

CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO SISTEMA AQUÍFERO BARREIRAS-ITAPECURU NA ILHA DO MARANHÃO, NO LITORAL NORTE DO BRASIL

HYDROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF THE BARREIRAS-ITAPECURU AQUIFER SYSTEM GROUNDWATER ON THE ILHA DO MARANHÃO, IN THE NORTH COAST OF BRAZIL

Cláudio José da Silva de SOUSA¹, Welitom Rodrigues BORGES², Karina Suzana Feitosa PINHEIRO¹

¹Universidade Estadual do Maranhão. Centro de Ciências Humanas. Departamento de Geociências. Avenida dos Portugueses, 1966 - Cidade Universitária, Centro Novo do Maranhão - MA. E-mails: claudiojose@professor.uema.br; karinapinheiro@professor.uema.br

²Universidade de Brasília, Instituto de Geociências. Campus Universitário Darcy Ribeiro ICC - Ala Central. Brasília - DF.

E-mail: welitom@unb.br

Introdução
Materiais e método
Resultados e discussão
Análise dos parâmetros físico-químicos
Potencial hidrogeniônico
Sólidos totais dissolvidos
Condutividade elétrica
Turbidez
Análise das concentrações de cátions e ânions
Fácies hidroquímicas
Sódio
Potássio
Cálcio e magnésio
Bicarbonato
Cloreto
Sulfato
Nitrato
Potabilidade da água
Fontes prováveis de contaminação da água
Considerações finais
Agradecimentos
Referências

RESUMO - Este trabalho analisa a hidroquímica das águas subterrâneas do Sistema Aquífero Barreiras-Itapecuru na Ilha do Maranhão. Para tanto, registros de 100 poços tubulares foram submetidos ao balanço iônico; plotados em diagrama de Piper; espacializados através dos procedimentos de Krigagem; agrupados em intervalos de classes; e confrontados aos valores máximos permitidos estabelecidos na legislação ambiental. As concentrações iônicas ocorrem na ordem $Cl^- > HCO_3^- > Na^+ > NO_3^- > SO_4^{2-} > Ca^{+2} > K^+ > Mg^{+2}$. Os três primeiros íons representam 67,5% da concentração iônica média; conferem as águas subterrâneas as fácies hidroquímicas sódica cloretada e sódica bicarbonatada; e têm origem provável nos aerossóis marinhos e na dissolução do gás carbônico do solo pela água meteórica e posterior ionização. As águas subterrâneas são classificadas como doces e de rápida circulação (com 93% das amostras exibindo STD < 500mg/L) e origem nas precipitações pluviométricas, com menor/menor concentração iônica nas regiões de maior/menor altitudes, qualificando-as como prováveis áreas de recarga/descarga. Os padrões de potabilidade para o consumo humano são atendidos em 47% das amostras; em 53% não são atendidos, principalmente em relação as concentrações de nitrato > 10mg/L. Esse cenário preocupante remete para a fragilidade das políticas de saneamento na área investigada.

Palavras-chave: Sistema Aquífero Barreiras-Itapecuru. Ilha do Maranhão. Caracterização hidroquímica.

ABSTRACT - This work analyzes the hydrochemistry of the groundwater of the Barreiras-Itapecuru Aquifer System on the Ilha do Maranhão, northern Brazilian coast. Records of 100 tubular wells were subjected to ionic balance; plotted on a Piper diagram; spatialized through Kriging procedures; grouped into class ranges; and compared to the maximum permitted values established in the environmental legislation. Ionic concentrations occur in the order $Cl^- > HCO_3^- > Na^+ > NO_3^- > SO_4^{2-} > Ca^{+2} > K^+ > Mg^{+2}$. The first three ions represent 67.5% of the average ionic concentration; give groundwater the hydrochemical facies sodium chloride and sodium bicarbonate; and they probably originate from marine aerosols and from the dissolution of soil carbon dioxide by meteoric water and subsequent ionization. Groundwater is classified as sweet and fast circulating (93% of samples showing STD < 500mg / L) and originated in rainfall, with lower/higher ionic concentration in regions of higher/lower elevations, qualifying them as probable areas charging/discharging. Potability standards for human consumption are met in 47% of the samples; in 53% they are not attended, mainly in relation to nitrate concentrations > 10mg / L. This worrying scenario points to the fragility of sanitation policies in the area investigated.

Keywords: Barreiras-Itapecuru Aquifer System. Maranhão Island. Hydrochemical characterization.

INTRODUÇÃO

Na Ilha do Maranhão, localizada na porção norte do litoral brasileiro (Figura 1), os recursos hídricos subterrâneos são provenientes do Sistema Aquífero Barreiras-Itapecuru. Ele é constituído na porção superior pelo aquífero Barreiras, formado por arenitos pouco consolidados, argilas

e argilitos; em geral é livre e devido a presença de níveis argilosos, localmente, há condições de confinamento. Na área de estudo, a profundidade média dos poços tubulares de 70 m e a vazão específica média de 5 m³/h/m conferem ao aquífero uma potencialidade hidrogeológica alta, tendo em vista sua recarga pelas águas meteóricas e pela alimentação do rio Paciência (Rodrigues et al., 1994; ANA, 2005).

O Aquífero Itapecuru, na porção inferior, é

composto por arenitos, argilas, argilitos e intercalações de siltitos, folhelhos e calcários. Na Ilha do Maranhão, mostra-se confinado, com valores médios de profundidade dos poços tubulares de 85 m e vazão específica de 2,94 m³/h/m.

Sua recarga se dá pela drenagem do aquífero subjacente a qual é dificultada parcialmente pelos estratos pelíticos (Rodrigues et al., 1994; ANA, 2005).

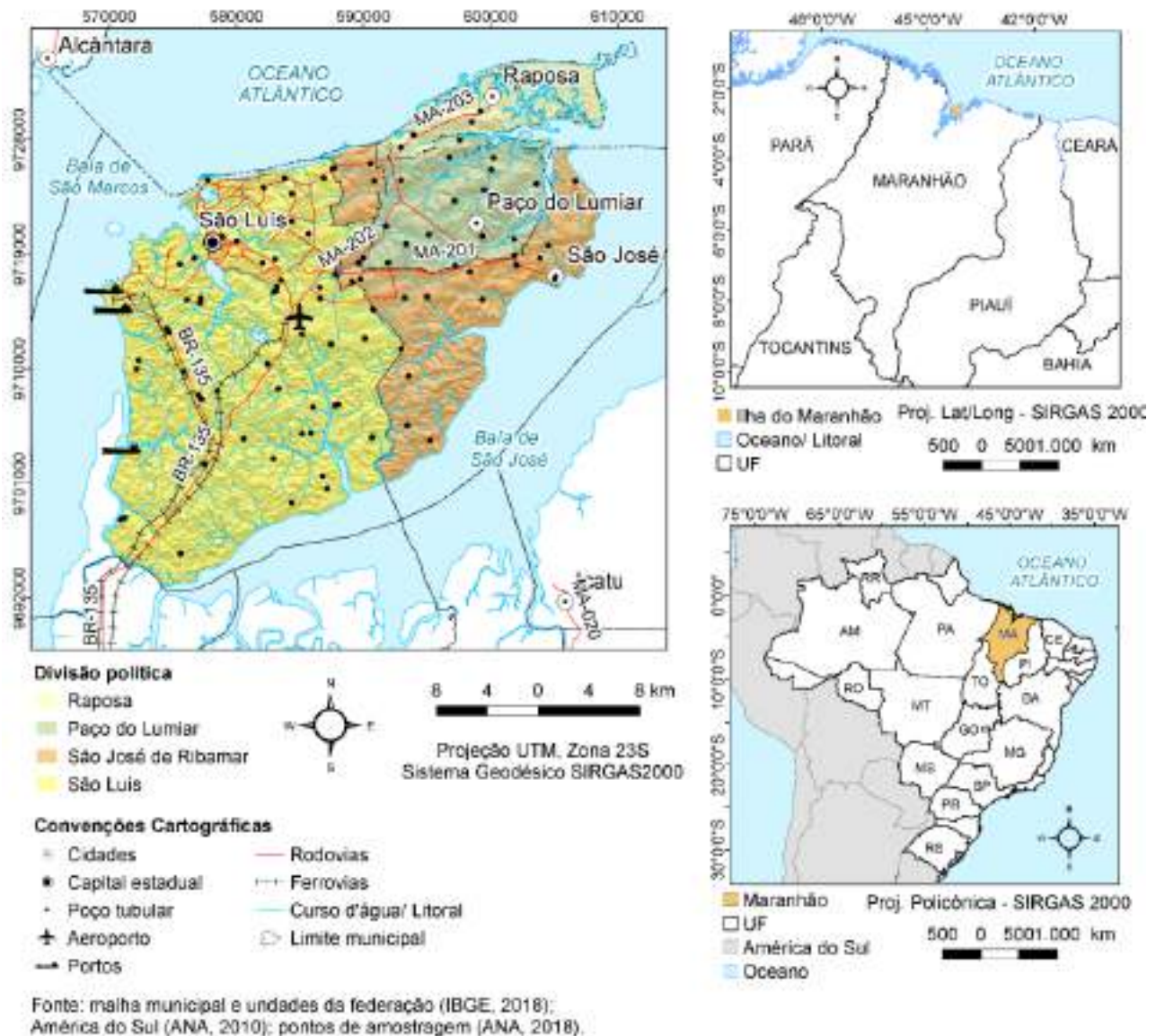


Figura 1 – Mapa da Ilha do Maranhão com poços tubulares amostrados.

No contexto geológico-estrutural, a Ilha do Maranhão está situada na porção leste da Bacia Intracratônica de São Luís que, juntamente com as de Bragança-Viseu e Ilha do Nova, integra o Sistema de Grábens do Gurupi (Azevedo, 1991), formado durante Cretáceo Superior. As unidades hidrogeológicas supracitadas compreendem o preenchimento da bacia e são representadas pelos depósitos cretáceos do Grupo Itapecuru, os quais

se estendem pelos estados do Maranhão, Pará e Tocantins, e foram estudados por Rossetti et al. (2001). Em se tratando dos depósitos oligo-miocênicos e miocênicos do Grupo Barreiras, eles alcançam grande parte da costa brasileira, do Amapá ao Rio de Janeiro (Rossetti et al., 2013), e foram investigados regionalmente entre o nordeste do Pará e o noroeste do Maranhão por Rossetti (2000), Rossetti & Santos Júnior (2004), Rossetti et al.

(2012). Os depósitos acima mencionados configuram reservatórios de águas subterrâneas enumerados entre os 27 sistemas aquíferos do Brasil (ANA, 2007), responsáveis pelo abastecimento de parcela significativa da população, sobretudo na zona costeira.

Localmente, as unidades hidrogeológicas dos Grupos Barreiras e Itapecuru foram pesquisadas por Acqua-Plan (1972), Sousa (1997), Pereira et al. (2002), Pereira (2006), Soares (2004), Barros (2013), Dias et al. (2014) entre outros. Elas são responsáveis por aproximadamente 47% da água destinada ao abastecimento urbano/rural e industrial da Ilha do Maranhão. Essa porcentagem apresenta uma tendência ascendente, considerando as captações não cadastradas pelos órgãos reguladores estaduais, uma vez que as águas subter-

râneas representam uma solução economicamente viável e democrática.

Nesse sentido, tendo em vista: *i*) o consumo crescente das águas subterrâneas na área de estudo, caracterizada por um ambiente de geologia sedimentar, costeira e insular; *ii*) as mudanças paisagísticas na ilha ocasionadas pelo processo de urbanização a partir da década de 1970; *iii*) os problemas associados às práticas de uso e ocupação dos espaços e *iv*) a relevância do Sistema Aquífero Barreiras-Itapecuru para abastecimento urbano/rural e industrial, este trabalho visa à caracterização hidroquímica dos recursos hídricos subterrâneos a partir de procedimentos de análise espacial de dados em ambiente de sistemas de informação geográfica.

MATERIAIS E MÉTODO

A caracterização hidroquímica baseou-se em dados do levantamento promovido pela Agência Nacional de Águas, em novembro de 2017, ocasião dos Estudos Hidrogeológicos da Região Metropolitana de São Luís (ANA, 2018). No total, foram investigados 100 poços regularmente distribuídos na Ilha do Maranhão (Figura 1), cujos dados contemplaram as propriedades físico-químicas (pH, condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos, turbidez e dureza); concentrações de cátions e ânions (cálcio, potássio, magnésio, sódio, cloreto, sulfato, carbonato e bicarbonatos); série nitrogenada (amônia, nitrito e nitrato) e componentes secundários (ferro, manganês, silício, fluoreto, e fosfato); elementos traços (alumínio, boro, bário, entre outros); e elementos terras raras (ítrio, cério, lantânio, praseodímio, entre outros).

Do total de parâmetros analisados, foi organizada uma planilha constituída pelo número de série, latitude e longitude do poço cadastrado; parâmetros físico-químicos: potencial hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos (STD) e turbidez; concentração de cátions (sódio, potássio cálcio e magnésio) e concentração de ânions (cloreto, carbonato, bicarbonato, sulfato e nitrato).

Esses parâmetros foram eleitos tendo em vista os seguintes aspectos: classificação das águas subterrâneas segundo as espécies inorgânicas abundantes, com auxílio do diagrama de Piper implementado no software QualiGraf, v.1.17 (FUNCEME, 2018); contaminação da água subterrânea por atividades antrópicas, como esgotos domésticos, fossas sépticas, aterros sanitários e

lixões; contaminação por intrusão salina, analisada juntamente com o dado de interface água doce/água salgada; e presença do marcador estratigráfico, constituído por níveis calcíferos entre as litologias dos grupos Barreiras e Itapecuru.

Para fins de classificação das águas subterrâneas, as amostras foram submetidas ao balanço iônico, cujo erro percentual ($Ep(\%)$) entre a concentração total (em miliequivalente por litro) de cátions ($r\sum p$) e ânions ($r\sum n$) não deve exceder 10% (Santos, 2008). O software QualiGraf emprega dois métodos para aferir o balanço iônico. No primeiro, baseado em Custódio & Lhamas (1983), o erro prático (Equação 1) é comparado ao erro teórico ou máximo permitido, que considera os valores de condutividade elétrica (Tabela 1). No segundo, proposto por Logan (1965), o erro prático (Equação 2) é analisado também a luz do erro prático ou teórico, o qual é ponderado pelos valores de ânions ou cátions (Tabela 2).

$$Ep\% = \left[\frac{r\sum n - r\sum p}{\frac{1}{2}(r\sum n + r\sum p)} \right] \cdot 100 \quad (1)$$

$$Ep\% = \left[\frac{r\sum n - r\sum p}{r\sum n + r\sum p} \right] \cdot 100 \quad (2)$$

Os registros das análises químicas de águas dos 100 poços, em formato Microsoft Excel, foram importados para o Surfer v.15 (Golden Software), submetidos à Krigagem, gerando imagens em níveis de cinza, com resolução espacial de 30 m. Estes resultados foram transferidos para o ArcMap,

v.10.5 (ESRI), classificados em intervalos de valores, resultando em mapas temáticos dos parâmetros físico-químicos, cátions e ânions. Esses mesmos procedimentos de espacialização foram

aplicados aos resultados oriundos do diagrama de Piper, o que permitiu a composição do mapa temático de classificação das águas subterrâneas da área de estudo.

Tabela 1 - Erro teórico ou máximo permitido segundo Custódio & Llamas (1983).

CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	50	200	500	2.000	>2.000
ERRO PERMITIDO (%)	30	10	8	4	<4

Fonte: Santos (2008).

Tabela 2 - Erro teórico ou máximo permitido segundo Logan (1965).

$\sum n$ ou $\sum p$	<1	1	2	6	10	30	>30
ERRO PERMITIDO (%)	30	10	8	4			<4

Fonte: Santos (2008).

As amostras de água subterrânea dos 100 poços tubulares foram avaliadas em relação ao consumo humano e seu padrão de potabilidade, com base na Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) N° 396, de 7 de abril de 2008, e da Portaria do Ministério da Saúde (MS) N° 2.914, de 12 de dezembro de

2011. Nesse procedimento, foram considerados os parâmetros cloreto, sódio, sulfato, nitrato, STD e turbidez, os quais foram classificados segundo os limites máximos permitidos estabelecidos na legislação, e os resultados sintetizados no mapa temático de potabilidade da água nos pontos de amostragem.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Parâmetros físico-químicos

Potencial hidrogeniônico (pH)

O potencial hidrogeniônico (pH) rege à concentração de íons de Hidrogênio na água oriundos do equilíbrio químico das reações. Ele regula a precipitação de muitos metais e a capacidade de ataque químico da água, cuja condição pura, no meio ambiente, somente é encontrada no vapor d'água. Na área de estudo, o pH médio das 100 amostras de água de poços tubulares é de 5,73 (Figura 2A), próximo ao valor de 5,7, resultante da interação do vapor d'água com o gás carbônico atmosférico (Freeze & Cherry, 2017; Fetter, 2001). Esse resultado confirma a precipitação pluvial como principal fonte de recarga da água subterrânea na Ilha do Maranhão. Os valores de pH mínimo e máximo de 3,80 e de 8,42, situaram-se respectivamente nas regiões hidrográficas do Paciência e do Bacanga.

Sólidos Totais Dissolvidos (STD)

Com respeito do teor de STD, Santos (2008), Mestrinho (2013) e Freeze & Cherry (2017) descrevem-no como o peso integral dos constituintes minerais, voláteis ou não, dissolvidos na água, por unidade de volume, sendo função da natureza do soluto, pH, temperatura e pressão do ambiente. Em geral, sua concentração na água subterrânea é menor nas áreas de recarga e maior nas de descarga ou de maior profundidade. Segundo Fetter (2001), mais de 90% dos sólidos dissolvidos na água

subterrânea são atribuídos aos íons Na^+ , Ca^{+2} , K^+ , Mg^{+2} , SO_4^{-2} , Cl^- , HCO_3^- e CO_3^{-2} , podendo o STD ser estimado a partir da soma das concentrações dos íons individuais. Na área de estudo (Figura 2B), o teor de STD é dominado pelos íons Cl^- , HCO_3^- e Na^+ os quais representam 67,5% da concentração iônica média da água subterrânea, cabendo aos demais somente 32,5%. Das amostras analisadas: 93% apresentam STD < 500 mg/ L, valor de referência para as águas doces, com base na Resolução CONAMA N° 397 e 7% apresentam entre $500 \leq \text{STD} \leq 3.000$ mg/ L, sendo classificadas como salobras. Em relação à Resolução CONAMA N°. 396, que dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas, e a Portaria MS N° 2.914, que normatiza o padrão de potabilidade da água para o consumo humano, 99% das amostras apresentam concentração de STD abaixo do valor de referência de 1.000 mg/ L para ambas as legislações.

As águas salobras com $500 \leq \text{STD} \leq 3.000$ mg/ L são encontradas nas regiões hidrográficas do Jeniparana (1.683,62 e 619,92 mg/ L), Santo Antônio (813,77 mg/ L), Itaqui (786,5 mg/ L), Tibiri (712,42 e 510,7 mg/ L) e Paciência (679,94 mg/ L). Na primeira região, os maiores registros de STD estão relacionados aos altos teores de cloreto, sulfato, potássio e nitrato, enquanto nas demais as concentrações de STD se devem aos registros acentuados de cloreto, sódio, bicarbonato e sulfato.

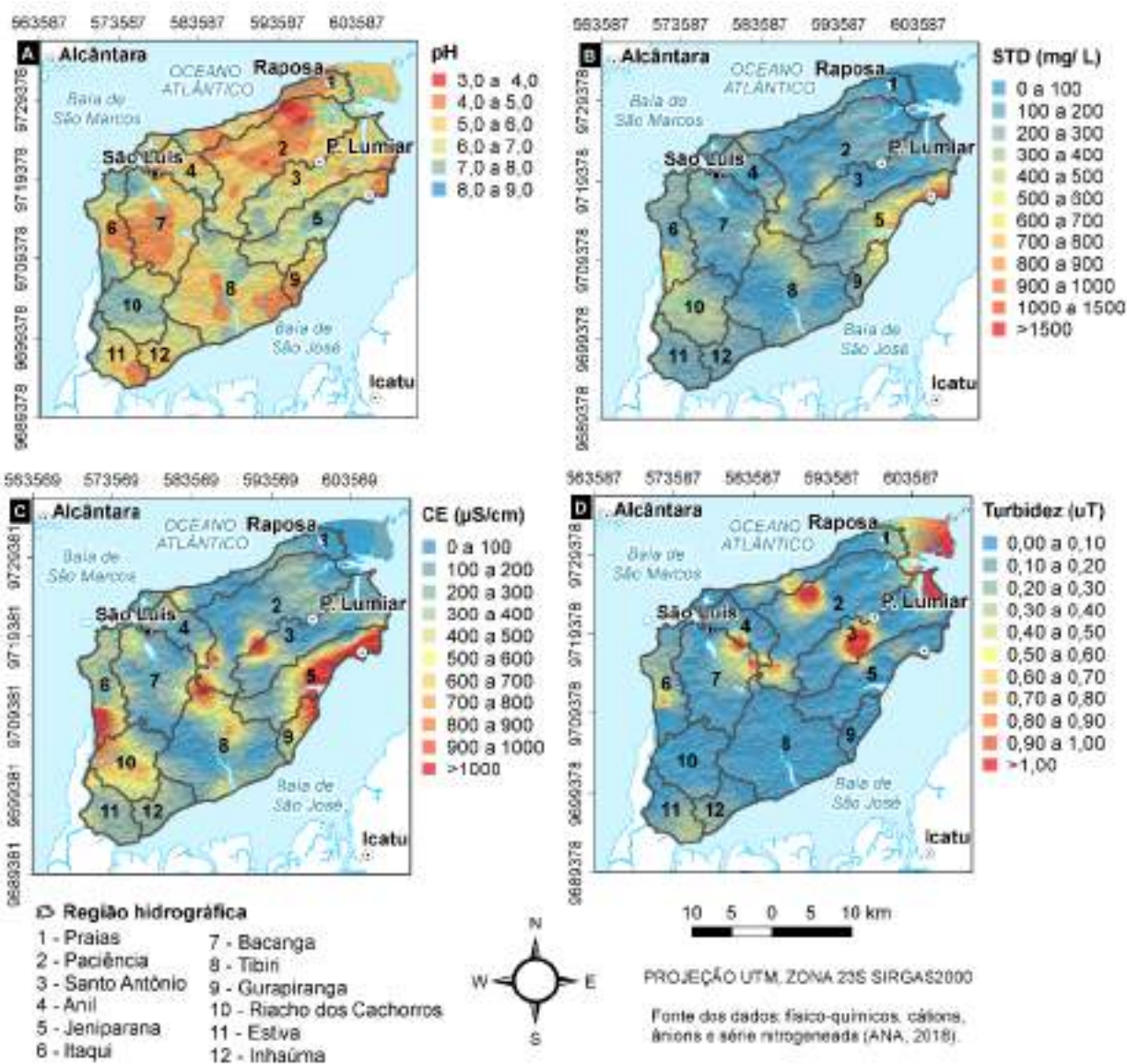


Figura 2 - Mapas temáticos dos parâmetros físico-químicos: A) pH; B) STD; C) condutividade elétrica; D) turbidez.

Condutividade Elétrica

De acordo com Santos (2008) e Mestrinho (2013), as concentrações de STD multiplicadas por fatores entre 0,55-0,54 e 0,75-0,96 são empregadas na estimativa da condutividade elétrica - CE. Ela corresponde a capacidade da água em conduzir a corrente elétrica por meio de substâncias dissolvidas e depende do tipo, concentração, valência, mobilidade da espécie e temperatura. Na área de estudo (Figura 2C), os maiores valores de CE são registrados nas regiões do Jeniparana (3.272 $\mu\text{S}/\text{cm}$), Santo Antônio (1.504 $\mu\text{S}/\text{cm}$), Itaqui (1.412 $\mu\text{S}/\text{cm}$), Tibiri (1.298 $\mu\text{S}/\text{cm}$) e Paciência (1.232 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Turbidez

Em relação a turbidez, Santos (2008) define como a dificuldade da água em transmitir a luz, provocada pelos sólidos em suspensão: silte, argila, matéria orgânica, microorganismos e partículas inorgânicas. Em geral, as águas subterrâneas prati-

camente não têm sólidos em suspensão com exceção daquelas procedentes de aquíferos cársticos; de ambientes favoráveis à precipitação de compostos de ferro e manganês (responsáveis por incrustações em filtros e tubulações); ou de poços mal desenvolvidos. Na Ilha do Maranhão (Figura 2D), os registros de turbidez estão abaixo dos valores de referência de 5 uT, conforme a Portaria MS Nº 2.194, de 12 de dezembro de 2011.

No entanto, os pontos amostrais mais acentuados estão localizados nas regiões hidrográficas do Santo Antônio (2,5 e 2,43 uT), Paciência (1,8 uT), Bacanga (1,8 uT) e Anil (1,3 uT).

Análise das Concentrações de Cátions e Ânions Fácies Hidroquímicas

Em virtude da concentração iônica das 42 amostras validadas pelo balanço iônico e empregadas na composição do diagrama de Piper, as águas subterrâneas na Ilha do Maranhão, considerando a amostragem procedida em novembro de

2017, exibem preferencialmente fácies sódica cloretada (56%), sódica bicarbonatada (13%) e sódica mista (13%). Elas ocorrem em toda a área de estudo (Figura 3), com exceção da porção

central e algumas regiões localizadas nas quais as águas são mistas, mistas bicarbonatadas e mistas cloretadas, representando 19% das amostras analisadas.

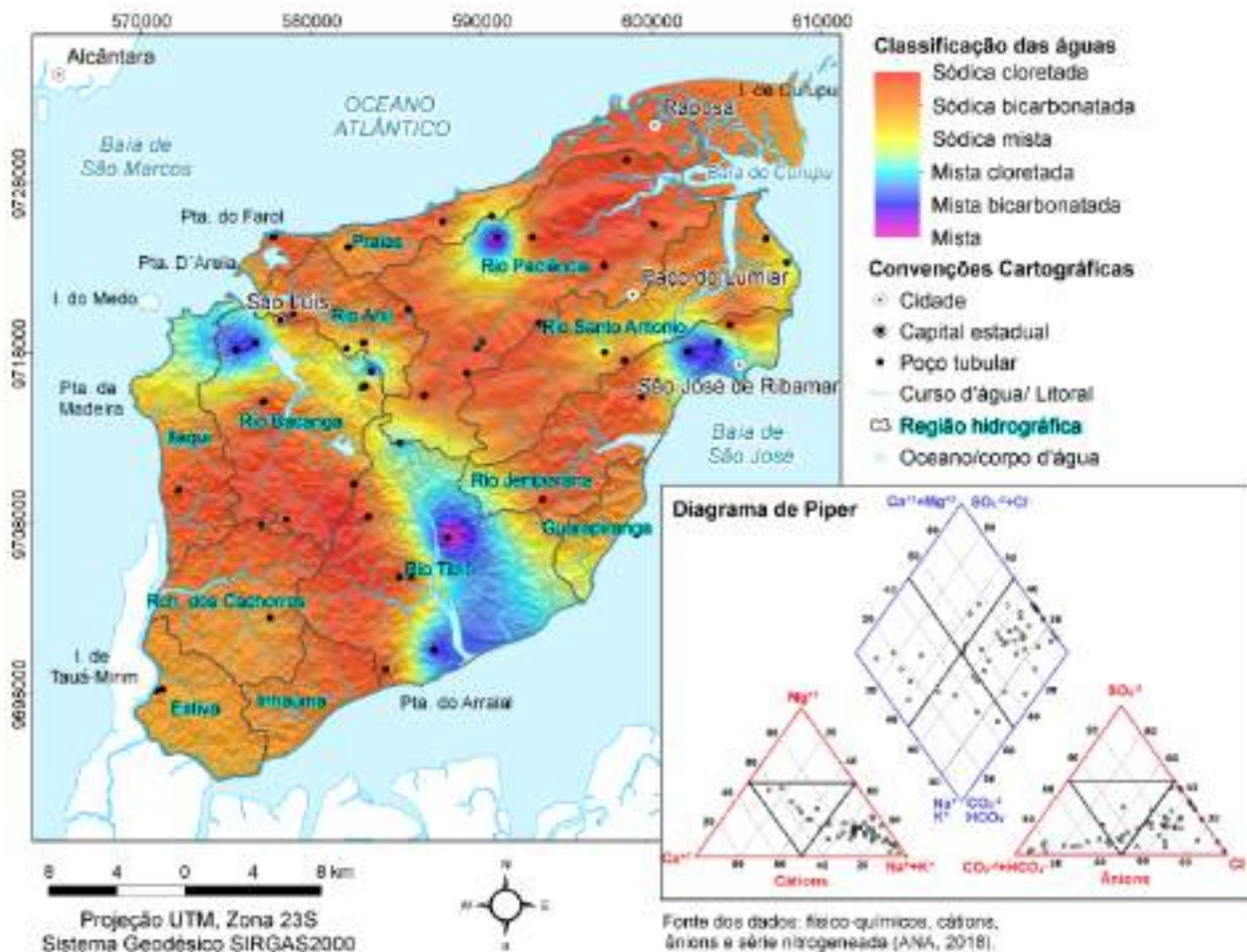


Figura 3 – Mapa temático de fácies hidroquímicas das águas subterrâneas na Ilha do Maranhão.

A tendência de águas cloretadas, bicarbonatadas e sódicas foi detectada em amostras de águas provenientes dos aquíferos Barreiras e Itapecuru por Rodrigues et al. (1994), com as primeiras predominando no aquífero miocênico.

Em poços da região Itaqui-Bacanga, Soares (2004) analisou a baixa vocação hidrogeológica da região em virtude da elevada salinidade, sugerindo interação dos aquíferos miocênico e cretáceo com a água do mar. Nos processos de outorga de água subterrânea, submetidos à SRH/SEMA entre 2009 e 2012, o cloreto e o bicarbonato constam entre as espécies químicas mais frequentes nas amostras de água dos poços tubulares na área de estudo.

Sódio

Em relação ao sódio (Na⁺), Santos (2008) destaca que sua abundância nas águas subterrâneas está associada à ampla distribuição e baixa estabilidade dos minerais-fonte (plagioclásio, anfibólio e piroxênio); a sua solubilidade elevada; e a difícil

precipitação dos seus compostos em solução. Esse cátion é o principal responsável pelo aumento da salinidade nas águas subterrâneas cuja concentração, em geral de 0 a 100 mg/L, se eleva das zonas de recarga para os exutórios.

Na Ilha do Maranhão, as concentrações de sódio (Figura 4A) estão acima de 100 mg/L nas regiões hidrográficas do Jeniparana (154,4 mg/L), Tibiri (130,06 mg/L), Itaqui (180,74 mg/L), Riacho dos Cachorros (132,82 mg/L), Paciência (196,49 mg/L) e Santo Antônio (308,54 mg/L). Elas podem ser explicadas pelos aerossóis marinhos que mineralizam as águas pluviais; pelas contaminações por intrusão salina, nas imediações da faixa litorânea, onde a profundidade da interface água doce-água salgada é rasa; pelas trocas catiônicas, embora os sistemas aquíferos, principalmente o Barreiras, sejam constituídos por clastos, em sua maioria, quartzosos mais estáveis; e por contaminações por efluentes domésticos e industriais.

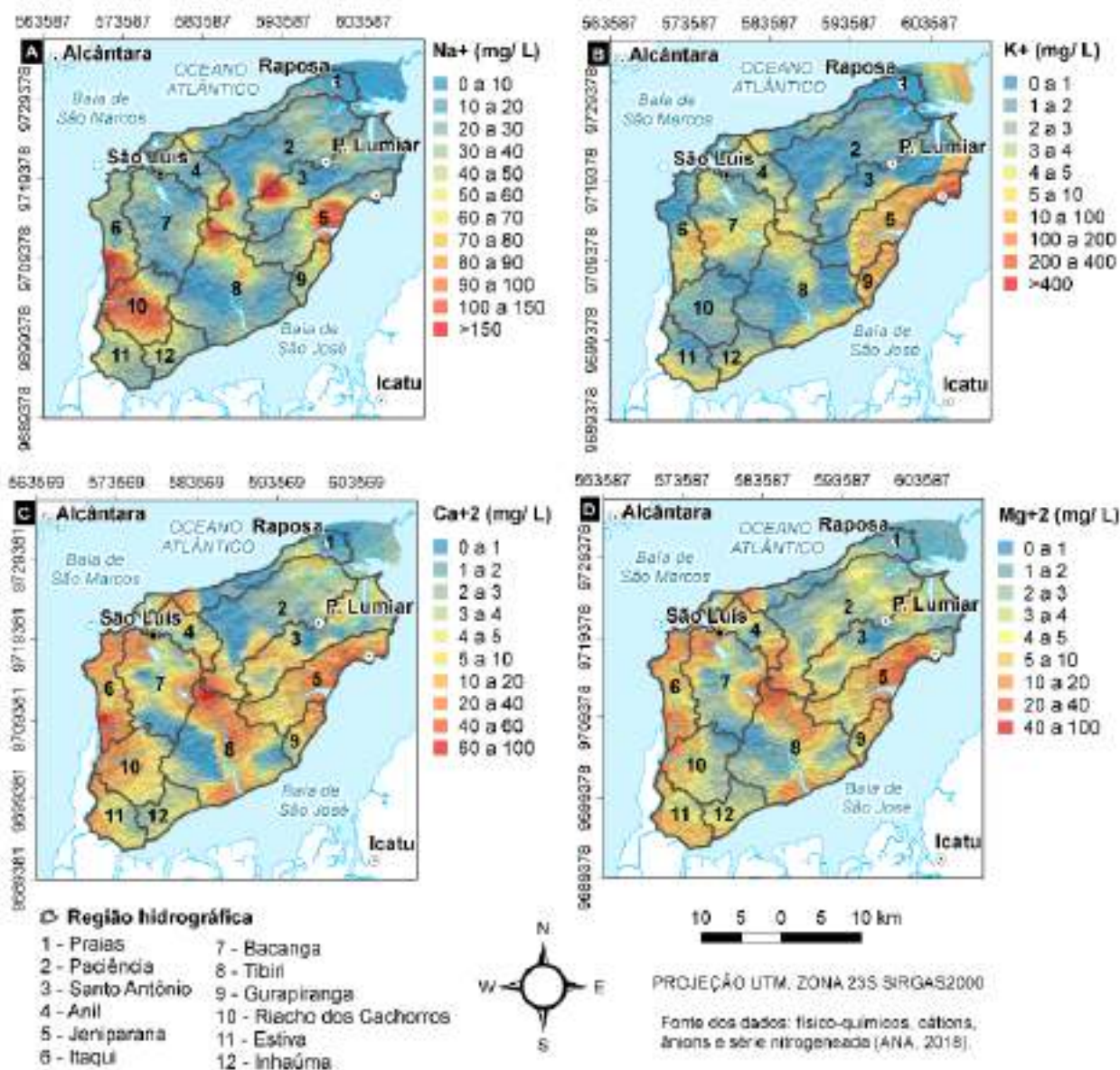


Figura 4 - Mapas temáticos de concentração de cátions: A) sódio (Na^+); B) potássio (K^+); C); cálcio; D) magnésio (Mg^{+2}).

Potássio

Quanto ao íon potássio (K^+), sua origem está relacionada ao intemperismo químico de rochas ígneas e metamórficas constituídas por minerais como feldspato potássico (ortoclásio), biotita e muscovita. Os íons dessa espécie química podem ser lixiviados; permanecer adsorvidos na superfície dos argilominerais onde estarão sujeitos aos processos de trocas catiônicas; ou serem absorvidos pelas raízes das plantas. Em regiões costeiras, há ainda a contribuição dos aerossóis marinhos que mineralizam as águas meteóricas.

Na Ilha do Maranhão (Figura 4B), a concentração média do íon potássio é de 9,41 mg/L abaixo do valor de referência para as águas subterrâneas (< 10 mg/L). Os registros em geral exibem valores próximos aos de referência da água meteórica (0,1 a 4 mg/L), excetuando aquele verificado na região hidrográfica do Jeniparana

(620,48 mg/L), provavelmente relacionado às contaminações por água do mar, uma vez que ultrapassa a média estabelecida para as águas oceânicas (~ 400 mg/L).

Cálcio e Magnésio

Quanto aos íons cálcio (Ca^{+2}) e magnésio (Mg^{+2}), suas origens nas águas subterrâneas estão associadas ao intemperismo de rochas ígneas e metamórficas constituídas por minerais máficos (olivina, piroxênio, anfíbios e biotita) e félsicos (plagioclásio cálcico) cujos íons liberados são lixiviados, adsorvidos às superfícies dos argilominerais, onde estarão sujeitos às trocas catiônicas.

A dissolução das rochas carbonáticas, formadas por calcita e dolomita, e de rochas evaporíticas, constituídas por gipsita e anidrita, também é responsável pelo incremento de cálcio e magnésio nas águas subterrâneas. Nas regiões costeiras, esses íons podem ter procedência nos

aerossóis marinhos ou em contaminação por água do mar. Nas águas subterrâneas, os valores de referência para o cálcio são de 10 a 100 mg/L e para o magnésio de 1 a 40 mg/L. As maiores concentrações estão localizadas na porção centro-sul, da Ilha do Maranhão, mais especificamente na região hidrográfica do Tibiri, onde os registros são de 93,79 mg/L, para o cálcio (Figura 4C), e de 42,6 mg/L para o magnésio (Figura 4D). A origem provável está associada a menor profundidade da interface entre os aquíferos Barreiras e Itapecuru, marcada por níveis de calcário, calcarenito, calcilutito, os

quais são solubilizados pelo ácido carbônico, liberando estes cátions para a água subterrânea. Outra contribuição provável é a incorporação dos aerossóis de sal marinho na água da chuva.

Cloreto

Quanto ao ânion cloreto (Cl⁻), as concentrações nos poços amostrados excedem o limite de referência para a água subterrânea de 100 mg/L (Figura 5A) nas regiões hidrográficas do Jeniparana (195,97 e 679,89 mg/L), Itaqui (302,04 mg/L), Tibiri (124,36 mg/L), Bacanga (119,34 mg/L), Paciência (318,54 mg/L) e Santo Antônio (320,64 mg/L).

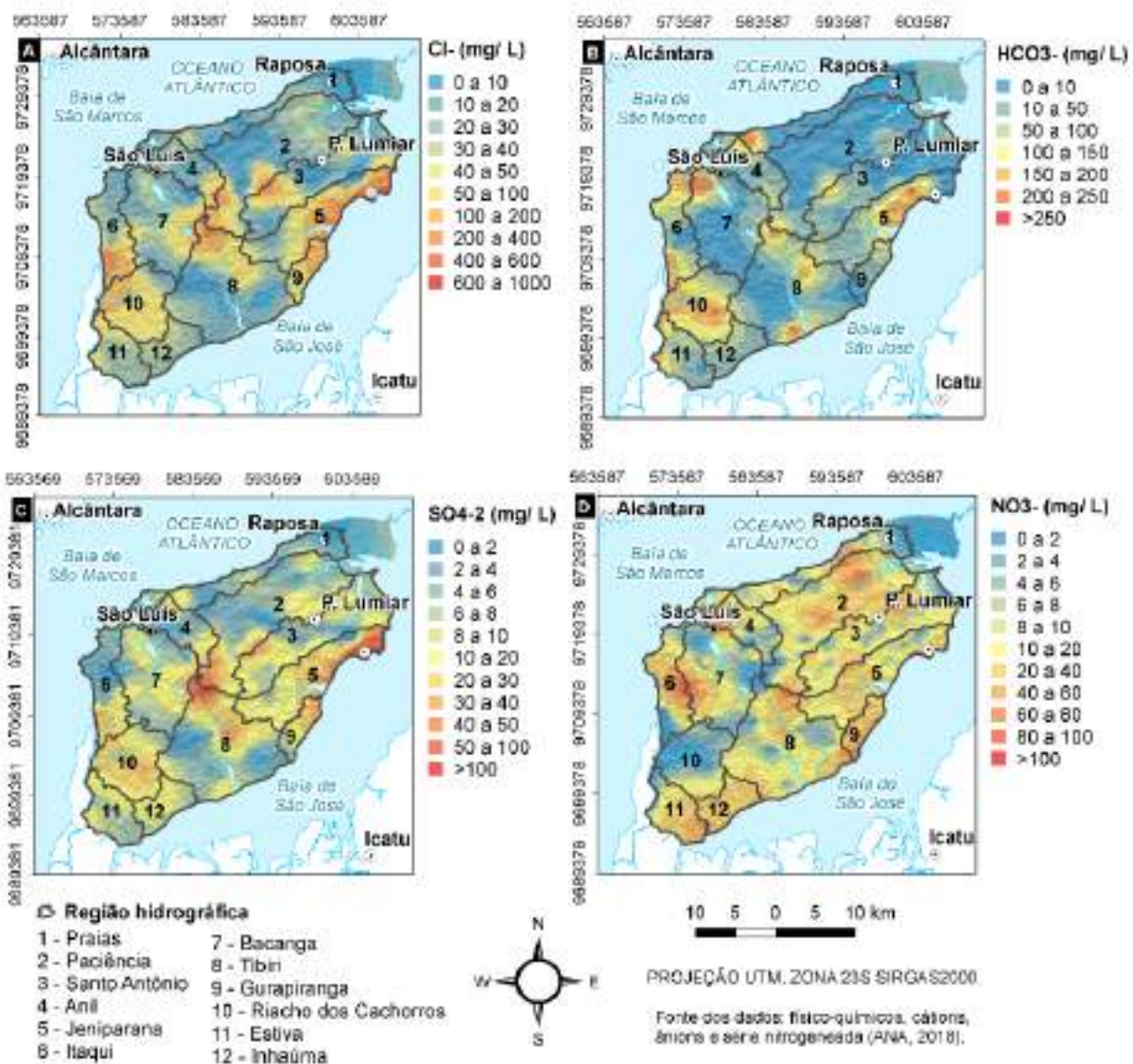


Figura 5 - Mapas temáticos de concentração de ânions: A) cloreto (Cl⁻); B) bicarbonato (HCO₃⁻); C) sulfato (SO₄⁻²); nitrato (NO₃⁻).

Excetuando as contribuições oriundas de evaporitos, mais frequentes em zonas profundas de bacias sedimentares da Província Costeira e Margem Continental, e sabendo que a profundidade máxima dos poços na Ilha do Maranhão não excede 250 metros, as concentrações acima,

considerando a geografia da região e as condições de saneamento, podem estar relacionadas a faixas localizadas de intrusão da cunha salina, contaminação por efluentes domésticos e aerossóis marinhos. As ocorrências de intrusões da cunha salina são evidenciadas pela presença

do íon cloreto, notadamente na faixa litorânea, onde a profundidade da interface água doce - água salgada é menor. Na porção central da Ilha, as concentrações acima do limite de referência podem ser explicadas pelas contribuições de efluentes domésticos, uma vez que, excetuando a região centro-oeste da área de estudo, somente entre 0 a 15% dos domicílios particulares permanentes possuem esgotamento sanitário via rede geral.

Outra explicação para os teores de cloreto nas águas dos poços amostrados pode ser as contribuições dos aerossóis marinhos. Estes são produzidos durante a arrebentação das ondas que liberam gotículas de água. A consequente evaporação promove a cristalização de sais que mineralizam a chuva, principalmente, em ambientes costeiros. Lima (2007) realizou um estudo acerca da composição química da precipitação atmosférica da região do Minho (noroeste de Portugal) e observou que em termos médios a precipitação regional enquadrou-se na fácies cloretada sódica; e que os constituintes predominantemente marinhos na precipitação foram sódio, cloreto e magnésio.

Na Ilha Grande (RJ), Souza et al. (2006) mostraram que 80% da concentração total de íons inorgânicos dissolvidos na água da chuva foram atribuídos a cloreto e sódio. Relações binárias entre os íons Cl^- , Na^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} e SO_4^{-2} apresentaram valores de coeficiente de correlação (r) entre 0,94 e 1, indicando a forte influência dos aerossóis de sal marinho na composição química da água da chuva. Partindo da premissa de que nas regiões costeiras todo Na^+ na chuva tem origem exclusiva na água do mar, os autores estimaram que 93, 80 e 68% do Cl^- , Mg^{+2} e Ca^{+2} na água da chuva resultam dos aerossóis de sal marinho.

Na Ilha do Maranhão, os cloretos nos aerossóis marinhos foram quantificados por Sica (2006) para caracterização, classificação e mapeamento da corrosividade atmosférica de São Luís. A partir de 15 estações, a taxa de deposição dos principais contaminantes atmosféricos foi monitorada mensalmente de 2004 a 2006. Os resultados indicaram um teor médio de cloretos maior no período de estiagem (julho a dezembro: $105,05 \pm 51$ $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$) do que no período chuvoso (janeiro a junho: $31,26 \pm 19,29$ $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$); maior deposição nas estações próximas a orla (Praia do Meio: $376,36 \pm 284,54$ $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$) e menor na porção central da Ilha (UEMA: $11,46 \pm 41,15$ $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$). Esses resultados explicam a salinidade atmosférica da área estudo que é responsável pela mineralização das precipitações pluviométricas (pelos

aerossóis marinhos) as quais constituem a principal recarga dos sistemas aquíferos.

Almeida (2013) também relacionou a influência dos aerossóis marinhos, de deposição seca e úmida, à fácies hidroquímica cloretada sódica, de 6 das 14 amostras de águas subterrâneas analisadas na área da bacia hidrográfica do Rio da Prata. Essa bacia está situada no entorno do Parque Estadual do Bacanga e contribui para o reservatório do Batatã, responsável pelo abastecimento de parte do município de São Luís. A amostragem foi realizada entre o período seco de 2011 e o de 2012 e observados 26 parâmetros de qualidade da água. As demais fácies hidroquímicas identificadas foram: bicarbonatada sódica, cloretada cálcica e mista sódica.

Bicarbonato

Quanto ao íon bicarbonato (HCO_3^-), sua frequência na água subterrânea é indicativa de fluxo local, mais dinâmico, com menor tempo de contato água-rocha, entre as áreas de recarga e descarga (Santos, 2008; Freeze & Cherry, 2017). Ele é resultante da dissolução do gás carbônico do solo na água meteórica e posterior ionização; da dissolução da calcita e dos minerais sílica-tados; e da redução dos sulfatos em ambiente de baixa pressão parcial de oxigênio. Seu domínio está relacionado aos valores de pH entre 6,4 e 10,3, correspondentes às condições de equilíbrio químico do ácido carbônico (H_2CO_3) para bicarbonato (HCO_3^-) e deste para carbonato (CO_3^{-2}). A relação entre essas espécies químicas produz um efeito tampão sobre o pH das águas naturais, mantendo a sua variação dentro de uma faixa relativamente estreita, regulando as reações químicas de processos associados à vida (Spencer et al., 2007).

As maiores concentrações do íon bicarbonato estão situadas na faixa litorânea (Figura 5B), nas regiões hidrográficas do Jeniparana (225,08 e 210,48 mg/L), Tibiri (238,21 mg/L), Estiva (224,91 mg/L), Anil (232,45 mg/L) e Praias (255,23 mg/L). A explicação se deve a menor profundidade da interface entre os aquíferos Barreiras e Itapecuru, chegando a 50 m nessas regiões. Ela é formada por níveis calcíferos cuja dissolução do carbonato de cálcio é indicativa da presença do íon bicarbonato como produto da reação química. Nesse caso, os filtros dos poços amostrados estariam captando água do aquífero Itapecuru, de recarga regional, com maior tempo de residência entre litologias carbonáticas ou dolomíticas.

Sulfato

Em relação ao sulfato (SO_4^{2-}), segundo Santos (2008) e Freeze & Cherry (2017), trata-se de um ânion altamente deliquescente, moderadamente a muito solúvel, proveniente da oxidação da pirita e dissolução de rochas evaporíticas formadas por anidrita e gipsita que raramente ocorrem em quantidades superiores a traços. Em vista disso, para que esse íon seja dominante nas zonas intermediárias de bacias sedimentares, onde o fluxo é mais lento, é necessário que a água subterrânea percorra distâncias de dezenas de quilômetros em sistema de fluxo regional.

O íon sulfato também pode ser procedente dos aerossóis de sal marinho e da queima de combustíveis fósseis que mineralizam as precipitações pluviométricas; do lançamento de esgotos domésticos; dos efluentes de indústrias de celulose e papel, químicas e farmacêuticas; e do uso de pesticidas em culturas agrícolas. Nas águas subterrâneas, os valores de referência para o íon sulfato são concentrações abaixo de 100 mg/ L. Na área de estudo (Figura 5C), 99% das amostras apresentaram registros abaixo desse limiar, com exceção do verificado na região hidrográfica da Jeniparana (137,14 mg/ L).

Ele pode ser explicado pelas contaminações da água do mar, uma vez que o sulfato é um dos íons mais abundantes nesse ambiente (até 2.810 mg/ L no Oceano Atlântico), o que é corroborado pelo fato do poço em questão se encontrar nas proximidades da faixa litorânea, onde a profundidade da interface água doce-água salgada é rasa. As demais concentrações na área de estudo podem ser resultantes dos aerossóis marinhos, de gases atmosféricos vinculados à queima de combustíveis fósseis e de efluentes domésticos e industriais.

Nitrato

Em relação ao ânion nitrato (NO_3^-), conforme Santos (2008) e Manoel Filho (2008), trata-se de um íon muito solúvel, altamente deliquescente e muito móvel. Ele pode se deslocar com a água subterrânea, atingir extensas áreas e grandes profundidades em locais com componentes de fluxos verticais descendentes. Por se tratar do estágio final de oxidação da matéria orgânica, a presença do nitrato na água subterrânea é sugestiva de atividades antrópicas domésticas (infiltração em fossas sépticas e redes de esgotos, chorume de aterros sanitários e lixões), agrícolas (uso de fertilizantes, herbicidas e pesticidas) e industriais (resíduos e efluentes industriais).

De acordo com Freeze & Cherry (2017), o nitrato é o contaminante mais comum identificado na água subterrânea em virtude das atividades agrícolas e do lançamento de esgoto na superfície ou abaixo do solo. Sua origem está relacionada às fontes diretas ou à conversão do nitrogênio orgânico em amônia (NH_4), pelo processo de amonificação, e da amônia em nitrato, pelo de nitrificação por oxidação. Tais processos ocorrem na zona de solo em que a matéria orgânica e o oxigênio são abundantes. O nitrato gerado é lixiviado para água subterrânea onde é transportado sem transformação, com pouco ou nenhum retardamento. Caso haja uma diminuição do potencial redox das águas subterrâneas, esse ânion pode, por denitrificação, resultar em óxido nitroso (NO_2) ou nitrogênio (N_2), os quais são dissolvidos no meio aquoso.

Nas águas subterrâneas, a concentração de nitrato é geralmente entre 0,1 a 10 mg/ L. O limite superior define o valor máximo permitido para potabilidade (Portaria MS Nº 2914, 12 de dezembro de 2011) e para o consumo humano (Resolução CONAMA Nº 369). De acordo com Santos (2008), teores acima de 5 mg/ L podem ser indicativos de contaminação por atividades antrópicas. Em águas poluídas, as concentrações chegam até 1.000 mg/ L. Na Ilha do Maranhão (Figura 5D), 49% das amostras de água subterrânea apresentam concentrações de nitrato acima de 10 mg/ L, distribuídas em toda a área de estudo, com registros elevados nas regiões do Itaqui (90 e 114,47 mg/ L), Anil (75,04 mg/ L), Tibiri (75,04 mg/ L) e Paciência (69,42 e 73,46 mg/ L).

Por se tratar de um íon cuja origem está intimamente relacionada às atividades antrópicas, as concentrações verificadas na área de estudo têm como fonte provável o esgotamento sanitário dos efluentes domésticos. Na Ilha do Maranhão, de acordo como o censo demográfico (IBGE, 2010), dos 344.146 domicílios particulares permanentes, somente 34% efetuam o esgotamento sanitário via rede geral, o restante o faz através de fossa séptica ou rudimentar, ou via mar ou outras formas de esgotamento.

Ainda, conforme o Atlas Esgotos (ANA, 2017), a carga total de efluentes na área investigada é de 61.448,6 kg DBO/dia, dos quais 47.461,6 kg DBO/dia retornam ao meio ambiente sem tratamento.

Outras fontes admissíveis para os teores de nitrato na área de estudo dizem respeito à disposição dos resíduos sólidos e às atividades

agrícolas realizadas na área rural dos municípios da Ilha do Maranhão (Santos et al., 2012). Quanto ao primeiro, dos 344.146 domicílios particulares permanentes, 25% queimam os resíduos, enterram na propriedade ou descartam em terrenos baldios, logradouros, rio ou mar. Em relação às atividades agrícolas, segundo a Secretaria de Agricultura e Pesca do Estado do Maranhão - SAGRIMA, a área de estudo contém 107 propriedades rurais de hortifruticultura: sendo 52 em São Luís; 22 em São José de Ribamar; 24 em Paço do Lumiar; e 9 em Raposa.

Potabilidade da Água

Quanto à potabilidade da água, em uma situação hipotética, considerando-se somente os valores máximos permitidos dos parâmetros cloreto (<250mg/L), sódio (< 200 mg/L), sulfato (< 250 mg/L), nitrato (< 10 mg/L), STD (< 1.000 mg/L) e turbidez (5 uT), estabelecidos na Resolução CONAMA Nº 396 e na Portaria MS Nº 2.914, na área de estudo, dos 100 pontos de amostragem, 47 deles satisfazem aos padrões de potabilidade da água para o consumo humano, enquanto 53 não atendem (Figura 6).



Figura 6 – Mapa temático de potabilidade da água nos pontos de amostragem, baseado nos parâmetros cloreto, sódio, sulfato, nitrato, STD e turbidez. Os números indicam a quantidade de parâmetros atendidos pela Resolução CONAMA Nº 396/2008 e pela Portaria MS Nº 2.914/2011.

Dos 53 registros que não atendem aos padrões estabelecidos na legislação, 48 pontos satisfazem aos padrões de qualidade em todos os parâmetros supracitados com exceção do nitrato. Suas concentrações superam ao valor máximo permitido da legislação supracitada, que é de 10 mg/L. Esse cenário aponta para a fragilidade dos sistemas de esgotamento sanitário na área de estudo. Eles constituem um dos principais responsáveis pela alteração na qualidade da água subterrânea, principalmente para o consumo humano. Essa constatação foi verificada nos trabalhos realizados por Amorim & Santos (2012), Coelho (2015), entre outros.

De acordo com o art. 12 da Resolução CONAMA nº 396/2008, se os parâmetros cloreto (< 250 mg/L), sódio (< 200 mg/L), sulfato (< 250 mg/L), nitrato (< 10 mg/L), STD (< 1.000 mg/L) e turbidez (5 uT) e seus respectivos valores máximos permitidos fossem selecionados como critérios para enquadramento das águas subterrâneas, e considerando que o uso preponderante na área de estudo é o consumo humano, 47 amostras seriam enquadradas como Classe 1 e 53 como Classe 3, uma vez que as concentrações acima dos valores máximos permitidos estão relacionadas a alterações da qualidade por atividades antrópicas.

De acordo com o art. 3º da Resolução CONAMA nº 396/2008, as águas de Classe 1 são aquelas provenientes de aquíferos, conjuntos de aquíferos ou porções desses sem alteração de sua qualidade por atividades antrópicas. As enquadradas como Classe 3, por outro lado, correspondem as que sofreram alterações em sua qualidade devido as atividades antrópicas e que não requerem tratamento em decorrência de tais alterações.

Além dos efluentes domésticos que podem explicar os teores de nitrato acima de 10mg/L, outras fontes prováveis de contaminação das águas subterrâneas na área de estudo são desta-

cadadas na figura 7, entre elas, os postos de revenda de combustíveis.

Segundo a Associação Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2011), na Ilha do Maranhão há 196 postos de revenda de combustíveis, distribuídos ao longo dos principais corredores (Figura 7), com maior concentração na região central do município de São Luís.

As contaminações na água subterrânea podem ser originadas a partir dos vazamentos nos sistemas subterrâneos de armazenamento de combustíveis, ocasionados pela corrosão do material, ao final de sua vida útil.

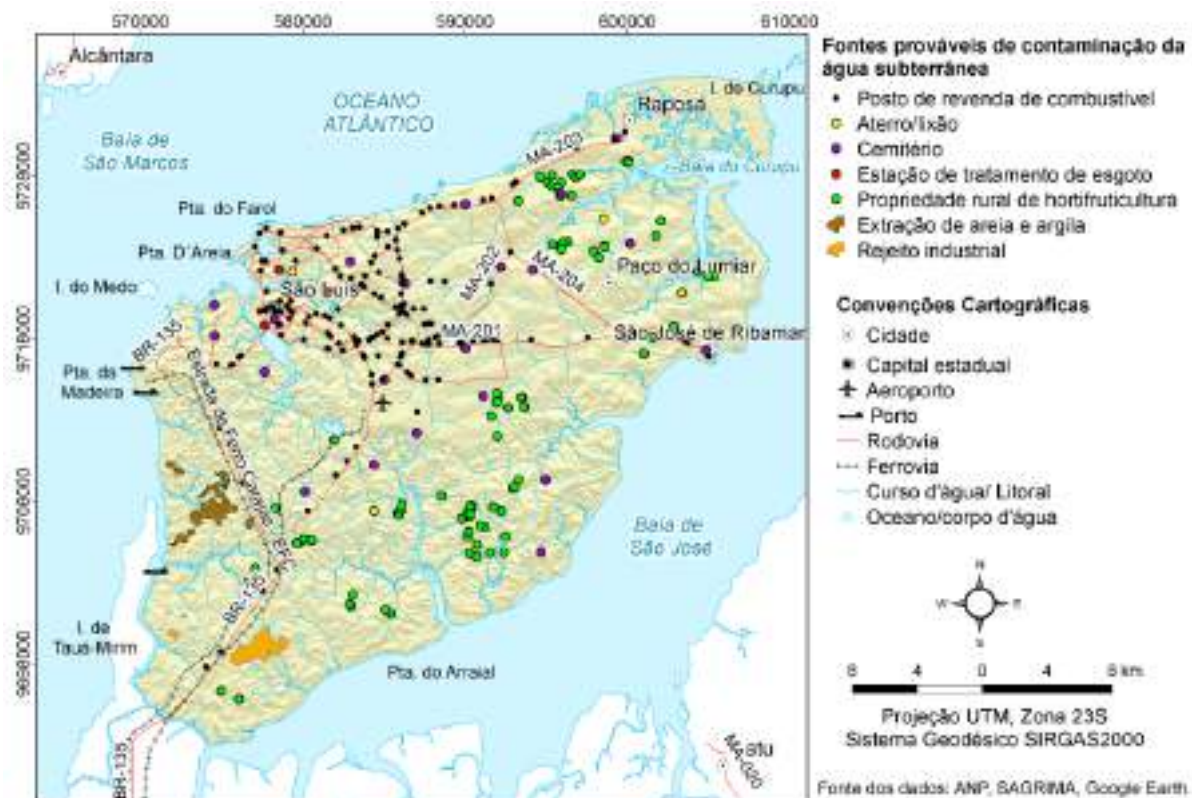


Figura 7 – Fontes prováveis de contaminação das águas subterrâneas na Ilha do Maranhão.

As contaminações estão relacionadas aos compostos aromáticos Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno (BTEX), cuja composição na gasolina varia entre 10 e 50%. Em contato com a água subterrânea, esses hidrocarbonetos produzem uma fase dissolvida, que é função de sua solubilidade, a qual é ampliada pela adição de 20 a 25% de etanol na gasolina. As contaminações dos aquíferos por BTEX ocorrem em escala global e no Brasil foram estudadas por Oliveira (1992), Corseuil & Marins (1997), Aquino (2000), Marques (2007), Galante (2008), Brito et al. (2011), entre outros.

Além dos postos de revenda de combustíveis, a figura 7 ilustra a localização dos cemitérios, os

quais são aproximadamente 21 espalhados na Ilha do Maranhão, com maior proporção na região centro-norte da área investigada; das estações de tratamento de esgotos, do Bacanga, Jacaraty e Vinhais; das propriedades rurais de hortifruticultura, cujo risco está associado à contaminação das águas subterrâneas por agrotóxicos e defensivos agrícolas; dos antigos lixões e aterros sanitários, que estão relacionados ao risco de contaminação dos recursos hídricos subterrâneos por chorume; as áreas de extração de areia e argila, com maior expressão na região oeste da área de estudo; e as áreas de rejeitos industriais, cujos riscos estão associados às contaminações por metais.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As águas subterrâneas do Sistema Aquífero Barreiras-Itapecuru exibem em sua maioria os íons cloreto, sódio e bicarbonato; eles correspondem a 67% dos STD e conferem as águas fácies hidroquímica sódica cloretada, cuja origem dos íons está fortemente relacionada aos aerossóis marinhos que mineralizam as precipitações pluviométricas durante o período chuvoso.

O pH médio das amostras de 5,7 - próximo ao de equilíbrio da água das chuvas indica a águas meteóricas como fonte capital de recarga do sistema aquífero na área investigada.

Esse argumento é corroborado pelas concentrações acentuadas dos íons bicarbonato o qual é oriundo da dissociação do ácido carbônico, resultante da reação da água meteórica com o CO₂ do solo, e da dissolução do carbonato de cálcio presente nos níveis calcíferos entre os aquíferos Barreiras e Itapecuru. A concentração elevada de bicarbonato nas águas subterrâneas, associada ao fato de que 90% das amostras

apresentaram concentração de STD < 500mg /L, é sugestiva de águas subterrâneas de rápida circulação.

As menores concentrações de STD foram verificadas na porção centro-norte da área investiga, nas regiões hidrográficas do Paciência e Santo Antônio, com altitudes médias entre 30m e 27m respectivamente. Como as concentrações de STD em geral se elevam das áreas de recarga para as de descarga, as regiões supracitadas se mostram como potenciais áreas de recarga do sistema aquífero. No entanto, a concentração de nitrato acima de 10 mg/ L em 49% das amostras analisadas, com valores acentuados nas regiões do Itaqui, Anil, Tibiri e Paciência, e origem provável nos efluentes domésticos, assinalam o quadro preocupante, em virtude de sua solubilidade e mobilidade elevada do nitrato, podendo atingir extensas áreas e profundidades. Esses registros ressaltam a fragilidade dos sistemas de esgotamento sanitário na região, comprometendo a potabilidade da água.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Geociências da Universidade de Brasília e ao Departamento de Engenharia Civil da Universidade Estadual do Maranhão pelo apoio durante o desenvolvimento da pesquisa.

REFERÊNCIAS

- ACQUA-PLAN. **Abastecimento d'água**: planejamento geral, São Luiz - MA. Recife: SUDENE, 55 p., 1972.
- ACQUA-PLAN. **Atlas esgotos**: despoluição de bacias hidrográficas. Brasília: ANA, 88 p., 2017.
- ACQUA-PLAN. **Disponibilidade e demandas de recursos hídricos no Brasil**. Cadernos de recursos hídricos, 2. Brasília: ANA, 126 p., 2007.
- ACQUA-PLAN. **Estudos hidrogeológicos da região metropolitana de São Luís - MA**. Subsídio para uso sustentável dos recursos hídricos. Relatório parcial 07 - levantamento altimétrico; ensaios de infiltração; datação por termoluminescência; análises físico-químicas, bacteriológicas e isotópicas; balanço hídrico e elaboração de modelo numérico. Brasília: ANA, CPRM, 122 p., 2018.
- ALMEIDA, J.B. **A qualidade de águas superficiais e subterrâneas na Bacia do Rio da Prata/São Luís Maranhão sob efeito da ação antrópica**. Fortaleza, 2013. 121 p. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal Ceará.
- AMORIM, K.C. & SANTOS, J.H.S. Levantamento das áreas de risco de contaminação das águas subterrâneas na sub-bacia do rio Maracanã. **Cad. Pesq.**, v. 19, n. especial, p. 14-23, 2012.
- ANA - AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Disponibilidades e demandas de recursos hídricos no Brasil**. Brasília: ANA, 134 p., 2005.
- AQUINO, W.F. **Métodos geofísicos eletromagnéticos aplicados ao diagnóstico da contaminação do solo e da água subterrânea em área de infiltração de resíduos industriais**. São Paulo, 2000. 134 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Universidade de São Paulo.
- AZEVEDO, R.P. **Tectonic evolution of Brazilian equatorial continental margin basins**. London, 1991. 494 p. Thesis (Doctoral of Philosophy) - University of London.
- BARROS, J.F. **Contribuição de isótopos ambientais na identificação da interação água subterrânea/água superficial na Bacia Hidrográfica do rio da Prata - MA**. Fortaleza, 2013. 115 p. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Ceará.
- BRITO, F.V.; OLIVEIRA, A.S.; NEVES, H.C.; AZEVEDO, J.A.T.; BHERING, D.L.; REIS, S.M.; MACHADO, M.C.S.; AZEVEDO, G.C.; CARVALHAES, G.K. Estudo da contaminação de águas subterrâneas por BTEX oriundas de postos de distribuição no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS NATURAL, 3, 2005, Salvador. **Anais...**Salvador, 2011.
- COELHO, S.C. **Condições sanitárias do solo e da água dos poços tubulares da comunidade rural Cinturão Verde de São Luís- MA: parâmetros físicos e químicos, colimétricos e parasitológicos**. Rio de Janeiro, 2017. 127 p. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública e Meio Ambiente) - Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca, Fundação Oswaldo Cruz.
- CONAMA - CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE Resolução nº 396, de 7 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providencias. Brasília, DF.
- CONAMA - CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. MS - MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Gabinete do Ministro, Brasília, DF.
- CORSEUIL, H.X. & MARINS, M.D.M. Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: o problema é grave? **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 2, n.2, p. 50-54, 1997.

- CUSTODIO, E. & LLAMAS, M.R. Hidrologia Subterrânea. Ed. Omega, 2ª ed. Barcelona, 1983.
- DIAS, S.B.; SANTANA, C.; SOARES, D.; SOARES, R.V. Análise dos dados quali-quantitativos dos poços tubulares em produção do Complexo Ponta da Madeira, São Luís/MA. **Revista Águas Subterrâneas**, 2014.
- FETTER, C.W. **Applied hydrogeology**. 4. ed. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 615 p., 2001.
- FREEZE, R.A. & CHERRY, J.A. **Águas subterrâneas**. São Paulo: Everton de Oliveira, 2017.
- FUNCEME – FUNDAÇÃO CEARENSE DE METEOROLOGIA E RECURSOS HÍDRICOS. QualiGraf, Programa para análise da qualidade da água. Versão 1.1. Fortaleza, 2018.
- GALANTE, G.C.S. **Plumas de contaminação por hidrocarbonetos em diferentes cenários hidrogeológicos paulistas**. São Paulo, 2008. 140 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- GOLDEN SOFTWARE. Surfer. Versão 15. Golden, Colorado, EUA, 2017.
- LIMA, A.S. Contributo dos aerossóis marinhos continentais para a composição química da precipitação atmosférica na região do Minho (NW de Portugal). In: CONGRESSO IBÉRICO DE GEOQUÍMICA, 6, 2007, Portugal. **Anais...** Vila Real: SPG, 2007. p. 442-445.
- LOGAN, J. Interpretação de análises químicas de água. U.S. Agency for International Development, Recife, 67 p. 1965.
- MANOEL FILHO, J. Ocorrência das águas subterrâneas. In: F.A.C. Feitosa; J. Manoel Filho; E.C. Feitosa; J.G.A. Demétrio (org.) **Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações**, 3ª ed. revisada e ampliada. Rio de Janeiro, CPRM e LABHID, v. 2, p. 53-75, 2008.
- MARQUES, S.G. **Metodologia geofísica para contaminação por hidrocarbonetos – estudo de caso em posto de combustíveis**. São Paulo, 2007. 98 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- MESTRINHO, S.S.P. Qualidade e classificação das águas subterrâneas. In: GIAMPÁ, C.E.Q. & GONÇALES, V.G (Coordenadores). **Águas subterrâneas e poços tubulares profundos**. 2. ed. rev. e atualizada. São Paulo: Oficina de Textos, p. 109-143, 2013.
- OLIVEIRA, E. **Contaminação de aquíferos por hidrocarbonetos provenientes de vazamentos de tanques de armazenamento subterrâneo**. São Paulo, 1992. 112 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Universidade de São Paulo.
- PEREIRA, E.D. **Avaliação da vulnerabilidade natural à contaminação do solo e aquífero do Reservatório do Batatã – São Luís (MA)**. Rio Claro, 2006. 133 p. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista.
- PEREIRA, L.; SANTIAGO, M.M.F.; MENDONÇA, L.A.R.; FRISCHKORN, H.; MENDES FILHO, J. Caracterização isotópica das águas subterrâneas da Ilha de São Luís/MA – Brasil. **Revista Águas Subterrâneas**, 2002.
- RODRIGUES, T.L.N.; ARAÚJO, C.C.; CAMOZZATO, E.; RANGRAB, G.E. (Coordenadores). **Programa levantamentos geológicos básicos do Brasil, São Luís, Folha SA.23-Z-A, Cururupu, Folha SA.23-X-C, Estado do Maranhão, Escala 1:250.000**. Brasília: CPRM, 114 p., 1994.
- ROSSETTI, D.F. & SANTOS JÚNIOR, A.E. Facies architecture in a tectonically influenced estuarine incised valley fill of Miocene age, northern Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 17, p. 267-284, 2004.
- ROSSETTI, D.F.; BEZERRA, F.H.R.; DOMINGUEZ, J.M.L. Late Oligocene-Miocene transgressions along the equatorial and eastern margins of Brazil. **Earth-Science Reviews**, v. 123, p. 87-112, 2013.
- ROSSETTI, D.F.; GOÉS, A.M. & TRUCKENBRODT, W. **O Cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú**. Belém: Museu Paraense Emílio Goeldi, 246 p., 2001.
- ROSSETTI, D.F.; SOUZA, L.S.B.; PRADO, R.; ELIS, W.R. Neotectonics in the northern equatorial Brazilian margin. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 37, p. 175-190, 2012.
- ROSSETTI, D.F. Influence of low amplitude/high frequency relative sea-level changes in a wave-dominated estuary (Miocene), São Luís Basin, northern Brazil. **Sedimentary Geology**, v. 133, p. 295-324, 2000.
- SANTOS, A.C. Noções de hidroquímica. In: FEITOSA, F.A.C.; MANOEL FILHO, J.; FEITOSA, E.C.; DEMÉTRIO, J.G.A (Coords). **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. Rio de Janeiro: CPRM, p. 347-357, 2008.
- SANTOS, C.L.; SILVA, H.S.V.P.; ANDRADE, G.V.; NUNES, G.S. Avaliação da contaminação de corpos d'água adjacentes a áreas agrícolas da Ilha de São Luís (MA) por agrotóxicos. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 22, p. 85-95, 2012.
- SICA, Y.C. **Mapeamento do corrosividade atmosférica de São Luís – MA e a correlação com as variáveis ambientais que influenciaram na degradação dos materiais metálicos**. Curitiba, 2006. 146 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Paraná.
- SOARES, L.A.L. **Análise da vulnerabilidade à salinização das águas subterrâneas da Ilha de São Luís: estudo de caso na área Itaqui-Bacanga**. São Luís, 2004. 146 p. Dissertação (Mestrado em Saúde e Ambiente) – Universidade Federal do Maranhão.
- SOUSA, S.B. **Recursos hídricos da Ilha do Maranhão**. Curitiba, 1997. 186 p. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Universidade Federal do Paraná.
- SOUZA, P.A.; MELLO, W.Z. DE; MOLDONADO, J. Composição química da chuva e aporte atmosférico na Ilha Grande, RJ. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 471-476, 2006.
- SPENCER, J.N.; BODNER, G.M.; LYMAN, H.R. **Química: estrutura e dinâmica**. 3. ed. v.2. Rio de Janeiro: LTC, 375p., 2007.

*Submetido em 1º de março de 2021
Aceito para publicação em 28 de junho de 2022*