Características hidroquímicas da água da sub-bacia hidrográfica do Rio Poxim–Sergipe

Hydrochemical characteristics of water in the Poxim – Sergipe river hydrographic sub-basin

DOI:10.34117/bjdv6n11-389

Recebimento dos originais: 18/10/2020
Aceitação para publicação: 18/11/2020

Maria Hortência Rodrigues Lima
Mestrado em Recursos Hídricos - UFS
Programa de Pós-Graduação em Recurso Hídricos,
Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão – Sergipe
E-mail: hortenciamaria21@hotmail.com

Nívia Raquel Oliveira Alencar
Mestrado em Recursos Hídricos - UFS
Programa de Pós-Graduação em Recurso Hídricos,
Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão – Sergipe
E-mail: niviaquel@hotmail.com

Josefa Raimunda Dória
Mestrado em Recursos Hídricos - UFS
Programa de Pós-Graduação em Recurso Hídricos,
Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão – Sergipe
E-mail: mundinhadori@hotmail.com

Eveline Leal da Silva
Mestrado em Recursos Hídricos - UFS
Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Piauí
Campus Floriano, Floriano – Piauí
E-mail: evelineleal@ifpi.edu.br

Adnivia Santos Costa Monteiro
Doutorado em Química - UNESP
Programa de Pós-Graduação em Recurso Hídricos,
Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão – Sergipe
E-mail: adniviacosta@hotmail.com

José do Patrocinio Hora Alves
Doutorado em Química - UNICAMP
Programa de Pós-Graduação em Recurso Hídricos,
Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão – Sergipe
E-mail: jphalves@uol.com.br

RESUMO
Nesse estudo foram investigados, usando o digrama de Gibbs e as razões iônicas, os mecanismos que controlam a hidrogeoquímica da água da sub-bacia hidrográfica do rio Poxim, situada no estado de Sergipe, Nordeste do Brasil. Amostras de água de superfície foram coletadas no período seco de 2005 e chuvoso de 2006 em 15 estações distribuídas ao longo da sub-bacia, e nos períodos seco e chuvoso de 2013 e 2014, apenas nas estações 5, 8, 12 e 15. As amostras foram analisadas para determinação dos seguintes parâmetros: temperatura, pH, sólidos totais dissolvidos, sódio, potássio, cálcio, magnésio, cloreto, sulfato e bicarbonato. A abundância iônica ocorreu na seguinte ordem $Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ e $HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$. O diagrama de Gibbs indicou a precipitação atmosférica e as interações água – rocha, como principais fatores que controlam a hidrogeoquímica dos constituintes dissolvidos na água. Através das razões iônicas foi possível inferir que o sódio e cloreto foram originários da dissolução da halita e do sal marinho carreado através da deposição atmosférica, enquanto o cálcio e magnésio foram resultantes da dissolução dos carbonatos (calcita, dolomita).

Palavras-Chave: Hidrogeoqímica, Íons maiores, Sub-bacia do rio Poxim, Sergipe

ABSTRACT– In this study, the mechanisms that control the water hydrogeochemistry of the Poxim river hydrographic sub-basin, located in the state of Sergipe, Northeast Brazil, were investigated using the Gibbs diagram and ionic ratios. Surface water samples were collected in the dry season of 2005 and rainy season of 2006 in 15 stations distributed along the sub-basin, and in the dry and rainy periods of 2013 and 2014, only in stations 5, 8, 12 and 15. The samples were analyzed to determine the following parameters: temperature, pH, total dissolved solids, sodium, potassium, calcium, magnesium, chloride, sulfate and bicarbonate. The ionic abundance occurred in the following order $Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ and $HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$. The Gibbs diagram indicated atmospheric precipitation and water - rock interactions, as the main factors that control the hydrogeochemistry of constituents dissolved in water. Through ionic reasons it was possible to infer that sodium and chloride originated from the dissolution of halite and the sea salt carried through atmospheric deposition, while calcium and magnesium resulted from the dissolution of carbonates (calcite, dolomite).

Keywords: Hydrogeochemistry, Major Ions, Poxim River Sub-basin, Sergipe
.

1 INTRODUÇÃO

A composição química das águas naturais é determinada por diferentes processos hidroquímicos, associados à precipitação atmosférica, dissolução mineral e interações água – rochas (Gibbs, 1970; Krishna Kumar et al., 2014; Zang et al., 2018). Águas de baixa salinidade têm a composição química controlada pelos sais dissolvidos na água da chuva e depositados no ambiente hídrico durante a precipitação. Em regiões de baixo relevo, em geral, as águas dos rios têm maior proporção de sais dissolvidos originários da precipitação do que derivados das rochas (Gibbs, 1970).

A química das águas superficiais pode também ser dominada por sais dissolvidos originários das rochas e dos solos da base de drenagem. Apresentam maiores concentrações de sais as águas que drenam evaporitos, e aquelas que drenam regiões calcárias são mais concentradas do que as que drenam rochas de silicatos. Nesse caso elevadas concentrações de sódio e cloreto podem estar relacionadas à dissolução da halita e maiores concentrações de cálcio, magnésio e sulfato podem ser resultantes da dissolução da calcita, dolomita e da gipsita, respectivamente (Drever, 1997).

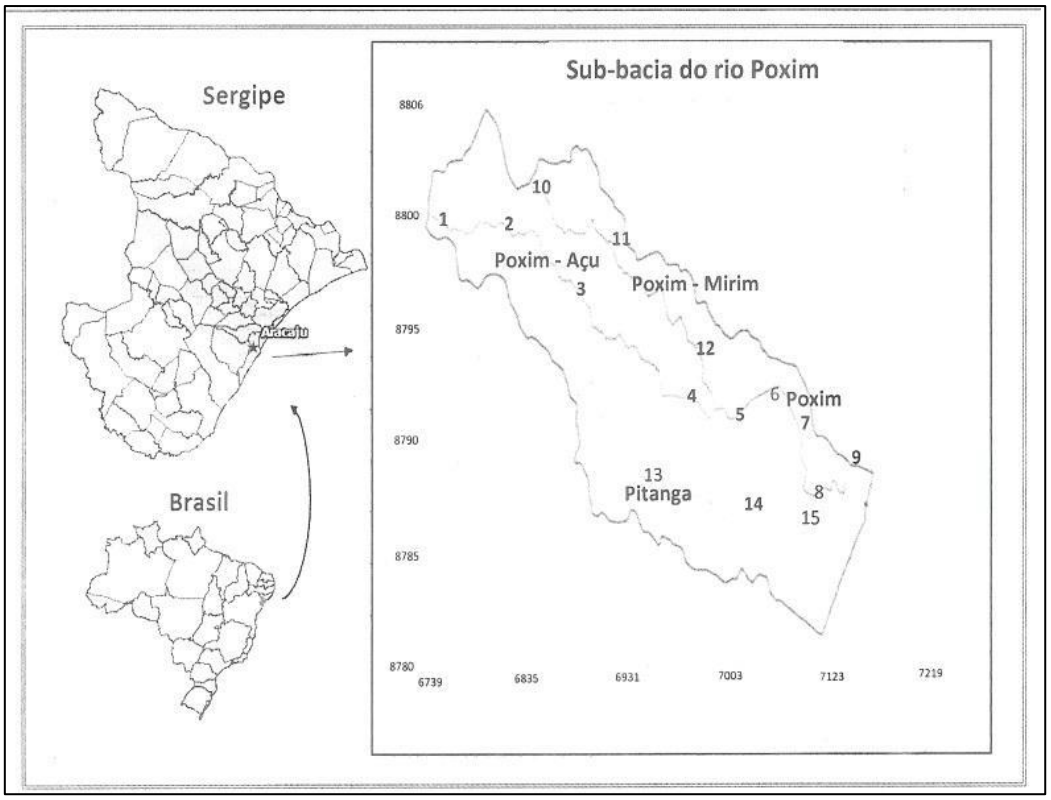
As razões dos íons maiores têm sido utilizadas para explicar os diferentes processos hidroquímicos envolvidos na composição química das águas de diversas fontes (Farid et al, 2013; Merchán et al., 2015; Marques et al., 2016; Zhang et al., 2018). Nesse trabalho foram investigados, usando o digrama de Gibbs e as razões iônicas, os mecanismos que controlam a hidrogeoquímica da água da sub-bacia do rio Poxim, no estado de Sergipe.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 ÁREA DE ESTUDO

A sub-bacia hidrográfica do rio Poxim faz parte da bacia hidrográfica do rio Sergipe e está situada na porção leste do Estado de Sergipe (latitude 10°55’00” e 10°45’00” S, e longitude 37°05’00” e 37°22’00” O), Nordeste do Brasil. É formada pelos rios Poxim, Poxim – Mirim, Poxim – Açu e Pitanga (Figura 1), abrangendo os municípios de Itaporanga d’Ajuda, Areia Branca, Laranjeiras, Nossa Senhora do Socorro, São Cristóvão e Aracaju, que juntos abrigam uma população de 858.116 habitantes. A sub-bacia apresenta na sua maior parte clima tropical húmido, com índices pluviométricos anuais médios variando de 1.600 mm a 1.900 mm, com período chuvoso concentrado nos meses de março a julho. A temperatura oscila entre 23ºC nos meses mais frios (julho e agosto) a 31ºC nos meses mais quentes. Em relação a geologia a sub-bacia do Poxim pertence ao Grupo Barreiras e com geomorfologia de Tabuleiros Costeiros (Aguiar Netto, 2006; IBGE, 2010).

Figura 1. Localização da sub-bacia hidrográfica do rio Poxim com a indicação das estações de amostragem da água superficial.



2.2 AMOSTRAGEM E ANÁLISE QUÍMICA

Amostras de água de superfície foram coletadas no período seco de 2005 e chuvoso de 2006 em 15 estações distribuídas ao longo da sub-bacia, e nos períodos seco e chuvoso de 2013 e 2014, apenas nas estações 5, 8, 12 e 15. As localizações das estações de amostragem estão apresentadas na Figura 1 e descritas na Tabela 1.

As amostras foram analisadas para determinação dos seguintes parâmetros: temperatura, pH, sólidos totais dissolvidos, sódio, potássio, cálcio, magnésio, cloreto, sulfato e bicarbonato. Todos os parâmetros foram determinados seguindo os protocolos (Tabela 2) do *Standard Methods* (APHA, 2012).

Tabela 1. Descrição das estações de amostragem com as respectivas localizações

Estações de amostragem	Rio	Localização/Município
1	Poxim - Açu	Itaporanga
2		São Cristovão
3		São Cristovão
4		São Cristovão
5		São Cristovão
6	Poxim	São Cristovão
7		São Cristovão
8		Aracaju
9		Aracaju
10	Poxim - Mirim	São Cristóvão
11		São Cristóvão
12		Nossa Senhora do Socorro
13	Pitanga	São Cristóvão
14		São Cristóvão
15		São Cristóvão

Tabela 2. Metodologia analítica usada na análise das amostras

Parâmetros	Técnica analítica	Método de referência*
pH	Método potenciométrico	SM 4500 H^+ B
Temperatura da água	Medida em campo	-
Sólidos totais dissolvidos	Determinado pela medida da condutividade	SM 2510 A
Sódio	Fotometria de chama	SM 3500-Na-K
Potássio	Cromatografia iônica	US EPA 300.7
Cálcio	Titulação com EDTA	SM 3500-Ca-Mg
Magnésio	Cromatografia iônica	US EPA 300.7
Bicarbonato	Método Potenciométrico	SM 2320 B
	Cromatografia iônica	US EPA 300.7
Sulfato	Método turbidimétrico	SM 4500 E
	Cromatografia iônica	US EPA 300.7
Cloreto	Método Potenciométrico	SM 4500- Cl
	Cromatografia iônica	US EPA 300.7

*SM = Standard Methods (APHA, 2012).

2.3 TRATAMENTO DOS DADOS

Para melhor entender a variabilidade do conjunto dos dados foram usados a correlação de Spearman e a análise de componentes principais (ACP). A ACP reduz o conjunto de dados em um mínimo de variáveis, que tanto quanto possível mantêm a informação dos dados originais. As novas variáveis são chamadas de componentes principais (CP) e são organizadas em ordem decrescente de importância (Singh et al., 2004; Zhu et al., 2017).

Todos os testes foram realizados utilizando o programa PAST – Paleontological Statistics, versão 3.04 (Hammer et al., 2001). Um valor de 0,05 foi adotado como nível crítico para todos os testes estatísticos, dando um nível de confiança de 95 %.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 mostra a estatística descritiva da temperatura, pH, sólidos totais dissolvidos e das concentrações dos íons maiores. A abundância iônica ocorreu na seguinte ordem $Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ e $HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$, com sódio e bicarbonato como cátion e ânion predominantes, respectivamente. Os desvios padrão elevados para o sódio, cálcio, bicarbonato e cloreto, indicam a grande variabilidade das concentrações desses constituintes na água da sub-bacia hidrográfica, com valores mais elevadas nos rios Poxim e Poxim-Mirim e mais baixos no Poxim-Açu e Pitanga.

Tabela 3. Estatística descritiva das características hidroquímicas da água da sub-bacia do rio Poxim

Parâmetros	Min.	Max.	Média	Desvio padrão
pH	5,3	7,8	7,0	0,6
Temperatura da água (ºC)	23,0	32,0	26,5	2,2
Sólidos totais dissolvidos (mg L^{-1})	21,0	591,0	118,7	125,8
Sódio (mg L^{-1})	5,0	154,0	22,0	27,4
Potássio (mg L^{-1})	0,36	11,9	1,44	2,05
Cálcio (mg L^{-1})	0,63	76,3	16,8	15,4
Magnésio (mg L^{-1})	0,30	22,7	2,73	4,40
Bicarbonato (mg L^{-1})	9,7	196,5	61,1	45,4
Sulfato (mg L^{-1})	1,55	25,0	7,51	6,05
Cloreto (mg L^{-1})	9,0	280,0	33,5	51,8

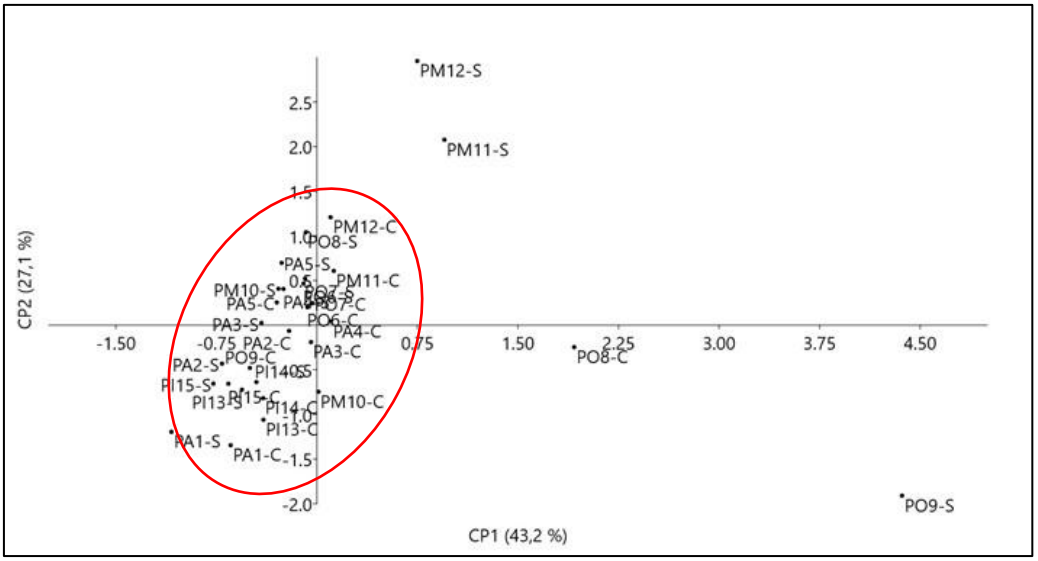
A análise de componentes principais (ACP) aplicada ao conjunto dos dados revelou que as duas primeiras componentes representam juntas 70,3 % (CP1 43,2 %; CP2 27,1 %) das informações contidas nas variáveis iniciais (Tabela 4). A CP1 está fortemente associada (peso > 0,700) ao Na^+, K^+ e Cl^-, enquanto a CP2 tem uma associação forte com o pH, Ca^{2+} e HCO_3^-.

Tabela 4. Pesos dos parâmetros experimentais para as duas primeiras componentes principais

Parâmetro	PC 1	PC 2
pH	0,371	**0.715**
T (ºC)	-0,056	0.167
STD (mg L^{-1})	0,211	0,685
Na^+ (mg L^{-1})	**0,938**	-0,308
K^+ (mg L^{-1})	**0,833**	-0,353
Ca^{2+} (mg L^{-1})	0,346	**0,776**
Mg^{2+} (mg L^{-1})	0,597	0,341
SO_4^{2-} (mg L^{-1})	0,692	-0,451
Cl^- (mg L^{-1})	**0,939**	-0,276
HCO_3^- (mg L^{-1})	0,519	**0,823**
Variância total (%)	43,2	27,1
Variância cumulativa (%)	43,2	70,3

A localização das amostras no plano formado pela PC1 e PC2 é mostrado na Figura 2. A grande maioria das amostras se concentram em um único grupo (região circulada), indicando que não existe diferença estatística significativa entre elas. As amostras PM12-S, PM11-S, PO8-C e PO9-S se separam das demais (lado positivo da PC1) por apresentarem concentreções mais elevadas do Na^+, K^+ e Cl^-. As amostras PM12-S e PM11-S estão no lado positivo da PC2, e PO8-C e PO9-S no lado negativo. Como o pH, Ca^{2+} e HCO_3^- aumentam no sentido positivo da PC2, significa que PM12-S e PM11-S se separam de PO8-C e PO9-S por apresentarem valores maiores do pH, Ca^{2+} e HCO_3^-.

Figura 2. Localização das amostras no plano formado pelas duas primeiras componentes PC1 x PC2. Código da amostra = nome do rio com estação de amostragem.período seco (S), chuvoso (C). PA = Poxim-Açu, PM = Poxim-Mirim, PO = Poxim, PI = Pitanga.

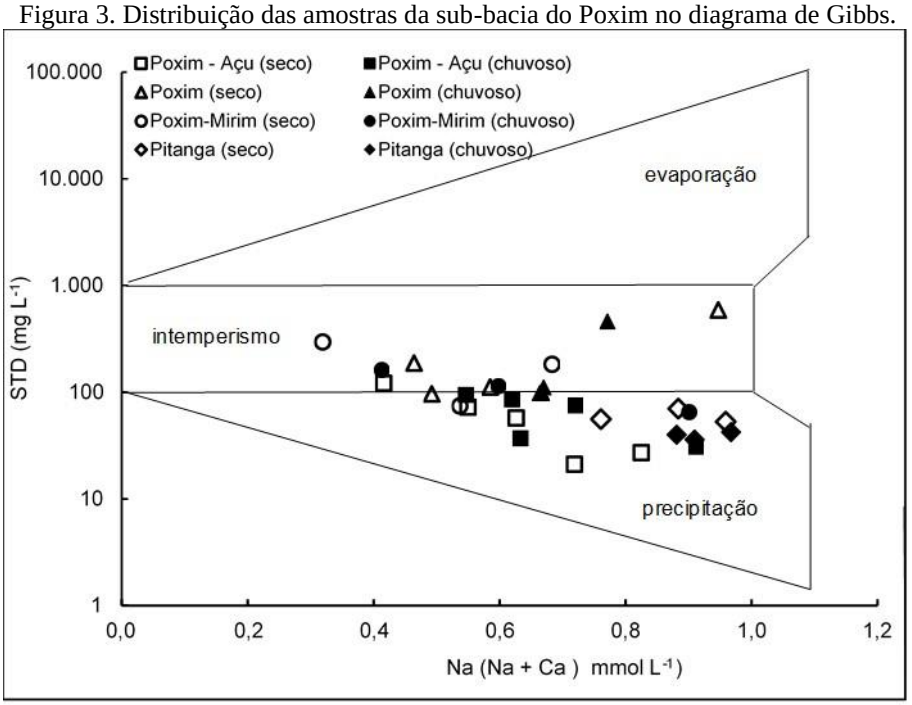


Gibbs (1970), considerando que a composição química das águas é controlada principalmente, por três processos, precipitação atmosférica, interação água – rocha (intemperismo) e evaporação,

construiu um diagrama, conhecido por diagrama de Gibbs, que ainda hoje é extensivamente utilizado, para avaliar os mecanismos que controlam a química das águas naturais (Marandi; Shand, 2018).

No diagrama de Gibbs (Figura 3) as amostras da sub-bacia do rio Poxim se distribuíram, na sua maioria, no domínio da precipitação atmosférica, mas com uma nítida evolução para o domínio do intemperismo, inclusive algumas amostras já se encontram totalmente inseridas na região do intemperismo. Essa distribuição aponta que a precipitação atmosférica e a interações água – rocha são os principais fatores que controlam a hidrogeoquímica dos constituintes dissolvidos na água.

Figura 3. Distribuição das amostras da sub-bacia do Poxim no diagrama de Gibbs.



Na região costeira a água da chuva tem como íons principais o Na^+ e o Cl^-, devido à forte contribuição do aerossol marinho, mas com relativa rapidez, a interação com as rochas vai dissolvendo os carbonatos e promovendo a substituição do Na^+ pela Ca^{2+} e do Cl^- pelo HCO_3^- (Marandi; Shand, 2018).

Resultados semelhantes foram obtidos Morán-Ramírez et al. (2016) para aquíferos na região de Guadalajara/México, onde a dominância iônica observada foi $Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ e $HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$. Atribuiram a origem do Cl^- e Na^+ ao aerossol marinho da precipitação atmosférica e a fontes litogênicas primárias como a halita ou evaporitos, enquanto o HCO_3^- foi derivado do intemperismo dos carbonatos e rochas alumino-silicato.

Para complementar as informações obtidos com o diagrama de Gibbs foram utilizados também, a análise de correlação e as razões iônicas.

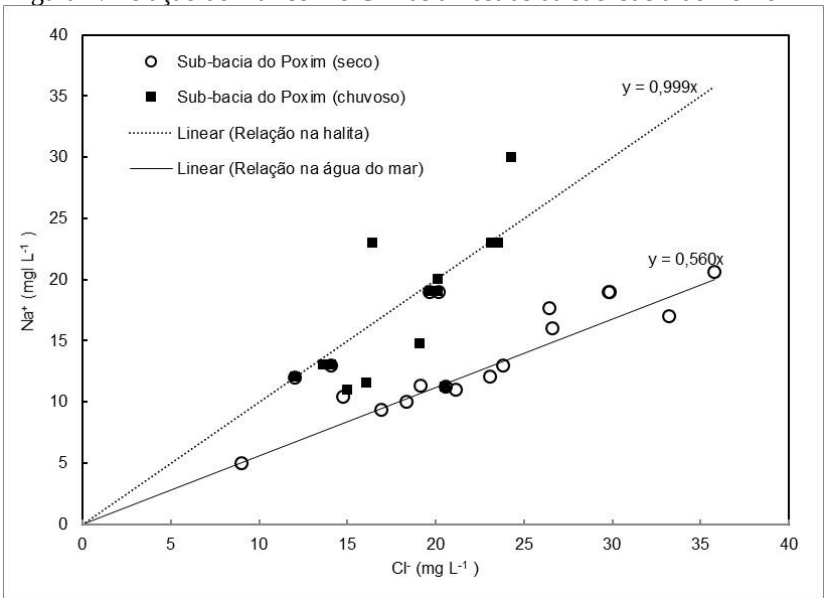
A matriz de correlação (Tabela 5) mostrou que os STD tem uma forte correlação (> 0,700) com o pH e HCO_3^-, sugerindo que a composição mineral da água é controlada principalmente, pela dissolução dos carbonatos e que essa dissolução é influenciada pelo pH das amostras da água. O Na^+ tem uma correlação moderada com o Cl^-, SO_4^{2-}, Mg^{2+} e HCO_3^-, ions maiores que entram na composição do aerossol marinho, confirmando a contribuição do aerossol marinho na precipitação atmosférica. As fortes correlações do Ca^{2+} e Mg^{2+} com o HCO_3^- é uma indicação da participação da dissolução doa carbonatos na composição iônica da água da sub-bacia do Poxim.

Tabela 5. Matriz de correlação de Spearman (r) para as amostras da sub-bacia do Poxim (em negrito os valores significativos)

Correlação	pH	T	STD	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-	HCO_3^-
pH	1									
T	-0,102	1								
STD	**0,808**	-0,100	1							
Na^+	0,243	-0,324	0,152	1						
K^+	0,152	**-0,403**	0,122	0,258	1					
Ca^{2+}	0,695	0,077	**0,550**	**0,408**	0,285	1				
Mg^{2+}	**0,575**	0,168	**0,497**	0,162	**0,366**	0,659	1			
SO_4^{2-}	-0,011	**-0,393**	-0,107	**0,499**	0,071	-0,073	-0,308	1		
Cl^-	0,320	0,232	0,268	**0,648**	0,093	**0,507**	**0,481**	0,088	1	
HCO_3^-	**0,741**	0,034	**0,596**	**0,500**	0,331	**0,898**	**0,827**	-0,026	**0,583**	1

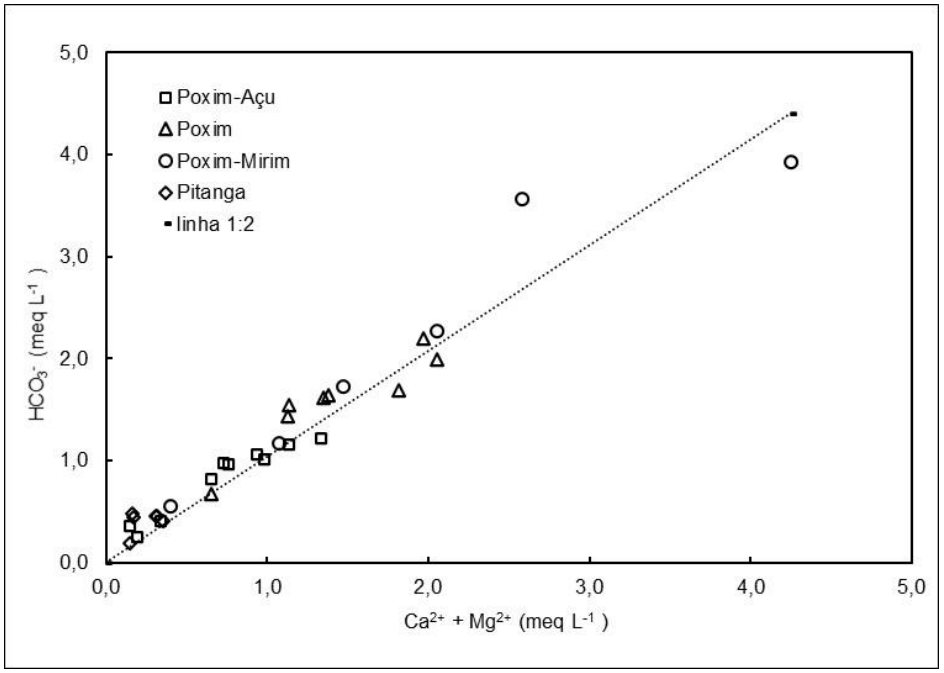
A relação do Na^+ com o Cl^- (Figura 4) mostrou nitidamente a distribuição das amostras em torno das relações Na^+/Cl^- igual a 1, que corresponde a dissolução da halita e Na^+/Cl^- igual a 0,56; razão similar à da água do mar (Drever, 1997). Desse modo, fica evidente que o sódio e cloreto na água da sub-bacia do Poxim são originários da dissolução da halita e do sal marinho carreado através da deposição atmosférica. No período seco predominou a contribuição da deposição atmosférica e no período chuvoso a dissolução da halita, pelo maior escoamento superficial e portanto, maior interação água – rocha.

Figura 4. Relação do Na^+ com o Cl^- nas amostras da sub-bacia do rio Poxim



Uma origem predominante do Ca^{2+}, Mg^{2+} e HCO_3^- na água tem sido o intemperismo dos carbonatos e quando isso acontece, a relação do Ca^{2+} + Mg^{2+} com o HCO_3^- produz uma linha 1:2 (Mosaad *et al*., 2019; Guo *et al*., 2018). Na Figura 5 as amostras da sub-bacia do Poxim se distribuíram em torno da linha 1:2, confirmando que os carbonatos são a principal origem do Ca^{2+} e Mg^{2+} para a água da sub-bacia.

Figura 5. Relação do Ca^{2+} + Mg^{2+} com o HCO_3^- nas amostras da sub-bacia do rio Poxim



4 CONCLUSÕES

A abundância iônica na água da sub-bacia hidrográfica do rio Poxim, ocorreu na seguinte ordem: $Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ e $HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$, sendo controlada por processos hidrogeoquímicos associados a precipitação atmosférica e às interações água – rocha.

As concentrações do Na^+ e Cl^- foram resultantes da dissolução da halita e do sal marinho carreado pela deposição atmosférica.

O Ca^{2+} e o Mg^{2+} foram originários predominantemente da dissolução dos carbonatos (calcita e dolomita).

AGRADECIMENTOS

Esse trabalho utilizou os dados gerados no Projeto "Monitoramento de Mananciais Superficiais e Reservatórios do Estado de Sergipe". Por isso apresentamos nossos agradecimentos à Superintendência Especial de Recursos Hídricos e Meio Ambiente (SERHMA/SEDURBS) e ao Instituto Tecnológico e de Pesquisas de Sergipe (ITPS).

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pelas bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

AGUIAR NETTO, A.O. Descrição geral da sub-bacia hidrográfica do rio Poxim. *In: Diagnóstico e avaliação da sub-bacia hidrográfica do rio Poxim (Relatório Final),* 2006. cap.1, p. 11-27.

APHA, 2012. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater***.** American Public Health Association, Washington, DC.

DREVER, J.I. (1997). *The Geochemistry of Natural Waters: surface and groundwater environments.* Prentice Hall 3ed., New Jersey, 436 p.

FARID, I.; ZOUARI, K.; RIGANE, A.; BEJI, R. Origin of the groundwater salinity and geochemical processes in detritaland carbonate aquifers: Case of Chougafiya basin (Central Tunisia). *Journal of Hydrology*, **2015,** 530, 508–532.

GIBBS, R.J. *Mechanisms Controlling World Water Chemistry*. Science, New Series, **1970**, 170 (3962), pp. 1088-1090.

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*, **2018,** 26, 1137–1151.

HAMMER, O.; HARPER, D. A. T.; RYAN, P. D. *Paleontological statistic*. Oslo: University of Oslo, **2001**. Disponível em: http://folk.uio.no/ohammer/past. Acessado em: 10 jan. 2018

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Censo 2010*. Disponível em: http://censo2010.ibge.gov.br Acesso em: 01 ago. **2017.**

KRISHNA KUMAR, S.; LOGESHKUMARAN, A.; MAGESH, N.S.; GODSON , P.S.; CHANDRASEKAR, N. *Hydro-geochemistry and application of water quality index (WQI) for groundwater quality assessment, Anna Nagar, part of Chennai City, Tamil Nadu, India.* Applied Water Science, **2014,** 5(4), pp 335–34.

MARANDIA, A.; SHAND, P. Groundwater chemistry and the Gibbs Diagram. *Applied Geochemistry*, **2018,** 97, 209–212.

MARQUES, E.D.; SILVA-FILHO, E.V.; SOUZA, G.V.C.; GOMES, O.V.O. *Seasonal variations of water quality in a highly populated drainage basin, SE Brazil: water chemistry assessment and geochemical modeling approaches.* Environmental Earth Sciences, **2016**, 75, 1498.

MERCHÁN, D.; AUQUÉ, L.F.; ACERO, P.; GIMENO, M.J.; CAUSAPÉ, J. (2015). *Geochemical processes controlling water salinization in an irrigated basin in Spain: Identification of natural and anthropogenic influence.* Science of the Total Environment, **2015**, 502, pp. 330–343.

MORAN-RAMÍREZ, J.; LEDESMA-RUIZ, R.; MAHLKNECHT, J.; RAMOS-LEAL, J. A. Rockewater interactions and pollution processes in the volcanic aquifer system of Guadalajara, Mexico, using inverse geochemical modeling. *Applied Geochemistry*, **2016**, 68, 79 – 94.

MOSAAD, S.; EL ABD, E. S.; KEHEW, A. E. Integration of geochemical data to assess the groundwater quality in a carbonate aquifer in the southeast of Beni-Suef city, Egypt. *Journal of African Earth Sciences*, **2019,** 158, 103558.

SINGH, K. P.; MALIK, A.; MOHAN, D.; SINHA, S. Multivariate statistical techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality of Gomti River (India): a case study. *Water Research*, **2004**, 38 (18), 3980–3992.

ZHANG, Y.; XU, M.; LI, X.; QI, J.; ZHANG, Q.; GUO, J.; YU, L.; ZHAO, R. (2018). *Hydrochemical Characteristics and Multivariate Statistical Analysis of Natural Water System: A Case Study in Kangding County, Southwestern China*. Water, *2018*, 1, *80*.

ZHU, B., WANG, X., RIOUAL, P. Multivariate indications between environment and ground water recharge in a sedimentary drainage basin in northwestern China. J. Hydrol. **2017,** 549, 92–113.