associação pH e Ca^{2+} da associação de carga positiva do fator 2, pertencente à segunda análise fatorial, confirma mais uma vez um índice de correlação positivo entre essas duas variáveis (Tabela 3 e Figura 10).

e) A associação NH_4^+ e Cl^- obtida também no fator 2 da segunda análise fatorial é muito interessante,

visto que o Cl^- foi à única variável que apresentou uma correlação positiva com o amônio (Figura 9).

Desse modo, as análises fatoriais vieram confirmar as principais observações obtidas no estudo das correlações. Essas análises permitiram, ainda, selecionar as associações (Na^+ , Cl^- , CE e NO_3^-) e NH_4^+ e Cl^- , como bons indicadores da contaminação por efluentes domésticos nas águas estudadas.

CONCLUSÕES

A análise conjunta da média, valor máximo e mínimo, coeficiente de variação e dos histogramas dos diversos parâmetros hidroquímicos mostram que o comportamento dessas águas está diferenciado quando comparado aos padrões regionais. Sugerindo, portanto, que essas águas estão recebendo influências do sistema de saneamento *in situ*, largamente utilizado pela população para depositar seus dejetos. Exemplos significativos dessa situação podem ser vistos nos valores da condutividade elétrica, pH, amônio, nitrato, cloreto e sódio. Acrescenta-se que alguns teores de amônio e nitrato são similares aos encontrados nas águas subterrâneas que estão impactadas por sistema de deposição de efluentes domésticos (ROBERTSON; BLOWS, 1995), estando, portanto, acima ou próximo do limite de potabilidade da Portaria 518 do Ministério de Saúde. O estudo de correlações entre as variáveis mostrou para o nitrato uma correlação positiva com a condutividade elétrica e, de forma mais discreta, com o cloreto, sódio, cálcio, sulfato e dureza. Para o amônio, observa-se uma correlação positiva com o cloreto e correlação negativa com o cálcio, sulfato, pH e dureza. Esse estudo permitiu, então, indicar a condutividade elétrica e o cloreto como bons indicadores das contaminações. O cálcio também pode ser utilizado como indicador, especialmente no processo de nitrificação.

Duas análises fatoriais foram desenvolvidas dentro do tratamento global das amostras. A primeira

análise fatorial, utilizando dez variáveis, permitiu individualizar uma associação composta pelas variáveis Ca^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} e pH, que apresentam entre si índices de correlações positivas. Essa primeira análise definiu, ainda, uma associação constituída por Na^+ , Cl^- , CE e NO_3^- . Ressalta-se que os três primeiros parâmetros dessa associação são aqueles que possuem uma melhor correlação com o nitrato.

A segunda análise fatorial, com oito variáveis, confirmou, em linhas gerais, as informações do primeiro tratamento e acrescentou um novo agrupamento, constituindo por NH_4^+ e Cl^- . Essa associação é significativa, visto que o Cl^- foi à única variável que apresentou uma correlação positiva com o amônio.

Assim, as análises fatoriais vieram confirmar as principais observações obtidas no estudo de correlações. Permitiram, ainda, selecionar as associações (Na^+ , Cl^- , CE e NO_3^-) e NH_4^+ e Cl^- , como bons indicadores da contaminação por efluentes domésticos nas águas estudadas.

REFERÊNCIAS

- APHA. 1995. American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 19. ed. Washington DC: American Water Works Association and Water environment Federation. 1268 p.
- BRASIL. Ministério da Saúde. 2004. **Portaria nº 518 de 25 de março de 2004**: Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Brasília: Gabinete do Ministério da Saúde.
- BRAZ, V. M. 1985. **Estudo da qualidade da água de abastecimento da zona urbana de Belém**. 167 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém.
- CABRAL, N. M. T. 2004. **Impacto da urbanização na qualidade das águas subterrâneas nos bairros do Reduto, Nazaré e Umarizal-Belém/PA**. 278 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém.
- CODEN. 1999. Companhia de desenvolvimento da área metropolitana de Belém. [S.l.:s.n.]. 1 CD-ROM.
- CORTEZ, C. M. B.; TAGLIARINI, E. M.; TANCREDI, A. C. F. N. S. 2000. Utilização de águas minerais dos aquíferos do Grupo Barreiras na região de Belém (PA). In: JOINT World Congress on Groundwater. Fortaleza, CE: [s.n.]. v. 1. 1 CD-ROM.

- FETTER, C. W. 1994. **Applied Hydrogeology**. 3. ed. New Jersey: Prentice-Hall. 691 p.
- GASPAR, M. T. P. 2001. **Avaliação dos impactos da ocupação urbana sobre as águas da bacia Hidrográfica do Igarapé Mata Fome, Belém-Pa**. 112 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém.
- IBGE. 2000. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo demográfico do Pará**. [S.l.:s.n.].
- KOCH JR.; LINK, R. F. 1971. **Statistical analysis of geological data New York**. New York: John Wiley & Sons. 2 v.
- LICHT, O. A. B. 1998. **Prospecção geoquímica: princípios, técnicas e métodos**. Rio de Janeiro: CPRM. 236 p.
- LIMA, L. M. 2000. **Estudo do comportamento subsuperficial dos compostos nitrogenados em bairros densamente povoados de Belém**. Belém: Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Departamento de Geologia. 60 p.
- MENEZES, L. B. C. 1985. **Estudo da águas destinadas ao consumo da população das baixadas da cidade de Belém-PA (bairro da Sacramento). Avaliação da qualidade sob os aspectos físico-químicos, bioquímicos e bacteriológicos**. 145 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém.
- PEHRMB. 2001. **Projeto de estudos hidrogeológicos da região metropolitana de Belém e adjacências**. Belém: CPRM. 88 p. Relatório final.
- PIRATOBA, M. G. 2002. **Avaliação ambiental dos recursos hídricos, solos e sedimentos de abrangência do depósito de resíduos do Aurá**. 240 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém.
- SAUMA FILHO, M. 1996. **As águas subterrâneas de Belém e adjacências: influência da formação Pirabas e parâmetros físico-químicos para medidas de qualidade**. 128 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém.
- SEICOM. 1995. **Plano diretor de mineração em áreas urbanas: região metropolitana de Belém e adjacências**. [S.l.:s.n.]. 211 p.
- VILHENA, L. *et al.* 1991. Estudo Preliminar da Ocorrência de Nitrato e Ferro na Água Subterrânea de Belém. In: ENCONTRO DE PROFISSIONAIS DE QUÍMICA DA AMAZÔNIA, 7., Belém. **Anais...** [Belém]: Conselho Federal de Química. p. 185-193.
- ZILBERBRAND, M.; ROSENTHAL, E.; SHACHNAI, E. 2001. Impact of urbanization on hydrochemical evolution of groundwater and on unsaturated-zone gas composition in the coastal city of Tel Aviv, Israel. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 50, p. 175-208.

Recebido: 19/11/2004

Aprovado: 21/11/2005