

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS**

**EVELINE LEAL DA SILVA**

**PROCESSOS GEOQUÍMICOS QUE CONTROLAM A**  
**SALINIZAÇÃO DOS RESERVATÓRIOS CARIRA E COITÉ,**  
**BACIA DO RIO VAZA-BARRIS, ESTADO DE SERGIPE.**

**SÃO CRISTOVÃO – SE**

**2020**

**EVELINE LEAL DA SILVA**

**PROCESSOS GEOQUÍMICOS QUE CONTROLAM A  
SALINIZAÇÃO DOS RESERVATÓRIOS CARIRA E COITÉ,  
BACIA DO RIO VAZA-BARRIS, ESTADO DE SERGIPE.**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos da Universidade Federal de Sergipe como um dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Recursos Hídricos.

**Orientador: Prof. Dr. José do Patrocínio Hora Alves**  
**Coorientadora: Profa. Dra. Adnivia Santos Costa Monteiro**

**SÃO CRISTOVÃO – SE**

**2020**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

S586p Silva, Eveline Leal da  
Processos geoquímicos que controlam a salinização dos reservatórios Carira e Coité, bacia do rio Vaza-Barris, estado de Sergipe / Eveline Leal da Silva ; orientador José do Patrocínio Hora Alves. – São Cristóvão, SE, 2020.  
96 f. : il.

Dissertação (mestrado em Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Sergipe, 2020.

1. Recursos hídricos. 2. Salinização da água. 3. Água – Análise. 4. Evaporação (Meteorologia). 5. Reservatórios – Sergipe. 6. Vaza-Barris, Rio, Bacia (BA e SE). I. Alves, José do Patrocínio Hora, orient. II. Título.

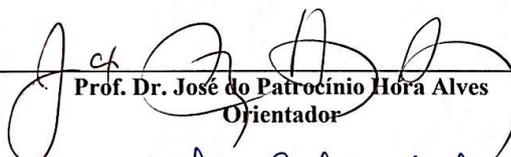
CDU 556.18(813.7)

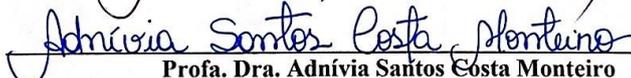
EVELINE LEAL DA SILVA

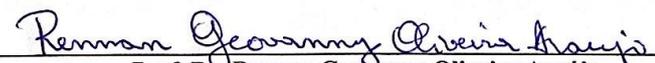
**PROCESSOS GEOQUÍMICOS QUE CONTROLAM A  
SALINIZAÇÃO DOS RESERVATÓRIOS CARIRA E COITÉ,  
BACIA DO RIO VAZA-BARRIS, ESTADO DE SERGIPE.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos como um dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Recursos Hídricos.

Aprovada em: 18/02/2020

  
Prof. Dr. José do Patrocínio Hora Alves  
Orientador

  
Profa. Dra. Adnivia Santos Costa Monteiro  
Coorientadora

  
Prof. Dr. Rennan Geovanny Oliveira Araújo  
Instituto de Química - UFBA

  
Prof. Dr. Carlos Alexandre Borges Garcia  
Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos - UFS

SÃO CRISTÓVÃO – SE

2020

Dedico este trabalho aos meus pais, Erasmo e Eva, e em especial, aos meus avós maternos, Pedro de Neco e Joana Eva e paternos, Artur Mendes e Leodegária Camila, todos “*In memoriam*”, pelo exemplo de coragem e simplicidade em suas metas e por terem me ensinado o caminho da honestidade.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo;

À minha família, pela compreensão e apoio incondicional, em especial ao meu marido Jânio, ao meu filho, Davi e a minha irmã Eridevânia, por ter-me acolhido durante o mestrado;

Ao professor Dr. José do Patrocínio Hora Alves, pela orientação, oportunidade, confiança, atenção, paciência, apoio e amizade.

À professora Dra. Adnivia Santos Costa Monteiro, pela orientação, atenção, paciência, apoio e amizade;

Aos meus colegas de mestrado Nívia Alencar, Igor Santos, Crislaine Melo, Terêncio Fonseca, Weslei Santos e demais colegas, pelo apoio, amizade e ajuda;

Aos professores da Pós-Graduação em Recursos Hídricos da UFS pelo apoio e ajuda na realização deste trabalho, em especial ao professor Dr. Inajá Francisco de Sousa;

Ao LTMA – Laboratório de Tecnologia e Monitoramento Ambiental, por disponibilizarem sua estrutura para o desenvolvimento deste trabalho, em especial ao Dr. Silvânio Silvério Lopes da Costa e ao professor, Dr. Carlos Alexandre Borges Garcia;

Ao IFPI – Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Piauí, por ter-me concedido afastamento integral para capacitação pelo período de um ano;

À Superintendência Especial de Recursos Hídricos e Meio Ambiente (SERHMA) e ao Instituto Tecnológico e de Pesquisas de Sergipe (ITPS), pois esse trabalho utilizou os dados gerados pelo projeto “Monitoramento de Mananciais Superficiais e Reservatórios do Estado de Sergipe”, Convênio nº 001/2012;

Ao CNPq: Esse trabalho é parte do projeto “Geoquímica dos processos que controlam a salinização dos reservatórios de Sergipe”, aprovado na Chamada MCTIC/CNPq Nº 28/2018, e contando com financiamento do CNPq;

E a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Meu muito obrigada!!!

## RESUMO

A salinização das águas dos reservatórios, em regiões semiáridas, tem motivado uma busca pelos mecanismos que controlam a composição química destas, objetivando identificar os processos geoquímicos atuantes, as possíveis fontes e, antecipar futuras mudanças na composição dessas águas. Os processos primários que desencadeiam essas mudanças, responsáveis naturais pela salinização, são a precipitação atmosférica, o intemperismo e o processo de evaporação-cristalização. Dependendo de fatores como clima, uso e ocupação do solo, entre outros, um ou mais desses processos, terão relevância. Neste contexto, foram investigados os processos geoquímicos que controlam o conteúdo iônico das águas dos reservatórios de Carira e Coité, que compõem a bacia hidrográfica do Rio Vaza-Barris, no Estado de Sergipe. Para esse estudo, foram utilizados dados de campanhas realizadas nos anos de 1996, 2013, 2014, 2017 e 2018, nas quais foram obtidos os valores de pH, temperatura, condutividade elétrica (CE), sólidos totais dissolvidos (STD) e os íons,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$ . As avaliações geoquímicas foram conduzidas através de classificação das águas quanto a dominância aniônica e catiônica pelo Diagrama de Piper, definição prévia do processo geoquímico atuante pelo Diagrama de Gibbs, análise das razões iônicas e de simulações do processo evaporativo utilizando o programa computacional PHREEQC. O programa foi alimentado com as fases mineralógicas que compunham as rochas e solos das bacias drenantes destes reservatórios, junto aos parâmetros hidroquímicos de uma amostra menos salina, que através da retirada de mols de água da solução, foram testadas até atingir uma concentração concordante com outra amostra mais salina. As razões iônicas e as simulações foram capazes de reproduzir as variações composicionais observadas em campo e confirmaram os resultados obtidos com os Diagrama de Gibbs e de Piper, em que a evaporação-cristalização foi o principal processo geoquímico que promoveu e domina a salinização das águas dos reservatórios de Carira e Coité. Em ambos, a modelagem assinalou um enriquecimento das águas em  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , como consequência de evaporações sucessivas. As razões iônicas e as simulações indicaram ainda que, a troca iônica reversa promoveu a retirada do sódio e incrementou as concentrações de Ca e Mg. Com o excesso destes, ocorreu supersaturação e precipitação das fases minerais carbonáticas, calcita e dolomita, e dissolução de gipsita, halita e silvita. Para minimizar os efeitos da evaporação nos reservatórios, recomenda-se adotar tempos de residência inferiores a cinco anos e recuperar e proteger a bacia drenante do intemperismo de rochas e solos, maximizados pela ação antrópica.

Palavras chave: Salinização. Evaporação. Razões iônicas. PHREEQC.

## ABSTRACT

The salinization of reservoir waters, in semi-arid regions, has motivated a search for the mechanisms that control their chemical composition, aiming to identify the geochemical processes at work, the possible sources and to anticipate future changes in the composition of these waters. The primary processes that trigger these changes, which are naturally responsible for salinization, are atmospheric precipitation, weathering, and the evaporation-crystallization process. Depending on factors such as climate, land use, and occupation, among others, one or more of these processes will be relevant. In this context, the geochemical processes that control the ionic content of the waters of the Carira and Coité reservoirs, which make up the watershed of the Vaza-Barris River, in the State of Sergipe, were investigated. For this study, data from campaigns carried out in the years 1996, 2013, 2014, 2017, and 2018 were used, in which the values of pH, temperature, electrical conductivity (EC), total dissolved solids (STD) and ions were obtained,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{HCO}_3^-$ . Geochemical assessments were conducted by classifying the waters for anionic and cationic dominance by the Piper's Diagram, the prior definition of the geochemical process acting by the Gibbs Diagram, analysis of ionic ratios and simulations of the evaporative process using the PHREEQC *software*. The program was fed with the mineralogical phases that made up the rocks and soils of the drainage basins of these reservoirs, together with the hydrochemical parameters of a less saline sample, which were tested through the removal of water mols from the solution, until reaching a concentration in agreement with another more saline sample. The ionic ratios and the simulations were able to reproduce the compositional variations observed in the field and confirmed the results obtained with the Gibbs and Piper diagrams, in which evaporation-crystallization was the main geochemical process that promoted and dominated the salinization of the waters of the Carira and Coité reservoirs. In both, the modeling indicated an enrichment of the waters in  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$ , as a consequence of successive evaporations. The ionic reasons and the simulations also indicated that the reverse ion exchange promoted the removal of sodium and increased the concentrations of Ca and Mg. With the excess of these nutrients, supersaturation and precipitation of the carbonate mineral phases, calcite and dolomite, and dissolution of gypsum, halite and sylvite occurred. To minimize the effects of evaporation in the reservoirs, it is recommended to adopt residence times of less than five years and to recover and protect the drainage basin from the weathering of rocks and soils, maximized by the anthropic action.

Keywords: Salinization. Evaporation. Ionic ratios. PHREEQC.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Camadas de ambientes lacustres durante estratificação térmica .....	20
<b>Figura 2</b> - Representação esquemática dos principais tipos de soluções produzidas pelo intemperismo .....	33
<b>Figura 3</b> - Semiárido sergipano e divisão climática do Estado do Sergipe.....	39
<b>Figura 4</b> - Bacia hidrográfica do Vaza-Barris.....	40
<b>Figura 5</b> - Recorte físico-territorial da bacia do Vaza-Barris e os reservatórios de Carira e Coité .....	42
<b>Figura 6</b> - Reservatório de Carira, em julho de 2019, após período chuvoso e apresentando sangramento.....	43
<b>Figura 7</b> - Dados climatológicos: Precipitação (estação 1037079) e evaporação da região... 44	44
<b>Figura 8</b> - Volume do reservatório Carira no período entre 2013 e 2018.....	45
<b>Figura 9</b> - Dados climatológicos: Precipitação (estação 1037014) e evaporação.....	46
<b>Figura 10</b> - Reservatório de Coité, em julho de 2019, finalizando o período chuvoso e apresentando sangramento.....	47
<b>Figura 11</b> - Volume do reservatório Coité no período entre 2013 e 2018.....	47
<b>Figura 12</b> – Diagrama de Piper para classificação hidroquímica.....	52
<b>Figura 13</b> – Gráfico de Piper para classificação hidroquímica das águas do reservatório de Carira quantos aos ânions e cátions principais.....	59
<b>Figura 14</b> - Gráfico de Piper para classificação hidroquímica das águas do reservatório de Coité quanto à predominância de íons.....	60
<b>Figura 15</b> - Diagrama de Gibbs para os reservatórios de Carira e Coité.....	62
<b>Figura 16</b> - Relação iônica entre $\text{Na}^+$ <i>versus</i> $\text{Cl}^-$ , para as amostras dos reservatórios Coité e Carira.....	64
<b>Figura 17</b> – Relação entre os íons $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ e $(\text{Na}^+ - \text{Cl}^-)$ nas amostras dos reservatórios de Carira e Coité.....	65
<b>Figura 18</b> - Relação entre $(\text{Na} + \text{K}) - \text{Cl}$ <i>versus</i> $(\text{Ca} + \text{Mg}) - (\text{SO}_4 + \text{HCO}_3)$ para as amostras dos reservatórios.....	66
<b>Figura 19</b> - Verificação da influência do intemperismo e dissolução de silicatos ricos em a) Na e K e b) Ca e Mg.....	67
<b>Figura 20</b> - Relação entre os íons $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ <i>versus</i> $(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ das amostras dos reservatórios.....	68

<b>Figura 21</b> - Relação entre o cálcio e o magnésio para os dois reservatórios.....	69
<b>Figura 22</b> – Gráfico binário entre a) Ca <i>versus</i> HCO <sub>3</sub> e b) (Ca + Mg) <i>versus</i> HCO <sub>3</sub> , referente as águas do reservatório de Carira e do Coité.....	71
<b>Figura 23</b> – Na/Cl <i>versus</i> CE para a verificação de ocorrência de evaporação.....	72
<b>Figura 24</b> - Correlação entre HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e Cátions totais.....	72
<b>Figura 25</b> – Índices de saturação dos principais minerais presentes em água, calcita, gipsita, dolomita, halita e silvita, modelados com o PHREEQC, <i>versus</i> o Cl <sup>-</sup> , também proveniente da simulação.....	75
<b>Figura 26</b> – Evolução das concentrações iônicas na simulação da evaporação para o reservatório Carira (a) Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; (b) Concentrações de Na e Cl <i>versus</i> taxa de evaporação.....	77
<b>Figura 27</b> – Regressão linear entre os valores simulados dos íons Cl <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e do pH e os valores reais da amostra final .....	79
<b>Figura 28</b> – Índices de saturação <i>versus</i> concentração de Cloreto ao longo do processo evaporativo para o reservatório de Coité.....	81
<b>Figura 29</b> – Evolução das concentrações iônicas na simulação da evaporação para o reservatório Coité (a) Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; (b) Concentrações dos principais íons plotadas <i>versus</i> o Cloreto, exceto o sódio.....	82
<b>Figura 30</b> – Comportamento do sódio e do cloreto durante a progressão da evaporação, para o reservatório de Coité.....	83
<b>Figura 31</b> – Regressão linear entre os valores simulados dos íons Cl <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> e o pH e os valores reais da amostra final.....	84

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Municípios do Semiárido, por Estado.....	38
<b>Tabela 2</b> - Características hidrológicas das regiões climáticas do Estado do Sergipe.....	41
<b>Tabela 3</b> - Descrição das estações de amostragem.....	49
<b>Tabela 4</b> - Metodologia analítica usada na análise das amostras.....	49
<b>Tabela 5</b> - Porcentagem de erro de equilíbrio iônico.....	50
<b>Tabela 6</b> - Fases e reações para modelagem geoquímica.....	55
<b>Tabela 7</b> - Minerais encontrados na litologia da bacia hidrográfica do reservatório Coité....	56
<b>Tabela 8</b> - Características químicas da água dos reservatórios Carira e Coité.....	58
<b>Tabela 9</b> - Dados hidroquímicos reais da amostra mais salina (CAR-jun.13) e dados simulados no PHREEQC, partindo da amostra menos salina (CAR-ago.17) do reservatório de Carira.....	78
<b>Tabela 10</b> – Estatística de todos os dados hidroquímicos reais e simulados no PHREEQC para o reservatório de Carira.....	80
<b>Tabela 11</b> – Dados hidroquímicos da amostra final, mais salina (Média dos períodos chuvosos) e dados simulados no PHREEQC, partindo da amostra inicial, menos salina (Média dos períodos secos) do reservatório de Coité.....	83
<b>Tabela 12</b> – Estatística de todos os dados hidroquímicos reais e simulados no PHREEQC, para o reservatório de Coité.....	84

## **LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS**

**CE** – Condutividade elétrica;

**STD** – Sólidos Totais Dissolvidos;

**ANA** – Agência Nacional de Águas;

**SUDENE** – Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste;

**DNOCS** - Departamento Nacional de Obras Contra as Secas;

**CONAMA** – Conselho Nacional de Meio Ambiente;

**FAAS** - Flame atomic absorption Spectrometry (espectrometria de absorção atômica com chama);

**SEHRMA** - Superintendência Especial de Recursos Hídricos e Meio Ambiente de Sergipe;

**PMQA** - Programa de Monitoramento da Qualidade da Água das Bacias Hidrográficas do Estado de Sergipe;

**ITPS** - Instituto Tecnológico e de Pesquisas de Sergipe;

**APHA** - American Public Health Association;

**FUNCEME** - Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos;

**IS** – índice de saturação;

**LQAA** - Laboratório de Química Analítica Ambiental da UFS.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	16
2.1 OBJETIVO GERAL .....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	17
3.1 QUALIDADE DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS RESERVADAS .....	17
3.2 SALINIZAÇÃO DE RESERVATÓRIOS.....	21
3.3 PROCESSOS GEOQUÍMICOS DA ÁGUA.....	29
<b>4. MATERIAIS E MÉTODO</b> .....	38
4.1 ÁREA DE ESTUDO .....	38
4.1.1 Semiárido Brasileiro e Agreste Central Sergipano .....	38
4.1.2 Bacia do Rio Vaza-Barris.....	40
4.1.3 Reservatório de Carira.....	43
4.1.4 Reservatório de Coité.....	46
4.2 AMOSTRAGEM E ANÁLISES QUÍMICAS .....	48
4.3 DIAGRAMA DE GIBBS .....	51
4.4 DIAGRAMA DE PIPER .....	51
4.5 MODELAGEM GEOQUÍMICA.....	52
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	57
5.1 DIAGRAMA DE PIPER .....	59
<b>6. PROCESSOS HIDROGEOQUÍMICOS</b> .....	62
6.1 DIAGRAMA DE GIBBS PARA OS RESERVATÓRIOS.....	62
6.2 RAZÕES IÔNICAS.....	63
6.3 MODELAGEM HIDROGEOQUÍMICA DOS RESERVATÓRIOS .....	73
6.3.1 Modelagem hidrogeoquímica do reservatório Carira.....	74
6.3.2 Modelagem hidrogeoquímica do reservatório Coité.....	80
<b>7. CONCLUSÃO</b> .....	86
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	88

## 1. INTRODUÇÃO

A água é um bem essencial a conservação da vida, sendo utilizada em diversas esferas econômicas como a agricultura, a pecuária e a indústria. Em termos quantitativo e qualitativo, a disponibilidade hídrica tornou-se um fator limitante ao desenvolvimento de uma região (HESPANHOL, 2002; OLIVEIRA, 2013) na qual percebe-se notadamente uma relação com a disponibilidade deste bem. Destarte, conflitos foram introduzidos no contexto de seu uso, através da escassez promovida por mudanças climatológicas (ANA, 2016) e/ou pela sua qualidade agravada por ações antropogênicas (CONSTANÇO, 2016).

Os conflitos situam-se em áreas de grande densidade demográfica e intensa concentração industrial (regiões Sudeste e Sul) e onde há pouca disponibilidade específica (Nordeste) (CASTRO, 2012). O problema do Brasil, não está na quantidade, e sim, na distribuição e na sua qualidade. A maior disponibilidade de água (80%) está na região de menor população (5 %) (ANA, 2020).

A grande maioria dos países, como o Brasil, enfrenta a variabilidade das precipitações como consequência das mudanças climáticas, afetando, de maneira significativa, a disponibilidade e a distribuição temporal da água e ocasionando eventos críticos como secas e enchentes. A não estacionariedade das séries hidrológicas prejudica a gestão dos recursos hídricos e tornam a oferta de água cada vez menos previsível e confiável (ANA, 2016).

O armazenamento de água para regularizar as vazões de rios e riachos e atender múltiplos usos em regiões caracterizadas pelo clima seco, com poucas chuvas e elevada evapotranspiração (BRASIL, 2018), tem sido uma alternativa satisfatória, principalmente nesses períodos de estiagem (PALÁCIO *et al.*, 2011).

Reservatórios são corpos hídricos construídos ou modificados pelo homem para armazenar água e atender necessidades diversas em locais com déficit hídrico ou grande variação hidrológica, de forma controlada e confiável. São potencialmente sujeitos a ação antropogênica, geridos de acordo com as necessidades da comunidade (THORNTON; STEEL; RAST, 1996) e capazes de transportar a água no tempo, de períodos úmidos a secos (CAMPOS; STUDART, 2003) servindo de oferta hídrica (OLIVEIRA, 2013). Segundo a SUDENE (2018), Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste, 12% do território brasileiro encontra-se em zona semiárida, com pluviosidade igual ou abaixo dos 800 mm por ano. Os 27 milhões de habitantes que ocupam essa região, a tornam a mais populosa entre as

demais com mesma tipologia climática (OLIVEIRA, 2013), justificando a necessidade desse tipo de interferência humana no regime hidrológico local.

De acordo com Palácio *et al.* (2011), os reservatórios da região do semiárido atualmente se deparam com um novo impasse: a qualidade de suas águas já não é adequada para os múltiplos usos. Os recursos hídricos provenientes desse armazenamento, quase que em sua totalidade, caminham para a insuficiência na oferta de água ou para os níveis elevados de salinização. Trata-se de um problema recorrente em reservatórios no Nordeste brasileiro devido a condições climáticas adversas (ALENCAR *et al.*, 2018).

A preocupação apenas com a quantidade de água a ser acumulada veio acompanhada da ausência de medidas de controle e proteção, permitindo a contaminação dos reservatórios ao longo do tempo, impedindo seu uso para finalidades originais (OLIVEIRA, 2013). Dessa maneira, a qualidade das águas armazenadas assumiu um importante papel nessas regiões, a fim de assegurar os usos múltiplos desses reservatórios. Em termos qualitativos, a salinização dos corpos hídricos é o principal problema a ser enfrentado em regiões semiáridas, visto que acarreta alteração química envolvendo concentração de sais minerais solúveis na água, com origem antropogênica ou natural.

Esse processo de salinização das águas, especificamente nessas regiões, tem motivado uma busca pelos mecanismos que controlam sua química, objetivando identificar cada um dos processos geoquímicos presentes, suas possíveis fontes e com isso, antecipar futuras mudanças na composição dessas águas (WAHED *et al.*, 2014).

Gibbs (1970) afirmou que a composição química da água é produto, em sua maioria, de três processos geoquímicos definidos como precipitação atmosférica, dominância rochosa (intemperismo) e o processo de evaporação-cristalização. Dependendo de fatores como clima, uso e ocupação do solo, entre outros, um ou mais desses processos, terão relevância na composição iônica das águas.

O Estado do Sergipe possui parte de sua área agregada ao semiárido. Os reservatórios, objetos desse estudo, Coité e Carira estão inseridos na delimitação dessa região. A literatura indica que reservatórios localizados nessa área, em sua maioria, encontram-se salinizados ou em processo, como o Carira (BARRETO, 2009; SILVA *et al.*, 2015; ALENCAR *et al.*, 2018) e os reservatórios de Glória e Algodoeiro (ALENCAR *et al.*, 2018). O Reservatório Poção da Ribeira, que faz divisa com o semiárido, possui risco médio de salinização, sendo que este problema foi detectado apenas no período de seca (SANTOS; PEIXOTO; ALVES, 2017).

De acordo com o Departamento Nacional de Obras Contra as Secas (DNOCS, 2000), o reservatório de Carira foi o que mais rápido salinizou e seu uso atual se restringe apenas ao

lazer e a pesca de subsistência. Já o reservatório de Coité, é o segundo mais antigo do Estado e foi construído com a finalidade de abastecimento humano, sendo hoje, utilizado apenas para pesca, lazer e consumo animal. A falta de água em qualidade aceitável, para a realização de atividades como a agricultura, no entorno destes represamentos, acaba por prejudicar o desenvolvimento socioeconômico da região.

Algumas providências têm sido utilizadas para abrandar o problema de salinização e escassez, entre eles tem-se o uso de dessalinizadores. Contudo, são práticas adotadas apenas para mananciais subterrâneos e que trazem consigo o ônus de gerar rejeitos que acabam por poluir solos e outros mananciais. As águas superficiais ainda se encontram à espera de soluções para a qualidade de suas águas no que tange a salinização (ASSIS, 2002).

Os reservatórios objetos desse estudo poderiam, portanto, abrandar as dificuldades socioeconômicas da população local caso o processo de salinização não se encontrasse em estágio avançado. Ambas as regiões carecem de água de boa qualidade para a agricultura e de redução de custos na obtenção da mesma para abastecimento humano, cuja necessidade impõe a exploração e o transporte advindos de outra bacia hidrográfica.

Nesse contexto, pretende-se investigar os processos geoquímicos que controlam o amplo espectro da química da água dos reservatórios Carira e Coité. Para interpretar as variações geoquímicas associadas ao processo de salinização, foram utilizadas as razões iônicas e as simulações geoquímicas utilizando o programa computacional PHREEQC.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar as variações geoquímicas associadas ao processo de salinização dos reservatórios Carira e Coité, situados na Bacia Hidrográfica do rio Vaza-Barris, no Estado de Sergipe, definindo as fases minerais presentes e seu comportamento diante de processos geoquímicos atuantes.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar os mecanismos que controlam a química da água dos reservatórios, através do diagrama de Gibbs;
- Classificar as águas dos reservatórios de Carira e Coité quanto a predominância de cátions e ânions utilizando o Diagrama de Piper (1944);
- Interpretar com base na composição iônica e nas razões iônicas, as variações geoquímicas ocorridas durante o processo de salinização;
- Realizar a modelagem geoquímica usando o programa computacional PHREEQC, validando os processos geoquímicos sugeridos pelas razões iônicas e identificando variações ocorridas com a contínua evaporação;
- Identificar o comportamento das fases minerais dissolvidas através da análise dos índices de saturação, fornecidos pela simulação desenvolvida no PHREEQC.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 QUALIDADE DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS RESERVADAS

De acordo com Von Sperling (2005) a qualidade da água é definida pelas diversas impurezas incorporadas a si por meio da capacidade de transportar partículas e das propriedades solventes da água e está diretamente ligada à sua quantidade, pelo fato de que é necessário um determinado volume para se dissolver, diluir e transportar substâncias (CONSTANÇO, 2016).

Meybeck *et al.* (1996) afirmaram que a qualidade da água é uma expressão que significa a sua adequação para sustentar determinados usos ou processos. Essa ideia foi corroborada por Merten e Minella (2002), ao afirmarem que o termo não necessariamente remeta a pureza da água e a sua inviolabilidade, mas a características capazes de estipular diferentes finalidades para essa água. A avaliação da qualidade da água preconiza os possíveis usos, dentre os diversos existentes, que mais se adequem as suas características, levando a gestão dos recursos hídricos a uma otimização (SANTOS, 2016).

A avaliação da qualidade se dá pela análise das suas características físicas, químicas e biológicas (MERTEN; MINELLA, 2002; VON SPERLING, 2005; GARCIA *et al.*, 2014; CONSTANÇO, 2016; FERREIRA, 2017) comparando-os com padrões estabelecidos para usos previstos (MAGALHÃES, 2006), além da avaliação de seu regime hidrológico (MEYBECK; HELMER, 1996). Sendo um solvente quimicamente ativo, a água exerce uma interação com as superfícies em contato, agregando substâncias orgânicas e inorgânicas (MEYBECK *et al.*, 1996; MAGALHÃES, 2006; SANTIAGO, 2010; SANTOS, 2016; SANTOS; PEIXOTO; ALVES, 2017) promovendo transformação em suas características.

No Brasil, os padrões para a qualidade da água são estabelecidos pela Portaria do Ministério da Saúde, n. 2.914 de 12 de dezembro de 2011 e pela Resolução n. 357 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) de 17 de março de 2005.

A alteração das características da água dependerá de aspectos naturais como o clima, a geomorfologia e a hidrologia e também de fatores antropogênicos relacionados a bacia hidrográfica por onde essa água circulará (MEYBECK *et al.*, 1996; VON SPERLING, 2005). No primeiro grupo, dos aspectos naturais, tem-se o uso e ocupação do solo no entorno desses ambientes através da agropecuária, que além de impactar na quantidade de água devido ao seu

alto consumo, é a maior fonte de poluição difusa com o lançamento de agrotóxicos, metais potencialmente tóxicos, fertilizantes e dejetos de produção. No segundo grupo, tem-se o lançamento *innatura* de efluentes domésticos e industriais, como forma de poluição pontual (MERTEN; MINELLA, 2002; VON SPERLING, 2005).

Outros exemplos de ações naturais são os processos de mineralização de solos e rochas (DREVER, 1997; MAGALHÃES, 2006; MERCHÁN *et al.*, 2015), a deposição seca (DREVER, 1997) arrastada pela precipitação, a evaporação em regiões áridas e semiáridas (PALÁCIO *et al.*, 2011; WAHED *et al.*, 2014) e a intrusão marinha, que em casos de regiões estuarinas, há invasão passiva da água marinha (PAYEN *et al.*, 2016; CONSTANÇO, 2016) ou em casos de águas subterrâneas próximas a lagos e reservatórios salinizados (TAJABADI; ZARE; CHITSAZAN, 2018).

O tipo de ambiente em que a água se encontra configura outro caráter fundamental na equação da qualidade. Os ambientes lênticos são representados por corpos hídricos com pouco ou nenhum fluxo, como os lagos e os reservatórios, com baixas velocidades médias de corrente na ordem de 0,001 a 0,01 m s<sup>-1</sup>. Figuram entre os ambientes lóticos aqueles corpos d'água com correntes unidirecionais cujas velocidades médias variam de 0,1 a 1 m s<sup>-1</sup>, sendo estes representados por rios e riachos (MEYBECK; HELMER, 1996; BRASIL, 2005; CONSTANÇO, 2016). Os ambientes lóticos possuem maiores condições de melhorar a qualidade de suas águas, através do processo de autodepuração, ocasionado pela sua constante fluência e a diluição homogênea de contaminantes (CONSTANÇO, 2016).

Em termos técnicos, Meybeck *et al.* (1996) distinguiram esses ambientes através do tempo de residência, por estar associado ao tempo necessário para a recuperação de mudanças de características do sistema aquático. Alguns autores consideram os reservatórios como ambientes intermediários entre o lêntico e o lótico, como Thornton, Steel e Rast (1996), Serafim Júnior (2012) e Mees (2012), por possuírem efluência.

O tempo de residência de um lago ou reservatório, que também é denominado tempo de permanência ou retenção, indica o intervalo em que determinada massa de água permanece no ambiente lêntico, contado a partir de sua chegada, até sua saída. É um parâmetro que depende da vazão defluente ao reservatório e de sua capacidade (MEYBECK *et al.*, 1996). Além disso, é um indicador importante na informação do período em que as espécies como o Na<sup>2+</sup>, permanecem em reservatórios hídricos, e que é preponderante para o grau de deterioração da qualidade da água, inclusive contribuindo para a salinização (SANTOS; OLIVEIRA; MASSARO, 2000).

Em um rio, o tempo de residência é curto por conta da rápida dispersão e transporte de material degradante, além da boa mistura lateral e vertical. Contudo, em um lago, o processo de recuperação pode levar anos ou décadas considerando o fato de que as correntes de água podem ser multidirecionais e mais lentas que nos rios, além de que os poluentes armazenados nos sedimentos levam muito tempo para serem removidos. Quanto mais profundo o lago ou o reservatório, maior será seu tempo de residência (MEYBECK *et al.*, 1996).

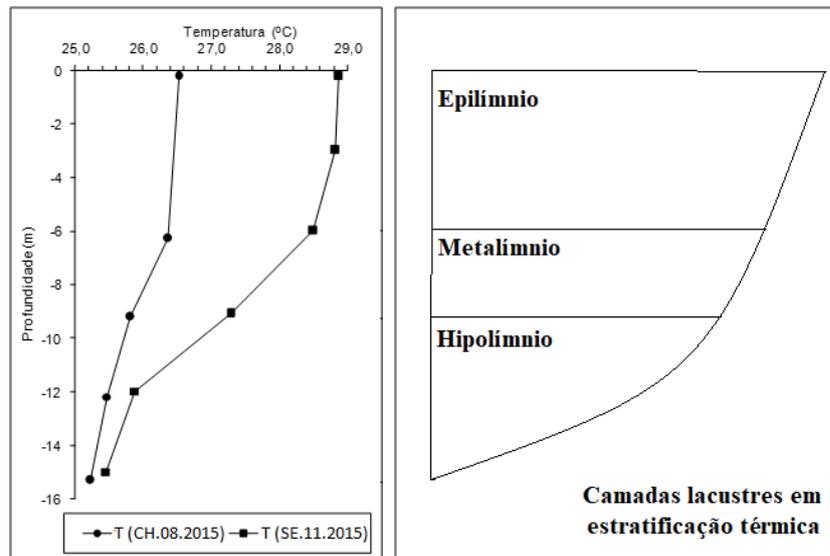
No caso de Reservatórios, que são submetidos a ações naturais e artificiais, há outras características peculiares capazes de determinar seu comportamento qualitativo: a circulação e a estratificação das camadas de água; flutuações no nível da água; o tipo e o tamanho da área (MEES, 2012).

A circulação da água é condicionada pela disposição da lâmina superficial (área) de água na represa e pelas diferenças nas profundidades, sendo normalmente causada pelas entradas e saídas dessa água procedentes dos cursos dos afluentes e do vento. Logo, próximo ao barramento se tornam mais parecidos com os lagos e sujeitos à mesma ação das correntes de densidade, ventos e estratificação. Em represas com baixas profundidades, a circulação da água é predominantemente horizontal e com significativas correntes de densidade convectivas, em altas profundidades (MEES, 2012).

A estratificação é uma intercorrência, em função da profundidade, de alguns atributos da água em sistemas lacustres, como temperatura, gases dissolvidos ou solutos (SERAFIM JÚNIOR, 2012), que dessa forma, caracterizam camadas com diferentes densidades e geram uma condição de estabilidade térmica (NEVES *et al.*, 2017). Essa variação foi explicada por Santos (2016) na qual ele afirma que as ações dos ventos, radiação solar, entrada e saída de água (afluência e efluência) e suas temperaturas são os principais fatores que influenciam o processo de estratificação.

As camadas da coluna d'água da estratificação térmica (Figura 1), em um represamento, são distribuídas em três: o Epilímnio, com temperatura uniforme e submetida às ações externas como velocidade do vento, radiação solar e saída de vazão ocasionando uma mistura; o Metalímnio, onde ocorre o maior gradiente de temperatura e há equilíbrio das ações dos ventos, radiação solar e empuxo da massa d'água; e o Hipolímnio, com gradiente uniforme e na qual a massa de água não sofre ação de forças externas. Essa última camada, se apresenta como um ambiente anóxico (SANTOS, 2016).

**Figura 1** – Camadas de ambientes lacustres durante estratificação térmica.



**Fonte:** Adaptado de Neves *et al.* (2017)

Neves *et al.* (2017) analisaram esse processo na coluna d'água do reservatório do Rio Poxim, através da medição de temperaturas, condutividade elétrica (CE), sólidos totais dissolvidos (STD), potencial hidrogeniônico (pH) e oxigênio dissolvido (OD), em período seco e chuvoso de 2015. Verificou-se que, no período chuvoso, a estratificação indicou a ocorrência de epilímnio no intervalo de 0 a 6 m, metalímnio incidindo no intervalo de 6 a 9 m e apresentando um gradiente de temperatura de 0,3 °C/m, com o hipolímnio no intervalo de 9 a 15 m de profundidade.

Já no período seco, a estratificação térmica ocorreu apresentando metalímnio no intervalo de 6 a 12 metros de profundidade, com um gradiente de temperatura de 0,4 °C/m, de maneira mais acentuada nesse período. Os demais parâmetros acompanharam a temperatura, a despeito do oxigênio dissolvido, apresentou no período seco uma estratificação entre 3 e 9 m de profundidade, com um epilímnio bem oxigenado e um hipolímnio anóxico.

Assim como a estratificação, as flutuações no nível dos reservatórios também são determinantes no comportamento qualitativo da massa de água. Mees (2012) afirmou que em períodos secos, há pouca diluição de nutrientes contribuindo para a sua alta concentração e a elevação de temperaturas, reduzindo a capacidade de dissolução de oxigênio na água e induzindo a prejuízos em processos de depuração de matéria orgânica. Em períodos chuvosos, ocorre uma situação oposta, aumentando a estabilidade e a capacidade de diluição, diminuindo a concentração dos nutrientes.

Os diversos elementos químicos presentes na água, que denotam o seu grau de integridade e retratados como características físicas, químicas e biológicas, são expressos na forma de parâmetros de qualidade da água. Entre os parâmetros físicos tem-se a cor, a turbidez, o sabor, o odor e a temperatura, provenientes de análises dos sólidos presentes, suspensos, coloidais e dissolvidos e dos gases (VON SPERLING, 2005). Em reservatórios, costuma-se realizar coletas com águas superficiais (BARRETO, 2009; OLIVEIRA, 2013; LIMA *et al.*, 2017) e em trabalhos mais específicos e detalhados, utiliza-se tanto a coleta superficial, como em outras profundidades, a exemplo do disco Secchi (FONTES *et al.*, 2015) e no fundo, em mesmo ponto.

Dependendo do uso a que se destine a água, são determinados e analisados parâmetros que fornecem a dimensão desses constituintes. A verificação da salinidade da água, por exemplo, é um requisito de qualidade de água postulada pela irrigação e pelo abastecimento humano, enquanto que os aspectos físicos (cor, turbidez, sabor e odor) são necessários apenas ao segundo. (VON SPERLING, 2005).

### 3.2 SALINIZAÇÃO DE RESERVATÓRIOS

Salinização é um processo que resulta em aumento progressivo da concentração de sais dissolvidos nos corpos hídricos, ocasionada por ações antropogênica ou naturais, de forma isolada ou interagindo entre si (CONSTANÇO, 2016). De acordo com Williams (1999), uma das principais razões para o aumento da salinidade é o desvio de águas fluviais para a agricultura e outros usos, infligindo em decréscimo das entradas em reservatórios, mantendo a massa salina constante, configurando-se assim, uma ameaça aos recursos hídricos, levando a prejuízos econômicos e impactos sociais e ambientais.

Kaushal *et al.* (2018) apontaram que os impactos ambientais da salinização ainda são desconhecidos, mas que os sintomas incluem: estresse osmótico que ocasiona mudanças na biodiversidade e dessecação, aumento de mobilização de contaminantes, facilidade no transporte de carbonatos em rios, corrosão de infraestrutura e acidificação do oceano costeiro.

Há dois tipos distintos de salinização: a de cunho natural e a antropogênica, denominadas também, respectivamente, de salinização primária e secundária (WILLIAMS, 1999; PAYEN *et al.*, 2016;). A salinização natural é promovida por processos geoquímicos ambientais, dependentes de fatores como clima, relevo e tipos de solos (WAHED *et al.*,

2015). Classificam-se nesse grupo a precipitação atmosférica, a dissolução mineral conhecida como intemperismo e a evaporação (GIBBS, 1970) e são mais recorrentes em bacias de drenagem fechadas (endorreicas) ou bacias cuja afluência é inferior a evaporação (WILLIAMS, 1999). A salinização secundária corresponde a processos de salinização aumentados ou induzidos pela atividade humana (PAYEN *et al.*, 2016).

Segundo Santos, Oliveira e Massaro (2000), a salinidade das águas em reservatórios, em sua maioria, é provocada pela evaporação favorecida por represamentos sem planejamento global adequado, causando desperdícios e a degradação da qualidade da água devido ao incremento da concentração de espécies químicas dissolvidas.

Para a avaliação dos níveis de salinidade, são determinadas as proporções de sais dissolvidos que se apresentam na forma de cátions e ânions. Menos de 10 solutos principais dominam as águas salinizadas, são eles, os cloretos ( $\text{Cl}^-$ ), cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), sódio ( $\text{Na}^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ), carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) e, raramente, a sílica ( $\text{SiO}_2$ ). Destes, o  $\text{Na}^+$  é o cátion mais comum e em salmouras evoluídas, é frequentemente, o único cátion em solução. Esses íons são provenientes de minerais distribuídos em três grupos, carbonatos, sulfatos e cloretos dos quais tem-se, respectivamente como exemplos, a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), a gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e a halita ( $\text{NaCl}$ ) (DEOCAMPO; JONES, 2014).

Assumidamente o cloreto é o marcador indicativo de salinização de corpos hídricos por ser altamente solúvel, conservativo, de difícil degradação e precipitação (SCHNOOR, 2013; WAHED *et al.*, 2014; FONTES *et al.*, 2015, JAMPANI *et al.*, 2020), apesar de Rengasamy (2010) apud Payen *et al.* (2016) indicarem a sua não exclusividade nessa determinação. Santiago (2010) aponta ainda que, os cloretos são bons traçadores pelo fato de movimentarem-se por quase todos os tipos de solos, com menor atraso ou perdas que qualquer outro marcador.

Outros dois parâmetros são utilizados com frequência para medição de níveis de salinidade, são eles a CE e o STD. Drever (1997) considera que, apesar de ser a maneira mais conveniente de medir a salinidade, a condutividade elétrica (ou condutância específica) não pode ser convertida precisamente em salinidade, a não ser que sejam disponibilizadas as proporções dos diferentes íons que contribuem para a mesma.

A alcalinização é menos reconhecida como parâmetro de avaliação da concentração de solutos, mas seu aumento também é gerado pelo aporte salino. Kaushal *et al.* (2018) apontaram que, em particular, concentrações crescentes de sais dissolvidos com bases fortes e

os carbonatos podem aumentar o pH da água doce ao longo do tempo, ligando a salinização à alcalinização.

A salinidade tem, essencialmente, o mesmo significado que sólidos totais dissolvidos e segundo Drever (1997) é classificada da seguinte maneira:

- a) Águas frescas ou doces: Menos de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$  de sólidos totais dissolvidos;
- b) Águas salobras: tem, de maneira significativa, teor de sal inferior ao do mar, compreendendo valores entre  $1.000$  a  $20.000 \text{ mg L}^{-1}$ ;
- c) Águas salinas: tem salinidade similar ou maior que a água do mar:  $35.000 \text{ mg L}^{-1}$  de sólidos totais dissolvidos;
- d) Salmouras: São mais salinas que a água do mar.

Drever (1997) apresenta essa definição simples de salmoura, sem indicativo de concentração de sólidos totais dissolvidos. Fehdi *et al.* (2011) consideraram que as salmouras possuem concentrações acima de  $100.000 \text{ mg L}^{-1}$ .

Na Resolução nº 357/2015 do CONAMA, a água se enquadra em três categorias. Águas doces com salinidade inferior a  $0,5 \text{ ‰}$ ; águas salobras, com salinidade compreendida entre  $0,5 \text{ ‰}$  e  $30 \text{ ‰}$  e águas salinas, com salinidade igual ou superior a  $30 \text{ ‰}$ . Dentre essas categorias, o abastecimento humano pode usufruir apenas da primeira categoria, águas doces. O valor máximo de sólidos totais dissolvidos alvitrado na Resolução é metade do que Drever (1997) indica,  $500 \text{ mg L}^{-1}$  para a classificação de água doce.

Conforme explicita Merten e Minella (2002) e Von Sperling (2005), o nível de salinidade e sua aceitação varia com a destinação. A água pode, por exemplo, ser caracterizada quanto ao uso para agricultura com base em valores de CE. Delgado *et al.* (2010), através do diagrama de Richards (1954), classificaram a água em quatro níveis:

(C1) baixa salinidade ( $0\text{--}0,250 \text{ dS m}^{-1}$ ), pode ser usada na maioria das culturas e tipos de solo com baixo risco de salinização; (C2) Média salinidade ( $0,250\text{--}0,750 \text{ dS m}^{-1}$ ), pode ser usada moderadamente para culturas que são moderadamente tolerantes ao sal; (C3) alta salinidade ( $0,750\text{--}2,250 \text{ dS m}^{-1}$ ), não pode ser usada em áreas com drenagem deficiente, sendo necessário selecionar culturas que sejam consideravelmente tolerantes a sais mesmo sob boas condições de drenagem; e (C4) muito alta salinidade ( $> 2,250 \text{ dS m}^{-1}$ ), não apropriado para culturas comuns.

No mundo, o problema de salinização tem afetado diversas regiões áridas e semiáridas, em países como Estados Unidos (DEOCAMPO; JONES, 2014; KAUSHAL *et al.*, 2018), Espanha (MERCHÁN *et al.*, 2015), Brasil (ALMEIDA; FRISCHKORN, 2015), Egito

(WAHED *et al.*, 2014, 2015, WAHED, 2015), na Austrália (WILLIAM, 1999) e Índia (THIRUMURUGAN *et al.*, 2018).

Em estudo sobre a salinização, Kaushal *et al.* (2018) apresentaram como proposta para o processo de aumento da concentração de sais e a alcalinização (aumento significativo do pH ao longo do tempo) das águas, o conceito de “síndrome da salinização” em uma escala continental, na América do Norte, identificando uma maior ocorrência em áreas com alta densidade demográfica, como o leste e o centro-oeste do continente. Essa síndrome relaciona a salinização (aumento significativo da condutância específica ao longo do tempo) a alcalinização, produzindo uma toxicidade diferencial, fortemente influenciados por três fatores: deposição atmosférica, geologia e uso da terra.

A severidade e a direcionalidade da síndrome definida por Kaushal *et al.* (2018), através do pH, alcalinidade e diferentes tendências de íons são afetadas pela capacidade de diluição dos rios devido a demanda de água, à variabilidade climática, a subida do nível do mar e sua intrusão nas águas doces superficiais e subterrâneas. O objetivo era ilustrar como sais de origem antropogênica tem acelerado o intemperismo natural e a troca de cátions, de maneira sinérgica, acarretando salinização e alcalinização conjuntamente.

A alcalinização e a salinização, perceptivelmente, impactaram 90% e 37% da área de drenagem dos Estados Unidos, respectivamente. Após a Lei do ar limpo nos Estados Unidos, em 1990, os valores de pH reduziram por conta da diminuição de chuvas ácidas que tem como consequência, a aceleração do intemperismo.

Assim como preconizaram Payen *et al.* (2016), Kaushal *et al.* (2018) demonstraram em sua análise que a salinização e a alcalinização não se restringem a regiões áridas, pois encontraram-se acopladas em muitas regiões úmidas nos Estados Unidos, principalmente por conta das atividades humanas e essas análises foram baseadas em resultados químicos dos rios, de longo prazo. Tendências positivas na salinização e na alcalinização da água doce em bacias hidrográficas que drenam os Estados Unidos e o Canadá, comuns em regiões úmidas do leste, onde a precipitação ácida e a densidade demográfica são relevantes.

Os autores concluíram que a síndrome é causada pela poluição salina através de ações antrópicas como a deposição de sal em estradas, escoamento de irrigação, lançamento de esgotos, mineração, urbanização e o intemperismo acelerado por essas ações. A quantidade crescente de sais, com bases fortes e carbonatos, promove o aumento do pH, da alcalinização e do sódio nas águas.

Payen *et al.* (2016) elaboraram uma revisão abordando os principais estudos e de maneira geral, a ação antrópica na salinização de corpos hídricos e do solo, estando estes,

intimamente relacionados. O estudo propôs uma categorização dos processos de salinização em quatro tipos principais: a mudança no uso da terra, irrigação, eliminação de salmoura e uso excessivo de um corpo de água, identificando fatores gerenciais, biofísicos e ações humanas.

Nesse trabalho foram citados autores como Feitz e Lundie (2002) que abordaram a salinização associada a irrigação com propensão a danos a estrutura do solo e a acumular sódio; Amores *et al.* (2013) abrangendo a supressão de grandes volumes de água subterrânea para o aumento da salinização; a eliminação da salmoura proveniente de dessalinização de água do mar e sua ecotoxicidade aquática por Zhou *et al.* (2013) e por fim, apresentando um estudo de Leske e Buckley (2003 e 2004) que trata da libertação de sal na atmosfera e sua ecotoxicidade na biodiversidade, incluindo as culturas.

Todos esses trabalhos aplicaram parâmetros locais e utilizaram fatores multiplicativos caracterizando o perigo de sodificação e seus efeitos nos ambientes. Payen *et al.* (2016) consideraram que esses métodos fornecem abordagens metodológicas relevantes para a modelagem do impacto da salinização, mas possuem limitações como intensa exigência de dados como no caso de Feitz e Lundie (2002) ou a validade geográfica restrita verificada em Amores *et al.* (2013), Feitz e Lundie (2002) e Leske e Buckley (2003, 2004). Cada um possui seu fator de perigo específico, enfatizando que os impactos causados pela salinização são dependentes do local, especialmente em relação a hidrologia, a qualidade da água, do clima e da irrigação, e não são globalmente aplicáveis.

Como conclusão, os impactos da salinização são importantes e prioritários na avaliação do ciclo da vida e devem ser considerados. Os métodos de mensuração, apesar de carecerem de mecanismos espaciais e ambientais, são importantes e relevantes. Payen *et al.* (2016) recomendaram, para todas as vias de salinização, uma abordagem ascendente onde: os sais e a água são considerados móveis e os seus efeitos estão interligados; que deverá estar de acordo com a norma ISO que preceitua relacionar uma consequência com uma causa; permitir a avaliação de impactos fora e dentro da região; que é a melhor forma de discriminar os sistemas em que a fase agrícola é predominante e suporta um eco-design confiável.

William (1999) tratou da problemática da salinização como fenômeno de importância global para as águas em terras áridas e semiáridas. Essas terras secas abrangem cerca de um terço da área terrestre do mundo. Foram apontadas como principais causas da salinização no mundo, o desvio excessivo de águas fluviais para a agricultura e outros usos que com o decréscimo das entradas, o equilíbrio hidrológico e o volume do lago são alterados aumentando a concentração de sais.

Como forma de prevenção ao problema, William (1999) deduz que o gerenciamento deve restringir o desvio de água dos corpos hídricos, como uma forma óbvia de se evitar a salinização. Mas, para implementar essas restrições de usos, é necessário um conhecimento claro das perdas envolvidas se os mesmos continuarem e ações para compensar a menor disponibilidade hídrica. O Mono Lake, no Estado da Califórnia, Estados Unidos foi um exemplo bem documentado, citado por William (1999), em que essas práticas contribuíram para o sucesso da não salinização.

Os primeiros trabalhos realizados no Brasil sobre qualidade da água e salinização foram citados por Santiago (2010) em sua dissertação, sendo Costa (1963; 1965) o primeiro a abordar o problema, iniciando os estudos em mecanismos geoquímicos ao indicar que a dissolução mineral e a precipitação de compostos são responsáveis pela salinização de águas subterrâneas no Nordeste brasileiro. Serafim Junior (2012) cita exemplos significativos de salinização encontrados no pantanal do Mato Grosso do Sul, nas chamadas “salinas”, que são corpos hídricos que raramente são afetados pelas cheias da região, apresentando elevado grau de salinidade e altos teores de sódio e potássio.

A maioria dos estudos no país acerca do tema, se concentram no Nordeste brasileiro por se tratar de um problema recorrente em regiões áridas e semiáridas (WAHED *et al.*, 2014), onde o represamento de águas tornou-se fundamental para a conservação de água, embora Payen *et al.* (2016) afirmaram que nenhuma zona climática esteja isenta de salinização. Esse fato foi corroborado por Kaushal *et al.* (2018) em um estudo realizado em rios do norte dos Estados Unidos, situados em regiões úmidas e que apresentaram salinização e alcalinização em suas bacias, mas nesses casos, ações antrópicas foram os atores principais, acelerando processos naturais como o intemperismo.

Os diversos estudos que foram realizados elencam análise de composições químicas, causas e busca de soluções para a problemática (SANTOS; OLIVEIRA; MASSARO, 2000; SANTOS; SANTOS; ALEXANDRINO, 2011; PALÁCIO *et al.*, 2011; SALES *et al.*, 2014; ALMEIDA; FRISCHKORN, 2015; SANTOS; PEIXOTO; ALVES, 2017; LIMA *et al.*, 2017; ALENCAR *et al.*, 2018).

O estado do Ceará concentra grandes estudos na área, por conta de seu histórico de escassez hídrica e a conseqüente salinização que vem enfrentando. Palácio *et al.* (2011) analisaram a similaridade relacionada a salinidade em 48 reservatórios do Estado, utilizando análise multivariada de dados através de agrupamento hierárquico para identificar os fatores relevantes para esse problema. Os parâmetros determinados foram as concentrações de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , condutividade elétrica (CE) e razão de adsorção de sódio (RAS) e a

conclusão apontou que os íons mais representativos na variabilidade foram os  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ , junto com a condutividade elétrica.

Conforme Palácio *et al.* (2011), esses 48 reservatórios foram divididos em quatro grupos, dos quais nos dois primeiros, a salinidade foi definida como proveniente de ações naturais. Os outros grupos obtiveram indicativo de, além de salinização através de condições naturais, ocorrência de ações antrópicas próximas aos reservatórios.

O primeiro grupo, enquadrado nos grupos de ocorrência de salinidade como consequência natural, tem seus reservatórios, em sua maioria, localizados no norte do Estado, possuindo influência de composição química de rochas, aerossóis marinhos e evaporação. Os reservatórios do grupo 2, no sul do Estado do Ceará, tem sua salinidade provenientes da composição química de rochas calcárias e do cristalino. Os demais reservatórios, nos grupos 3 e 4, Pedras Brancas, Castro e Pompeu Sobrinho, com localizações próximas e no centro-leste do Estado, tem salinidade proveniente de causas naturais e antropogênicas com um adendo ao reservatório Pompeu Sobrinho, que foi superdimensionado, dificultando a renovação de suas águas (PALÁCIO *et al.*, 2011).

Ainda na região do Nordeste brasileiro, especificamente no Ceará, Sales *et al.* (2014) verificou que o nível de salinidade aumentava com a proximidade do semiárido, ao analisar sete reservatórios no Estado. Esse estudo tinha por objetivo avaliar a variabilidade espacial da salinidade da água de alguns reservatórios da bacia metropolitana do Ceará e desenvolver e validar modelos empíricos, onde as concentrações dos íons cloreto e sódio, possam ser estimadas com base na condutividade elétrica da água (CE), visto sua fácil mensuração por condutivímetro portátil.

Como conclusões, Sales *et al.* (2014) inferiram que alguns reservatórios apresentaram concentrações elevadas de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , impedindo seu uso na irrigação e no abastecimento humano, especificamente os reservatórios Castro e Pompeu Sobrinho. Observaram, dentro da chamada bacia metropolitana, dois grupos de açudes distintos em que um apresentou baixa salinidade, integrado por Pacajus, Sítios Novos, Riachão e Pacoti, e o segundo grupo, apresentando elevada concentração de sais, composto pelos açudes Castro e Pompeu Sobrinho.

As águas dos sete reservatórios estudados por Sales *et al.* (2014) apresentaram riscos de salinização moderados e severos. Os modelos que foram desenvolvidos nas estimativas do cátion  $\text{Na}^+$  e do ânion  $\text{Cl}^-$  revelaram ótimo desempenho possibilitando a inferência dos mesmos baseados na condutividade elétrica, a despeito do que preconiza Drever (1997).

Na Bahia, foram realizadas diversas pesquisas acerca de salinização de reservatórios. Santos, Santos e Alexandrino (2011), por exemplo, analisaram dois reservatórios no Estado, mas submetidos a tipologia climática diferente. O objetivo era avaliar, através da condutividade elétrica (CE), em sua variação temporal, e teores de sódio, potássio, cálcio e magnésio, a influência do regime hidrológico no processo de salinização no reservatório de Anajé que integra o semiárido e o de Água Fria, na zona de transição da Mata Atlântica, ambos no sudoeste da Bahia.

As determinações de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  foram realizadas através de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Os resultados obtidos indicaram que a circulação e a distribuição dos íons em ambos os sistemas aquáticos são relativamente bem definidas. Entretanto, foi observado que as águas do reservatório Anajé apresentaram as maiores variações nos valores da condutividade elétrica e da razão de adsorção do sódio (SAR) entre os dois períodos de coleta, mostrando assim, uma maior influência do regime de chuva na qualidade da água dos reservatórios localizados em regiões semiáridas.

Santos, Oliveira e Massaro (2000) deram importante contribuição para o tema ao avaliar parâmetros indicativos do processo de salinização a longo prazo, da Bacia do Rio de Contas, sudoeste da Bahia, objetivando fornecer dados para subsidiar medidas controladoras da dinâmica dos represamentos de água, através de um manejo adequado dos reservatórios.

As determinações das variações de Na, K, Ca e Mg em amostras de água coletadas nos reservatórios dessa bacia, junto com a análise do tempo de retenção hidráulica (ou de residência) e a idade dos reservatórios, os fizeram concluir que “nas represas construídas sem um planejamento adequado, onde a demanda da água tornou-se insignificante em relação ao estoque, o processo de salinização está sendo favorecido” (SANTOS; OLIVEIRA; MASSARO, 2000, p. 455).

Esse uso insignificante, diante da capacidade do reservatório, foi classificado como demanda irregular. A evolução do processo de salinização nos reservatórios de demanda irregular ficou evidente quando compararam dados de dois deles, Divino, com demanda irregular, e Morrinhos, com demanda regular, construídos no mesmo ano de 1957, com certa proximidade e que apresentaram características bem diferentes. Divino apresentou uma condutividade elétrica seis vezes maior que a do reservatório de Morrinhos.

Ficou latente com o trabalho de Santos, Oliveira e Massaro (2000) que a renovação das águas dos reservatórios é uma importante dinâmica para minimizar a salinização e essa renovação se dá pela prática de demandas regulares, reduzindo o tempo de residência da água. Represas construídas sem um planejamento adequado, com a finalidade somente de estocar

água, estão se constituindo em objetos de deterioração dos recursos hídricos, devido a concentração, por evaporação, de espécies químicas em solução.

No âmbito do Estado do Sergipe, tem-se o trabalho de Alencar *et al.* (2018) que classificaram os reservatórios de Algodoeiro, Glória e Carira, através do Diagrama de Richards (Delgado *et al.*, 2010) em “nível muito alto de salinidade”, indicando como possíveis causas, a afluência de águas com teores elevados de sais, e o grande período em que as águas ficam acumuladas sem renovação favorecendo a evaporação excessiva e a precipitação de sais.

Santos, Peixoto e Alves (2017) avaliaram a qualidade da água em outro reservatório de Sergipe, o Poção da Ribeira, em relação à dominância iônica e suas características para uso na irrigação. Foi elaborado um plano de coleta de amostras de água superficial, levando-se em consideração a distribuição das chuvas para a região (períodos secos e chuvosos), totalizando sete campanhas amostrais distribuídas nos anos de 2013, 2014 e 2015, sendo coletada uma amostra de água para cada campanha.

Em cada amostra foram analisados os seguintes parâmetros: condutividade elétrica (CE), cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), sódio ( $\text{Na}^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) e sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Para a análise da dominância iônica foi utilizada a técnica de balanço iônico, efetuada através da ferramenta geoquímica gráfica denominada diagrama de Piper. Nos períodos chuvosos, as águas foram classificadas, predominantemente, como mistas/cloretadas e as estações secas como sódicas/cloretadas, mostrando a influência das precipitações na composição química das águas. Quanto ao uso para irrigação, a avaliação revelou um baixo risco de sodicidade e risco médio de salinização.

### 3.3 PROCESSOS GEOQUÍMICOS DA ÁGUA.

A qualidade da água e o processo de salinização que acomete os corpos hídricos tem como ferramenta importante, para as suas determinações, o estudo da geoquímica envolvida em sua composição (WAHED, 2015). Geologia e clima são os principais fatores naturais que controlam a química da maioria das águas (WAHED, 2015), através de ações identificadas por Gibbs (1970) como sendo o intemperismo das rochas e solos que promovem a dissolução mineral, a precipitação atmosférica capaz de arrastar componentes da atmosfera, a denominada “deposição seca” (DREVER, 1997) e que as conduzem as águas superficiais e

subterrâneas e a evaporação que remove a água pura da solução, induzindo a concentrações de sais, atingindo os índices de saturação e culminando em precipitações.

Os processos geoquímicos das águas têm por finalidade identificar e quantificar as principais propriedades e constituintes químicos, relacionando-os com o meio físico, que são os materiais formadores de rochas e solos (SANTIAGO, 2010). A salinização das águas, principalmente em regiões semiáridas, tem instigado uma busca por esses mecanismos que dominam sua química, objetivando identificar cada um dos processos geoquímicos presentes, suas possíveis fontes e com isso, antecipar futuras mudanças na composição dessas águas.

De acordo com Fontes *et al.* (2015) o uso de traçadores isotópicos aliados a geoquímicos permite diagnosticar a influência dos processos do ciclo hidrológico na origem dos componentes moleculares da água. Grande parte da precipitação retorna a atmosfera através da evaporação, deixando uma assinatura isotópica residual e esta, quando monitorada regularmente contém informações sobre o caminho terrestre da água e o seu tempo de afluência. Em análises envolvendo isótopos, consegue-se obter informações sobre a origem, evaporação, idade, infiltração e o escoamento da água, considerando que cada diferente isótopo de um mesmo elemento possui comportamento distinto (FONTES *et al.*, 2015).

O hidrogênio da molécula da água, junto aos íons maiores como principais traçadores isotópicos estáveis para análise de origem de composições. Dentre os íons maiores, destacam o íon cloreto, para águas naturais, por ser altamente conservativo e solúvel (FONTES *et al.*, 2015).

Gibbs (1970) em seu estudo, identificou os três processos primários que desencadeiam essas mudanças na composição, responsáveis pela química das águas superficiais e subterrâneas no mundo e que contribuem também para a síndrome da salinização, termo defendido por Kaushal *et al.* (2018), definindo-os como precipitação atmosférica, dominância rochosa (intemperismo) e o processo de evaporação-cristalização. Dependendo de diversos fatores como clima, uso e ocupação do solo, entre outros, um ou mais desses processos, terão relevância na composição química dos corpos hídricos.

Magalhães (2016) especifica que esses processos naturais que interferem no arranjo químico, são a geologia, a pedologia (espécies minerais, tipos de solos); a química (solubilidade dos minerais); a geomorfologia (variações de relevo), os aspectos climáticos (precipitação, temperatura, evaporação) e biológicos (cobertura vegetal, presença de organismos).

Segundo Gibbs (1970), as águas doces têm em sua composição o cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) como cátion maior e nas águas salinas, o sódio ( $\text{Na}^+$ ). A relação entre esses dois íons,  $\text{Na}/\text{Ca}+\text{Na}$  e

os sólidos totais dissolvidos (STD), através do diagrama desenvolvido por ele, é bastante utilizada para discutir os processos que controlam a química da água.

O íon cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) define a dureza nas águas e é extensamente partilhado por rochas e solos, tendo como fontes geológicas principais a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e a dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). O íon sódio ( $\text{Na}^+$ ) possui como características a ampla distribuição em fontes minerais, estando associado tanto a carbonatos, quanto a sulfatos e cloretos; estabilidade química baixa dos minerais da qual integra; solubilidade elevada e difícil precipitação dos seus compostos químicos em solução (MAGALHÃES, 2016).

A água, ao ter contato com determinados ambientes, pode agregar compostos orgânicos e inorgânicos. Em caso de precipitação, ela capta solutos presentes na atmosfera e nas plantas (DREVER, 1997), em caso de solos e rochas, pode, através da lixiviação e fragmentação, reagir quimicamente diante da dissolução mineral (MAGALHÃES, 2016) e no caso da evaporação, a água pura é eliminada na forma de vapor, causando a concentração de sais. Cada um desses processos, tem importância na proporção de sólidos totais dissolvidos e na qualidade da mesma.

A precipitação é um fenômeno de transporte de água da atmosfera para a terra através da condensação do vapor d'água contido nela (STUDART; CAMPOS, 2006). Quando há a coalescência entre as gotículas de água da condensação, estas, por sua massa molecular, são depositadas na superfície terrestre e capazes de absorver solutos durante o percurso, através do contato com a atmosfera e outras superfícies. Esses solutos são transferidos da atmosfera para a superfície da Terra pela chamada “deposição seca” e pela “deposição oculta”. A ocorrência da primeira se dá de duas maneiras: (i) assimilação de partículas e gases de aerossol, muito pequenas, pela vegetação e superfícies molhadas, e (ii) através de sedimentação e impactação de partículas maiores de aerossol (DREVER, 1997). A deposição oculta é definida por Drever (1997) como sendo proveniente de neblinas e névoas, com possível mensuração e importante, principalmente em regiões poluídas, tornando-a fonte de acidez na precipitação.

Rios de regiões tropicais como África e a América do Sul, com baixo relevo e onde o volume de precipitação é alto, tendem a possuir baixo nível de salinidade e ter como mecanismo controlador de suas composições, a precipitação. Gibbs (1970) verificou que as águas desses locais, como os afluentes do rio Amazonas, possuíam composição similar a das precipitações atmosféricas e inclusive, com semelhanças com a composição marinha, pois verificou-se que, mesmo regiões afastadas da costa, essa similaridade foi diagnosticada, ocasionada pelos denominados aerossóis marinhos procedente de quebras das ondas do

oceano, liberando partículas de sais levadas pelos ventos (DREVER, 1997). Destarte, as águas ditas de baixa salinidade são controladas pelos sais fornecidos pela precipitação e em quantidade menor em relação aos lixiviados pelas rochas e solos. Elas variam em conteúdo iônico apresentando concentrações total de solutos diferentes (DREVER, 1997; SANTOS, 2016).

A composição das águas meteóricas está intrinsecamente relacionada a existência de fatores ambientais como poluição industrial, vegetação, relevo de cada região, carregando suas particularidades. Precipitações de regiões não poluídas são naturalmente ácidas, embora bem menos que em áreas industriais. Regiões litorâneas possuem como fonte principal de material dissolvido o sal marinho, apesar de que, em regiões mais afastadas, Gibbs (1970) tenha identificado traços de influência do aerossol marinho. A composição de um local pode variar muito com o tempo, as primeiras gotas de uma precipitação dispõem de maior concentração de solutos e ao final, relativamente diluída. A concentração total de solutos nas precipitações, pode ser semelhante para diferentes regiões, mas ilustrando proporções iônicas divergentes (DREVER, 1997).

O outro mecanismo geoquímico importante é o intemperismo. Rochas e solos podem ser responsáveis, dependendo do tipo e da região, pela dissolução de sais através de sua composição e permeabilidade, sendo este segundo, fator preponderante na magnitude da lixiviação. A mobilidade e a solubilidade dos componentes envolvidos no processo de intemperismo irão refletir a composição física e química das águas superficiais e subterrâneas (Drever, 1997). Parte dessa mobilidade e solubilidade é determinada pela deposição atmosférica ácida, carregada pela precipitação, que acelera o intemperismo químico sobre grandes escalas geográficas, devido à dissolução química e troca iônica em rochas e solos (KAUSHAL *et al.*, 2005). A salinização de corpos hídricos, pelo processo de intemperismo, é geralmente encontrado em áreas de formação rochosa cristalina (ALMEIDA; FRISCHKORN, 2015).

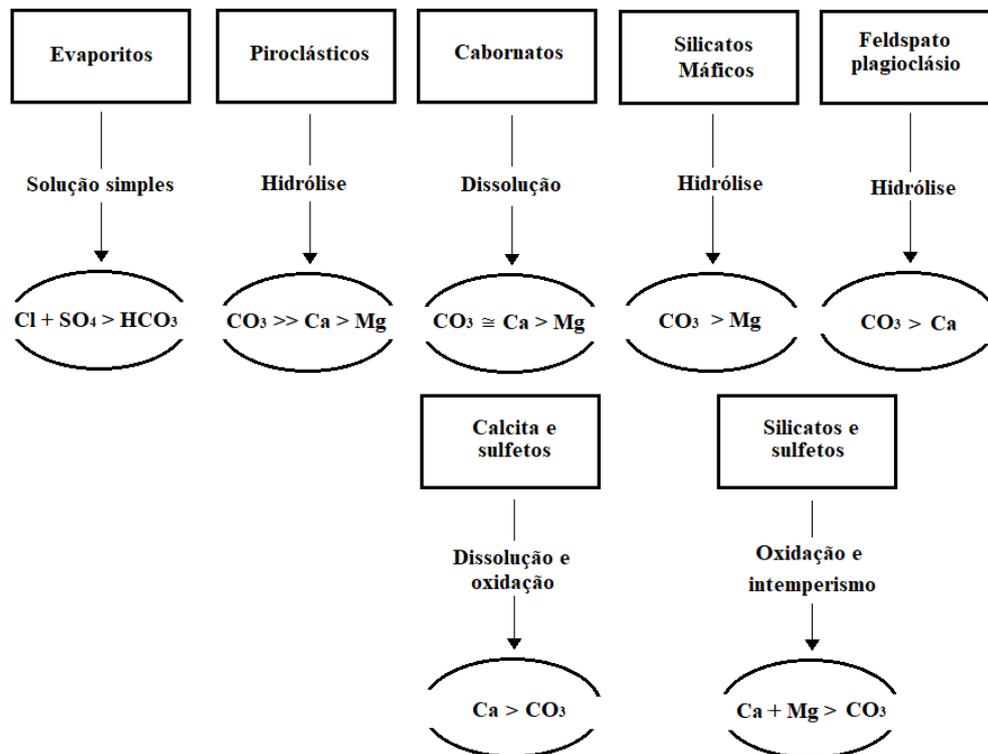
De acordo com Magalhães (2006), o intemperismo atua em duas vertentes: o processo físico e o químico. No primeiro caso, tem-se a simples fragmentação das rochas em pequenas partículas que acabam por ser lixiviados pelo escoamento da água em uma bacia hidrográfica. No segundo caso, há alteração mineral por meio de reações químicas como as de hidratação, hidrólise, dissolução, precipitação em grandes concentrações e a complexação, tendo como resultados a formação de minerais secundários e liberados íons solúveis. Em presença de água, as rochas denotam um comportamento instável e o processo de dissolução mineral pode ser interpretado como a busca do equilíbrio físico-químico desta relação.

Os solos contêm cátions e ânions com possibilidade de trocas e que se encontram em equilíbrio (DREVER, 1997). Os cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  são móveis e tendem a ser liberados facilmente por intemperismo;  $\text{K}^+$  tem mobilidade intermediária;  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  manifestam menor mobilidade e uma tendência a permanecer no solo. Desta forma, os plagioclásios, podem constituir fontes de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  para o ambiente aquático, enquanto que biotita e feldspato potássico podem ser fontes de  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  (MAGALHÃES, 2006).

Deocampo e Jones (2014) afirmaram que a evolução da química de lagos salinos se inicia a partir da aquisição de solutos via entrada e reações procedentes do intemperismo químico, sendo ditada pelas principais litologias da bacia contribuinte e com distribuição relativa. Pode estar associada a algumas rochas fundamentais, o modo de reação com a diluição em águas naturais e o resultado da relação entre os grandes cátions e ânions.

As principais reações e seus efeitos de diferentes mecanismos de solução mineral são apresentados na Figura 2. As razões iniciais  $(\text{Ca} + \text{Mg}) / \text{HCO}_3^-$  são mais importantes nos estágios iniciais da evolução das águas salinas. Quando o intemperismo de substratos geológicos é acelerado, pode contribuir para o aumento das concentrações dos principais íons em água, incluindo bicarbonato, cálcio, magnésio e potássio (KAUSHAL *et al.*, 2005).

**Figura 2** - Representação esquemática dos principais tipos de soluções produzidas pelo intemperismo



**Fonte:** Deocampo e Jones (2014)

A Figura 2 ilustra um esquema dos principais tipos de soluções produzidas pelo intemperismo, para diferentes tipos de rochas e com solubilidade diminuindo em direção a direita. Os solutos  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , referem-se a espécies aquosas totais em equivalentes e  $\text{CO}_3^{2-}$  refere-se a todas as espécies aquosas de carbonato.

O intemperismo do sulfeto é representado em um segundo nível, mostrando a possibilidade de processos de intemperismo concorrentes que podem reverter a relação  $(\text{Ca} + \text{Mg}) / \text{CO}_3$  em um importante determinante precoce das vias evolutivas da salmoura (DEOCAMPO; JONES, 2014, p. 445).

O intemperismo, em especial o químico, é um dos componentes basilares atuantes no processo de salinização das águas superficiais, como fornecedor primário dos sais ou como depositário destes (FONTES *et al.*, 2015), atrás apenas do processo de evaporação (GIBBS, 1970).

A evaporação é, normalmente, o principal mecanismo geoquímico de salinização de águas de reservatórios e rios em regiões semiáridas. Foi avaliado em alguns estudos de modelagem (WAHED *et al.*, 2014; ALMEIDA; FRISCHKORN, 2015; MERCHÁN *et al.*, 2015;) utilizando programa computacional e dados reais e experimentais para validação, aliados a métodos estatísticos. A evaporação, como parte de um fenômeno natural de ocorrência inevitável, altera as concentrações de íons presentes. De acordo com Drever (1997) isso resultará em um aumento no número de mols do íon presente em maior concentração relativa em solução, e diminuição do íon presente em menor concentração.

No decurso do processo evaporativo, os isótopos mais leves são favorecidos no vapor e na propagação molecular e como resultado, as águas de lagos e reservatórios enriquecem progressivamente de isótopos pesados, desenvolvendo sua assinatura isotópica (DEOCAMPO; JONES, 2014).

Para Fontes *et al.* (2015) a evaporação, além de retirar a água pura, concentrando os sais, promove a inversão sazonal da infiltração, na qual a água subterrânea move-se de maneira ascendente através do fenômeno de capilaridade do solo, sucedendo a mineralização de seus horizontes superficiais, precipitando sais dissolvidos contidos nessas águas e cimentando grãos que acabam por salinizar o solo. Com ajuda da precipitação, o processo de intemperismo e lixiviação se encarregam de conduzir esses sais até os reservatórios e rios, salinizando-os.

Na avaliação da evolução evaporativa, é geralmente oportuno relacionar as concentrações particulares dos solutos a um soluto conservativo. Para águas com pequenas concentrações de sais usa-se o cloreto e em águas supersaturadas, o brometo em relação a

halita. O comportamento plotado com solutos conservadores pode indicar os diferentes percursos dos demais solutos e diagnósticos (DEOCAMPO; JONES, 2014).

Wahed *et al.* (2014) realizaram a modelagem geoquímica do processo de evaporação no lago endorreico Qarun, Egito, utilizando o *software* PHREEQC e a composição química de seus tributários. O objetivo desse trabalho foi avaliar a evolução geoquímica da água do lago e determinar o principal mecanismo de controle de sua composição química. Para isso, foram coletadas 3 matrizes de amostras de água, em junho de 2010, 2011 e 2012, apontando valores médios das concentrações dos íons maiores.

O modelo simulado demonstrou que o processo de evaporação-cristalização é o principal mecanismo de controle de evolução da química da água do lago, onde os íons maiores são  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  e foram concentrados no lago por evaporação, enquanto  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$  são esgotados pela precipitação de calcita. Esses parâmetros obtidos através da simulação foram considerados fidedignos as condições reais das águas do lago.

O estudo de Wahed *et al.* (2014) analisou ainda a concordância dessa simulação utilizando o PHREEQC e o modelo evolutivo de Hardie-Eugster (1970) modificado por Drever (1982). Por esse esquema de evolução de águas por evaporação primeiramente ocorreu a precipitação da calcita e através de uma divisão química, na qual o cálcio se apresentou em maior quantidade em relação ao bicarbonato (representando a alcalinidade da água), seguindo então pelo caminho II proposto fazendo com que o cálcio se acumulasse em solução, enquanto que o bicarbonato reduziu. A precipitação seguinte foi a da gipsita, causando a segunda divisão química que depende da concentração de cálcio diante do  $\text{SO}_4^{2-}$ . Como sulfato estava em maior concentração, a solução então seguiu o caminho em que o cálcio é removido e o sulfato se acumula, fazendo com que atinja a composição final da água do lago Qarun, representada pelos íons maiores  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$ .

Merchán *et al.* (2015) realizaram um estudo multidisciplinar agregando dados laboratoriais e de campo, estatísticas e modelagem inversa para identificar os processos geoquímicos responsáveis pela salinização da água na bacia do Lerma, localizada ao norte da Espanha. O intuito era avaliar a evolução geoquímica através do *software* PHREEQC e do diagrama de Piper, identificando as possíveis causas antropogênicas e naturais para a concentração de sais na água. Foram coletadas amostras de água de precipitação, da irrigação, lençol freático e águas superficiais, além de amostras de solos, na qual o processo de lixiviação foi avaliado e que foram classificados em dois grupos: sedimentos quaternários de baixa salinidade e alta permeabilidade e sedimentos terciários de alta salinidade e muito

baixa permeabilidade. Foram feitos calculos de balanço de massa utilizando o PHREEQC para comparação.

Os dados hidroquímicos obtidos das amostras foram interpretados utilizando diagrama de Piper e proporções iônicas, e para a qualidade da água, utilizou-se indicadores para fins de irrigação como adsorção de sódio e relação de Kelly. A evolução das razões iônicas foram avaliadas com relação ao aumento da salinidade, utilizando o cloreto e o sulfato, e estes, plotados entre si, mostraram uma forte correlação sugerindo mesma proveniência, de sedimentos terciários de alta salinidade.

Como conclusão, Merchán *et al.* (2015) indicaram que, o aumento da salinidade foi proveniente de intemperismo, através da troca catiônica e precipitação da calcita e da gipsita nas águas superficiais, sendo os sedimentos terciários, os responsáveis pelo processo. Não constatarem contribuição significativa de cunho antropogênico, apesar de que, compostos fornecidos exclusivamente pela poluição agrícola, como o  $\text{NH}_4^+$ , o carbono orgânico e o fosfato não foram incluídos neste estudo. No caso das águas subterrâneas, as amostras revelaram um equilíbrio entre a calcita e a dolomita e uma subsaturação de gipsita, que segundo os mesmos, possivelmente essa dissolução da gipsita força a precipitação de calcita e a dissolução dolomítica.

No Brasil, ainda há poucos estudos na área da geoquímica das águas, como o desenvolvido por Alencar *et al.* (2018), Santos, Peixoto e Alves (2017), Almeida e Frischkorn (2015) e Costa (1963; 1965) citado por Santiago (2010) que já retratava a dissolução mineral como responsável por salinizar águas.

Almeida e Frischkorn (2015) analisaram os principais processos responsáveis pelo aumento da salinidade, no período não chuvoso, de um aquífero aluvial no sudeste do município de Quixeramobim, Ceará, com intuito de identificá-los e quantificá-los. O aquífero, localizado no rio Forquilha, se estende por 30 km até o reservatório Riacho Verde. Foram utilizadas 39 análises hidroquímicas, divididas em três grupos primários: o de águas do bolsão cristalino, o de águas do reservatório e o de águas dos poços do aquífero aluvial. Foram criados dois novos grupos com taxas de mistura de 1: 1 e 3: 1 entre as águas do reservatório e o cristalino e outros 3 foram criados, para estudo de evaporação direta, com concentrações de 1,5x, 2,5x e 3,5x dos sais das águas do reservatório, que são responsáveis pela recarga do aquífero durante o período seco, através do liberação de água do reservatório de Riacho Verde, e fazer comparação com os três grupos primários.

Com isso, através de um *software* de estatística, formados de acordo com seus fatores mais representativos, foi feita uma análise estatística multivariada. Também foi realizada uma

modelagem geoquímica inversa para caracterizar o comportamento hidrogeoquímico das águas subterrâneas no aquífero aluvial ao longo da bacia hidrográfica de Forquilha, identificando e quantificando os processos combinados, precipitação, dissolução, trocas iônicas e sorção, que contribuíram para uma mudança na composição química da água.

A conclusão de Almeida e Frischkorn (2015) foi que a evaporação, através da confirmação de argumentos estatísticos, descreve adequadamente o mecanismo de salinização de águas aluviais, sendo justificável, a contribuição em determinados pontos, das fendas cristalinas para esse processo. Outras contribuições, como a dissolução mineral, também são necessárias para a formação da composição final.

Em outro estudo sobre salinização, Alencar *et al.* (2018) investigaram os processos geoquímicos envolvidos nos reservatórios Algodoeiro, Glória e Carira, no Estado do Sergipe usando o diagrama de Gibbs (1970) e o modelo evolutivo de Hardie-Eugster (1970) modificado por Drever (1982). Foram coletadas amostras nos períodos seco e chuvoso de 2013 e 2014 e através destas, determinados os parâmetros temperatura, pH, sólidos totais dissolvidos, os cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e o  $\text{Ca}^{2+}$  e os ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . Obtiveram a seguinte abundância iônica:  $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} \gg \text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Cl}^- \gg \text{HCO}_3^-$ .

Baseados no modelo de Hardie-Eugster (1980) adaptado por Drever (1997), Alencar *et al.* (2018) definiram as variações geoquímicas através das precipitações de compostos e das divisões químicas propostas por esse modelo. Durante a evaporação da água bruta, a calcita precipitou primeiro devido ao fato da alcalinidade apresentar-se, em equivalentes, inferior ao cálcio, causando a primeira divisão química e a remoção de bicarbonato. Em seguida, ocorre a remoção do sulfato pela precipitação da gipsita. Após essas duas divisões químicas, a água atinge sua composição iônica atual, com elevadas concentrações de cloreto, sódio e magnésio e com baixas concentrações de bicarbonato e sulfato, indicando que, tanto pelo modelo de Hardie-Eugster, quanto pelo diagrama de Gibbs (1970), essa composição foi construída através do processo de evaporação.

## 4. MATERIAIS E MÉTODO

### 4.1 ÁREA DE ESTUDO

#### 4.1.1 Semiárido Brasileiro e Agreste Central Sergipano

O semiárido brasileiro é uma região caracterizada pelo clima seco, com poucas chuvas e elevada evapotranspiração (BRASIL, 2018). Tem como traço principal as frequentes secas que podem ser caracterizadas pela ausência, escassez, alta variabilidade espacial e temporal das chuvas. Não sendo rara a sucessão de anos seguidos de seca (SUDENE, 2018).

Segundo Brasil (2018), o semiárido brasileiro compreende uma área de 1,03 milhão de km<sup>2</sup> (12% da área do País) e atualmente agrega uma população de 27 milhões de pessoas (12% da população brasileira) vivendo em 1.262 municípios de nove estados da Federação. Destes, 73 municípios foram incluídos em decorrência da seca prolongada, em novembro de 2017, considerando contiguidade e variabilidade nos indicadores por meio da Resolução N° 115, aprovada pelo Conselho Deliberativo da SUDENE em 23 de novembro de 2017.

A representatividade do semiárido em cada Estado, considerando os municípios incluídos na delimitação dessa região, é apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1** – Municípios do Semiárido, por Estado.

<b>Estado</b>	<b>Municípios dentro do Semiárido</b>	<b>Municípios fora do Semiárido</b>
<b>Bahia</b>	278 (66,67%)	139
<b>Paraíba</b>	194 (87,00%)	29
<b>Piauí</b>	185 (82,60%)	39
<b>Ceará</b>	175 (95,10%)	9
<b>Rio G. do Norte</b>	147 (88,02%)	20
<b>Pernambuco</b>	123 (66,50%)	62
<b>Minas Gerais</b>	91 (10,67%)	762
<b>Alagoas</b>	38 (37,25%)	64
<b>Sergipe</b>	29 (38,67%)	46
<b>Maranhão</b>	2 (0,92%)	215
<b>Total</b>	<b>1.262</b>	<b>1.383</b>

**Fonte:** Adaptado de SUDENE (2018)

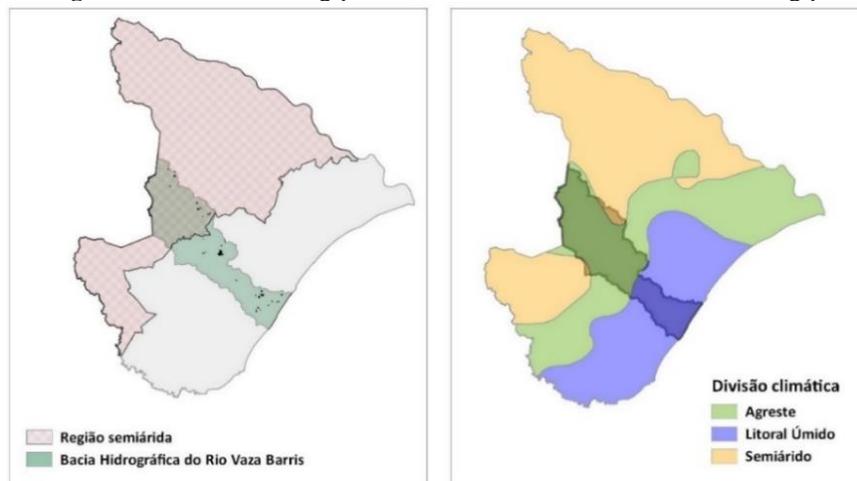
A região está delimitada com base na isoieta de 800 mm de precipitação média anual; no índice de aridez de até 0,5 inferido através de balanço hídrico que associa as precipitações e a evapotranspiração potencial por Thorntwaite; e no risco de seca maior do que 60%, considerando todos os dias do ano.

Como características do semiárido, a SUDENE (2018) preceitua que:

- As precipitações médias anuais devem ser iguais ou inferiores a 800 mm;
- A insolação média de 2.800 h/ano;
- As temperaturas médias anuais oscilam entre de 23° a 27° C;
- O regime de chuvas é marcado pela irregularidade no espaço/tempo;
- Há o domínio do Bioma Caatinga;
- Os solos, em sua maioria, são areno-argilosos e pobres em matéria orgânica;
- Possuem como substrato dominante, o cristalino, capaz de promover intensos escoamentos superficiais sob abundante precipitação;
- Há alta incidência de rios temporários ou intermitentes, devido à baixa retenção do solo;
- As águas subterrâneas com bacias sedimentares ou cristalinas, sendo as primeiras de boa vazão e qualidade;
- Representam 57,53 % da área do Nordeste brasileiro e 40,54 % de sua população;

O Estado do Sergipe possui 51% de sua área classificada como semiárida, abrangendo 29 municípios, entre eles, Frei Paulo onde está localizado o Reservatório de Coité e Carira, com o reservatório de mesmo nome. Especificamente trata-se de uma área de 11.176,47 km<sup>2</sup> (SERHMA, 2018). No âmbito estadual, a região semiárida localiza-se em uma zona de transição que de acordo com a divisão climática do Estado (SERHMA, 2018), denomina-se agreste e é apresentada na Figura 3.

**Figura 3** – Semiárido sergipano e divisão climática do Estado do Sergipe



Fonte: Adaptado de SERHMA (2018).

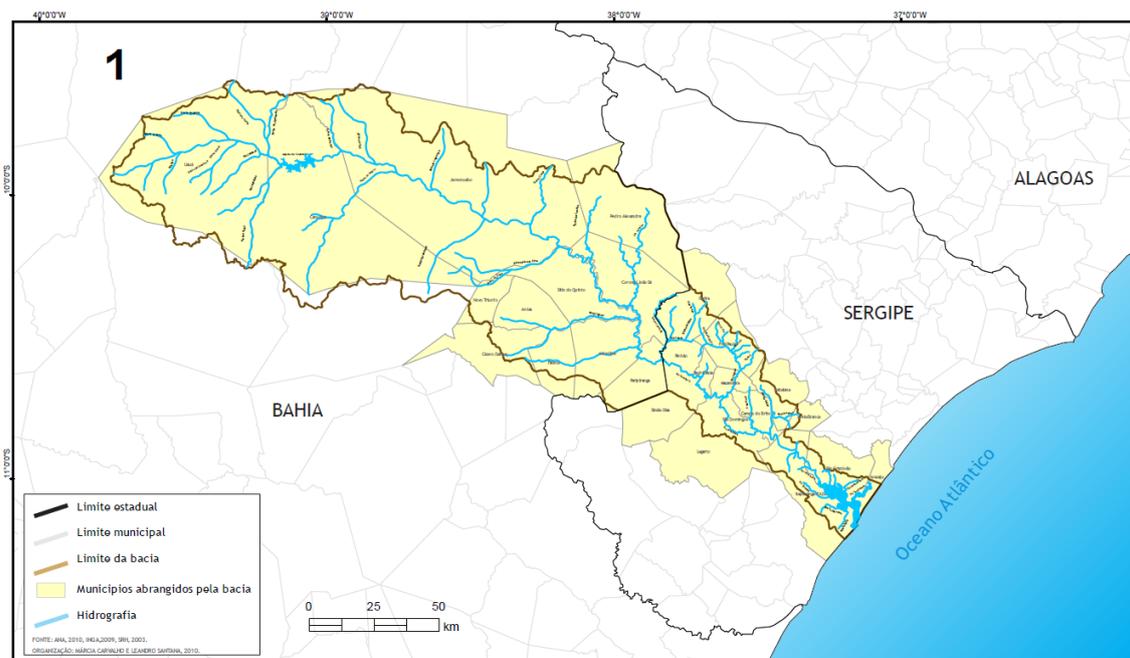
#### 4.1.2 Bacia do Rio Vaza-Barris

Situada na Região Hidrográfica Atlântico Leste, a bacia do rio Vaza-Barris está inserida em duas das oito unidades hidrográficas desse território, a unidade Vaza-Barris e a Litorânea SE-BA (MATOS; ROCHA; OLIVEIRA, 2018). Excetuando-se o baixo São Francisco, todas as demais bacias do Estado do Sergipe estão inseridas nesse recorte espacial, compreendendo 4% de seu total (ANA, 2015), com climas que variam do subúmido, no litoral, ao semiárido, a oeste do Estado (SERHMA, 2010).

A bacia do Vaza-Barris possui uma área de 16.787 km<sup>2</sup> transpondo os Estados da Bahia e do Sergipe. Está dividida em alto, médio e baixo Vaza-Barris, sendo os dois primeiros localizados na Bahia, abarcando 84% de seu território, enquanto que Sergipe tem apenas 16% da bacia drenando suas terras. A área estende-se entre as coordenadas 9° 30' a 11°S e 37° a 39° 45'O, mostrado na Figura 4.

Carvalho e Fontes (2013) e Carvalho (2012) regionalizaram o trecho sergipano da Bacia Vaza-Barris em seu estudo, dividindo-o em três subunidades, considerando o componente climático que influencia fortemente a questão hídrica.

**Figura 4 - Bacia hidrográfica do Vaza-Barris**



**Fonte:** Carvalho (2012)

Ao todo, 14 municípios fazem parte da Bacia e destes, nove tem a sua sede municipal inserida nesta extensão. Destarte, segundo Carvalho e Fontes (2013), a três subunidades foram categorizadas da seguinte maneira:

Os municípios que apresentam mais de 75% de seu território totalmente inseridos no Polígono das Secas, não apresentando a influência estuarina, foram considerados como integrantes do alto-baixo curso – Carira, Frei Paulo, Pedra Mole, Pinhão, Simão Dias e Macambira. Os municípios com menos de 75% de seus territórios inseridos no Polígono das Secas e que não apresentam influência estuarina integram o médio-baixo curso – Lagarto, São Domingos, Itabaiana, Campo do Brito e Areia Branca. Por fim, os municípios fora do Polígono das Secas e que apresentam influência estuarina estão efetivamente no Baixo curso - São Cristóvão, Itaporanga d’Ajuda e Aracaju.

A SERHMA (2010) também considera uma subdivisão territorial da bacia, para fins de planejamento, na qual o Rio Vaza-Barris, em seu trajeto em solo sergipano atravessa três regiões climáticas distintas, a região Semiárida, a Agreste e a Subúmida, cada uma com suas particularidades, conforme Tabela 2.

**Tabela 2** – Características hidrológicas das regiões climáticas do Estado do Sergipe

Região	Temperatura (°C)		Precipitação média anual (mm)	Evapotranspiração média anual (mm)	Municípios	Área do Estado (Km <sup>2</sup> )
	Mínima	Máxima				
Semiárida	16	34	800	1.300	Pinhão, Pedra Mole e parte de Frei Paulo	790
Agreste	18	32	850	1.300	parte de Frei Paulo, Macambira, Campo do Brito e São Domingos.	1.087,50
Subúmida	19	30	1.500	1.400	Itaporanga d’Ajuda e São Cristóvão.	1.172,50

**Fonte:** SERHMA (2010)

O trecho da bacia que atravessa o Estado do Sergipe, situa-se no quadrante de coordenadas geográficas com latitudes 10°10’00’’ e 11°10’00’’ S, e longitudes 37°00’00’’ e 37°50’00’’ O, delimitando uma área de 2.559,0 km<sup>2</sup> (CARVALHO, 2012).

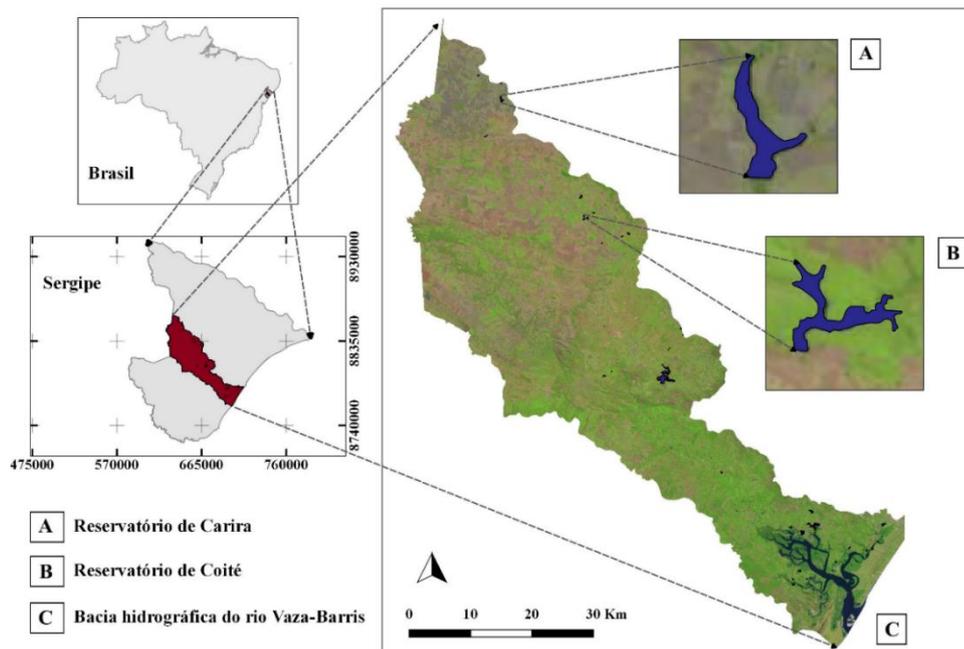
O seu principal curso d’água é o Rio Vaza-Barris, sendo considerado um importante corpo hídrico do Atlântico Leste (MATOS; ROCHA; OLIVEIRA, 2018). Sua nascente localiza-se no sopé da Serra dos Macacos, no sertão da Bahia, próximo ao município de Uauá

e atravessa o território de Sergipe no sentido Oeste-Leste com uma extensão total de 3.300 km (GARCIA; FERREIRA; ALVES, 2011). Deságua no oceano Atlântico entre os municípios de São Cristóvão e Itaporanga d'Ajuda.

Mesmo com uma área significativa, o fluxo do rio, no trecho em que percorre o Estado da Bahia é intermitente e com baixa densidade demográfica, tornando-se perene apenas no Estado de Sergipe (MUNDURUCA, 2008; CARVALHO, 2012;). Entre seus principais tributários sergipanos tem-se o rio das Pedras, rio Chinduva, rio Pamaropama, rio Tejupeba, rio do Lombo, rio Jacoca, rio Salgado e rio Traíras (MUNDURUCA, 2008).

Dentro do recorte físico-territorial da bacia do Vaza-Barris, estão inseridas as duas sub-bacias com seus respectivos reservatórios, que serão abordadas nesse estudo. A primeira delas é a do Grutão do Carira, localizada ao noroeste da Bacia Vaza-barris sergipana, no município de Carira, conforme a Figura 5 e ao norte tem-se o reservatório de Coité, no município de Frei Paulo.

**Figura 5** - Recorte físico-territorial da bacia do Vaza-Barris e os reservatórios de Carira e Coité.



**Fonte:** Autoria própria

A importância econômica da bacia encontra-se em seus usos múltiplos, dos quais tem mais relevância o abastecimento público e industrial, a irrigação, dessedentação de animais, a pesca, o turismo, a recreação e o lançamento de efluentes domésticos, industriais e agrícolas (CARVALHO, 2012). Munduruca (2008) considera a preservação de ictiofauna e de outros elementos da fauna e da flora da bacia um aspecto econômico importante.

#### 4.1.3 Reservatório de Carira

Localizado na região do Agreste Central Sergipano, precisamente no Município de Carira, o reservatório possui de tributário o Riacho Grotão do Carira (SERHMA, 2018; ANA, 2019), integrando o Alto Vaza-Barris no Estado do Sergipe (CARVALHO; FONTES, 2013) e o Baixo, considerando a bacia em sua totalidade. Sua construção foi iniciada em 1953 e concluída em 1955, com o objetivo de armazenar água para os períodos de seca, tendo uma capacidade de armazenamento de até 822 mil metros cúbicos, capaz de condicionar uma área hidráulica de 17,66 ha, pertinente a drenagem de uma área de 5,22 km<sup>2</sup> (SERHMA, 2018).

A bacia desse reservatório integra, segundo Sergipe (2014), o território Agreste Central, no centro-noroeste do Estado de Sergipe. Sua localização compreende as coordenadas geográficas 10° 22' 26,4" de latitude e 37° 41' 49,2" de longitude, datum Sirgas 2000 (SERHMA, 2018) e com uma altitude de 351 metros.

**Figura 6** – Reservatório de Carira, em julho de 2019, após período chuvoso e apresentando sangramento.



**Fonte:** Autoria própria.

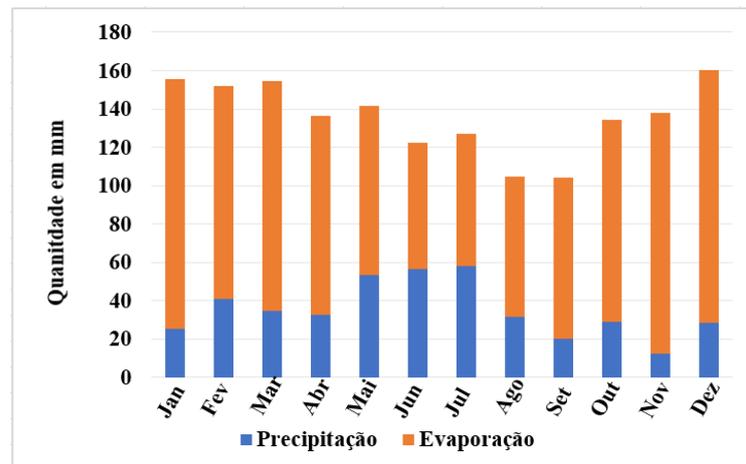
O Agreste Central Sergipano faz parte da divisão climática denominada agreste na qual predomina-se a transição entre o litoral e o sertão, trazendo consigo características das duas. Essa transição ocorre de leste para oeste, promovendo um decréscimo no volume de precipitação e quantidade de meses chuvosos, saindo assim do clima subúmido para o clima

semiárido brando (Sergipe, 2014). A precipitação média anual para a região tem sido de 780,7 mm, com predominância da estação chuvosa entre os meses de maio, junho e julho (SILVA *et al.*, 2015).

O clima da região, de acordo com a classificação climática de Köppen-Geiger, é o BSh (SILVA *et al.*, 2015) condizente com a delimitação proposta pela SUDENE (2018), o semiárido. O entorno do reservatório é caracterizado por uma vegetação de caatinga hiperxerófila, temperaturas médias anuais acima de 18°C e evaporação potencial anual maior que o volume médio anual precipitado (SILVA *et al.*, 2015).

Os dados climatológicos de precipitação e evaporação da região estão representados na Figura 7, na qual o volume de água repassado a atmosfera supera, na maioria dos meses, o volume precipitado.

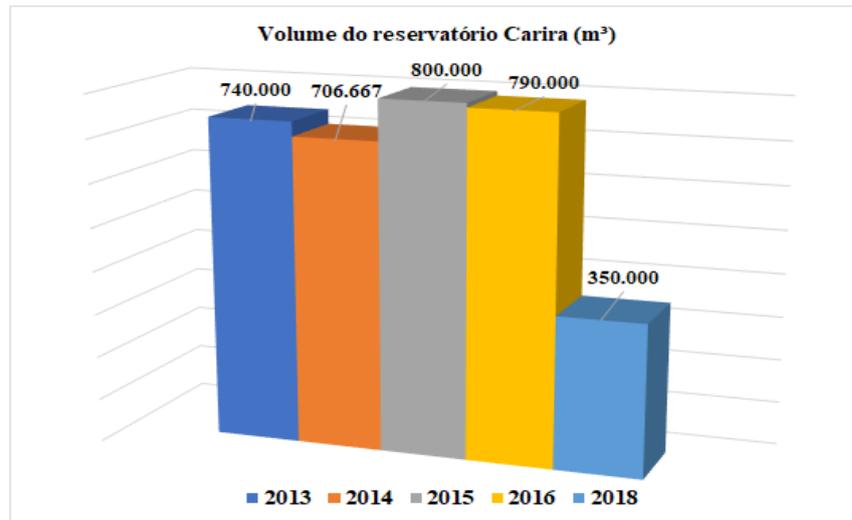
**Figura 7** – Dados climatológicos: Precipitação (estação 1037079) para os anos de 2013 a 2018 e evaporação da região.



Fonte: ANA (2019).

Apesar dos baixos valores de precipitação frente aos de evaporação, o volume de água armazenado do reservatório de Carira, manteve mais de 80% de sua capacidade desde o ano de 2013, com exceção de 2018, que com o período chuvoso fraco e as altas taxas de evaporação, armazenou menos de 50% de sua capacidade, conforme a Figura 8. Esses valores indicam a subutilização das águas armazenadas, tornando-as suscetíveis ao processo de evaporação.

**Figura 8** – Volume do reservatório Carira no período entre 2013 e 2018.



Fonte: ANA (2019).

Além da Caatinga, a cobertura vegetal na área de drenagem da sub-bacia é composta de pastos, áreas de plantio e pelo perímetro urbano da cidade de Carira (SILVA *et al.*, 2015) que conta com uma população de 20.007 pessoas (SERGIPE, 2014) cujos despejos domésticos são lançados no reservatório (BARRETO, 2009). Na agricultura são produzidos milho, feijão, fava, mandioca, girassol e na pecuária, bovinos (de leite e corte), equinos, galináceos, ovinos, caprinos e suínos (SERGIPE, 2014; SILVA *et al.*, 2015).

Seus usos preponderantes, para os quais foi projetado, eram agricultura, abastecimento humano, dessedentação animal e piscicultura. Atualmente é considerado, dentre os reservatórios operados pelo DNOCS, aquele com teor de salinização mais elevado. Hoje, sua utilização se resume a pesca, lazer e dessedentação animal (DNOCS, 2000; BARRETO, 2009).

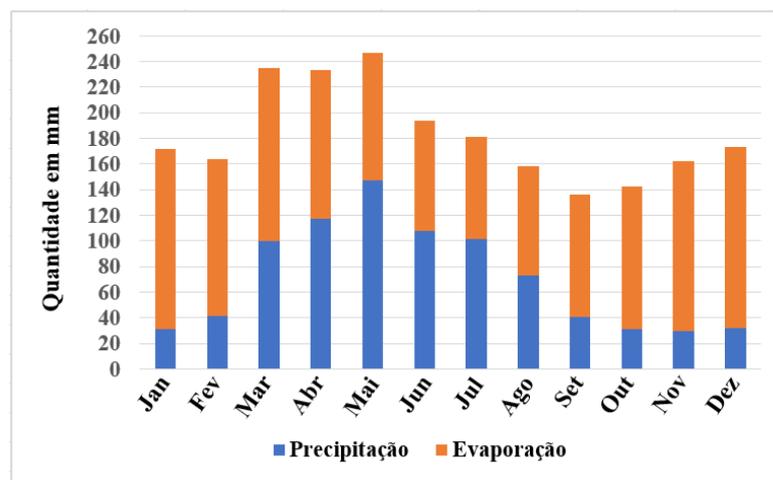
Com predominância de rochas do tipo metamórficas, o solo da Sub-bacia do Carira é derivado do quartzito, mármore e micaxisto da era neoproterozóico, e aquífero fissural (SANTOS *et al.*, 2001; SERGIPE, 2014; SERHMA, 2018) no chamado domínio Macururé, em que a maior parte de seu território é ocupado por pastagens e cultivos de grãos, em algumas áreas associados a caatinga e contando ainda com floresta estacional em pequenos trechos (SERHMA, 2018). Sua geomorfologia é composta pelo pediplano sertanejo formado por terrenos erodidos e relevos dissecados em colinas e interflúvios tabulares (SERGIPE, 2014; SERHMA, 2018).

#### 4.1.4 Reservatório de Coité

Também localizado no Agreste Central Sergipano e no semiárido brasileiro, o reservatório de Coité detém características similares as do reservatório de Carira. Por estar mais próximo do litoral, sua precipitação média anual é pouco superior, contabilizando 825 mm médios anuais e apesar deste dado ser superior ao alvitado pela SUDENE (2018), a região faz parte do semiárido por questões de contiguidade e variabilidade nos indicadores.

O período chuvoso da região compreende os meses de abril, maio e junho, sendo novembro, o mês mais seco, conforme exibido na Figura 9. A taxa de evaporação anual, estimada por interpolação de isoietas é de 1345 mm (superior ao total precipitado anualmente).

**Figura 9** – Dados climatológicos: Precipitação (estação 1037014, Frei Paulo, de 1913 a 1980) e evaporação.



Fonte: ANA (2019)

O reservatório de Coité está situado no município de Frei Paulo, Estado do Sergipe, com latitude 10° 33' 6,8" S e longitude 37° 34' 8,5" Om datum Sirgas 2000. Seu afluente é o rio Coité e foi construído entre 1929 e 1932, com a finalidade de abastecer a cidade, sendo, portanto, o segundo mais antigo do Estado (DNOCS, 2000). Sua bacia de drenagem está totalmente inserida no município de Frei Paulo.

**Figura 10** – Reservatório de Coité, em julho de 2019, finalizando o período chuvoso e apresentando sangramento.

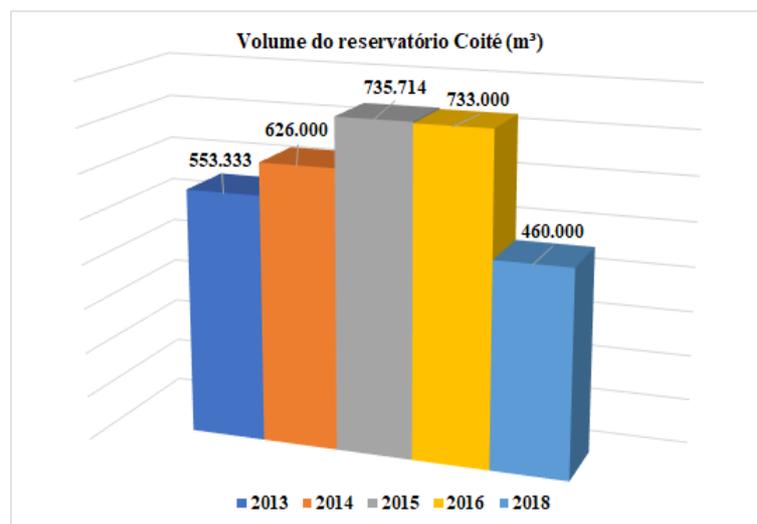


**Fonte:** Autoria própria

Assim como o Carira, pertence a divisão climática estadual Agreste, configurando uma zona de transição entre o litoral úmido e o semiárido, prevalecendo o segundo, com o Bioma Caatinga (SERGIPE, 2018). Sua capacidade é de 824 mil metros cúbicos em 188 m de altitude, ocupando uma área inundada de 26 hectares e drenando 10 km<sup>2</sup>.

A Figura 11 apresenta o volume de água armazenado pelo reservatório entre os anos de 2013 e 2018. A capacidade variou entre 56% e 90% do total nesse período.

**Figura 11** - Volume do reservatório Coité no período entre 2013 e 2018.



**Fonte:** ANA (2019)

Seus usos múltiplos consistiam em abastecimento humano, dessedentação animal, piscicultura e lazer, dos quais, o primeiro não é mais necessário desde a chegada da adutora do Alto Sertão (DNOCS, 2000; ANA, 2015).

Sua geomorfologia é composta de superfície pediplanada e a montante, relevos dissecados. As rochas da bacia são pertencentes a classe geológica metamórfica, passando a sedimentar nas proximidades do reservatório. A litologia é caracterizada por filito, metaconglomerado, metarenito, metograuvaca, rocha metavulcânica intermediária, rocha metavulcânica ácida, folhelho, metacalcário, metarritmito e rocha metavulcânica básica (SERHMA, 2018).

O aquífero dessa bacia classifica como fissural, em que a água circula por fraturas, fendas e falhas nas rochas, transformando-se em aquífero cárstico, próximo ao reservatório, e a água passa a circular pelas aberturas ou cavidades causadas pela dissolução de rochas, principalmente nos calcários (SERHMA, 2018).

#### 4.2 AMOSTRAGEM E ANÁLISES QUÍMICAS

Neste estudo foram utilizados os dados obtidos para as amostras coletadas no Programa de Monitoramento da Qualidade da Água das Bacias Hidrográficas do Estado de Sergipe (PMQA).

O PMQA teve início em 2013, tendo como órgão superior responsável pelo programa, a Superintendência Especial de Recursos Hídricos e Meio Ambiente (SERHMA) e a coordenação e execução da Superintendência de Recursos Hídricos (SRH). A execução técnica, envolvendo coleta das amostras, medidas de campo, análise das amostras, armazenamento e transferência dos dados, foi realizada pelo Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe (ITPS). O PMQA contempla 7 bacias hidrográficas e 18 reservatórios, num total de 59 estações de amostragem e 34 parâmetros da qualidade da água (ALVES *et al.*, 2018).

Foi utilizado também o conjunto de dados obtidos em nove campanhas de amostragem e contemplando apenas as seguintes variáveis: temperatura, pH, sólidos totais dissolvidos, sódio, potássio, cálcio, magnésio, cloreto, sulfato e bicarbonatos.

As amostras de água de superfície foram coletadas nos períodos seco e chuvoso de 2013 a 2018. As localizações das estações de amostragem são apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3** - Descrição das estações de amostragem.

<b>Amostra</b>	<b>Código</b>	<b>Cidade</b>	<b>Manancial</b>	<b>Coordenadas geográficas</b>
P1	50126000	Frei Paulo	Rio Coité	10° 33' 00'' S 37° 34' 12'' W
P2	50101000	Carira	Rio Grotão do Carira	10° 22' 12'' S 37° 42' 00'' W

**Fonte:** SERHMA (2018)

As amostras foram coletadas e analisadas pelo ITPS (Laboratório de Química da Água), seguindo os protocolos do *Standard Methods* (APHA, 2017) indicados na Tabela 4. Para garantia da qualidade analítica foram usados a calibração com padrões, a análise de reagentes em branco e a determinação em replicata. O Laboratório participa regularmente de programas de proficiência e tem acreditação para alguns parâmetros.

**Tabela 4** - Metodologia analítica usada na análise das amostras

<i>Parâmetros</i>	<i>Técnica analítica</i>	<i>Método de referência</i>
<i>Temperatura</i>	Medida em campo	
<i>pH</i>	Método potenciométrico	SM 4500 H <sup>+</sup> B
<i>Sólidos totais dissolvidos</i>	Determinado pela medida da condutividade	SM 2510 A
<i>Sódio</i>	Cromatografia iônica	US EPA 300.7
<i>Potássio</i>	Cromatografia iônica	US EPA 300.7
<i>Cálcio</i>	Cromatografia iônica	US EPA 300.7
<i>Magnésio</i>	Cromatografia iônica	US EPA 300.7
<i>Bicarbonato</i>	Cromatografia iônica	US EPA 300.7
<i>Sulfato</i>	Cromatografia iônica	US EPA 300.7
<i>Cloreto</i>	Cromatografia iônica	US EPA 300.7

A precisão da análise dos íons principais foi avaliada seguindo o pressuposto por Barzegar *et al.* (2018) em seu trabalho e apresentada na Tabela 5.

**Tabela 5** – Porcentagem de erro no equilíbrio iônico.

		A (ânions)	C (Cátions)	E%
<b>CARIRA</b>	<b>CAR-jun.13</b>	115,3	120,5	2,2
	<b>CAR-dez.13</b>	96,0	98,8	1,5
	<b>CAR-jul.14</b>	102,2	108,5	3,0
	<b>CAR-nov.14</b>	99,0	100,6	0,8
	<b>CAR-ago.17</b>	111,0	105,9	-2,4
	<b>CAR-mai.18</b>	123,6	133,1	3,7
	<b>CAR-ago.18</b>	112,9	128,0	6,3
	<b>CAR-nov.18</b>	154,5	154,5	0,0
<b>COITÉ</b>	<b>COI-nov.96</b>	13,6	12,9	-2,5
	<b>COI-jun.13</b>	65,3	63,6	-1,3
	<b>COI-dez.13</b>	26,9	30,0	5,4
	<b>COI-jul.14</b>	27,1	28,3	2,0
	<b>COI.nov.14</b>	43,8	42,6	-1,4
	<b>COI.ago.17</b>	27,0	27,7	1,3
	<b>COI.mai.18</b>	25,1	27,4	4,2
	<b>COI.ago.18</b>	27,5	28,6	1,8
<b>COI.nov.18</b>	36,4	34,5	-2,6	

**Fonte:** Autoria própria

A verificação foi realizada calculando-se o saldo de carga entre ânions e cátions da seguinte forma:

$$E = \frac{(C-A)}{(C+A)} \times 100 \quad (1)$$

Em que C e A são, respectivamente, as concentrações totais de cátions ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+$ ) e ânions ( $\text{HCO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ ), em  $\text{meq L}^{-1}$ , enquanto que E é a porcentagem de erro de equilíbrio iônico cujo limite recomendado é de 5% para mais ou para menos.

Em uma análise hidroquímica completa, a concentração total, em  $\text{meq L}^{-1}$ , de íons positivos (cátions), tem que ser aproximadamente igual à concentração de íons negativos (ânions). Apenas as campanhas de agosto de 2018 do reservatório Carira e dezembro de 2013 do Coité não se enquadraram no limite de erro proposto por Barzegar *et al.* (2018).

### 4.3 DIAGRAMA DE GIBBS

No diagrama de Gibbs, a concentração de sólidos totais dissolvidos foi plotada no eixo y, em relação a proporção Na/Ca+Na, plotada no eixo x, para identificar os mecanismos controladores da química da água. É utilizado em pesquisas que envolvem tanto aquíferos subterrâneos (NAZZAL *et al.*, 2014; BARICK; RATHA, 2014; ZHANG *et al.*, 2018; QISHLAQI; ABDOLAHY; ABBASNEJAD, 2018) quanto em águas superficiais (WAHED *et al.*, 2015; MARQUES *et al.*, 2017).

Para os reservatórios, os mecanismos foram pré-definidos através do diagrama de Gibbs e, a partir desse momento, simulados no programa computacional PHREEQC, para obtenção do processo evolutivo das fases minerais presentes de acordo com a litologia de cada bacia hidrográfica.

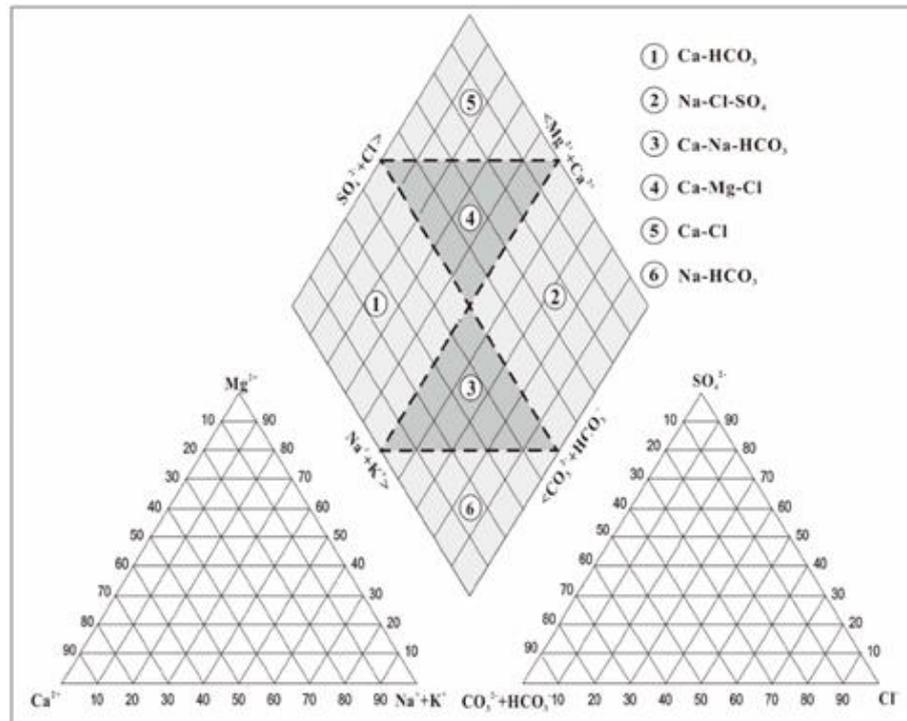
### 4.4 DIAGRAMA DE PIPER

O diagrama desenvolvido por Piper, em 1944, tem sido frequentemente utilizado em estudos hidrogeoquímicos para classificar e comparar distintos grupos de amostras de águas, sejam subterrâneas ou superficiais, explicitando as fontes de seus sais com relação aos íons dominantes (PAZAND *et al.*, 2018).

O mesmo foi desenvolvido através da plotagem das proporções dos cátions principais ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ) e dos ânions principais ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) em dois diagramas triangulares correspondentes e combinando as informações destes em um losango (SANTIAGO, 2010) que fornece a classificação geral da água. A escala do diagrama de Piper é dada em percentagens referentes as concentrações em  $\text{meq L}^{-1}$ .

Essa representação gráfica pode evidenciar possíveis relações entre íons de uma mesma amostra, ou ressaltar variações temporais ou espaciais existentes. De acordo com Zhang *et al.* (2018), a água pode ser enquadrada em seis tipos: Ca-HCO<sub>3</sub>; Na-Cl-SO<sub>4</sub>; Ca-Na-HCO<sub>3</sub>; Ca-Mg-Cl; Ca-Cl e Na-HCO<sub>3</sub> conforme a Figura 12.

**Figura 12** – Diagrama de Piper para classificação hidroquímica.



**Fonte:** Adaptado de Zhang *et al.* (2018).

A predominância entre cátions e ânions para os reservatórios foi avaliada utilizando o *software* gratuito *Qualigraf v.1.17*, bem como as variações sazonais das águas. Este programa foi desenvolvido em 2001, pela Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos (FUNCEME) com intuito de auxiliar na parte gráfica das análises mais usuais de qualidade de amostras de água. Entre as suas funcionalidades tem-se o balanço iônico, análise de correlação entre os elementos, índice de qualidade de água (IQA), estatísticas básicas e os diagramas de Durov e Piper.

Os dados hidroquímicos foram inseridos no programa computacional, em  $\text{mg L}^{-1}$ , que se encarregou de convertê-los para  $\text{meq L}^{-1}$  e porcentagens, culminando com a produção dos diagramas de Piper para cada um dos reservatórios.

#### 4.5 MODELAGEM GEOQUÍMICA

O programa computacional PHREEQC foi utilizado para a realização de modelagem geoquímica direta (Forward) na qual a composição inicial de uma amostra de água foi

simulada depois de reagir com diferentes fases e processos, tais como o intemperismo (BARZEGAR *et al.*, 2018). O algoritmo do programa é baseado nas equações da lei de ação em massa e conhecimento das constantes de solubilidade e dissociação. (KOLPAKOVA; GASKOVA, 2017).

A versão utilizada foi o *PHREEQC interactive 3.4.0* (PARKHURST E APPELO, 2013; MERKEL; PLANER-FRIEDRICH, 2012) desenvolvido pelo U.S. Geological Survey (USGS) e disponibilizado gratuitamente em meio eletrônico. Este *software* foi comumente utilizado em estudos sobre a evaporação de água (WAHED *et al.*, 2014, ALMEIDA; FRISCHKORN, 2015;) e águas onde há predominância do intemperismo (LADOUCHE; WENG, 2005; MERCHÁN *et al.*, 2015). A análise de evaporação foi provavelmente devida ao fato deste possuir, entre suas funcionalidades, a capacidade de remover mols de água e promover a simulação do comportamento dos íons através do aumento de suas concentrações (WAHED *et al.*, 2014)

Os índices de saturação das fases minerais presentes na solução, bem como a pressão parcial de CO<sub>2</sub> ( pCO<sub>2</sub>) foram determinados seguindo o considerado por Parkhurst e Appelo (2013) no desenvolvimento do programa:

$$IS = \log_{10} \frac{PAI}{Kps} \quad (2)$$

Em que PAI é o produto de atividade iônica e Kps, o produto de solubilidade, que é a constante de equilíbrio relacionada a solubilidade do soluto e que envolve a temperatura.

Dos sais inorgânicos, considerados não antropogênicos, os primeiros a precipitar são os menos solúveis, necessitando de CO<sub>2</sub> para a dissociação, caso dos minerais carbonatados (calcita e dolomita), seguidos pelos minerais sulfatados. Em caso de salmouras, os minerais de sulfato precipitam primeiro e os sais de carbonato por último (KIRABIRA *et al.*, 2015). Os cloretos, por serem altamente solúveis, dificilmente ultrapassam o limite de saturação, a não ser quando submetidos a altas temperaturas (LWANYAGA; KASEDDE; KIRABIRA, 2019). Gaofeng *et al.* (2009) afirma que a evaporação leva a precipitação dos minerais menos solúveis.

As simulações de processos evaporativos são obtidas através da retirada de mols de água de uma solução inicial (WAHED *et al.*, 2014). Os dados de entrada abrangem pH, massa, densidade e temperatura da água, potencial redox e os principais íons mensurados. Para análise de comportamento de espécies, a seção “equilíbrio de fases” do aplicativo

permite escolher entre a livre precipitação ou simples dissolução. Algumas fases não constavam na base de dados do PHREEQC, sendo introduzidas manualmente, a exemplo da biotita, do K-feldspato e do plagioclásio.

O processo evaporativo, para cada simulação, foi sistematizado em 40 etapas sequenciais, sem reabastecimento de fontes externas, como a chuva. A quantidade de etapas adotadas, para as quais, o programa computacional apresentou a evolução das concentrações dos íons e índices de saturações durante a retirada de água da solução, seguiu o pressuposto por Wahed *et al.* (2014), permitindo uma visualização precisa do processo de evaporação.

Os valores de retirada de massa de água foram testados até a obtenção de uma taxa que se enquadrasse com a campanha proposta. A saída do modelo (output) apresenta o novo volume da amostra e a composição das espécies em cada uma das etapas, identificando as que precipitam e o momento dessa ocorrência. Os resultados são fornecidos em mols, com exceção dos índices de saturação que são adimensionais. Em cada passo, a solução foi equilibrada com a pressão parcial de CO<sub>2</sub> na atmosfera ( $1,0 \times 10^{-3,5}$  atm).

A seleção das fases minerais para cada uma das bacias dos reservatórios seguiu a mineralogia presente em suas litologias e apresentadas no Atlas fornecido pela SERHMA (2018). A litologia da bacia que drena água para o reservatório de Carira é formada de rochas metamórficas, especificamente micaxisto, mármore e quartzito (SERHMA, 2018), provendo os minerais moscovita, biotita, calcita, dolomita, gipsita e quartzo. Segundo Barzegar *et al.* (2018), pode-se presumir que solos contendo dolomita e calcita, também contenham a halita. O quartzo não foi considerado nas simulações por ser extremamente resistente ao intemperismo (SANTIAGO, 2010).

Para o Carira, as fases minerais escolhidas para compor as simulações de suas águas foram calcita (CaCO<sub>3</sub>), dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), gipsita (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), halita (NaCl) e biotita (KMg<sub>3</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>), sendo que todas foram liberadas para precipitação. A biotita se mostrou pouco reativa, não alterando significativamente, os resultados. As fases e reações para modelagem são as indicadas na Tabela 6.

De acordo com a SERHMA (2018), a litologia da bacia hidrográfica do reservatório de Coité é composta predominantemente de rochas metamórficas, seguida de sedimentares. Especificamente, o arcabouço geológico da região compreende as seguintes rochas: filitos, folhelhos, metacalcário, metagrauvaca, meta-arenito, metarritmito, metaconglomerado, metavulcânica básica, intermediária e ácida. Em sua maioria, possuem a estrutura cristalina.

**Tabela 6** – Fases e reações para modelagem geoquímica.

Fase	Reações	Log K
Calcita	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+}$	-8,49
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$	-17,15
Halita	$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	1,57
Gipsita	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-4,58
Biotita	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}^+ + 3\text{Mg}^{2+} + \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$	0,00
Plagioclásio	$\text{Na}_{0,62}\text{Ca}_{0,37}\text{Al}_{1,38}\text{Si}_{2,625}\text{O}_8 + 5,5\text{H}^+ + 2,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1,38\text{Al}^{3+} + 0,37\text{Ca}^{2+} + 2,625\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0,62\text{Na}^+$	0,00
K-Feldspato	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{K}^+$	0,88
Ilita	$\text{K}_{0,6} + \text{Mg}_{0,25} + \text{Al}_{1,8}\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 8\text{H}^+ \rightarrow 0,25\text{Mg}^{2+} + 0,6\text{K}^+ + 2,3\text{Al}^{3+} + 3,5\text{SiO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$	9,03
Albita	$2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{H}^+ + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}^+ + 4\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	-18,14
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Ca}^{2+} + 3\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	
Caulinita	$2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 11\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{K}^+ + 2\text{OH}^-$	7,63
Ca-Montmorillonita	$\text{Ca}_{0,165}\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_{1,67}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6\text{H}^+ \rightarrow 0,165\text{Ca}^{2+} + 0,33\text{Mg}^{2+} + 1,67\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{SiO}_2$	2,49
Anortita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	-19,78
Silvita	$\text{KCl} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$	0,89 - 0,91

**Fonte:** Adaptado de Barzegar *et al.* (2018) e de Kolpakova e Gaskova (2017)

Destas rochas pode-se, através de suas composições mineralógicas, extrair as fases minerais principais, calcita, dolomita, halita e gipsita, bem como outras apresentadas na Tabela 7 e que foram consideradas nas simulações.

O quartzo, além de muito resistente ao intemperismo, não possui nenhum elemento químico de sua composição entre os íons maiores obtidos nas análises das campanhas e portanto, foi excluído da simulação, assim como a pirita. As fases sericite, epidoto, serpentina, Clorite (clinocloro), olivina (especificamente a fosrterite) e a augita não constam na base de dados do PHREEQC e não foram utilizadas.

**Tabela 7** – Minerais encontrados na litologia da bacia hidrográfica do reservatório Coité

<b>Classificação</b>	<b>Rochas</b>	<b>Minerais constituintes</b>
Sedimentar	Folhelho	Apatita, calcita, caulinita, clorita, dolomita, ilita, K-feldspato, montmorillonita, silvita, pirita e quartzo
Metamórfica	Filito	Caulinita, quartzo e sericita.
Metamórfica	Metagrauvaca	Albita, anortita, biotita, clorita, magnetita, quartzo e sericita.
Metamórfica	Meta-arenito	Feldspatos, micas e quartzo.
Metamórfica	Metacálcario	Calcita, dolomita e gipsita.
Metamórfica	Metarritmito	Idem folhelho e meta-arenito.
Metamórfica	Metaconglomerado	Biotita, clorita, epidoto, feldspato potássico, quartzo e sericita.
Metamórfica	Metavulcânica básica	Augita, olivina e plagioclásio
Metamórfica	Metavulcânica intermediária	Anfibólio, biotita, plagioclásio ácido e piroxenio.

**Fonte:** Autoria própria

As simulações para o reservatório de Coité contemplaram os carbonatos calcita e dolomita, o mineral sulfatado gipsita, do grupo dos cloretos, a halita e a silvita, os silicatos ilita, ca-montmorillonita, k-feldspato, biotita, albita, anortita e o fosfato hidroxiapatita. Todos os minerais foram liberados para precipitação.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características inorgânicas das amostras de águas coletadas nos períodos chuvosos (maio, junho e julho) e secos (novembro e dezembro), para os reservatórios, são dadas na Tabela 8. Com relação aos íons, verificou-se que os reservatórios de Carira e Coité, possuem dominância iônica semelhantes, tanto de ânions quanto de cátions, com a seguinte abundância:  $\text{Cl}^- \gg \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Na}^+ \gg \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \gg \text{K}^+$ .

O potássio apresentou concentrações muito baixas em relação aos demais íons, para os dois reservatórios. Isso se deve ao fato de ser liberado com maior dificuldade por possuir alta estabilidade nos minerais aluminossilicatos, além de possuir forte tendência a se reincorporar ao solo, em especial, as argilas (SANTIAGO, 2010).

O pH da água dos reservatórios para o período analisado, variou entre 7,5 (para o período chuvoso no reservatório de Coité) e 8,4 (para o reservatório de Carira, também período chuvoso) evidenciando seu caráter moderadamente básico em todas as amostras. Águas com pH entre 7,5 e 8,5, estão associadas a carbonatos de cálcio e magnésio (DEOCAMPO; JONES, 2014). Especificamente, o reservatório de Carira manteve seus níveis de pH uniformes, tanto para o período seco, quanto para o período chuvoso. Coité manteve valores próximos entre si, inclusive com um pH próximo a neutralidade, no período chuvoso de 2013.

Em comparação com a legislação ambiental, pode-se observar que, apesar do pH estar moderadamente elevado em todos os reservatórios, os valores condizem com os limites preconizados pela resolução nº 357/05 do CONAMA que é de 6,0 a 9,0, para águas com finalidade de abastecimento humano, recreação e/ou irrigação de hortaliças e árvores frutíferas.

Os valores de STD mostraram uma tendência de aumento com a proximidade do semiárido, influenciados principalmente pelas concentrações de sódio e cloreto. O teor de cloreto, para o Carira, apresentou-se elevado, atingindo valores superiores a  $4.000 \text{ mg L}^{-1}$  (no período seco).

Segundo Delgado *et al.* (2010), a salinização pode ser determinada através da condutividade elétrica (CE), em  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , para fins agrícolas. Os reservatórios de Carira e Coité, apresentaram valores de condutividade acima de  $2.250 \mu\text{S cm}^{-1}$  (Tabela 8), sendo considerados com *nível alto de salinidade* pelo diagrama de Richards (1954) citado por Delgado *et al.* (2010).

**Tabela 8** – Características físico-químicas da água dos reservatórios Carira e Coité.

	Amostras	pH	CE ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	STD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	T Água ( $^{\circ}\text{C}$ )	Na <sup>+</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	K <sup>+</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Ca <sup>2+</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Mg <sup>2+</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Cl <sup>-</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )
<b>CARIRA</b>	<b>CAR-nov.96*</b>	7,8	-	9266	-	1137	6,20	323,6	592,2	380,1	4531	260,5
	<b>CAR-jun.13</b>	8,3	12326	8505	25,0	1604	23,80	283,8	423,5	147,3	3821	228,3
	<b>CAR-dez.13</b>	8,4	10814	6056	26,0	1115	8,50	303,8	416,6	78,80	3219	182,4
	<b>CAR-jul.14</b>	8,4	10887	7512	25,4	1145	21,90	370,9	468,4	186,6	3350	198,9
	<b>CAR-nov.14</b>	8,3	10662	5971	26,0	1197	22,30	315,6	379,0	207,1	3217	202,4
	<b>CAR-ago.17</b>	7,8	10007	5638	22,8	1267	4,10	331,8	407,6	154,0	3566	367,1
	<b>CAR-mai.18</b>	8,0	10842	6838	26,6	2391	22,90	247,2	186,7	264,2	4033	225,9
	<b>CAR-ago.18</b>	8,0	12175	8066	24,0	2193	17,50	345,0	174,3	349,0	3608	198,6
	<b>CAR-nov.18</b>	8,1	12962	8097	27,1	1320	26,51	356,2	935,0	792,5	4766	188,3
<b>COITÉ</b>	<b>COI-nov.96*</b>	7,5	1530	863,2	-	107,3	13,66	53,10	58,9	16,00	411,8	80,90
	<b>COI-jun.13</b>	7,5	7630	5265	26,0	881,0	22,00	194,1	173,3	191,1	2087	127,5
	<b>COI-dez.13</b>	8,4	2877	1611	30,0	373,0	13,40	107,3	93,0	87,70	764,3	179,0
	<b>COI-jul.14</b>	8,4	3644	2514	26,5	470,1	15,60	202,6	104,6	95,60	1310	157,2
	<b>COI-nov.14</b>	8,2	4435	2484	28,5	499,6	14,40	210,5	115,0	84,50	1350	201,4
	<b>COI-ago.17</b>	7,6	2542	1864	25,2	342,7	11,40	76,70	100,6	60,50	735,0	252,8
	<b>COI-mai.18</b>	8,1	2264	1405	27,5	321,9	10,70	76,40	107,9	86,50	638,7	267,6
	<b>COI-ago.18</b>	8,1	2888	1854	25,7	362,2	9,30	74,40	103,5	74,10	738,9	259,4
	<b>COI-nov.18</b>	8,4	3475	2152	27,6	430,7	16,80	82,90	129,1	74,50	1068	236,4

**Fonte:** SERHMA e LQAA/UFS

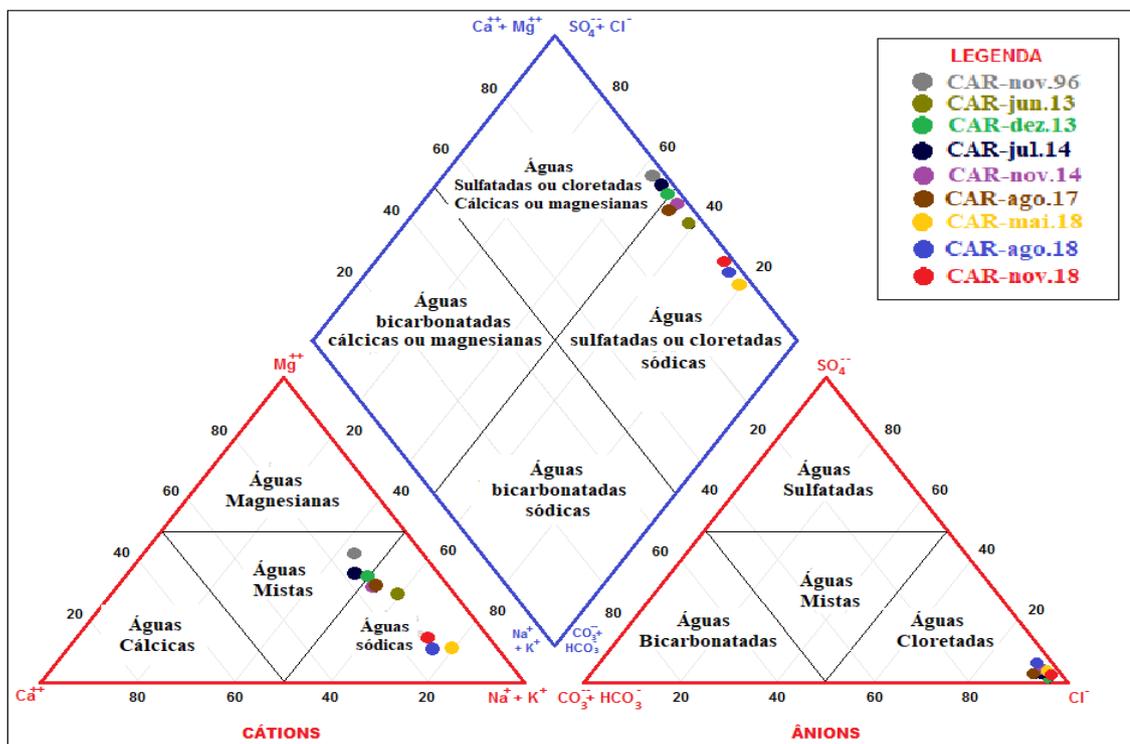
\* Os dados de 1996 são do arquivo do Laboratório de Química Analítica Ambiental da UFS.

Considerando a Resolução n. 357 do CONAMA, os valores de STD obtidos nas análises das amostras indicam que os reservatórios de Coité e Carira, apresentaram valores mínimos respectivos de 863,2 mg L<sup>-1</sup> e 5.638,0 mg L<sup>-1</sup>, superando o valor limite para água doce adotado pela Resolução que é de 500 mg L<sup>-1</sup>.

### 5.1 DIAGRAMA DE PIPER

As águas do reservatório Carira, conforme indicado pelo diagrama de Piper na Figura 13, apresentaram diferença não significativa. Em relação aos cátions, 67% das amostras são do tipo sódica e 33% são do tipo mista (CAR - Nov 96, CAR – Dez 13 e CAR – Jul 14), estando estas, entre as amostras mais antigas. A composição aniônica deste reservatório, se revelou 100% cloretada com suas amostras totalmente concentradas na extremidade do triângulo do Cl<sup>-</sup>.

**Figura 13** - Gráfico de Piper para classificação hidroquímica das águas do reservatório de Carira quanto aos ânions e cátions principais.



Fonte: Autoria própria

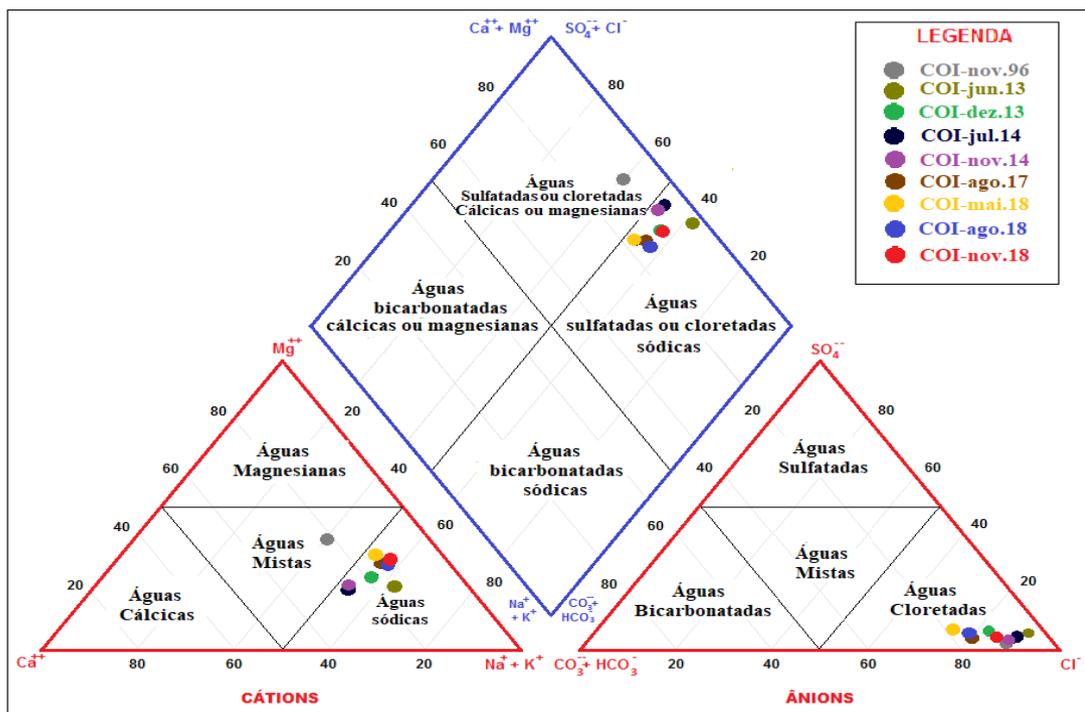
A maioria das campanhas realizadas no Carira mostraram-se dominadas por metais alcalinos ( $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ) em relação aos metais alcalinos terrosos ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ). Com relação aos ácidos fortes ( $\text{Cl}^-$ ), estes dominaram em todas as campanhas os ácidos fracos ( $\text{HCO}_3^-$ ). Os resultados obtidos para o Carira são similares aos encontrados por Wahed *et al.* (2014), especificamente para o lago Qarun, no Egito.

Como resultado geral, o conteúdo iônico das águas foi composto por dois tipos: Na-Cl (predominância) e Ca-Mg-Cl- $\text{SO}_4$ , recebendo a classificação de sódica cloretada (67%), estando neste grupo as amostras mais recentes e cloretada mista (33%) abrangendo as amostras mais antigas.

Apesar da semelhança hidroquímica entre as amostras e de, apesar disso, existir algumas diferenças entre seus constituintes, foi possível inferir que a composição química do reservatório Carira tem se tornado cada vez mais rica em sódio e cloreto, com as amostras mais recentes se localizando próximas as regiões de predominância desses íons.

Na Figura 14, tem-se o gráfico de Piper para a classificação das águas do reservatório de Coité. Todas as amostras, tanto para períodos secos quanto chuvosos, se encontram na região aniônica do cloreto e com relação a dominância catiônica, a maioria se enquadrou na região Na + K, com apenas uma amostra na região mista.

**Figura 14** - Gráfico de Piper para classificação hidroquímica das águas do reservatório de Coité quanto à predominância de íons.



Fonte: Autoria própria

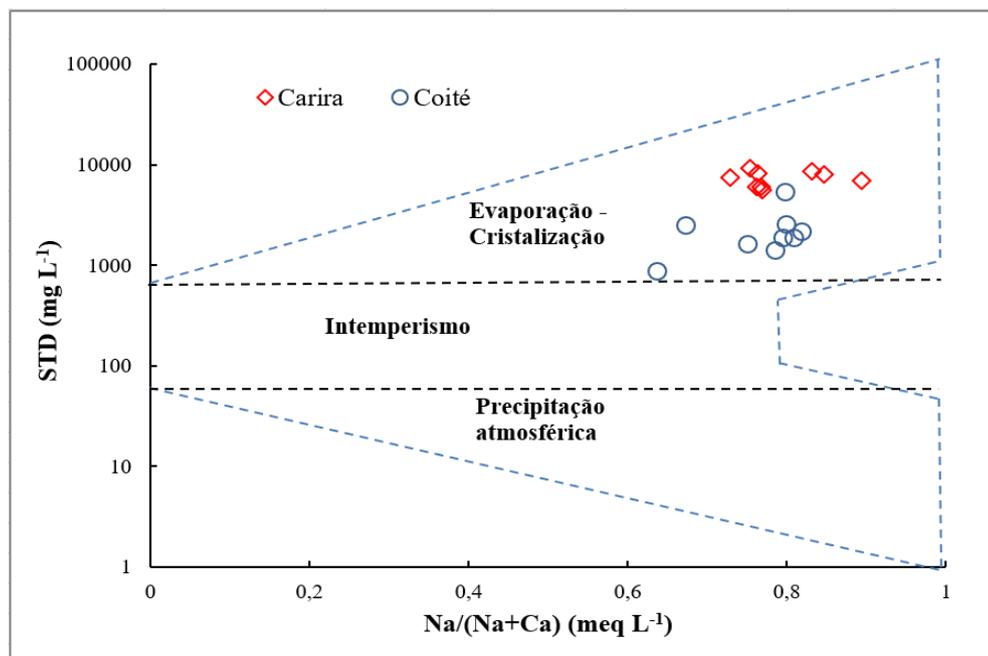
O diagrama indica que 89% das amostras são classificadas como sódicas cloretadas (Na-Cl) e apenas uma (11%) classifica-se como cloretada mista (COI – Nov 96). As águas do reservatório de Coité apresentaram, assim como as do Carira, pouca influência climática. O fator preponderante foi temporal com amostras mais recentes próximas aos extremos aniônicos e catiônicos de Cl e Na + K, respectivamente, condizente com processos evaporativos e demanda irregular de reservatórios.

## 6. PROCESSOS HIDROGEOQUÍMICOS

### 6.1 DIAGRAMA DE GIBBS PARA OS RESERVATÓRIOS.

A Figura 13 apresenta o enquadramento dos dados dos dois reservatórios, Carira e Coité, no Diagrama de Gibbs, na qual o teor de sólidos totais dissolvidos tem importante papel na delimitação de cada um dos três processos geoquímicos.

**Figura 15** – Diagrama de Gibbs para os reservatórios de Carira e Coité.



**Fonte:** Autoria própria

As águas cuja química foi regida pela precipitação atmosférica, apresenta baixos teores de sólidos totais dissolvidos, inferiores a  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . Para se enquadrar no processo de evaporação/cristalização, os corpos hídricos devem apresentar valores de sólidos totais dissolvidos superiores a  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  e uma constituição rica em íons de sódio e pobre em íons de cálcio.

Os reservatórios de Carira e Coité inseriram-se totalmente na área do gráfico que os classifica como controlados pelo processo de evaporação-cristalização. A água desses reservatórios se apresentou enriquecida de  $\text{Na}^+$  em relação ao  $\text{Ca}^{2+}$ , além de altos teores de

sólidos totais dissolvidos, que segundo Gibbs (1970), tem sido indicativo de que ocorreu a concentração de sais através da remoção de água da solução.

## 6.2 RAZÕES IÔNICAS

Os parâmetros hidroquímicos e as relações iônicas são comumente utilizados para avaliar os processos geoquímicos envolvidos nas características químicas de águas subterrâneas e superficiais, de maneira a esclarecer os processos de interações químicas em meio aquoso (ZHANG *et al.*, 2018; EL-SAYED, 2018). Diversos trabalhos utilizaram essa metodologia e elucidaram o comportamento dos principais íons, sugerindo processos químicos específicos, como por exemplo, dissolução, precipitação e troca iônica, como os mais importantes (AGRAWAL *et al.*, 2011; WAHED *et al.*, 2014; MERCHÁN *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2016; BARZEGAR *et al.*, 2018; EL-SAYED, 2018; ZHANG *et al.*, 2018).

Para processos evaporativos, a análise da relação entre  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  é frequentemente considerada e usada para fornecer informações sobre a origem da salinidade em regiões áridas e semiáridas (YANG *et al.*, 2016; PAZAND *et al.*, 2018; QISHLAQI; ABDOLAH; ABBASNEJAD, 2018), sendo normalmente o sódio plotado em função do cloreto.

O mineral halita, composto por  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , mantém-se quase sempre dissolvido em solução e como o  $\text{Cl}^-$  tem comportamento conservativo, ou seja, não influenciado pela dissolução de outros minerais, é considerado um marcador eficiente da movimentação, não apenas do  $\text{Na}^+$ , como dos demais íons. A análise do comportamento dos íons de  $\text{Na}^+$  revela processos químicos importantes que ocorrem através da concentração de sais como a troca iônica direta e reversa (ZHANG *et al.*, 2018; BARZEGAR *et al.*, 2018).

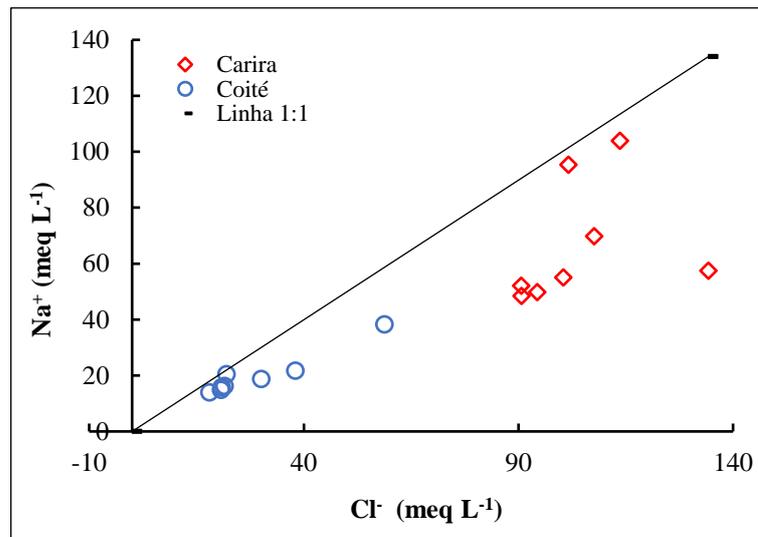
A troca iônica pode ocorrer de duas maneiras, segundo Barzegar *et al.* (2018) e Zhang *et al.* (2018) e classificadas como direta ( 3 ) e reversa ( 4 ), em que o “X” representa uma argila e o magnésio também poderá encontrar-se na posição do cálcio:



Essa troca é um dos importantes processos que ocorrem na água e que são responsáveis pelas mudanças nas concentrações de íons (GAOFENG *et al.*, 2009). Na Figura

16 foram plotadas as concentrações de  $\text{Na}^+$  versus o  $\text{Cl}^-$  para as amostras dos dois reservatórios (Carira e Coité) na qual observou-se que estas encontram-se abaixo da linha 1:1. Essa linha representa a dissolução da halita em que  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  deveriam estar em proporções iguais, com razão molar igual a 1 (ZHANG *et al.*, 2018). Pazand *et al.* (2018) pontuam que as amostras que apresentarem relação entre sódio e cloreto inferior a 1, a troca iônica e/ou a evaporação são os processos dominantes resultando em aumento de  $\text{Cl}^-$ .

**Figura 16** - Relação iônica entre  $\text{Na}^+$  versus  $\text{Cl}^-$ , para as amostras dos reservatórios Coité e Carira.



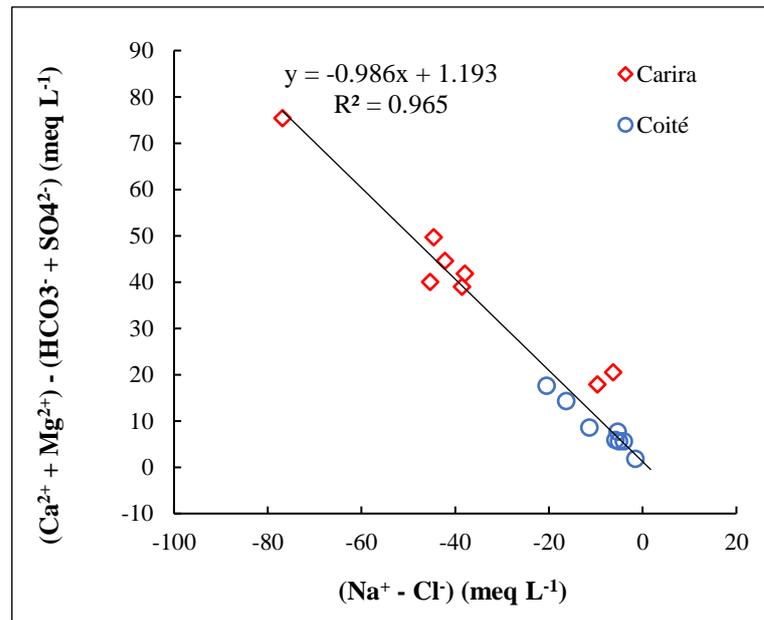
**Fonte:** Autoria própria

Todas as amostras de Coité e Carira apresentaram a razão inferior a 1, sugerindo que, há a ocorrência de troca iônica reversa (BARZEGAR *et al.*, 2018; EL-SAYED, 2018), onde o  $\text{Ca}^{2+}$  e o  $\text{Mg}^{2+}$ , em minerais de argila, são trocados por íons de  $\text{Na}^+$  na água (BARZEGAR *et al.*, 2018).

O reservatório de Coité tem uma razão molar Na/Cl variando entre 0,57 e 0,93, apresentando média de 0,72, enquanto o Carira, por sua vez, tem razão molar entre 0,43 e 0,94, apresentando uma relação média de 0,64.

A ocorrência de troca catiônica em ambos os reservatórios foi confirmada pelas Figuras 17 e 18. Os íons excedentes de cálcio e magnésio sobre o bicarbonato e o sulfato indicam presença de concentrações extras além das provenientes das dissoluções de fases minerais principais como calcita, dolomita e gipsita. A ausência de sódio diante do cloreto foi verificada quando plotada no eixo x e fornece o indicativo de sua remoção através de troca iônica.

**Figura 17** – Relação entre os íons  $(Ca^{2+} + Mg^{2+}) - (HCO_3^- + SO_4^{2-})$  e  $(Na^+ - Cl^-)$  nas amostras dos reservatórios de Carira e Coité



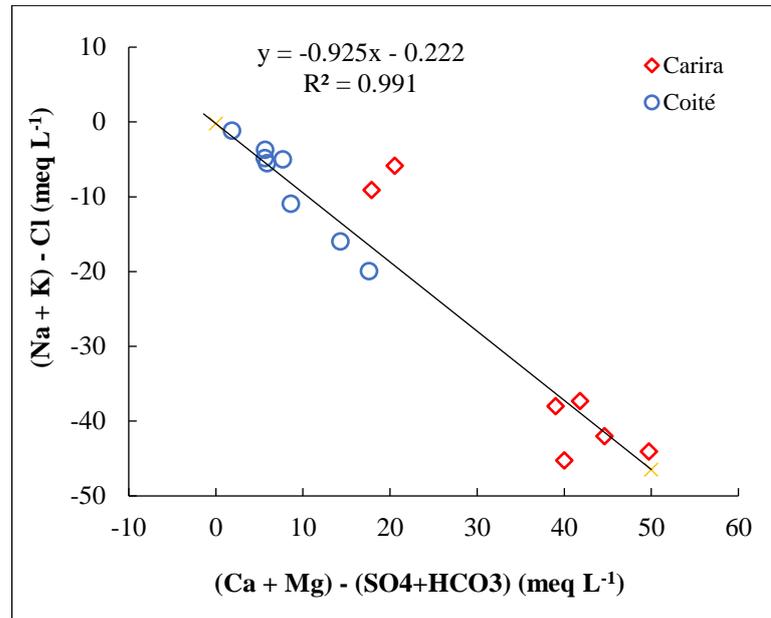
Fonte: Autoria própria

Barzegar *et al.* (2018) afirmam que quando a troca iônica é um processo geoquímico considerável, a relação entre  $(Ca^{2+} + Mg^{2+}) - (HCO_3^- + SO_4^{2-})$  versus  $(Na^+ - Cl^-)$  apresenta uma linearidade, na forma de um declive negativo. O gráfico da Figura 17 apresenta essa declividade negativa, com coeficiente angular próximo de 1 (-0,986), sendo, portanto, a troca iônica um processo relevante para a água dos dois reservatórios.

O gráfico de dispersão produzido pelos dados de  $(Na + K) - Cl$  versus  $(Ca + Mg) - (SO_4 + HCO_3)$  da Figura 18, elucida os ganhos ou perdas de  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  através de dissolução ou precipitação de calcita, dolomita e gipsita e de  $Na^+$  e  $K^+$ , através da dissolução ou precipitação de cloretos de sódio (halita) e potássio (MERCHÁN *et al.*, 2015). Neste caso, o potássio entra como parte da troca iônica, junto ao sódio, sendo considerada a fase mineral silvita, formada por íons de K e Cl.

Na Figura 18 há uma linearidade, na forma de um declive negativo, com coeficiente angular próximo de 1 (-0,925), evidenciando, para os dois reservatórios, um aumento das concentrações de  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  em relação às concentrações de  $SO_4^{2-}$  e  $HCO_3^-$  e uma redução nas concentrações de  $Na^+$  e  $K^+$  em relação ao  $Cl^-$ . Merchán *et al.* (2015) considera esse fato como indicativo de importantes trocas catiônicas. O aumento em Ca e Mg enquanto Na e K diminuem indica que quase todos esses íons participam da troca iônica (GAOFENG *et al.*, 2009, NAZZAL *et al.*, 2014).

**Figura 18** - Relação entre  $(Na + K) - Cl$  versus  $(Ca + Mg) - (SO_4 + HCO_3)$  para as amostras dos reservatórios.



**Fonte:** Autoria própria

Lima (2015) encontrou resultados similares em sua análise de quatro reservatórios no estado de Sergipe. Os reservatórios Dionísio Machado, Taboca e Amargosa, apresentaram uma nítida perda nas concentrações de  $Na^+$  e  $K^+$  com aumento das concentrações de  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ , sugerindo ocorrência de relevante troca catiônica enquanto que o Jabiberi, com amostras próximas a origem, teve sua composição explicada pela dissolução de minerais.

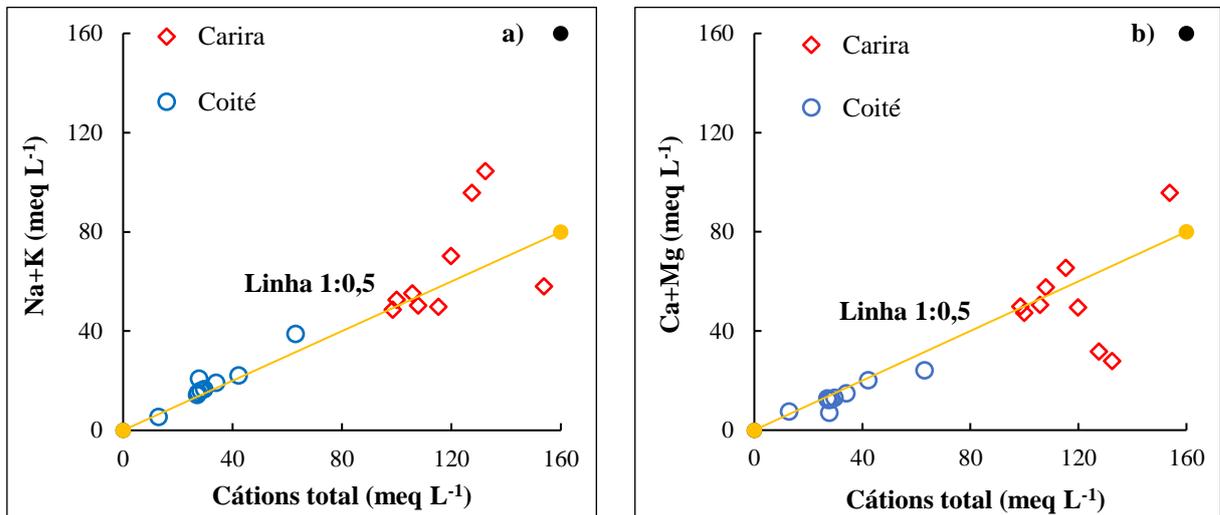
As concentrações de sódio e de potássio também contribuem para a investigação do intemperismo de silicatos na química da água desses reservatórios. Na Figura 19a foram plotadas as concentrações de  $(Na^+ + K^+)$  contra o total de cátions. A linha 1:0,5 sugere a ocorrência do intemperismo e da dissolução de silicatos ricos em  $Na^+$  e  $K^+$  (BARZEGAR *et al.*, 2018).

Algumas amostras do reservatório de Carira e Coité desviaram da linha e estão relacionadas a troca iônica entre cálcio e sódio (BARZEGAR *et al.*, 2017, 2018). Essa troca ocorreu de forma mais intensa no reservatório de Carira e o intemperismo de silicatos com dissolução de  $Na^+$  e  $K^+$  no Coité.

Já a influência dos silicatos ricos em  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  pode ser verificada através da relação entre concentrações de  $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$  versus cátions totais, exibida na Figura 19b, em que foi possível visualizá-la através do comportamento desses minerais na liberação de  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  (BARZEGAR *et al.*, 2018). Coité indicou papel significativo desses minerais pela

proximidade com a linha 1:0,5, enquanto o Carira, metade de suas amostras se distanciou, indicando influência menos significativa.

**Figura 19** - Verificação da influência do intemperismo e dissolução de silicatos ricos em a) Na e K e b) Ca e Mg.



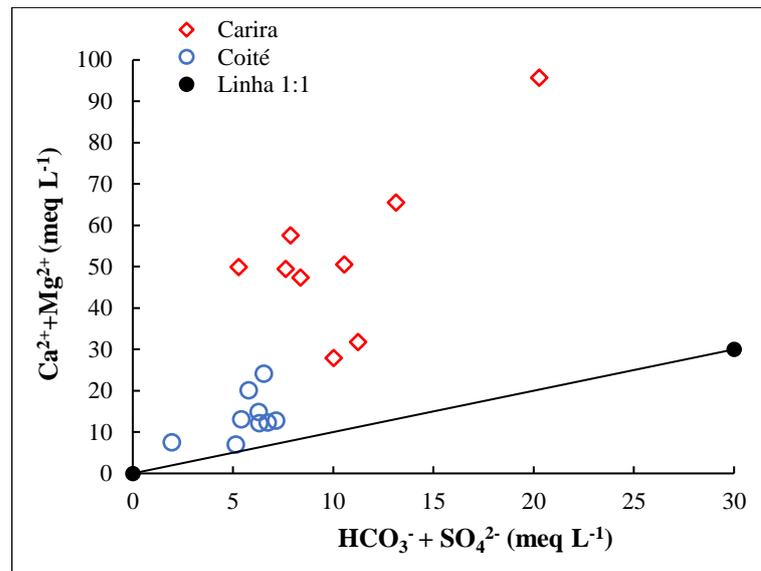
**Fonte:** Autoria própria

A razão média entre  $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$  e cátions totais (0,55 para Carira e 0,56 para o Coité) foi ligeiramente inferior a razão de  $(Na^{+} + K^{+})/cátions$  totais (0,45 para Carira e 0,44 para Coité), que segundo Magesh *et al.* (2020), sugerem uma dissolução de carbonatos menos intensa que o intemperismo de silicatos e dissolução pela evaporação.

Outra análise importante, a ser considerada em proporções iônicas e estudo do comportamento de fases minerais, abrange a perquirição das concentrações de cálcio e magnésio, que pode ser examinada de maneira aprofundada através da relação entre o  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $HCO_3^{-}$  e o  $SO_4^{2-}$  apresentadas na Figura 20.

Os íons cálcio, magnésio, bicarbonato e sulfato estão presentes nos minerais carbonatados (calcita, dolomita) e sulfatados (gipsita e anidrita), por isso pode-se usar as relações entre esses íons para averiguar suas origens na água. Se as amostras estiverem próximas a linha 1:1, há o indicativo de preponderância de dissolução destes minerais (AGRAWAL *et al.*, 2011; YANG *et al.*, 2016; PAZAND *et al.*, 2018). Conforme a Tabela 6, a calcita dissolvida libera  $Ca^{2+}$  e  $CO_3^{-}$ , a dolomita libera  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $2CO_3^{-}$  e a gipsita,  $Ca^{2+}$  e  $SO_4^{2-}$ , resultando em uma paridade de 1:1.

**Figura 20** – Relação entre os íons ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ) versus ( $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ ) das amostras dos reservatórios.



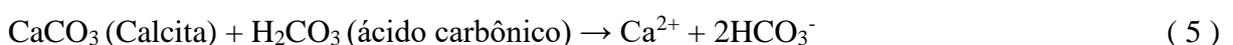
Fonte: Autoria própria

As proporções de íons de cálcio e magnésio das amostras apresentaram abundância maior que o bicarbonato e o sulfato, encontrando-se exclusivamente acima da linha de dissolução. Esse fato indica um excesso de Ca e Mg além do que foi originário da dissolução dos minerais de carbonato e sulfato, ou seja, outros processos estão contribuindo para produção desses íons, no caso a troca iônica reversa (BARZEGAR *et al.*, 2017).

Touhari *et al.* (2014) afirmaram que nesses casos, em que há excesso de cálcio e magnésio diante do sulfato e do bicarbonato, a troca iônica reversa pode ser considerada o processo hidrogeoquímico dominante, em operação, nessas águas. As amostras de seu estudo tiveram resultados similares aos dos reservatórios de Carira e Coité.

Zhang *et al.* (2018) também encontraram em seu estudo, concentrações excessivas de cálcio e magnésio, com razões molares superiores a 1 em relação ao bicarbonato, apontando que não havia apenas dissolução de carbonatos envolvidos, como outros processos hidroquímicos.

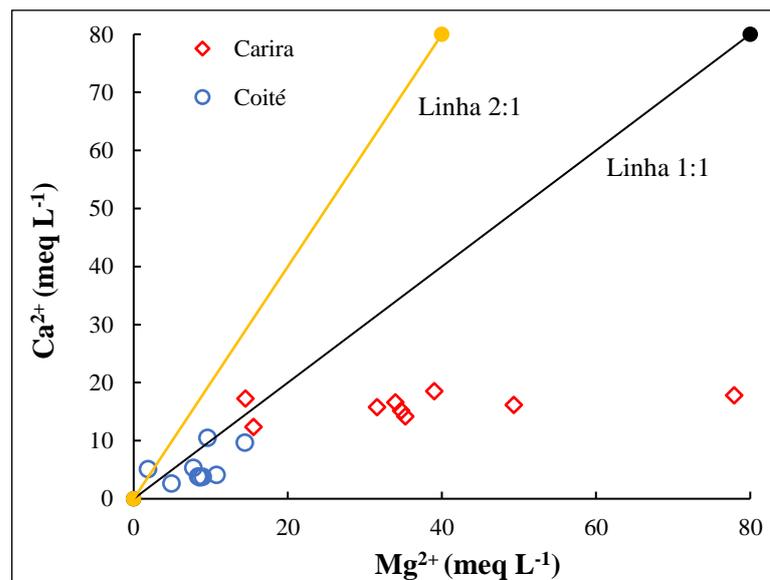
Considerando ainda, a dissolução de fases minerais carbonáticas, Guo *et al.* (2017), em seu estudo, descreveram as reações de dissolução de calcita e dolomita em (5), (6) e (7):



A dissolução da dolomita, segundo Guo *et al.* (2017), pode ocorrer de duas maneiras, a congruente ( 6 ) e a incongruente ( 7 ). Na primeira ( 6 ) os íons são completamente dissolvidos gerando uma proporção  $(Ca^{2+} + Mg^{2+}) / HCO_3^-$  de 0,5 e na segunda ( 7 ), uma proporção de Ca:Mg:HCO<sub>3</sub> de 0: 1: 2, na qual obtem-se como produto o ion  $Mg^{2+}$ , bicarbonato e calcita dissolvida.

A relação entre o cálcio e magnésio, exibida na Figura 21, fornece informações específicas acerca do tipo de dissolução da dolomita. Quando esta for congruente, conforme as equações ( 5 ) e ( 6 ), a relação entre cálcio e magnésio será de 2:1 e em caso de dissolução incongruente, a concordância é de 1:1. A razão molar entre os íons cálcio e magnésio também pode ser utilizada para elucidar a dissolução de carbonatos (ZHANG *et al.*, 2018; BARZEGAR *et al.*, 2018).

**Figura 21** - Relação entre o cálcio e o magnésio para os dois reservatórios.



**Fonte:** Autoria própria

Para o reservatório de Carira, apenas uma razão molar entre  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  se manteve acima da linha 1:1 indicando maior contribuição de calcita (CAR-Ago.18) e as demais, abaixo, denotando predominância de dissolução de dolomita.

O reservatório de Coité apresentou, na maioria de suas campanhas, maior contribuição de dissolução de dolomita e em duas, a calcita se encontrava dissolvida (COI-Jul.14 e COI-Nov.14), sendo que a campanha de julho de 2014 apresentou razão molar superior a 2, indicando também dissolução de minerais de silicato (ZHANG *et al.*, 2018) que contribuem com cálcio e magnésio (PAZAND *et al.*, 2018).

Zhang *et al.* (2018) obtiveram, para a maioria de suas amostras, relação entre Ca e Mg superiores a 2, deduzindo que a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  foi afetada pela dissolução de minerais de silicato. Mas, diferentemente de Coité, a proporção de  $\text{Na}^+$  no estudo de Zhang *et al.* (2018) foi superior ao de  $\text{Cl}^-$ , sugerindo uma influência ainda maior dos silicatos nessas águas. No reservatório de Coité, a incidência de troca iônica reversa dominou a dissolução de minerais de silicato.

Acerca da dissolução específica de dolomita, apenas uma amostra de Coité se aproximou da linha 2:1, indicando que, a dissolução do carbonato de cálcio e magnésio ocorreu da forma congruente. As demais amostras para o reservatório, segundo Guo *et al.* (2017), apresentaram dissolução incongruente. Vallejos *et al.* (2020) afirmaram que a dissolução de dolomita em águas saturadas com calcita ocorre geralmente de forma incongruente, na qual a calcita precipita à medida que a dolomita é dissolvida.

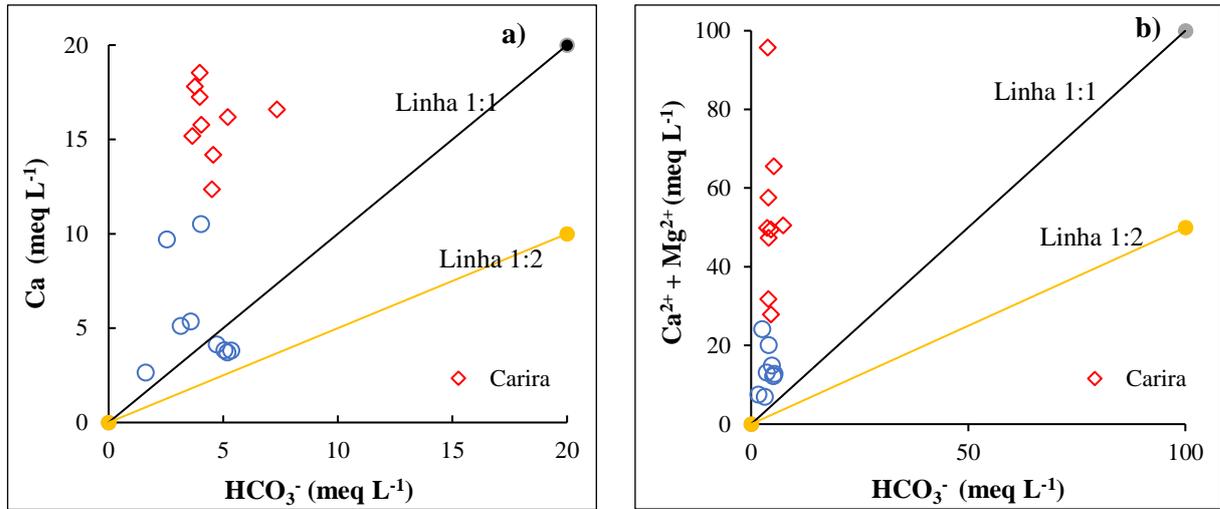
O reservatório de Carira possui duas amostras próximas a linha 1:1 e as demais, abaixo, indicando que a dolomita estava dissolvida de forma incongruente, liberando Mg, calcita e bicarbonato. A contribuição de calcita pela dissolução incongruente da dolomita, pode ter contribuído para a supersaturação deste mineral e sua conseqüente precipitação.

Os gráficos das Figuras 22a e 22b aprofundam os conhecimentos sobre a origem do  $\text{Ca}^{2+}$  e do  $\text{Mg}^{2+}$ , através da relação entre  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$ . Guo *et al.* (2017), Pazand *et al.* (2018) e Qishlaqi, Abdolahi e Abbasnejad (2018) sugerem uma proporção de 1:1 entre cálcio e bicarbonato para análise de suas origens. A abundância de cálcio sobre o bicarbonato, na Figura 22a, revelou que o mesmo foi proveniente de outras fontes, além da calcita, para o reservatório de Carira.

Wahed *et al.* (2014) também encontraram concentrações baixas de bicarbonato frente ao cálcio para o Lago Qarun, sugerindo a ocorrência de precipitação de calcita e que, apesar do aumento de  $\text{Ca}^{2+}$ , ele manteve-se em concentração inferior ao  $\text{Na}^+$  e ao  $\text{Mg}^{2+}$ , em  $\text{meq L}^{-1}$ .

Para o gráfico gerado pela relação  $(\text{Ca} + \text{Mg})/\text{HCO}_3^-$ , as águas do reservatório de Carira seguiram o padrão encontrado por Guo *et al.* (2017) para as suas amostras, na bacia oriental de Sichuan, na China, posicionadas acima da linha 1:1. Neste caso, há indicativo de que outros processos adicionais, como dissolução de gipsita e/ou troca iônica, serviriam de fontes de Ca. Guo *et al.* (2017) deduz ainda que, as concentrações excessivas de cálcio e magnésio frente ao bicarbonato, sugerem a ocorrência de supersaturação para calcita e dolomita.

**Figura 22** – Gráfico binário entre a) Ca *versus* HCO<sub>3</sub> e b) (Ca + Mg) *versus* HCO<sub>3</sub>, referente às águas do reservatório de Carira e do Coité.



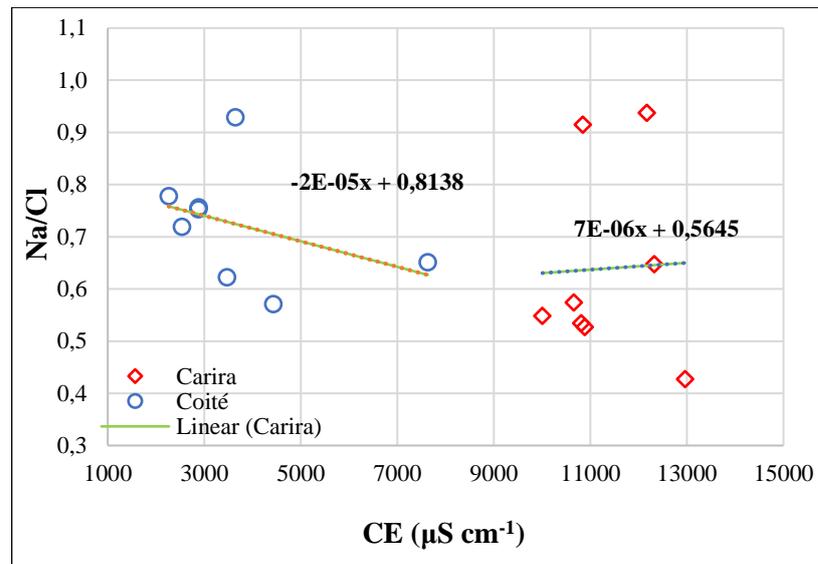
**Fonte:** Autoria própria

Para confirmar o processo evaporativo como atuante no sistema, promovendo a concentração de espécies minerais nas águas dos reservatórios, Qishlaqi, Abdolahi e Abbasnejad (2018) e Thirumurugan *et al.* (2018) utilizaram a relação Na/Cl *versus* CE em suas amostras para obter uma indicação de ocorrência desse mecanismo. Segundo Thirumurugan *et al.* (2018), o processo de evaporação aumenta a concentração de sólidos totais dissolvidos e nesse mesmo período, a razão Na/Cl permanece constante, sendo, portanto, considerada um bom indicativo para constatação de sua ocorrência.

Na Figura 23, a relação Na/Cl *versus* CE dos reservatórios foi plotada. Nesta, é possível inferir que Carira e Coité, especialmente o primeiro, apresentaram uma linha de tendência praticamente horizontal. Os coeficientes angulares das retas, que determinam sua inclinação diante do eixo das abscissas, apresentaram valores baixos, respectivamente (-0,00002) e (0,000006) para o Coité e Carira, indicando a horizontabilidade do conjunto de amostras. Os reservatórios, portanto, são dominados pelo processo geoquímico de evaporação, condizente com o diagrama de Gibbs (Figura 13).

Resultados semelhantes aos dos reservatórios de Carira e Coité foram encontrados por Qishlaqi, Abdolahi e Abbasnejad (2018) para as amostras de águas subterrâneas, no sudeste do Irã, em que a linha de tendência se mostrou praticamente horizontal confirmando a evaporação como o principal processo controlador da química das águas analisadas.

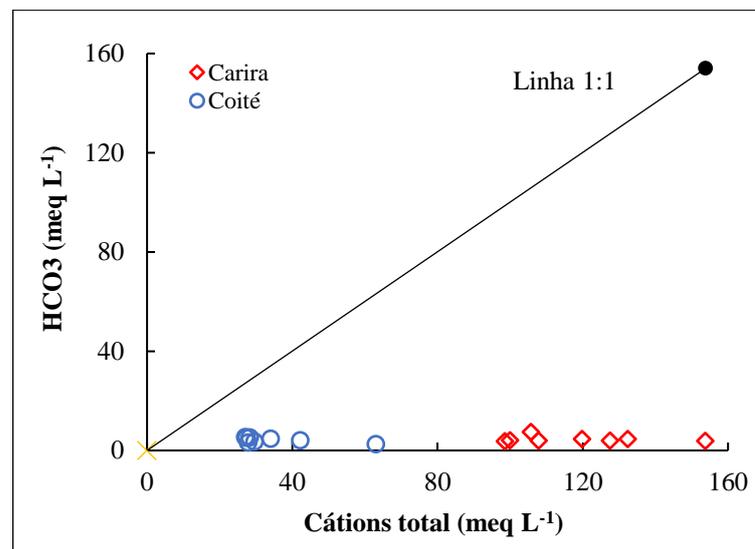
**Figura 23** – Na/Cl versus CE para a verificação de ocorrência de evaporação.



Fonte: Autoria própria

Outro fator a ser verificado seria a antropogenia que afetaria as amostras de água, que pode ser verificada através da relação entre o  $\text{HCO}_3^-$  e os cátions totais, mostrada na Figura 24.

**Figura 24** - Correlação entre  $\text{HCO}_3^-$  e Cátions totais.



Fonte: Autoria própria

Para todos os reservatórios, os pontos se aglomeraram próximo ao eixo dos cátions, indicando valores pequenos de bicarbonato comparado ao somatório de cátions e que, segundo Barzegar *et al.* (2018) e Agrawal *et al.* (2011), provavelmente revelaram a ação de

um fator secundário na qualidade das águas dos reservatórios, principalmente em Carira, com concentrações bem maiores de cátions frente a de bicarbonatos que o reservatório de Coité. Esse fator secundário pode ser exemplificado como atividades agrícolas ou efluentes domésticos.

### 6.3 MODELAGEM HIDROGEOQUÍMICA DOS RESERVATÓRIOS

A hipótese utilizada para a modelagem foi a evolução geoquímica das águas dos reservatórios através de concentração de sais (carbonatos, sulfatos e cloretos) ocasionada pela evaporação sucessiva da água menos salina para a mais salina e a ocorrência de supersaturação e conseqüente precipitação das fases minerais. Dentro desta hipótese, outros comportamentos também serão passíveis de averiguação como a subsaturação e o equilíbrio (limite de saturação) através dos índices de saturação dos minerais fornecidos pela simulação.

A evolução iônica também foi analisada, pois contribui na identificação de precipitação através do esgotamento de alguns íons, no diagnóstico da ocorrência de troca iônica e da evaporação, com o incremento de espécies iônicas.

A literatura atual utiliza esses dois fatores, índices de saturação e evolução iônica, para definir e ordenar os principais eventos que transcorrem em determinados processos, seja o intemperismo, precipitação atmosférica ou evaporação. Como exemplos tem-se Santiago (2010), Wahed *et al.* (2014), Barzegar *et al.* (2017, 2018), Lwanyaga, Kasedde e Kirabira (2019), Teramoto *et al.* (2019) e Alencar *et al.* (2019). Todos esses estudos utilizaram o PHREEQC para obter esses resultados e interpretar o comportamento dos minerais.

Entre os objetivos da simulação estão a identificação de todos os processos que ocorrem no decurso da evolução evaporativa, determinando assim, a sua composição química final através da evolução iônica e dos índices de saturação (IS) dos minerais dissolvidos. O comportamento do modelo simulado através desse programa computacional contribui para a abordagem de diferentes fontes dos principais íons presentes na água (WAHED *et al.*, 2014).

Deutsch (1997) *apud* Ferreira (2012) define o índice de saturação como um indicativo de desequilíbrio mineral e a situação das fases minerais presentes na água pode ser compreendida através deste. Ferreira (2012) discorre que um IS positivo mostrando condições de supersaturação assinalando para a possibilidade de formação de fase sólida através da chamada química inversa, ou seja, há uma tendência das espécies químicas de precipitar. Com

IS negativo, há indicativo de subsaturação e dissolução de espécies. Por intermédio dos índices de saturação foi possível saber se uma solução está em equilíbrio, subsaturada ou supersaturada em relação a alguma fase sólida.

Um IS igual a zero, configura equilíbrio da fase mineral (QISHLAQI; ABDOLAHI; ABBASNEJAD, 2018). De acordo com Merkel e Planer-Friedrich (2012), na prática, para que seja considerado o equilíbrio de uma fase, o IS deverá estar entre -0,05 e 0,05. Qishlaqi, Abdolahi e Abbasnejad (2018) justificaram esse fato apontando que há as incertezas em análises e as constantes termodinâmicas.

Quando o valor do IS for superior a 0,05, há indicativo de supersaturação e precipitação, embora a segunda não necessariamente aconteça devido a cinética de precipitação ser lenta para alguns minerais (KIRABIRA *et al.*, 2015), a exemplo da fase mineral dolomita, que apresentou baixa cinética de precipitação no estudo de Alencar *et al.* (2018), encontrando-se supersaturada e com deposição inferior a outros carbonatos. Nos casos em que o IS seja inferior a -0,05, a fase mineral se apresentará subsaturada, estando dissolvida em meio aquoso.

Na modelagem, com o intuito de escolher o par de amostras (inicial e final) mais representativo do período estudado, foram testados diferentes pares de amostras, contemplando a sazonalidade (seco – chuvoso), a médias dos períodos seco e chuvoso e o par de amostras com a maior variação da salinidade, ou seja, partindo da amostra menos salina (< STD) para a amostra mais salina (> STD) para ambos os reservatórios.

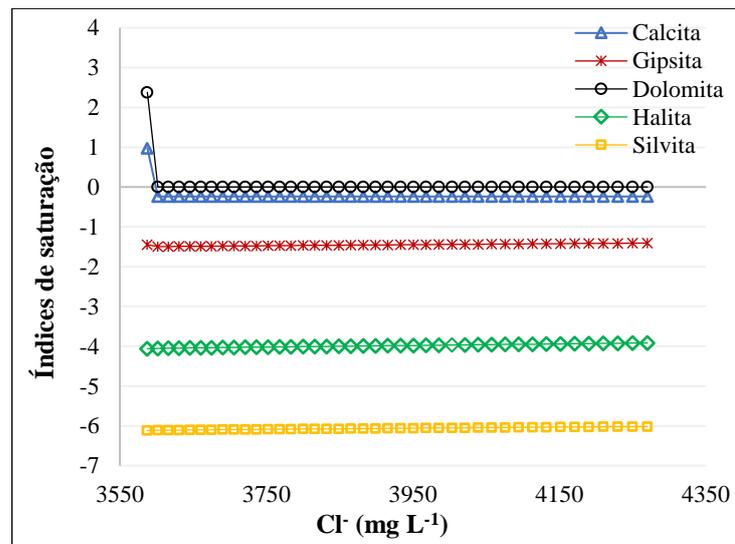
### 6.3.1 Modelagem hidrogeoquímica do reservatório Carira

Para o reservatório de Carira foram realizadas 8 simulações. Cada uma delas obteve uma perda de água ótima variando entre 11,5% e 17% e com as concentrações dos principais íons se aproximando dos dados reais, assumindo uma compatibilidade entre 80 e 120%.

Com intuito de padronizar, a perda de água equivalente a 11,5% foi adotada para as oito simulações, obtendo-se os melhores resultados e mais representativos do período estudado, para a simulação utilizando as amostras de menor e maior STD. Por isso, aqui são apresentados e discutidos os resultados da modelagem partindo da amostra menos salina (< STD) para a amostra mais salina (> STD).

Os índices de saturação foram simulados na modelagem para as principais fases minerais, com o intuito primordial de mostrar quais dominam a solução e estimar o ponto de ocorrência de precipitação (KIRABIRA *et al.*, 2015). A Figura 25 exibe a evolução dos índices de saturação obtidos com a simulação diante do aumento das concentrações de cloreto, ou seja, com o aumento da salinização.

**Figura 25** – Índices de saturação dos principais minerais presentes na água, calcita, gipsita, dolomita, halita e silvita *versus* o  $\text{Cl}^-$ , modelados com o PHREEQC.



**Fonte:** Autoria própria

A saturação inicial dos minerais carbonatados (calcita e dolomita) fica evidenciada, com  $\text{IS} > 0,05$ , com indicativo de ocorrência de precipitação. Essa saturação também ficou evidente nas razões iônicas apresentada pela Figura 22b, com o excesso de cálcio e magnésio frente ao bicarbonato e similar aos resultados apresentados por Guo *et al.* (2017) em seu estudo, com supersaturação de calcita e dolomita.

A calcita, inicialmente, aparece supersaturada ( $\text{IS} = 0,97$ ) indicando a ocorrência de precipitação e atingindo a subsaturação com a evolução do processo de evaporação, e assim se mantém até o final, onde o IS atingiu  $-0,24$ . Além disso, a calcita, ao contrário das demais fases minerais, após sua precipitação, reduz sua concentração até o final.

A dolomita apresentou-se também supersaturada e precipitando logo na etapa inicial, partindo de um IS de  $2,38$  até atingir o equilíbrio na etapa seguinte, mantendo-se no limite da saturação, até o fim da evaporação. O fato da dolomita permanecer em equilíbrio durante quase todas as etapas evaporativas simuladas, condiz com o previsto pela relação entre o

cálcio e o magnésio, em que, para o reservatório de Carira, a dissolução de dolomita predomina sobre a dissolução da calcita.

A gipsita mostrou-se subsaturada inicialmente (-1,45) e seu índice de saturação não sofreu variação significativa ao longo do processo evaporativo, permanecendo subsaturada durante todo o decurso da retirada de água. Drever (1997) afirmou que esse comportamento de subsaturação da gipsita foi condizente com regiões áridas e semiáridas, em que os ciclos entre períodos secos e chuvosos e as baixas precipitações não fornecem tempo suficiente de contato entre os sais pouco solúveis (gipsita) e a água, para estabelecer o equilíbrio. Esse comportamento foi averiguado na Bacia de Teels Marsh, oeste central de Nevada, Estados Unidos.

A gipsita também se mostrou insaturada no estudo de Wahed *et al.* (2014), com a diferença que nas etapas finais da evaporação, o aumento de sua concentração levou-a a atingir o limite de saturação. A gipsita contribuiu para a concentração de solutos e na presença de  $\text{HCO}_3^-$ , o  $\text{Ca}^{2+}$  fornecido pela dissolução desta, aumentou o produto de atividade iônica e conseqüentemente, o índice de saturação da calcita ocasionando a supersaturação deste mineral (WAHED *et al.*, 2014).

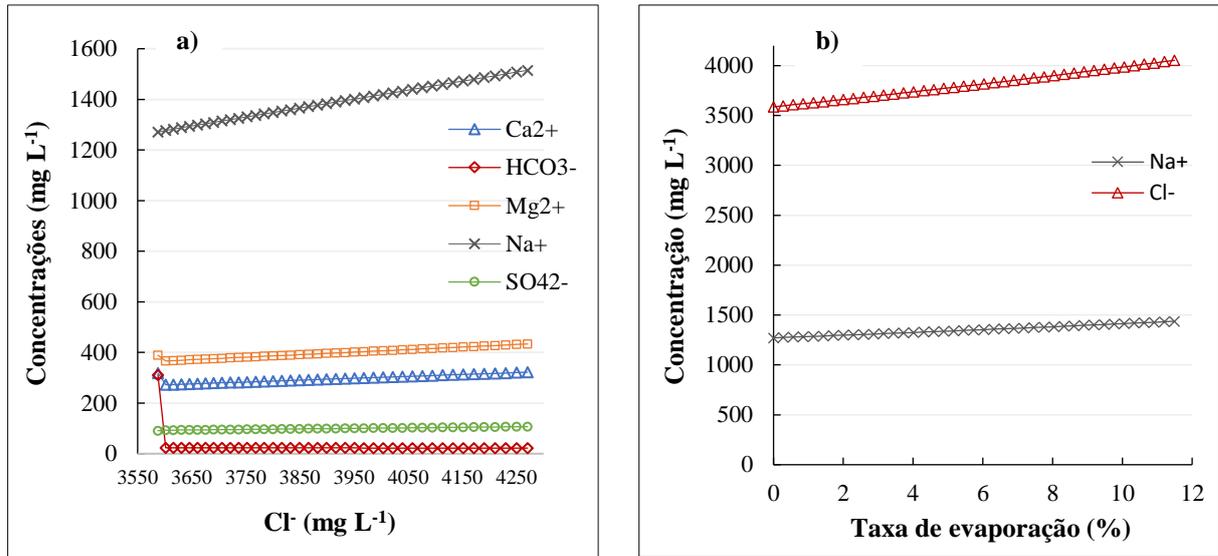
A halita e a silvita, com IS de -3,96 e -6,02 respectivamente, permaneceram ao longo do processo subsaturadas por serem altamente solúveis. À medida que a evaporação progride, a subsaturação decresce, indicando concentração e dissolução desses minerais. Os minerais evaporíticos gipsita, halita e silvita possuem graus de saturação mais baixos que os carbonáticos (TOUHARI *et al.*, 2014).

Barzegar *et al.* (2018) encontraram em suas simulações, estado de subsaturação para as fases gipsita e halita, sugerindo a ocorrência de simples dissolução. Para o reservatório de Carira, os resultados modelados mostraram que, além das fases gipsita e halita, a silvita também se manteve dissolvida durante todo o processo.

Os resultados da modelagem para os principais íons foram plotados em função do cloreto na Figura 26, com o intuito de evidenciar o comportamento deles durante o processo de evaporação.

As precipitações iniciais de calcita e dolomita refletiram diretamente na concentração de cálcio e magnésio, em que ambos, a princípio, apresentaram uma queda pela deposição desses materiais com relação a solução inicial e, com o início da evaporação, aumentaram gradativamente suas concentrações até o fim do processo.

**Figura 26** – Evolução das concentrações iônicas na simulação da evaporação para o reservatório Carira (a)  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ; (b) Concentrações de Na e Cl *versus* taxa de evaporação.



Fonte: Autoria própria

Os minerais carbonatados como a calcita e a dolomita, também se encontravam supersaturados, no estudo de Barzegar *et al.* (2018), para a maioria de suas amostras. Essa supersaturação ocorreu em decorrência de um aumento nas concentrações de Ca e Mg através da troca iônica reversa, que junto com a dissolução de gipsita, promoveram um estado de saturação excessiva para essas fases minerais, levando-as às suas precipitações. As razões iônicas apontaram a troca catiônica reversa como um processo significativo na água do reservatório Carira.

O  $\text{Na}^+$  e o  $\text{Cl}^-$ , com a precipitação da calcita e da dolomita, aumentaram suas concentrações em decorrência das evaporações sucessivas. Na Figura 26b percebe-se que o sódio sofreu um aumento acentuado durante todas as etapas, mas que apesar disso, seu comportamento não foi compatível com a relação 1:1 de  $\text{NaCl}$  na halita, indicando a sua participação na troca iônica com o cálcio.

O bicarbonato sofreu uma depleção abrupta inicialmente, também como indicativo de precipitação da calcita e da dolomita, mantendo-se em concentrações cada vez mais baixas ao longo do processo. Na Figura 26a, observa-se que a concentração desse íon limita a precipitação desses minerais, pois ao atingir um determinado patamar de concentração, as precipitações finalizam.

O comportamento do bicarbonato foi compatível com o sugerido Wahed *et al.* (2014) e Alencar *et al.* (2019), na qual inferem que este íon controla a precipitação da calcita e da dolomita e que, de acordo com Wahed *et al.* (2014), essas concentrações inferiores se devem

ao fato do programa computacional não considerar a cinética dos processos e a calcita precipitar lentamente, à medida que a evaporação prossegue.

O enriquecimento de cálcio frente ao bicarbonato, indicado pelas razões iônicas apresentadas nas Figuras 20 e 22a, apontam dissolução de gipsita, apesar de pouco significativa, troca iônica com o  $\text{Na}^+$  e precipitação de carbonatos, esgotando assim, o  $\text{HCO}_3^-$ , corroborados pelos índices de saturação fornecidos pela modelagem.

A concentração do íon  $\text{SO}_4^{2-}$  se manteve praticamente constante na simulação, apresentando um comportamento estável durante a evaporação, indicando a dissolução da gipsita. Os valores fornecidos pelo PHREEQC são mais baixos que os das amostras finais, em todas as simulações.

A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos com a simulação da evaporação, a uma taxa de 11,5% de perda de água, partindo da amostra menos salina, a amostra inicial (CAR-Ago.17). Todas as concentrações simuladas seguiram a tendência da amostra final, em que o  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Cl}^-$  obtiveram um incremento e o  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$  apresentaram reduções em suas concentrações.

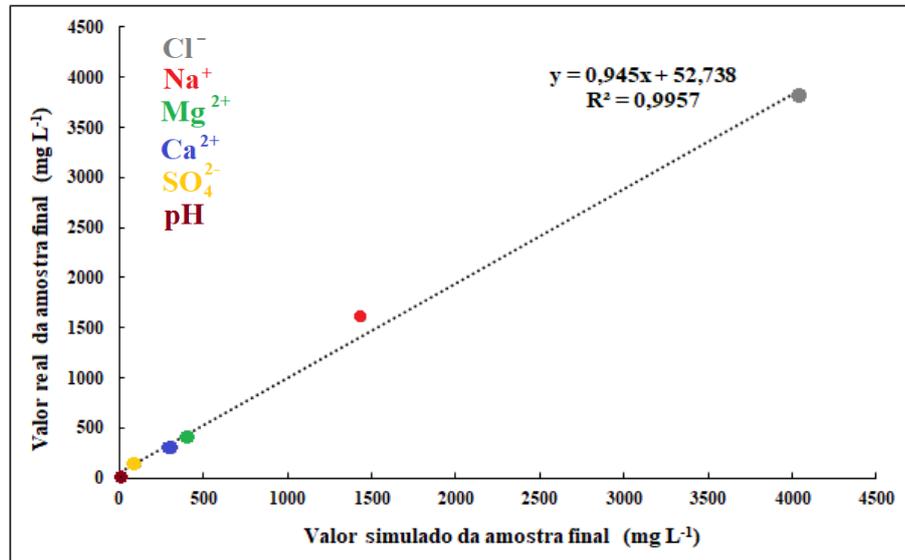
**Tabela 9** – Dados hidroquímicos reais da amostra mais salina (CAR-jun.13) e dados simulados no PHREEQC, partindo da amostra menos salina (CAR-ago.17) do reservatório de Carira.

Parâmetros	Amostra inicial CAR-Ago.17 ( < STD)	Resultados simulados Perda de água: 11,5%	Amostra final CAR-Jun.13 ( > STD)
<b>pH</b>	7,8	7,8	8,3
<b>Temp. (°C)</b>	22,8	--	25,0
<b>STD (mg L<sup>-1</sup>)</b>	5.638	--	8.505
<b>Na<sup>+</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	1.267	1.438	1.604
<b>K<sup>+</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	4,10	4,65	23,80
<b>Ca<sup>2+</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	331,8	305,9	283,8
<b>Mg<sup>2+</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	407,6	411,8	423,3
<b>Cl<sup>-</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	3.566	4.053	3.821
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	154,0	102,3	147,3
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	367,1	22,45	228,3

**Fonte:** Autoria própria

A Figura 27 apresenta a regressão linear positiva para as amostras finais real e simulada, em que os íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e o pH apresentaram concentrações similares. O  $R^2$  obtido com a regressão indicou que as concentrações desses íons, simuladas pelo programa computacional PHREEQC, explicam 99% da variação das concentrações reais.

**Figura 27** – Regressão linear entre os valores simulados dos íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e do pH e os valores reais da amostra final.



Fonte: Autoria própria

As águas do reservatório Carira, tanto para os dados simulados quanto para a amostra final, apresentaram um decréscimo nas concentrações finais de cálcio e bicarbonato, reproduzindo a mesma tendência verificada por Wahed *et al.* (2014) para os afluentes El-Wadi e El-Bats em comparação ao Lago Qarun. Wahed *et al.* (2014) afirmaram que a precipitação da calcita causa um incremento nas concentrações de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$ , preferencialmente sobre  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$ .

O valor simulado de potássio não foi concordante com a amostra final, apresentou valor inferior ( $4,6 \text{ mg L}^{-1}$ ) ao da amostra final ( $23,8 \text{ mg L}^{-1}$ ) indicando que, assim como o estimado pelas razões iônicas, minerais de silicato contribuíram para o aumento de potássio. O *software* considerou significativa apenas a silvita como fonte de potássio. Por esse motivo, os resultados modelados para potássio não foram apresentados e discutidos por Ibrahim e El-naqa (2018) e Wahed *et al.* (2014).

Os resultados da modelagem quando comparados com a estatística das amostras reproduz a tendência dos valores reais da hidroquímica das águas do reservatório e são consistentes com a concentração iônica da água final.

A Tabela 10 aponta os valores obtidos com todas as simulações realizadas. As médias dos valores simulados, assim como os mínimos e máximos, mantiveram proximidade com os valores reais, exceto para o sulfato e o bicarbonato.

**Tabela 10** – Estatística de todos os dados hidroquímicos reais e simulados no PHREEQC para o reservatório de Carira.

Parâmetros	Dados reais		Dados simulados totais	
	Média	Mín-Máx	Média	Mín-Máx
<b>pH</b>	8,1	7,8 - 8,4	7,8	7,7 - 7,9
<b>Temp. (°C)</b>	25,4	22,8 - 27,1	--	---
<b>STD (mg L<sup>-1</sup>)</b>	7.328	5.638 – 9.266	--	---
<b>Na<sup>+</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	1.597	1.115 – 2.391	1.587	1.265 – 2.711
<b>K<sup>+</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	17,10	4,10 - 26,50	17,26	4,65 - 25,94
<b>Ca<sup>2+</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	319,8	247,2 - 370,9	311,6	234,4 - 378,5
<b>Mg<sup>2+</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	367,1	174,3 - 592,2	383,0	179,3 - 494,7
<b>Cl<sup>-</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	3.790	3.217 – 4.766	3.956	3.655 – 4.591
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	224,7	78,80 - 380,1	111,8	29,82 - 199,7
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	228,0	182,4 - 367,1	21,61	18,94 - 26,96

**Fonte:** Autoria própria

Wahed *et al.* (2014) também encontraram valores simulados inferiores para esses dois íons. No caso das concentrações do íon sulfato, sugeriu outra fonte adicional, como por exemplo, a entrada de água subterrânea. Para o bicarbonato, Wahed *et al.* (2014) apontaram a precipitação lenta da calcita.

Os valores das concentrações de Mg, Na e Cl assinalaram concordância com os valores de amostras finais, indicando um aumento em suas concentrações e o cálcio sofreu uma depleção, tanto na simulação quanto nos dados reais, sugerindo precipitação de calcita com a evaporação, assim como no trabalho de Wahed *et al.* (2014).

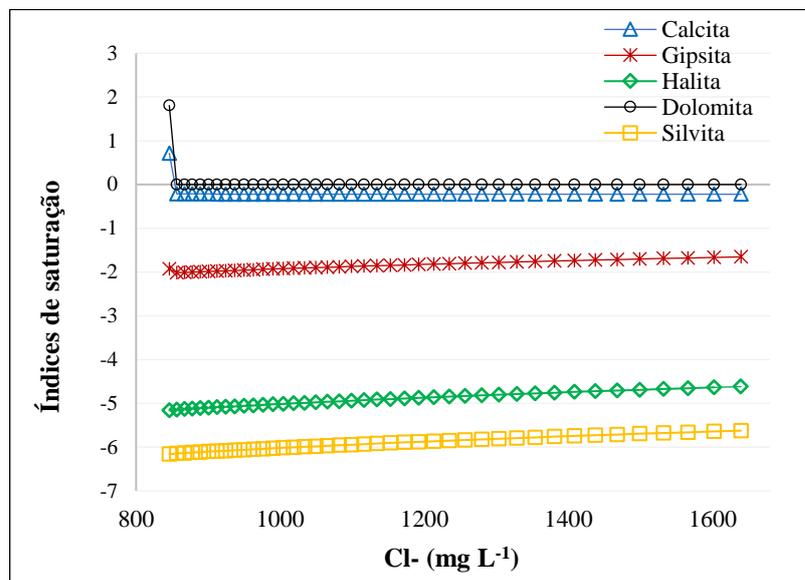
### 6.3.2 Modelagem hidrogeoquímica do reservatório Coité

Para o reservatório de Coité, foram conduzidas 25 simulações. As taxas de evaporação variaram entre 10 e 76,8%, dependendo da diferença entre STD das amostras iniciais, menos salinas e as amostras finais, mais salinas, variando entre 10 e 4.402 mg L<sup>-1</sup>.

A simulação escolhida para representar o conjunto foi a que considerou as médias entre períodos secos e chuvosos, por espelhar todas as campanhas, retratar uma taxa de evaporação consideravelmente alta, abranger períodos climáticos distintos (chuvoso e seco).

O modelo partiu da água menos salina (amostra inicial), média dos parâmetros dos períodos secos (STD = 1.805), para a água de maior salinidade (amostra final), referente a média dos parâmetros de períodos chuvosos (STD = 3.061), cujos resultados serão apresentados e discutidos aqui. A perda de água ótima, obtida no PHREEQC, para essa simulação foi de 48,4%. Na Figura 28 são observados os índices de saturação dos principais minerais presentes na água de Coité para a simulação e sua evolução diante do cloreto.

**Figura 28** – Índices de saturação *versus* concentração de Cloreto ao longo do processo evaporativo para o reservatório de Coité.



Fonte: Autoria própria

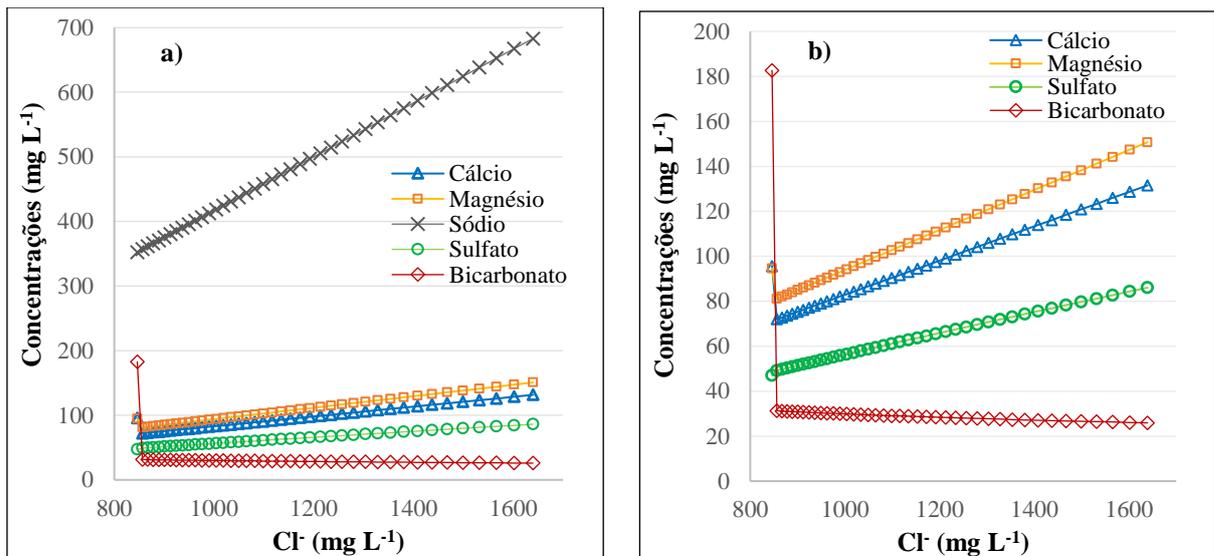
A calcita e a dolomita apresentaram supersaturação inicial com indicativo de precipitação (IS = 0,71 e 1,80, respectivamente). Após a precipitação, a calcita manteve-se subsaturada até o fim da evaporação, atingindo um IS = -0,22. A dolomita, imediatamente após precipitação, aparece em equilíbrio, com inalteração de seu estado durante as etapas seguintes. Tanto a calcita quanto a dolomita apresentaram comportamento similares ao reservatório Carira.

As fases silvita e halita apresentaram comportamento consistente com o processo de evaporação, aumentando suas concentrações até o fim e mantendo-se subsaturadas, apresentando similaridade com o reservatório de Carira.

A gipsita, assim como no Carira, também iniciou o processo subsaturada e assim permaneceu em todas as etapas. Essa fase diferiu da halita e silvita apenas pela redução inicial em seu índice de saturação, relacionada às precipitações da calcita e dolomita.

Na Figura 29a tem-se as concentrações dos íons modeladas pelo programa computacional e sua evolução durante as etapas em que a água, da solução, era retirada. A Figura 29b apresenta em detalhe, o comportamento das espécies bicarbonato, cálcio, magnésio e sulfato.

**Figura 29** - Evolução das concentrações iônicas na simulação da evaporação para o reservatório Coité (a)  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ; (b) Concentrações dos principais íons plotadas *versus* o Cloreto, exceto o sódio.



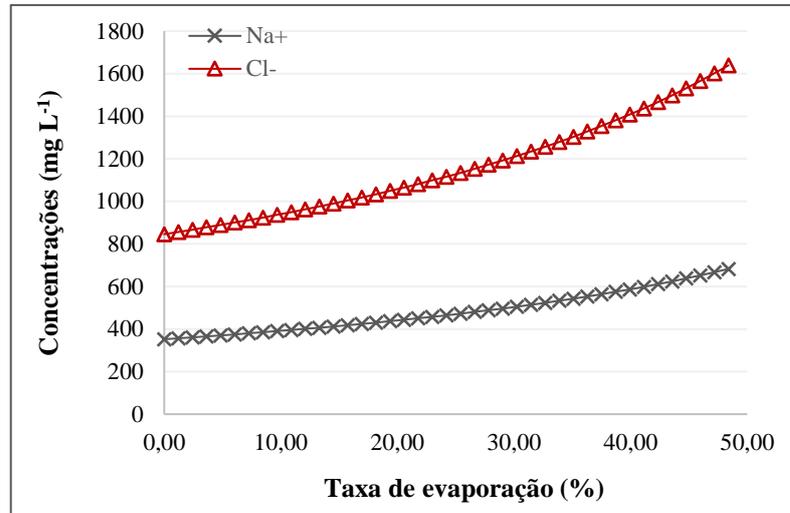
**Fonte:** Autoria própria

Os íons cálcio e magnésio, presentes na calcita e dolomita, sofreram um decréscimo inicial em concentração, por conta da precipitação dessas fases. Com o fim da precipitação, suas concentrações aumentaram atingindo valores superiores aos iniciais. O bicarbonato é o único íon que decresce, inicialmente de forma abrupta, em resposta a precipitação da calcita e dolomita e após, de maneira sutil, continua se esgotando em todo o processo.

A gipsita também contribui para o aumento de cálcio, sendo perceptível através das concentrações de sulfato. Na Figura 29b, verifica-se que as concentrações de cálcio aumentam em proporção maior que as de sulfato e inferior, que as de magnésio. A Figura 30 exemplifica o processo de troca iônica para o reservatório de Coité, em que a concentração de cloreto aumenta de maneira não proporcional ao sódio.

O incremento diferenciado de cloreto e de sódio, diante da evaporação, mostra que não há ocorrência apenas de dissolução de halita. A troca iônica foi responsável por remover parte do sódio e do potássio e liberar Ca e/ou Mg das argilas. A comparação entre os dados simulados com a média dos parâmetros de períodos secos e os parâmetros reais obtidos das médias dos períodos chuvosos pode ser verificada na Tabela 11.

**Figura 30** – Comportamento do sódio e do cloreto durante a progressão da evaporação, para o reservatório de Coité.



Fonte: Autoria própria

**Tabela 11** – Dados hidroquímicos da amostra final, mais salina (Média dos períodos chuvosos) e dados simulados no PHREEQC, partindo da amostra inicial, menos salina (Média dos períodos secos) do reservatório de Coité.

Parâmetros	Amostra inicial	Resultados simulados	Amostra final
pH	8,0	7,9	8,0
Temp. (°C)	27,5	--	26,7
STD (mg L <sup>-1</sup> )	1.805	--	3.061
Na <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	352,6	538,1	557,7
K <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	13,16	20,10	16,10
Ca <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	100,8	105,1	157,7
Mg <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	100,0	119,9	128,6
Cl <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	844,7	1.292	1.345
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	66,20	70,19	124,4
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	201,7	27,80	184,1

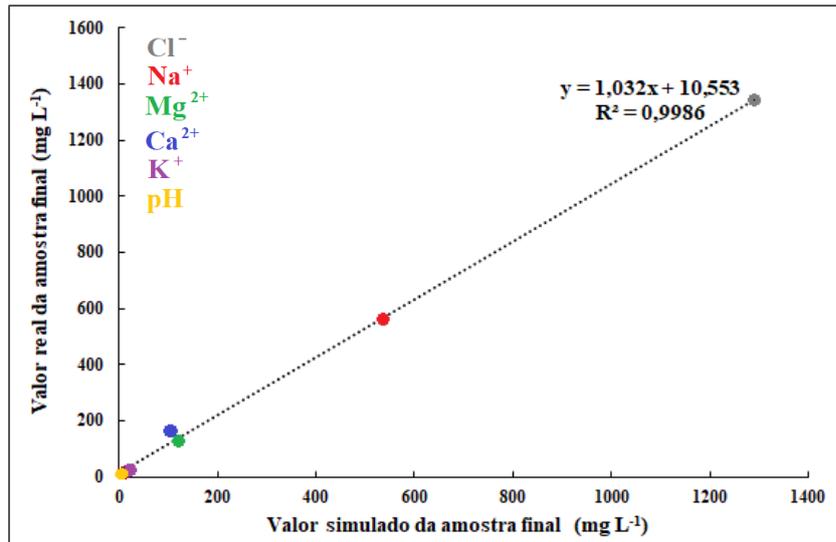
Fonte: Autoria própria

O potássio da simulação, apesar da concordância com a amostra final, se apresentou em proporção maior, indicando que o mesmo participou da troca iônica, sendo removido do meio e esse processo não foi detectado pelo PHREEQC. As razões iônicas, especificamente a relação entre  $(Na^+ + K^+) - Cl^-$  versus  $(Ca^{2+} + Mg^{2+}) - (SO_4^{2-} + HCO_3^-)$  na Figura 18, sugeriu a movimentação do K e do Na, através de perda, diante de Cálcio e magnésio.

A Figura 31 apresenta a regressão linear para as concentrações simuladas dos íons Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e o pH com os valores reais da amostra considerada final. O R<sup>2</sup> obteve

uma forte correlação indicando que a simulação consegue explicar 99,9% da variação desses íons em comparação com os dados reais. A regressão é considerada positiva em que os aumentos de concentrações ocorrem tanto para os valores simulados quanto para os reais.

**Figura 31** – Regressão linear entre os valores simulados dos íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e o pH e os valores reais da amostra final.



Fonte: Autoria própria

A Tabela 12 apresenta a estatística básica dos dados hidroquímicos no reservatório de Coité, da qual infere-se que os dados simulados são concordantes com os reais, com exceção do potássio e do bicarbonato.

**Tabela 12** – Estatística de todos os dados hidroquímicos reais e simulados no PHREEQC, para o reservatório de Coité.

Parâmetros	Dados reais		Dados simulados	
	Média	Mín-Máx	Média	Mín-Máx
pH	8,0	7,5 - 8,4	7,9	7,8 - 8,0
Temp.(°C)	27,1	25,2 - 30,0	--	--
STD (mg L <sup>-1</sup> )	2.224	863,2 - 5.265	--	--
Na <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	420,9	107,3 - 881,0	509,7	187,2 - 912,0
K <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	14,10	9,30 - 22,00	25,71	10,30 - 58,80
Ca <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	119,8	53,10 - 210,5	107,4	40,50 - 304,3
Mg <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	109,5	58,90 - 173,3	132,8	86,20 - 216,4
Cl <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	1.012	411,8 - 2.087	1.287	719,1 - 2.303
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	85,60	16,00 - 191,1	70,20	19,80 - 155,0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	195,8	80,90 - 267,6	28,00	22,10 - 37,40

Fonte: Autoria própria

Os dados modelados de bicarbonato não obtiveram boa concordância com os dados reais das amostras pelo fato de que o *software* não considera, em seus cálculos, a cinética das reações. Wahed *et al.* (2014) também encontraram valores inferiores as concentrações reais mensuradas para o bicarbonato, e atribuiu ao fato de a calcita, durante as etapas, precipitar lentamente. As razões iônicas também indicaram que, para os valores de bicarbonato, há ação antropogênica e o programa analisa apenas fatores naturais.

## 7. CONCLUSÃO

A evaporação foi o principal processo geoquímico responsável pela composição química das águas dos reservatórios. Esse resultado foi previamente definido através do Diagrama de Gibbs que atesta que, para as concentrações de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{STD}$ , as águas foram submetidas a processos sucessivos de evaporação.

Esse resultado foi corroborado pela análise das proporções e relações iônicas e pelas simulações realizadas no programa computacional PHREEQC. Essas análises revelaram a ocorrência de comportamentos condizentes com a evaporação como troca iônica reversa, aumento nas concentrações de íons, dissolução e precipitação mineral.

As amostras de água do Carira foram classificadas, de acordo com o Diagrama de Piper, como sódica cloretada (67%) e mista cloretada (33%). O reservatório de Coité apresentou a mesma classificação, mas em proporção diferente, sendo sódica cloretada (89%) e cloretada mista (11%). O diagrama, apontou ainda que, as amostras mais recentes, de ambos os reservatórios, mostram que os efeitos da evaporação são cumulativos, assinalando uma aproximação maior com o extremo catiônico do sódio e o aniônico do cloreto.

A troca iônica mostrou ser um processo fundamental na definição da composição química das águas desses reservatórios como fornecedor natural de íons, mais precisamente os cátions cálcio e magnésio, através das argilas e contribuindo com a retirada de outros cátions, sódio e potássio. Com o aumento de concentração de Ca e Mg, junto a dissolução de outros minerais, promoveu a supersaturação de minerais carbonatados e a consequente precipitação.

A precipitação mineral de espécies carbonáticas, como a calcita e a dolomita, foi diagnosticada através de simulação, seguida de dissolução e com contribuição maior de dolomita. Com relação as fases minerais halita, silvita e gipsita, estas se mantiveram, dissolvidas durante todo o processo de evaporação, participando apenas da troca iônica reversa e apresentando aumento de concentração.

O *software* PHREEQC mostrou ser uma ferramenta eficiente na predição do comportamento iônico em ambiente aquoso frente ao processo da evaporação, colaborando na interpretação e enriquecendo os resultados obtidos pelas razões iônicas. O programa foi capaz de informar a existência de fases minerais não fomentadas em seu input e que justifiquem a presença de determinados íons, bem como fornecer todas as espécies e suas concentrações.

Os reservatórios, portanto, devem ser dimensionados de acordo com a sua demanda real, para que sua efluência seja regular e a água não seja armazenada por períodos longos,

com tempos de residência superior a cinco anos, evitando assim a sua degradação através da concentração de espécies químicas dissolvidas promovidas pelo processo de evaporação-cristalização. A renovação da água faz-se necessária para promover a dissipação das concentrações de sais através da retirada de água salinizada e diluição das águas remanescentes com outras massas menos concentradas. A recuperação e proteção da bacia drenante do intemperismo de rochas e solos, maximizados pela ação antropogênica é necessária para que se evite a lixiviação excessiva.

## REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, D.; KUMAR, P.; AVTAR, R.; RAMANATHAN, A.L. Multivariate Statistical Hydrogeochemical Processes in the Groundwater Environment of Begusarai District, Bihar. **Water Quality, Exposure And Health**, [s.l.], v. Approach to Deduce 3, n. 2, p.119-126, 29 set. 2011. Springer Science and Business Media LLC.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s12403-011-0049-4>.
- ALENCAR, N. R. O.; MONTEIRO, A. S. C.; SILVA, E. L.; SILVA, I. S.; ALVES, J. P. H. Uso de modelagem hidrogeoquímica para interpretar a qualidade da água de reservatórios salinizados em Sergipe. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 23., 2019, Foz do Iguaçu. **Anais eletrônicos** [...]. Porto Alegre: ABRHidro, 2019. Disponível em: <http://anais.abrhidro.org.br/works/5149>. Acesso em: 10 jan. 2020.
- ALENCAR, N. R. O.; LIMA, M. H. R.; SILVA, E. L.; MONTEIRO, A. S. C.; ALVES, J. P. H. Processos hidrogeoquímicos envolvidos na salinização de reservatórios do Estado de Sergipe, Nordeste do Brasil. In: SIMPÓSIO DE RECURSOS HÍDRICOS DO NORDESTE, 15. 2018, Maceió. **Anais eletrônicos** [...]. Porto Alegre: ABRHidro, 2018. Disponível em: <http://anais.abrh.org.br/works/4596>. Acesso em: 10 dez. 2018.
- ALMEIDA, J. R. F.; FRISCHKORN, H. Salinization mechanisms of a small alluvion aquifer in the semiarid region of northeast Brazil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 19, n. 7, p.643-649, 2015.
- ALVES, J. P. H.; FONSECA, L. C.; CHIELLE, R. S. A.; MACEDO, L.C.B. Monitoring water quality of the Sergipe River basin: an evaluation using multivariate data analysis. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, Porto Alegre, v. 23, e27, jul. 2018.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23 ed. Washington, 2017.
- ANA (Brasil). **Panorama das águas**: Quantidade de água. Disponível em: <https://www.ana.gov.br/aguas-no-brasil/panorama-das-aguas/quantidade-da-agua>. Acesso em: 09 Jan. 2020.
- ANA (Brasil). **Hidroweb**: Sistemas de informações hidrológicas. Versão 3.1.1. Disponível em: <http://www.snirh.gov.br/hidroweb/serieshistoricas>. Acesso em: 30 nov. 2019.
- ANA (Brasil). **Mudanças Climáticas e Recursos Hídricos**: avaliações e diretrizes para adaptação. Brasília: ANA, GGES, 93 p., 2016.

ANA (Brasil). **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: regiões hidrográficas Brasileiras**. Edição especial. Brasília: ANA, 163 p., 2015.

BARICK, S. R.; RATHA, B. K. Hydro-chemical Analysis and Evaluation of Groundwater Quality of Hial Area, Bolangir District, Odisha, India. **Journal Of Geosciences And Geomatics**, [s.l.], v. 2, n. 5, p. 22-28, nov. 2014.

BARRETO, P. R. **A qualidade da água dos açudes Carira e Buri**. 2009. 133p. Dissertação (Mestrado em Agroecossistemas) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão – SE, 2009.

BARZEGAR, R.; MOGHADDAM, A. A.; NAZEMI, A. H.; ADAMOWSKI, J. Evidence for the occurrence of hydrogeochemical processes in the groundwater of Khoy plain, northwestern Iran, using ionic ratios and geochemical modeling. **Environmental Earth Sciences**, [s.l.], v. 77, n. 16, p. 1-17, ago. 2018. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-018-7782-y>.

BARZEGAR, R.; MOGHADDAM, A. A.; TZIRITIS, E.; FAKHRI, M. S.; SOLTANI, S. Identification of hydrogeochemical processes and pollution sources of groundwater resources in the Marand plain, northwest of Iran. **Environmental Earth Sciences**, [s.l.], v. 76, n. 7, p.1-16, abr. 2017. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-017-6612-y>.

BRASIL. Ministério da Integração Nacional. **Semiárido Brasileiro**. Brasília, 2018. Disponível em: <http://www.integracao.gov.br/semiario-brasileiro>. Acesso em: 03 set. 2018.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 357/2005, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. **Diário Oficial da União**. n. 053, de 18 mar. 2005, p. 58-63.

CAMPOS, N.; STUDART, T. M. C. A Cobrança pelo Uso da Água. In: CAMPOS, N.; STUDART, T. M. C. A (Ed.). **Gestão das águas: Princípios e práticas**. 2. ed. Fortaleza: ABRH, 2003. Cap. 7. p. 111-126.

CARVALHO, M. E. S. Vulnerabilidade hídrica na bacia sergipana do rio Vaza Barris. **Raega - O Espaço Geográfico em Análise**, Curitiba, v. 25, p.186-217, jul. 2012.

CARVALHO, M. E. S.; FONTES, A. L. Uso e desuso dos recursos hídricos no Vaza Barris sergipano. **Revista GeoNordeste**, [s.l.], n. 3, ago. 2013. Disponível em: <https://seer.ufs.br/index.php/geonordeste/article/view/1501/1324>. Acesso em: 20 jan. 2018.

CASTRO, C. N. **Gestão das águas: experiências internacional e brasileira.** Brasília: Ipea, 2012.

CONSTANÇO, M. F. M. **Estudo da Salinidade nas águas Superficiais das Ribeiras do Concelho de Oeiras.** 2016. 69 f. TCC (Graduação) – Curso de Licenciatura em Gestão do Ambiente e do Território, Atlântica University High Institution, Barcarena, 2016.

DELGADO, C.; PACHECO, J.; CABRERA, A.; BATLLORI, E.; ORELLANA, R.; BAUTISTA, F. Quality of groundwater for irrigation in tropical karst environment: The case of Yucatán, Mexico. **Agricultural Water Management**, [s.l.], v. 97, n. 10, p.1423-1433, out. 2010. Elsevier BV.

DEOCAMPO, D. M.; JONES, B. F. Geochemistry of Saline Lakes. **Treatise On Geochemistry**, [s.l.], p.437-469, 2014. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-095975-7.00515-5>.

DNOCS. Coordenadoria Estadual de Sergipe. Ficha técnica operacional do açude – CEST - SE. 2000.

DREVER, J. I. **The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments.** 3. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1997. 436 p. Cap 1. p.1-13.

EL-SAYED, Salah Abdelwahab. Study of Groundwater in Northeast Cairo Area, Egypt. **Journal Of Geoscience And Environment Protection**, [s.l.], v. 06, n. 04, p.229-251, 2018. Scientific Research Publishing, Inc., <http://dx.doi.org/10.4236/gep.2018.64014>.

FEHDI, C.; BOUDOUKHA, A.; ROUABHIA, A.; SALAMEH, E. Origin of groundwater salinity in the Morsott-El Aouinet basin, Northeastern Algeria: hydrochemical and environmental isotopes approaches. **Desalination And Water Treatment**, [s.l.], v. 36, n. 1-3, p.1-12, dez. 2011. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.5004/dwt.2011.1205>.

FERREIRA, Quênia de Cássia Goulart. **Estudo da mobilidade química de elementos maiores e traços em saprolito de gnaiss no aterro sanitário (CTRS-BR040) de Belo Horizonte (MG).** 2012. 169 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Ciência Naturais, Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012.

FONTES, A. S.; ZUCCHI, M. R.; MEDEIROS, Y. D. P.; AZEVEDO, A. E. G. Avaliação dos fatores intervenientes no processo de salinização em reservatórios superficiais do semiárido brasileiro. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, Porto Alegre, v. 20, n. 3, p.708-721, 2015.

GAOFENG, Z.; YONGHONG, S.; CHUNLIN, H.; QI, F.; ZHIGUANG, L.  
Hydrogeochemical processes in the groundwater environment of Heihe River Basin, northwest China. **Environmental Earth Sciences**, [s.l.], v. 60, n. 1, p.139-153, 19 maio 2009. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-009-0175-5>.

GARCIA, C. A. B.; FERREIRA, W. M.; ALVES, J. P. H. Quantificação e associações geoquímicas de metais em sedimentos do Rio Vaza-Barris – SE. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 13.; SIMPÓSIO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DO MERCOSUL, 3. 2011, Gramado. **Anais[...]**. Gramado: SBGq, 2011. p. 71 - 74.

GIBBS, R. J. Mechanisms Controlling World Water Chemistry. **Science**, [s.l.], v. 170, n. 3962, p.1088-1090, 4 dez. 1970.

GUO, J.; ZHOU, X.; WANG, L.; ZHANG, Y.; SHEN, X.; ZHOU, H.; YE, S.; FANG, B. Hydrogeochemical characteristics and sources of salinity of the springs near Wenquanzhen in the eastern Sichuan Basin, China. **Hydrogeology Journal**, [s.l.], v. 26, n. 4, p.1137-1151, 4 dez. 2017. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10040-017-1692-z>.

HESPANHOL, I. Potencial de Reuso de Água no Brasil Agricultura, Industria, Municípios, Recarga de Aquíferos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, [s.l.], v. 7, n. 4, p.75-95, 2002. FapUNIFESP (SciELO).

IBRAHIM, Khalil M.; EL-NAQA, Ali R. Inverse geochemical modeling of groundwater salinization in Azraq Basin, Jordan. **Arabian Journal Of Geosciences**, [s.l.], v. 11, n. 10, p.1-15, maio 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12517-018-3557-8>.

JAMPANI, M.; LIEDL, R.; HÜLSMANN, S.; SONKAMBLE, S.; AMERASINGHE, P. Hydrogeochemical and mixing processes controlling groundwater chemistry in a wastewater irrigated agricultural system of India. **Chemosphere**, [s.l.], v. 239, p.124741-0, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124741>.

KAUSHAL, S. S.; GROFFMAN, P. M.; LIKENS, G. E.; BELT, K. T.; STACK, W. P.; KELLY, V. R.; BAND, L. E.; FISHER, G. T. From The Cover: Increased salinization of fresh water in the northeastern United States. **Proceedings Of The National Academy Of Sciences**, [s.l.], v. 102, n. 38, p.13517-13520, 12 set. 2005. Proceedings of the National Academy of Sciences.

KAUSHAL, S. S.; LIKENS, G. E.; PACED, M. L.; UTZE, R. M.; HAQA, S.; GORMANA, J.; GRESEA, M. Freshwater salinization syndrome on a continental scale. **Proceedings Of The National Academy Of Sciences**, [s.l.], v. 115, n. 4, p.574-583, 8 jan. 2018. Proceedings of the National Academy of Sciences.

KIRABIRA, J.; KASEDDE, H.; BÄBLER, M. U.; MAKUMBI, T. Phase Developments during Natural Evaporation Simulation of Lake Katwe Brine Based on Pitzer's Model. **British Journal Of Applied Science & Technology**, [s.l.], v. 11, n. 4, p.1-7, 10 jan. 2015. Sciedomain International. <http://dx.doi.org/10.9734/bjast/2015/20598>.

KOLPAKOVA, Marina N.; GASKOVA, Olga L. Major ions behaviour during evaporation of different saline type water of Western Mongolian lakes (geochemical modelling). **Hydrology Research**, [s.l.], v. 49, n. 1, p.163-176, 8 fev. 2017. IWA Publishing. <http://dx.doi.org/10.2166/nh.2017.148>.

LADOUCHE, B.; WENG, P. Hydrochemical assessment of the Rochefort marsh: Role of surface and groundwater in the hydrological functioning of the wetland. **Journal Of Hydrology**, [s.l.], v. 314, n. 1-4, p.22-42, nov. 2005. Elsevier BV.

LIMA, A. O.; DIAS, N. S.; LIMA FILHO, F. P.; FERREIRA NETO, M.; REGO, P. R. A.; SOUZA, A. M. Hydrochemistry of alluvial aquifer in the Cobra River sub-basin. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 21, n. 11, p. 785-790, 2017.

LIMA, Robson Silva de. **Qualidade da água dos reservatórios situados na bacia hidrográfica dos rios Piauí – Real: uma avaliação com base em técnicas estatísticas multivariadas e razões iônicas**. 2015. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Recursos Hídricos, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2015.

LWANYAGA, J. D.; KASEDDE, H.; KIRABIRA, J. B. Mineral Precipitation Sequence During Evaporation of Lake Katwe Brine. In: INTERNATIONAL MINE WATER ASSOCIATION CONFERENCE – MINE WATER – TECHNOLOGICAL AND ECOLOGICAL CHALLENGES, 0., 2019, Perm. **Proceeding**. Perm: Perm State University, 2019. P. 515 – 522.

MAGALHÃES, V. S. **Hidroquímica e Qualidade das Águas Superficiais e Subterrâneas em Áreas sob Influência de Lavras Pegmatíticas nas Bacias dos Córregos Água Santa e Palmeiras, Município de Coronel Murta (MG)**. 2006. 109 f. Dissertação (Mestrado em Geologia Econômica e Aplicada) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006. Cap. 5.

MAGESH, N. S.; BOTSA, S. M.; DESSAI, S.; MESTRY, M.; LEITAO, T. D. L.; TIWARI, A. Hydrogeochemistry of the deglaciated lacustrine systems in Antarctica: Potential impact of marine aerosols and rock-water interactions. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 706, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135822>

MARQUES, E. D.; SILVA-FILHO, E. V.; SOUZA, G. V. C.; GOMES, O. V. O. Controle Hidrogeoquímico e Origem da Carga Dissolvida das Águas da Bacia do Rio São João: Abordagem sobre as Variações Sazonais. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 9, n. 5, p.2100-2120, 2017. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

MATOS, A. S.; ROCHA, C. R.; OLIVEIRA, M. A. O CASO DA REGIÃO HIDROGRÁFICA ATLÂNTICO LESTE. **Geopauta**, [s.l.], v. 2, n. 2, p.5-16, 26 ago. 2018. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia/Edicoes UESB.

MEES, A. Reservatórios. *In*: ANA, **Qualidade da água em reservatórios**. Brasília: Ana, 2012. 57 p. Unidade 1.

MERCHÁN, D.; AUQUÉ, L. F.; ACERO, P.; GIMENO, M. J.; CAUSAPÉ, J. Geochemical processes controlling water salinization in an irrigated basin in Spain: Identification of natural and anthropogenic influence. **Science Of The Total Environment**, Zaragoza, n. 502, p.330-343, 2015.

MERKEL, Broder J.; PLANER-FRIEDRICH, Britta. Fundamentos teóricos. *In*: NORDSTROM, Darrell Kirk (Org.). **Geoquímica de águas subterrâneas: Um guia prático de modelagem de sistemas aquáticos naturais e contaminados**. Campinas: Unicamp, 2012. Cap. 1. p. 13-77

MERTEN, G. H. MINELLA, J. P. Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para a sobrevivência futura. **Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável**, Porto Alegre, v. 3, n. 4, p. 33-38, 2002.

MEYBECK, M. KUUSISTO, E.; MÄKELÄ, A.; MÄLKKI, E. Water Quality. *In*: BARTRAM, Jamie; BALLANCE, Richard (Ed.). **Water Quality Monitoring: A Practical Guide to the Design and Implementation of Freshwater Quality Studies and Monitoring Programmes**. [s.l.]: Unep/who, 1996. Cap. 2.

MEYBECK, M.; HELMER, R. An Introduction to Water Quality. *In*: CHAPMAN, Deborah (Ed.). **Water Quality Assessments: A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring**. 2. ed. [s.l.]: Unesco/who/unep, 1996. Cap. 1.

MUNDURUCA, J. F. V. **Rio Vaza-Barris**. 2008. Disponível em: <http://www.labec.com.br/biodigital/ambientes/rios/rio-vaza-barris/comment-page-1/>. Acesso em: 21 out. 2018.

NAZZAL, Y.; AHMED, I.; AL-ARIFI, N. S.; GHREFAT, H.; ZAIDI, F. K.; EL-WAHEIDI, M. M.; BATAYNEH, A.; ZUMLOT, T. A pragmatic approach to study the groundwater quality suitability for domestic and agricultural usage, Saq aquifer, northwest of Saudi Arabia. **Environmental Monitoring And Assessment**, [s.l.], v. 186, n. 8, p.4655-4667, 18 abr. 2014. Springer Nature.

NEVES, M. A.; FONSECA, L. C.; MACEDO, L. C. B.; ALVES, J. P. H. Estratificação da coluna d'água do reservatório do rio Poxim, São Cristóvão – Sergipe. *In*: SIMPÓSIO DE RECURSOS HÍDRICOS DO NORDESTE, 13., 2017, Aracaju. **Anais [...]**. Porto Alegre: ABRH, 2017. 9 p.

OLIVEIRA, H. A. **Análise do Uso e Ocupação do solo das margens de um reservatório e a sua influência na Qualidade da água**. 2013. 52 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013. Cap. 1.

PALÁCIO, H. A. Q., ARAÚJO NETO, J. R.; MEIRELES, A. C. M.; ANDRADE, E. M.; SANTOS, J. C. N.; CHAVES, L. C. G. Similaridades e fatores determinantes na salinidade das águas superficiais do Ceará, por técnicas multivariadas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 15, n. 4, p.395-402, 10 jan. 2011.

PARKHURST, DAVID L.; APPELO, C. A. J. (2013). “Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations”. US Geological Survey.

PAYEN, S.; BASSET-MENS, C.; NÚÑEZ, M.; FOLLAIN, S.; GRÜNBERGER, O.; MARLET, S.; PERRET, S.; ROUX, P. Salinisation impacts in life cycle assessment: a review of challenges and options towards their consistent integration. **The International Journal Of Life Cycle Assessment**, [s.l.], v. 21, n. 4, p.577-594, 30 jan. 2016.

PAZAND, K.; KHOSRAVI, D.; GHADERI, M. R.; REZVANIANZADEH, M. R. Identification of the hydrogeochemical processes and assessment of groundwater in a semi-arid region using major ion chemistry: A case study of Ardestan basin in Central Iran. **Groundwater For Sustainable Development**, [s.l.], v. 6, p.245-254, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gsd.2018.01.008>.

QISHLAQI, A.; ABDOLAH, M.; ABBASNEJAD, A. Hydrogeochemical Evolution of Groundwater Resource in an Arid Region of Southeast Iran (Ravar plain–Kerman province). **Journal Of Sciences, Islamic Republic Of Iran**, [s.l.], v. 29, n. 3, p.253-269, set. 2018. University of Tehran. <http://dx.doi.org/10.22059/jsciences.2018.67439>.

SALES, M. M.; ARAÚJO NETO, J. R.; PALÁCIO, H. A. Q.; CHAVES, L. C. G.; GOMES, F. E. F. Variação espacial e modelagem da salinidade das águas superficiais de reservatórios da bacia metropolitana do Ceará. **Revista Brasileira de Agricultura Irrigada**, Fortaleza, v. 8, n. 5, p.354 - 365, 2014.

SANTIAGO, R. N. S. **Processos hidrogeoquímicos em águas subterrâneas no cristalino em caucaia/ce. contribuição da modelagem inversa através do PHREEQC**. 2010. 69 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

SANTOS, C. E. O. **Qualidade da água do reservatório Poção da Ribeira: uma avaliação com base em técnicas estatísticas multivariadas e nos processos geoquímicos de salinização**. 2016. 97 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos) - Universidade Federal do Sergipe, São Cristóvão, 2016.

SANTOS, C. E. O.; PEIXOTO, J. S.; ALVES, J. P. H. Geoquímica das águas do reservatório Poção da Ribeira, Agreste Central de Sergipe. **Scientia Plena**, [s.l.], v. 13, n. 10, p.1-10, 30 nov. 2017. Associação Sergipana de Ciência.

SANTOS, J. S.; OLIVEIRA, E.; MASSARO, S. Avaliação da salinização de açudes no semiárido brasileiro por ICP-AES. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 453-456, 2000.

SANTOS, J. S.; SANTOS, M. L. P.; ALEXANDRINO, D. M. Comparative Study of the Salinization Process in Surface Water Reservoirs Located in Two Distinct Regions in Southwestern Bahia, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S.I.], Vol. 22, N. 8, 1418-1425, 2011.

SANTOS, R. A.; MARTINS A. A. M.; NEVES, J. P.; LEAL, R. A. (Org.). Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil- PLGB. Geologia e recursos minerais do Estado de Sergipe. Brasília: CPRM/DIEDIG/DEPAT; CODISE, 2001.

SCHNOOR, J. L. Salt: The Final Frontier. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 47, n. 5, p.2152-2152, 13 fev. 2013. American Chemical Society (ACS).

SERAFIM JUNIOR, M. Qualidade de água em reservatórios. *In*: ANA, **Qualidade da água em reservatórios**. Brasília: Ana, 2012. 138 p. Unidade 2.

SERHMA (Sergipe). Elaboração do Plano Estadual de Recursos Hídricos, Tomo IV, Volume 1, Diagnóstico das Disponibilidades Hídricas Superficiais e Subterrâneas, Considerando a Qualidade e Quantidade de Água (RE-6), Sergipe. Aracaju, 2010.

SERHMA (Sergipe). **Atlas Digital sobre Recursos Hídricos de Sergipe**. Aracaju. Disponível em: [http://157.230.2.190/portalsrecursos\\_hidricos/#](http://157.230.2.190/portalsrecursos_hidricos/#). Acesso em 20 set. 2018.

SERGIPE. Secretaria de Estado do Planejamento, Orçamento e Gestão. **Enciclopédia dos municípios Sergipanos**. SEPLAG, 231 p., Aracaju, 2014.

SILVA, P. S. O.; CAMPOS, J. C.; SENA, E. O. A.; GOMES, L. J. Adequação da água do reservatório Grutão do Carira para uso na irrigação – Carira/SE. In: CONGRESSO INTERNACIONAL RESAG 2015 GESTÃO DA ÁGUA E MONITORAMENTO AMBIENTAL, 2., 2015, Aracaju. **Anais eletrônicos** [...]. Aracaju: Remesp, 2015. Disponível em: [http://www.resag.org.br/congressoresag2015/anais/img/pdfs/ID\\_150.pdf](http://www.resag.org.br/congressoresag2015/anais/img/pdfs/ID_150.pdf). Acesso em: 20 out. 2018.

STUDART, T.; CAMPOS, N. **Hidrologia Aplicada**. Fortaleza: 2006.

SUDENE (Brasil). Semiárido. Disponível em: <http://siteantigo.sudene.gov.br/aceso-a-informacao/institucional/area-de-atuacao-da-sudene/semiario>. Acesso em: 03 de out. de 2018.

TAJABADI, M.; ZARE, M.; CHITSAZAN, M. The hydrogeochemical and isotopic investigations of the two-layered Shiraz aquifer in the northwest of Maharlou saline lake, south of Iran. **Journal of African Earth Sciences**, [S.l.], n. 139, p. 241-253, 2018.

TERAMOTO, E. H.; GONÇALVES, R. D.; STRADIOTO, M. R.; ENGELBRECHT, B. Z.; CHANG, H. K. Modeling Rock-Water Interaction of Fractured Aquifer in Itabuna/BA Region. **Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ**, [s.l.], v. 42, n. 1, p.735-741, 13 maio 2019. Instituto de Geociências - UFRJ. [http://dx.doi.org/10.11137/2019\\_1\\_735\\_741](http://dx.doi.org/10.11137/2019_1_735_741).

THIRUMURUGAN, M.; MANOJ, S.; GOWRISANKAR, G.; ELANGO, L. Hydrogeochemical Characteristics and Groundwater Quality in a Weathered Rock Aquifer in Northern Karnataka, India. **Geochemistry International**, [s.l.], v. 56, n. 9, p.950-960, set. 2018. Pleiades Publishing Ltd. <http://dx.doi.org/10.1134/s0016702918090100>.

THORNTON, J.; STEEL, A.; RAST, W. Reservoirs. In: CHAPMAN, Deborah (Ed.). **Water Quality Assessments: A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring**. 2. ed. Cambridge: University Press, 1996. Cap. 8.

TOUHARI, F.; MEDDI, M.; MEHAIGUENE, M.; RAZACK, M. Hydrogeochemical assessment of the Upper Cheliff groundwater (North West Algeria). **Environmental Earth Sciences**, [s.l.], v. 73, n. 7, p.3043-3061, 22 ago. 2014. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-014-3598-6>.

VALLEJOS, A.; DANIELE, L.; SOLA, F.; MOLINA, L., PULIDO-BOSCH A. Anthropogenic-induced salinization in a dolomite coastal aquifer. Hydrogeochemical processes. **Journal Of Geochemical Exploration**, [s.l.], v. 209, p.106438-106, fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2019>.

VON SPERLING, M. Noções de qualidade das águas. *In*: VON SPERLING, Marcos. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: Desal/UFMG, 2005. Cap. 1. p. 15-51.

WAHED, M. S. M. A. **Geochemistry and water quality of Lake Qarun, Egypt**. 2015. 73 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Curso de Ciências (tecnologia), Lappeenranta University Of Technology, Lappeenranta, 2015.

WAHED, M. S. M. A.; MOHAMED, E. A.; EL-SAYED, M. I.; M'NIF, A.; SILLANPÄÄ, M. Hydrogeochemical Processes Controlling the Water Chemistry of a Closed Saline Lake Located in Sahara Desert: Lake Qarun, Egypt. **Aquatic Geochemistry**, [s.l.], v. 21, n. 1, p.31-57, jan. 2015. Springer Nature.

WAHED, M. S. M. A.; MOHAMED, E. A.; EL-SAYED, M. I.; M'NIF, A.; SILLANPÄÄ, M. Geochemical modeling of evaporation process in Lake Qarun, Egypt. **Journal Of African Earth Sciences**, [s.l.], v. 97, p.322-330, set. 2014. Elsevier BV.

WILLIAMS, W. D. Salinisation: A major threat to water resources in the arid and semi-arid regions of the world. **Lakes & Reservoirs: Research and Management**, [S.I.], v. 4, p. 85-91, 1999.

YANG, Q.; LI, Z.; MA, H.; WANG, L.; MARTÍN, J. D. Identification of the hydrogeochemical processes and assessment of groundwater quality using classic integrated geochemical methods in the Southeastern part of Ordos basin, China. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 218, p.879-888, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.017>.

ZHANG, Y.; XU, M.; LI, X.; QI, J.; ZHANG, Q.; GUO, J.; YU, L.; ZHAO; R. Hydrochemical Characteristics and Multivariate Statistical Analysis of Natural Water System: A Case Study in Kangding County, Southwestern China. **Water**, [s.l.], v. 10, n. 1, p.80-96, 19 jan. 2018. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/w10010080>