

Artigos

Evolução espacial e temporal da contaminação por nitrato no aquífero urbano de Urânia (SP)

Spatial and temporal evolution of nitrate contamination in the urban aquifer of Urânia (SP)

Carlos Henrique Gil Marques¹; Rafael Terada¹; Paulo Galvão²; Ricardo Hirata¹ ✉

¹ Universidade de São Paulo (USP) - Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas, São Paulo, SP

² Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG

✉ carlos.henrique.marques@usp.br, rafael.terada@usp.br, hidropaulo@gmail.com, rhirata@usp.br

Palavras-chave:

Contaminação urbana.
Aquífero Adamantina.
Hidroquímica.

Keywords:

Urban contamination.
Adamantina Aquifer.
Hydrochemistry.

Revisado por pares.

Recebido em: 25/03/2019.

Aprovado em: 30/04/2019.

Resumo

Localizada sobre os domínios do Aquífero Adamantina (Sistema Aquífero Bauru), a cidade de Urânia/SP está significativamente contaminada por nitrato (NO_3^-) via processo de urbanização, inicialmente sem instalação da rede de esgoto ainda na década de 1960. Este estudo objetiva avaliar a evolução dessa contaminação no tempo e espaço, a partir de análises químicas de 13 campanhas de amostragem nos últimos 20 anos. Foi efetuada a compilação de dados químicos e seleção de grupos de poços, bem como novas amostragens de água, para buscar padrões de concentração de nitrato em regiões distintas da cidade. Concluiu-se que o maior grau de contaminação está historicamente na porção rasa do aquífero, nas proximidades do córrego Comprido e na região noroeste da cidade (>150 e 100 mg/L NO_3^- , respectivamente). Isso se deve à alta densidade de fossas negras previamente existentes (48 fossas/km² e 23 fossas/km², respectivamente) e, no caso da área noroeste, devido à ocupação urbana mais antiga e por vazamentos de uma rede de esgoto instalada ainda em 1977 e sem manutenção. Essas duas áreas também apresentaram elevadas concentrações (50 a 100 mg/L NO_3^-) na porção intermediária do aquífero, indicando que a contaminação atinge profundidades maiores. A porção sul da cidade é historicamente a de menor contaminação, devido a urbanização tardia, em parte concomitante com a chegada da rede de esgoto (em 1985), além da menor densidade de fossas negras (17 fossas/km²), apresentando, na maioria das análises, valores de até 50 mg/L NO_3^- .

Abstract

Located over the Adamantina Aquifer domains (Bauru Aquifer System), the city of Urânia/SP is significantly contaminated with nitrate (NO_3^-) via urbanization process, initially without sewage system installation in the 1960s. This study aims to evaluate the evolution of this contamination in time and space, based on chemical analysis of 13 sampling campaigns in the last 20 years. Chemical data were compiled and well groups were selected, as well as new water samplings, to search for nitrate concentration patterns in distinct regions of the city. It was concluded that the highest degree of contamination is historically in the shallow portion of the aquifer, near the Comprido stream and in the northwest region of the city (>150 and 100 mg/L NO_3^- , respectively). This is due to the high density of previously existing cesspits (48 cesspit/km² and 23 cesspit/km², respectively) and, in the case of the northwest area, due to the older urban occupation and leaks of a sewage network installed in 1977 and without maintenance. These two areas also showed high concentrations of nitrate (50 to 100 mg/L NO_3^-) in the intermediate portion of the aquifer, indicating contamination reaching greater depths. The southern portion of the city is historically the least contaminated due to late urbanization, in part concomitant with the arrival of the sewage system (in 1985), as well as the lower density of cesspits (17 cesspit/km²), presenting in most analyzes values of nitrate up to 50 mg/L NO_3^- .

DOI: <http://dx.doi.org/10.14295/ras.v33i3.29524>

1. INTRODUÇÃO

O nitrato é o contaminante mais comum nas águas subterrâneas no mundo (REYNOLD-VARGAS *et al.*, 2006). Isso decorre de sua origem diretamente associada ao esgoto urbano (WAKIDA e LERNER, 2005) e à extensa e intensa aplicação de fertilizantes na agricultura, assim como de sua persistência química e mobilidade em ambientes oxidantes (CANTER, 1997). No Brasil, a poluição por nitrato atinge quase a totalidade de

suas cidades, quando estas estão sobre aquíferos freáticos (HIRATA *et al.*, 2015).

A contaminação por nitrato em aquíferos é um problema geralmente negligenciado pelas autoridades públicas, enquanto seus impactos na saúde humana podem ser graves, incluindo câncer e metahemoglobinemia (CANTER, 1997). No estado de São Paulo, alguns estudos demonstraram que outros municípios lidam com esse problema, incluindo Rio Claro (OLIVA,

2006), Presidente Prudente (VARNIER *et al.*, 2010; PROCEL, 2011) e Bauru (HIRATA, 2000).

Na área urbana de Urânia (Figura 1), noroeste do estado de São Paulo, são detectadas concentrações de nitrato acima do padrão de potabilidade (10 mg/L N-NO₃⁻, Portaria de Consolidação n° 5, de 28 de setembro de 2017 do Ministério de Saúde) nas águas de poços tubulares e cacimbas que explotam o aquífero poroso Adamantina (Sistema Aquífero Bauru). Esta contaminação está tanto na porção não confinada do aquífero (ALMODOVAR, 2000; CAGNON, 2003; MALDANER, 2010) como na zona não saturada (BERTOLO, 2001; BERTOLO *et al.*, 2006; VARNIER, 2007; VARNIER *et al.*, 2017).

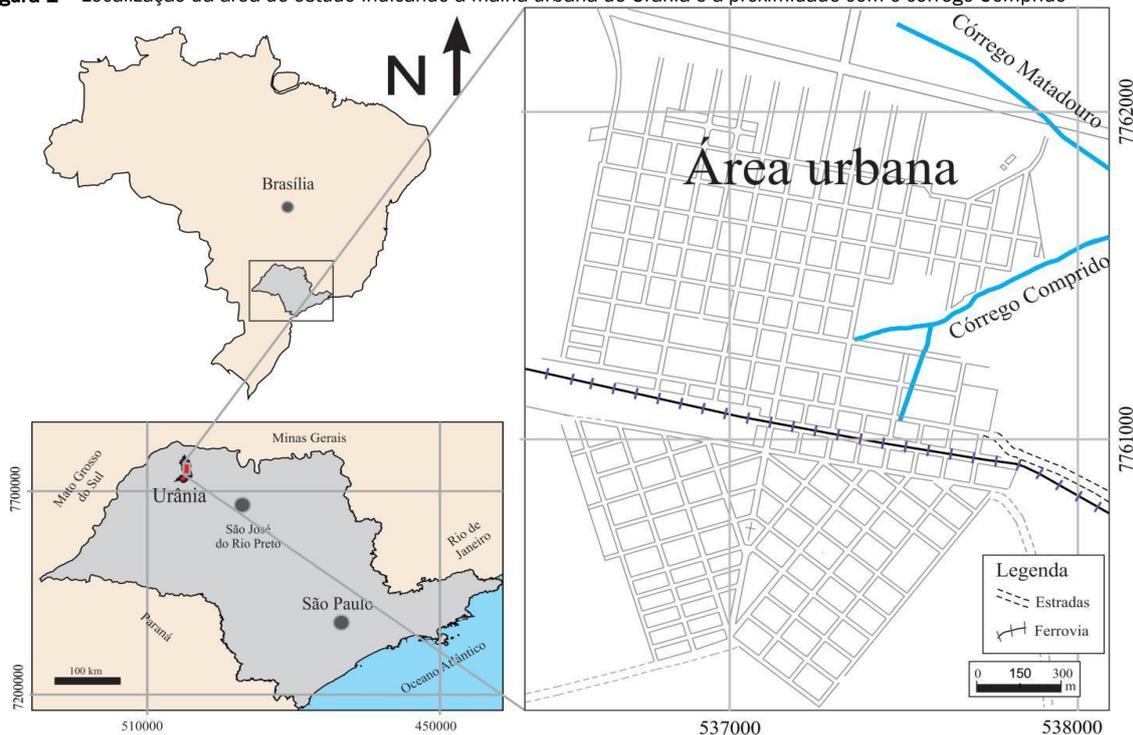
A fonte de contaminação nesse município se deve ao processo de urbanização, que se iniciou na década de 1960, sem instalação da rede de esgoto em toda porção norte da cidade, com efluentes lançados diretamente em fossas negras. Apenas em 1977 deu-se início à implantação da rede de esgoto na porção noroeste/norte da cidade, avançando para a porção sul da cidade até 1985 (em parte, concomitante com a ocupação urbana) e, somente em 1996, na porção nordeste

da cidade, nas proximidades do córrego Comprido. Por conta disso, há registros de fossas negras concentradas em algumas porções da cidade contrastando com as diferentes épocas de implantação de rede de esgoto. Cagnon (2003) realizou o cadastro de fontes de contaminação confirmando esse contraste, visto que a zona noroeste da cidade apresentou 23 fossas/km²; toda a zona sul registrou 17 fossas/km² e somente a zona nordeste concentrou 48 fossas/km².

Entretanto, desde a década de 1960, apesar das confirmações em estudos prévios da contaminação por nitrato (CAGNON, 2003; GUTIERREZ, 2003), ainda há questões a serem esclarecidas sobre como é o comportamento do contaminante e sua evolução hidroquímica frente aos padrões de urbanização na cidade.

Devido a esse contexto, o objetivo deste trabalho é avaliar a evolução da contaminação por nitrato no aquífero urbano em Urânia no tempo e espaço, a partir dos padrões de concentração da contaminação frente à ocupação urbana entre os anos de 1998 a 2018, período no qual se tem as maiores concentrações de estudos e dados sobre nitrato.

Figura 1 - Localização da área de estudo indicando a malha urbana de Urânia e a proximidade com o córrego Comprido



2. Área de estudo

Urânia está na região noroeste do estado de São Paulo. Possuindo área territorial aproximada de 210 km² e 8.660 habitantes (SEADE, 2018), está inserida sobre os divisores hidrográficos dos rios São José dos Dourados (UGRHI 18) e do Turvo-Grande (UGRHI 15).

Geologicamente, a área localiza-se na Bacia Bauru (Neocretáceo), centro-sul da Plataforma Sul-Americana, resultado de um evento de compensação isostática posterior ao acúmulo de quase 2000 m de lavas basálticas, ocorrido no Cretáceo Infe-

rior. A bacia acumula uma sequência sedimentar essencialmente arenosa, com espessura máxima atual de cerca de 300 m e área de 370.000 km² (FERNANDES e COIMBRA, 2000).

Em Urânia, afloram as rochas sedimentares da Formação Vale do Rio do Peixe, antiga Formação Adamantina, designada por Soares *et al.* (1980) e fragmentada por Fernandes (1998), constituída por arenitos muito finos a finos, marrom-claro rosado a alaranjados, de seleção moderada a boa, com intercalações de siltitos e cimentação carbonática localizada. A geometria dos arenitos é predominantemente tabular submétrica de aspecto maciço com zonas de estratificação plano-paralela

e estratos também tabulares, com estratificação cruzada tabular e acanalada de pequeno a médio porte. Os arenitos argilo-siltosos avermelhados podem ter espessuras de 160 m (ALMODOVAR, 2000). O contato inferior desta formação com os basaltos da Formação Serra Geral é discordante (FERNANDES e COIMBRA, 2000).

Paula e Silva (2003) e Paula e Silva *et al.* (2003) retomam a designação de Formação Adamantina por entenderem que a característica principal desta unidade é a variabilidade litofaciológica lateral e vertical e atribuem a ela um paleoambiente sugestivo de sedimentação fluvial em canais meandranes, utilizando também de perfis geofísicos para apoiar as interpretações.

O clima na região é tropical úmido e subtropical úmido (DAEE, 1976). Segundo Köppen, a classificação é dos tipos Aw (clima tropical com estação seca de inverno) e Cwa (clima subtropical com inverno seco), com duas estações bem definidas: uma quente, verão, com médias mensais acima de 20°C (outubro/março) e outra abaixo de 19°C (abril/setembro), inverno. Entre 1976 e 2016, o posto pluviométrico de Urânia (B7-006, DAEE) registrou pluviometria média anual de 1.306,35 mm. Os meses de dezembro a março são predominantemente úmidos, com valor médio de 203,74 mm; enquanto os meses de junho a agosto são relativamente mais secos, com precipitação média de 22,03 mm.

A partir das características geológicas e climáticas, a região é caracterizada geomorfologicamente pela unidade Planalto Ocidental Paulista, que abrange cerca de 50% de São Paulo. Esse planalto corresponde aos derrames basálticos da Formação Serra Geral (Grupo São Bento) e às coberturas sedimentares que foram depositadas na Bacia Bauru, sobrepostas aos basaltos. Os solos mais comuns na área são latossolos e argissolos avermelhados de texturas finas a médias.

Com relação à hidrogeologia regional, o Aquífero Adamantina apresenta comportamento livre a semiconfinado, com extensão regional, respondendo a 50% do volume armazenado em toda a cobertura do Sistema Aquífero Bauru, devido a sua grande área de ocorrência (DAEE, 1976; 1979). Em Urânia, as superfícies potenciométricas são fortemente influenciadas pela geomorfologia da área, com divisores de água subterrânea coincidentes com divisores das bacias hidrográficas. Os rios efluentes locais correspondem às zonas de descarga do aquífero (ALMODOVAR 2000). O Aquífero Adamantina, localmente, é do tipo livre e a recarga é proveniente da água da chuva. Porém, a presença de uma zona urbana influencia e adiciona novas fontes, gerando uma recarga artificial igual ou superior às zonas rurais (LERNER, 2002).

Maldaner (2010) estimou a recarga na área de estudo por meio dos métodos de variação piezométrica e balanço hídrico, obtendo recarga média anual de 272 mm e recarga potencial anual de 252 mm, respectivamente, concluindo que, para haver recarga, é necessário que o volume médio mensal de chuva durante o ano hidrológico seja superior a 100 mm. A descarga local se dá no córrego Comprido, afluente do córrego Matador, o qual atravessa a cidade de Urânia na região nordeste. De acordo com o mapa potenciométrico confeccionado por Cagnon (2003), a direção de fluxo das águas subterrâneas

tem direção geral convergente para o córrego Comprido (Figura 2).

A hidrogeoquímica das águas subterrâneas em Urânia foi estudada anteriormente por Cagnon (2003), Gutierrez (2003), Maldaner (2010) e Almodovar (2000). A última divide o aquífero em zonas hidrogeoquímicas rasa (ZR), intermediária (ZI) e profunda (ZP), de acordo com a posição dos poços e assinaturas hidroquímicas diferenciadas. Segundo Maldaner (2010), na ZR, representada por poços cacimbas ou rasos (profundidades até 20 m), predominam águas cloretada-nitratada-cálcica magnesianas e cloretada-nitratada-sódicas, com condutividade elétrica (CE) de 100 a 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e pH ácido entre 4,4 e 6,5, e alta concentração de NO_3^- , chegando a 422 mg/L NO_3^- . O alto nitrato e o baixo pH são atribuídos à contaminação originada pelo antigo sistema de fossas e por vazamentos da atual rede de coleta de esgoto. A ZI é representada pelos poços tubulares moderadamente profundos (20 a 70 m), caracterizada por águas bicarbonatada-cálcica-magnesianas, pH próximo a neutro e CE de 100 a 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ocorrendo diminuição da concentração de nitrato com a profundidade (em média, não ultrapassando 40 mg/L NO_3^-). A ZP é representada pelos poços tubulares de maior profundidade (> 100 m), caracterizada por águas bicarbonatada-sódicas, pH básico de 8,5 a 11 e redução da concentração de Ca^{2+} e Mg^{2+} , ocorrendo incremento de Na^+ .

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para este estudo, foi confeccionado um banco de dados das análises químicas disponíveis a partir do cadastro de poços em Urânia e de estudos previamente realizados. Também foi efetuada uma campanha de amostragem e análise de águas subterrâneas em julho/2018 para a atualização da série temporal e, posteriormente, tratamento desses dados químicos compilados, buscando padrões de concentração no tempo e espaço. A seguir, são detalhadas as etapas de análise dos dados e suas respectivas interpretações.

3.1. Banco de dados

Feito a partir da compilação de dados químicos e coordenadas UTM de poços cacimbas e tubulares dos trabalhos de Almodovar (2000), Cagnon (2003), Maldaner (2010) (Tabela 1). Todos os dados compilados foram georreferenciados em base SIG, a partir do aplicativo ArcGIS 10.2.

Os poços cacimbas (PC), de diâmetros 1,2 a 1,5 m, são privados e, em sua maioria, equipados com bomba elétrica de superfície, com profundidades que variam entre 3 e 21 m. Os poços tubulares (PT) também são privados e equipados com bombas elétricas de superfície. Possuem profundidades entre 40 e 80 m e, segundo Cagnon (2003), todos possuem acabamento geomecânico de PVC, com comprimento de 16 a 36 m. Os poços profundos (PP) são tubulares e de abastecimento público, com profundidades entre 75 e 270 m, e seções filtrantes > 20 m. Dos 7 poços de abastecimento cadastrados em Urânia por Almodovar (2000) até a década de 1990, atualmente apenas 3 continuam em operação (apenas em finais de semana). Os restantes estão desativados e lacrados, visto que o abastecimento de água provém do município de Jales, a 12,5 km de distância de Urânia.

Este trabalho focou somente nos poços cacimbas e tubulares (PC e PT respectivamente) por conta da série histórica de dados químicos que apresentam, além de contemplarem toda a

área urbana do município, possibilitando uma análise espacial e temporal dos dados.

Tabela 1 – Análises químicas cadastradas em estudos prévios e atual

	Almodovar (2000)	Cagnon (2003)	Maldaner (2010)	Estudo atual (2018)
Poços cacimbas	28	48	50	52
Análises químicas	47	55	23	5
Poços tubulares	17	36	38	41
Análises químicas	33	35	24	12

3.2. Campanhas de campo

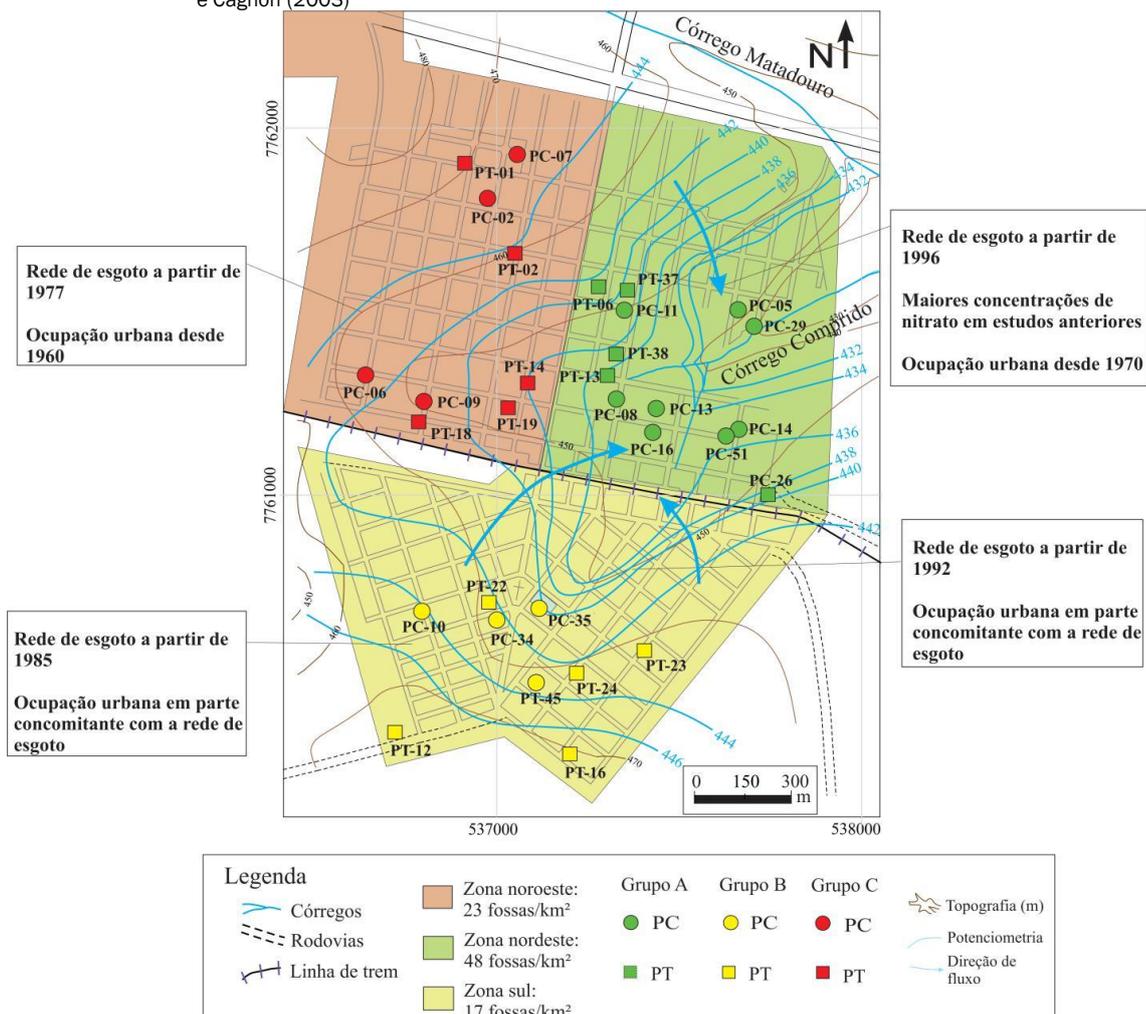
Foram selecionados poços cacimbas, tubulares ainda remanescentes para amostragem e análises químicas, priorizando a presença de séries históricas de dados químicos, distribuição espacial (principalmente no caso dos poços tubulares) e possibilidade de realização de coleta (e.g. presença de bomba, facilidade de acesso etc.). A campanha de amostragem e análise de águas subterrâneas ocorreu em julho/2018 em 5 poços cacimbas e 12 poços tubulares. A escolha dos poços levou em conta a defasagem de tempo do cadastro (obtido com dados de até 2003, principalmente), presença de série

histórica de análise quando possível e distribuição espacial.

3.3. Seleção dos grupos de poços

Feita com o objetivo de investigar a distribuição espacial e temporal das concentrações de nitrato no aquífero urbano de Urânia, visto que a cidade experimentou uma urbanização com avanço da ocupação urbana em diferentes períodos, assim como mudanças no uso e ocupação do solo e diferentes épocas de implantação de saneamento. A Figura 2 detalha a localização de cada um dos grupos de poços.

Figura 2 – Grupos de poços selecionados e superfície potenciométrica da área de estudo elaborada na campanha de outubro/2001 e Cagnon (2003)



3.4. Tratamento de dados

Fundamentou-se nas análises químicas pré-existentes de poços cacimbas e tubulares realizadas por Almodovar (2000), com campanhas em junho/98, novembro/98 março/99 e junho/99; Cagnon (2003), com campanhas em fevereiro/00, abril/00, agosto/00, agosto/01 e setembro/01; Maldaner (2010), com campanhas em setembro/07, setembro/08 e março/09; e também na campanha de campo deste trabalho (julho/2018), sendo consideradas, para todas as campanhas, apenas as análises com erro do balanço iônico menores ou iguais a 10%. Foi feito o tratamento de dados para que se soubesse como evoluiu a contaminação ao longo das campanhas e obter um primeiro diagnóstico da área de estudo. Para isso, as concentrações de nitrato em poços cacimbas e tubulares foram submetidos à análise estatística básica (média, mediana e desvio padrão) com construção de *boxplots*, buscando relacionar padrões de comportamento na área de estudo. Por fim, foi feita a distribuição dos dados espacialmente, levando-se em conta a urbanização da área e seu histórico de ocupação urbana, bem como elaborados diagramas de Piper para

retratar a hidroquímica das águas subterrâneas a partir do software Aquachem 2014.2.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Tratamento de dados e comportamento do contaminante

Os resultados mostram que 81% dos poços cacimbas e 31% dos poços tubulares cadastrados com análises químicas apresentam concentrações médias de nitrato acima de 45 mg/L (NO_3^-).

A Tabela 2 apresenta os dados estatísticos para o nitrato de todas as campanhas realizadas entre 1998 e 2018, destacando também a quantidade de poços analisados (cacimbas e tubulares). Os resultados indicam que as concentrações, em média, são relativamente estáveis no tempo, tanto para poços cacimbas quanto tubulares.

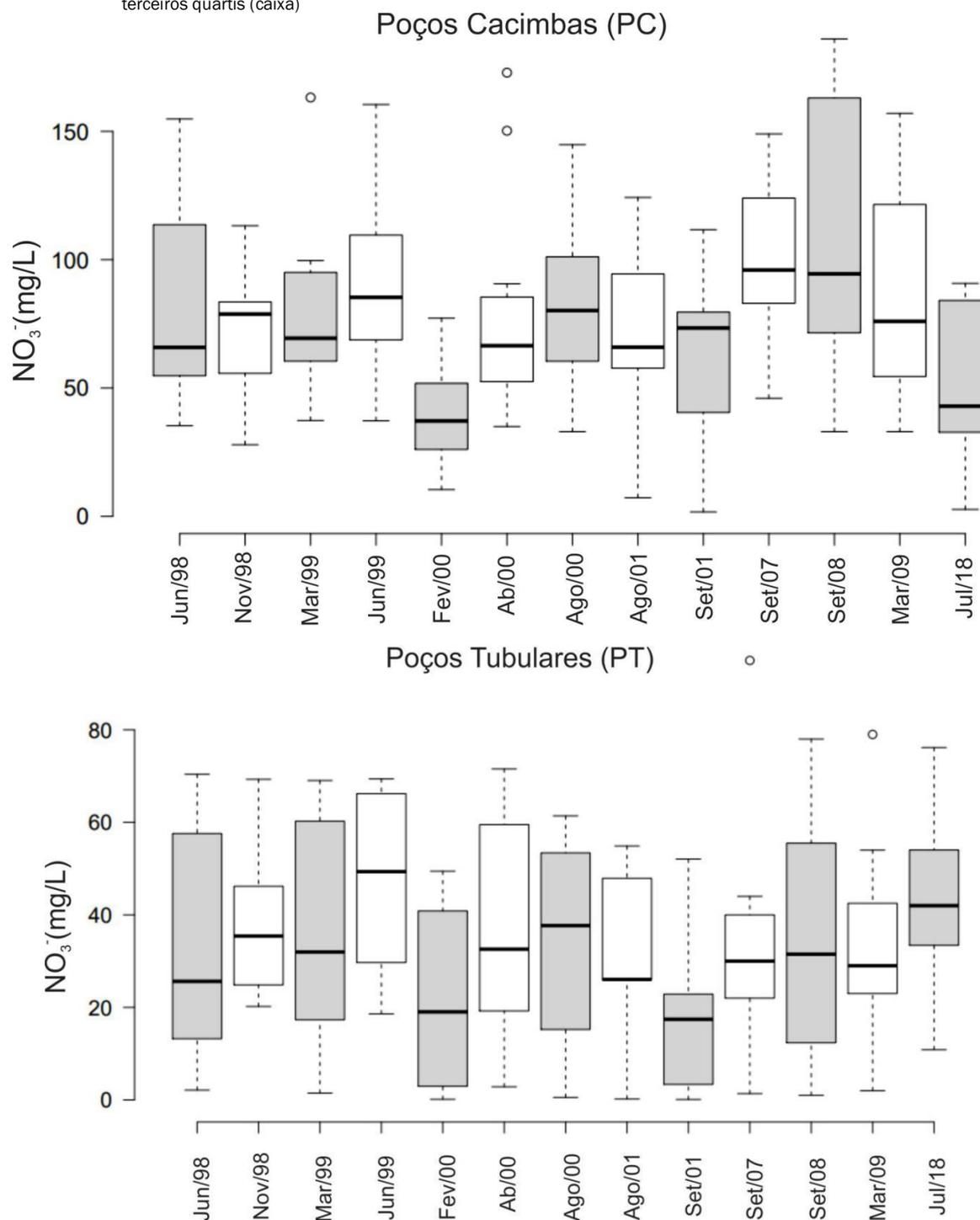
Tabela 2 - Tratamento estatístico para concentrações de nitrato por campanha

NO_3^- (mg/L)	Jun/98	Nov/98	Mar/99	Jun/99	Fev/00	Ab/00	Ago/00	Ago/01	Set/01	Set/07	Set/08	Mar/09	Jul/18
N° poço cacimba	14	9	11	13	8	11	8	11	11	8	8	7	5
Média	80,3	70,8	79,4	88,5	39,7	82,7	82,7	72,1	61,2	100,7	109,6	88,3	50,7
Máximo	154,8	113,2	163,2	160,5	77,2	172,9	144,8	124,3	111,7	149,0	186,0	157,0	90,8
Mínimo	35,3	27,9	37,4	37,2	10,4	35,0	33,0	28,18	1,74	46,0	33,0	33,0	2,7
Mediana	65,8	78,83	69,41	85,31	37,15	69,4	80,2	65,9	73,4	96,0	94,5	76,0	42,9
Desvio Padrão	37,2	24,7	34,3	34,0	21,7	42,2	34,6	36,3	35,9	34,8	55,4	46,5	36,8
NO_3^- (mg/L)	Jun/98	Nov/98	Mar/99	Jun/99	Fev/00	Ab/00	Ago/00	Ago/01	Set/01	Set/07	Set/08	Mar/09	Jul/18
N° poço tubular	10	5	10	8	4	9	4	5	6	9	8	7	12
Média	33,4	39,2	35,4	47,3	21,9	35,3	34,3	31,0	18,9	33,3	34,7	34,4	38,3
Máximo	70,4	69,3	69,0	67,1	49,4	71,5	61,4	54,9	52,1	95,0	78,0	79,0	76,2
Mínimo	2,1	20,2	1,5	18,6	0,1	2,8	0,5	0,2	0,1	1,4	1,0	2,0	10,8
Mediana	25,6	35,4	32,0	49,4	19,0	32,6	37,7	26,1	17,4	30,0	31,5	29,0	38,2
Desvio Padrão	25,3	19,6	25,7	20,7	23,1	26,0	25,9	21,5	18,7	27,8	27,2	24,9	21,4

A Figura 3 foi utilizada para melhor visualização e comparação dos dados estatísticos das campanhas. Nota-se que o padrão de concentração de nitrato está diretamente relacionado à profundidade dos poços e aos períodos de chuva e de estia-

gem da área de estudo. Esse comportamento sugere um equilíbrio entre a entrada de substâncias nitrogenadas no aquífero e os mecanismos de redução da contaminação, provavelmente diluição, discutido mais à frente.

Figura 3 - Boxplot para os poços cacimbas e tubulares de cada campanha, com as respectivas concentrações de nitrato (NO_3^-). Os círculos em branco representam *outliers*, enquanto que as linhas em preto representam as medianas entre os primeiros e terceiros quartis (caixa)



A entrada de compostos nitrogenados na região se dá principalmente por atividades antrópicas, através de fossas negras atualmente desativadas (VARNIER, 2007) e de vazamentos da rede de esgoto. Situações desse tipo também foram observadas em outros estudos no estado de São Paulo conduzidos pelo CEPAS|USP (Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas da Universidade de São Paulo) nas cidades de Marília, Andradina, São José do Rio Preto, Bauru, São Paulo e Presidente Prudente (HIRATA *et al.*, 2015; HIRATA *et al.*, 2019).

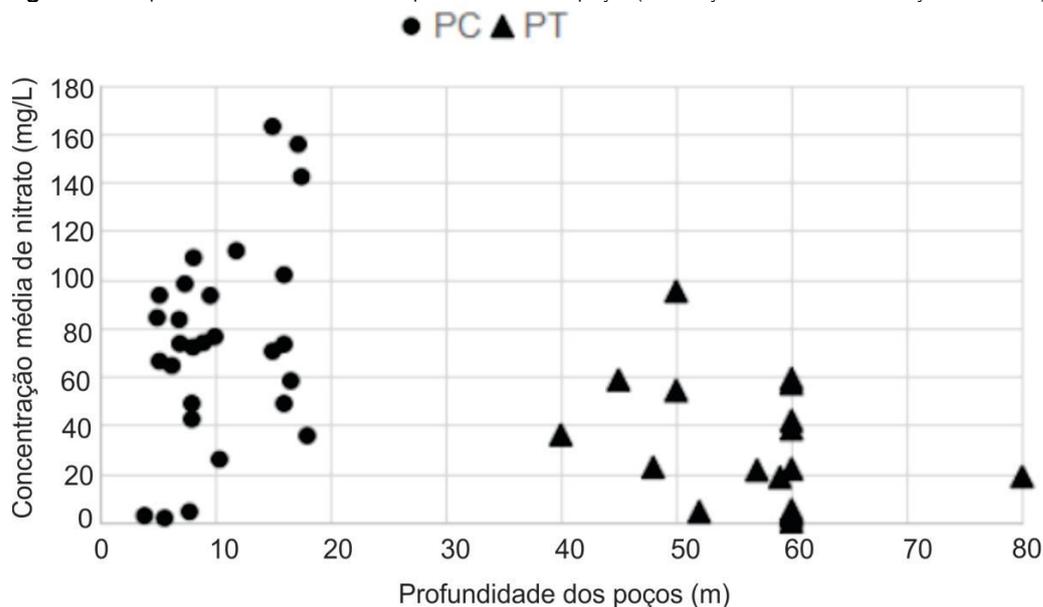
A possibilidade de aporte de nitrogênio proveniente de ati-

vidade agrícola já foi verificada por Cagnon (2003) em Urânia a partir da análise isotópica para ^{15}N em pontos monitorados em áreas urbanas e agrícolas. Os resultados apontaram para fontes orgânicas de nitrato, provenientes de dejetos humanos e animais, enquanto o nitrato detectado em áreas agrícolas pode ter origem natural (mata nativa), indicando que as águas subterrâneas não foram contaminadas por fertilizantes, porém, foi feita a ressalva de que as assinaturas isotópicas podem não ser suficientes para indicar a ausência de outras fontes por limitação do método.

A Figura 4 retrata as concentrações médias de nitrato de todas as campanhas efetuadas em estudos anteriores em poços que dispunham de dados de profundidade, demonstrando o cenário da contaminação com a profundidade do aquífero. Na maioria dos poços cacimbas, o contaminante ocorre em

elevadas concentrações, alcançando inclusive valores > 100 mg/L NO₃⁻, enquanto que nos poços tubulares, as concentrações médias entre 10 e 60 mg/L NO₃⁻ são mais comuns, evidenciando a estratificação da contaminação com a profundidade.

Figura 4 - Comportamento do nitrato com a profundidade dos poços (PC - Poços cacimbas e PT - Poços Tubulares)

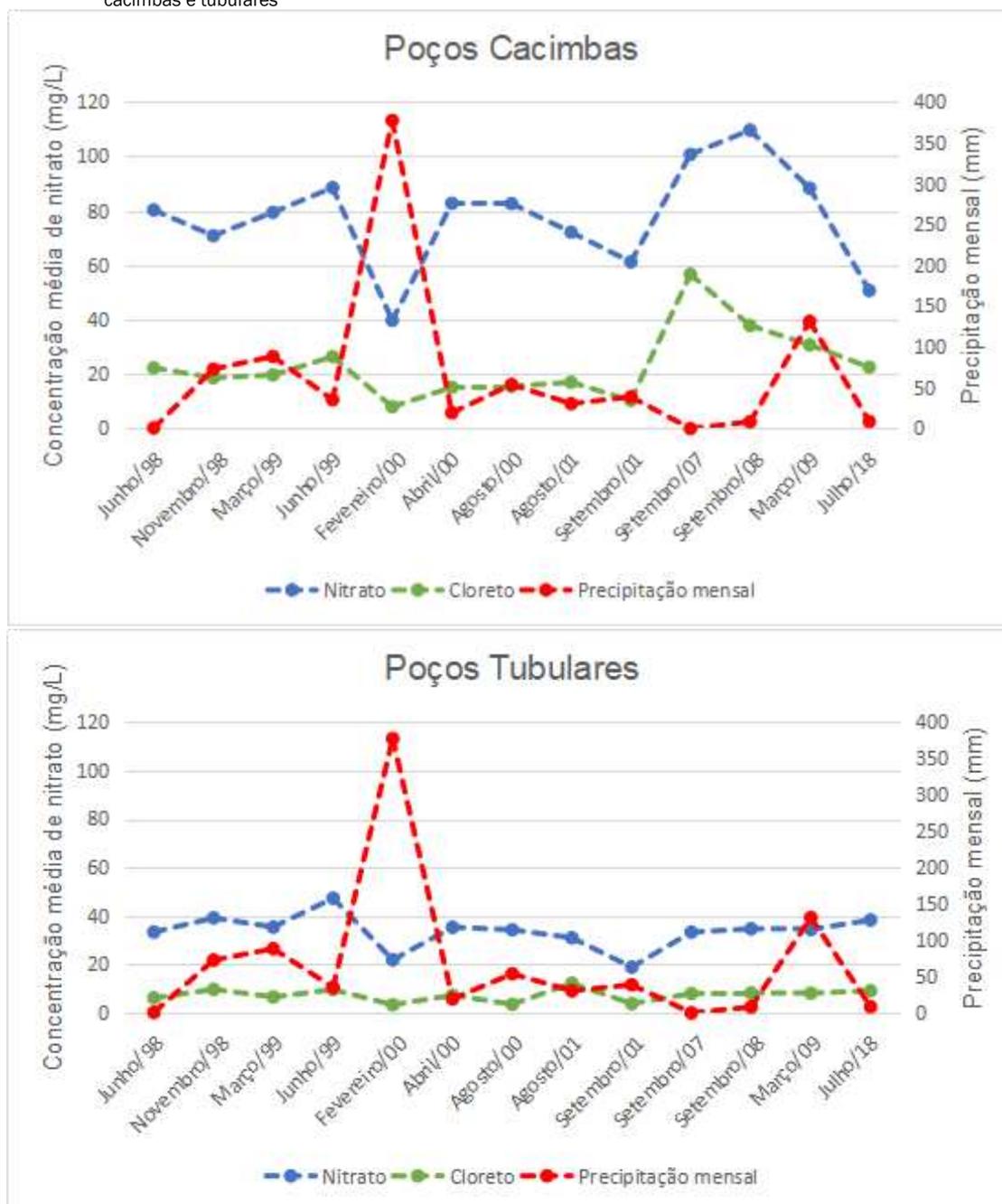


A Figura 5 mostra o comportamento das concentrações médias de nitrato e cloreto em poços cacimbas e tubulares com relação à precipitação mensal. Em ambos os tipos de poços, nota-se que nos meses mais chuvosos (dezembro-março) há uma queda das médias de nitrato em relação ao mês anterior, enquanto que nos períodos de estiagem (principalmente junho-agosto) as concentrações sobem. Porém, percebe-se que os poços cacimbas, mais rasos, são proporcionalmente muito mais sensíveis à sazonalidade climática do que os poços tubulares.

Para averiguar se diluição é de fato o processo atuante, foi feito o mesmo tratamento de dados para o cloreto, visto que

ele está intimamente correlacionado com o nitrato e não sofre influência de algumas reações químicas como a desnitrificação (íon conservativo). Com isso, observa-se o mesmo efeito de diluição para o cloreto em poços cacimbas e tubulares, chegando a atingir quedas de concentração em ambos os tipos de poços para quase 1/3 da concentração original de um período de estiagem para chuvoso. Apesar dessas evidências, a desnitrificação também pode acontecer conjuntamente. Entretanto, para confirmar isso, outros estudos utilizaram de técnicas isotópicas (¹⁵N e ¹⁸O), para comprovar se esse processo de fato ocorre, por meio de assinaturas isotópicas provenientes da desnitrificação (Nikolenko *et al.*, 2017; Rivett *et al.*, 2008).

Figura 5 – Relação entre a precipitação mensal na cidade e as concentrações médias de nitrato e cloreto em poços cacimbas e tubulares



4.2. Evolução hidroquímica frente aos padrões de urbanização

Com a seleção de grupos de poços cacimbas e tubulares em áreas distintas da cidade com diferentes períodos de ocupação urbana, de implantação da rede de esgoto, registro de fossas negras e contexto hidrogeológico, foram observados três padrões distintos de evolução das concentrações de nitrato e outros parâmetros químicos. Isso permitiu detalhar melhor a evolução hidroquímica desses grupos de poços e da contaminação na área de estudo no tempo e no espaço.

A fim de analisar o comportamento hidroquímico das águas dos poços cacimbas e tubulares e possíveis evoluções em cada grupo selecionado, foram confeccionados diagramas de Piper (Figuras 6 a 8), observando os históricos de ocupação

de cada grupo.

Grupo A: em poços cacimbas, as águas são principalmente cloretadas sódicas em quase todas as campanhas, com altas concentrações de nitrato (150-200 mg/L NO_3^- nas análises de 1998-2001), porém tais patamares na faixa de 150-200 mg/L NO_3^- não foram mais atingidos após as campanhas de 1998 e 1999. Nos poços tubulares, as águas são bicarbonatadas cálcicas, com concentrações de nitrato sensivelmente menores que em poços cacimbas, na faixa de até 50 mg/L NO_3^- . Nota-se que as altas concentrações de nitrato já alcançavam as profundidades de poços tubulares (atingindo a faixa de até 100 mg/L NO_3^- em algumas análises de 2007-2018), representantes da porção intermediária do aquífero (20 a 70 m de profundidade) (Figura 6).

Com relação à evolução hidroquímica, esse grupo representa a região que recebeu tardiamente a rede de coleta de esgoto, permanecendo por mais tempo com a presença de fossas ativas, apresentando uma densidade de 48 fossas/km².

Hidraulicamente, essa região é a zona de descarga local do aquífero urbano, havendo transporte de carga contaminante proveniente de outras áreas por meio de advecção. Isso justifica, por exemplo, a predominância do cloreto em relação ao bicarbonato em praticamente todas as campanhas desses poços. Ademais, as concentrações observadas ainda são as mais altas ao longo do tempo mantendo essa região como a principal área contaminada ao longo dos estudos, tanto para porção rasa quanto intermediária do aquífero.

Grupo B: em poços cacimbas, as águas são bicarbonatadas cálcicas a sódicas, sendo que em apenas três análises foram detectadas predominância de cloreto em relação ao bicarbonato, sugerindo contaminação pontual por fossas. Nos poços tubulares, predominam águas bicarbonatadas cálcicas com as menores concentrações de nitrato vistas na área de estudo (não ultrapassando 50 mg/L NO₃⁻ em todas as campanhas) (Figura 7).

Essa parte da cidade presenciou a instalação da rede de esgoto praticamente concomitante à sua expansão durante o início dos anos 1990. As baixas concentrações de nitrato, observadas tanto em poços cacimbas quanto tubulares desse

grupo, evidenciam que a rede de esgoto pode ter evitado em parte a carga adicional de nitrogênio numa continuidade da utilização por fossas, sugerindo que as águas não sofreram grande influência na química com relação à carga de contaminante proveniente de uma densidade menor de fontes pontuais (17 fossas/km²).

Grupo C: as águas rasas dos poços cacimbas apresentaram evolução hidroquímica com o tempo, partindo de um grupo de águas predominantemente bicarbonatadas cálcicas (1998-2001) para águas cloretadas cálcicas (2007-2018), enquanto que as concentrações de nitrato permaneceram altas e relativamente estáveis no tempo (50-100 mg/L NO₃⁻, principalmente). Nos poços tubulares, há tanto grupos de águas bicarbonatadas cálcicas quanto cloretadas cálcicas, notando-se que as maiores concentrações de nitrato (50-100 mg/L NO₃⁻) estão associadas ao cloreto, quando este prevalece em relação ao bicarbonato (Figura 8).

A evolução hidroquímica observada nos poços cacimbas pode ter relação com a contribuição de vazamentos ao longo dos anos de rede de esgoto, juntamente com o nitrogênio remanescente de fontes pontuais (23 fossas/km²), visto que esta é a região mais antiga da cidade e a primeira a receber esgoto (em 1977). Os vazamentos também poderiam contribuir com a manutenção da contaminação por nitrato na porção rasa e intermediária ao longo do tempo de análises.

Figura 6 – Diagrama Piper para poços cacimbas (à esquerda) e tubulares (à direita) do Grupo A; Concentrações individuais de nitrato representadas nos intervalos da figura.

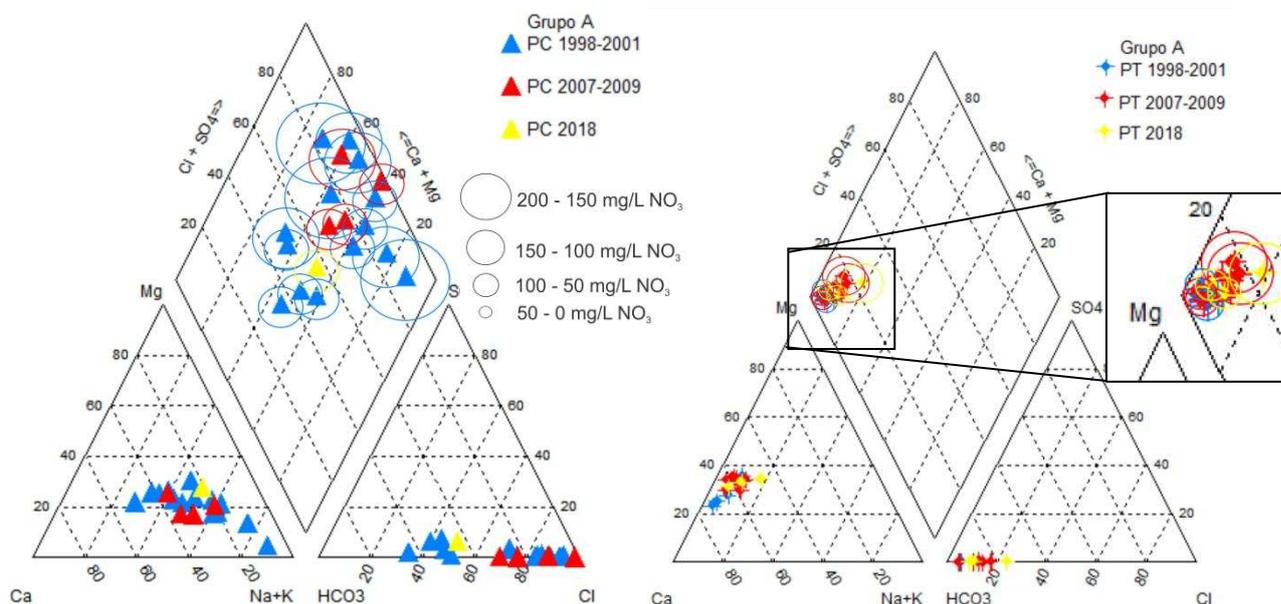


Figura 7 – Diagrama Piper para poços cacimbas (à esquerda) e tubulares (à direita) do Grupo B; Concentrações individuais de nitrato representadas nos intervalos da figura

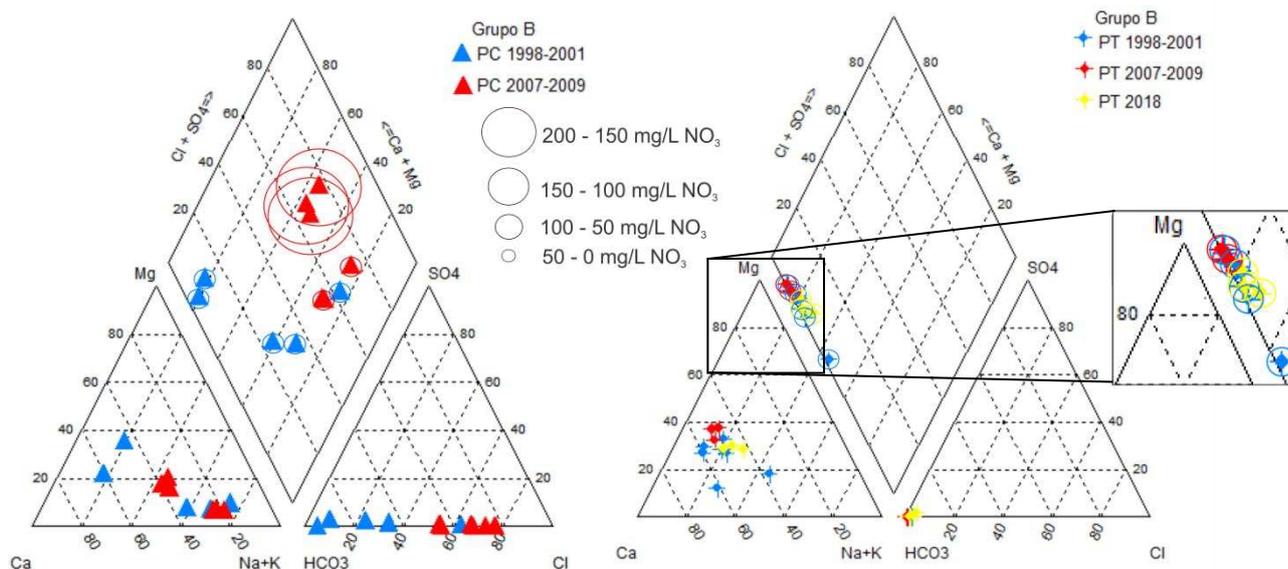
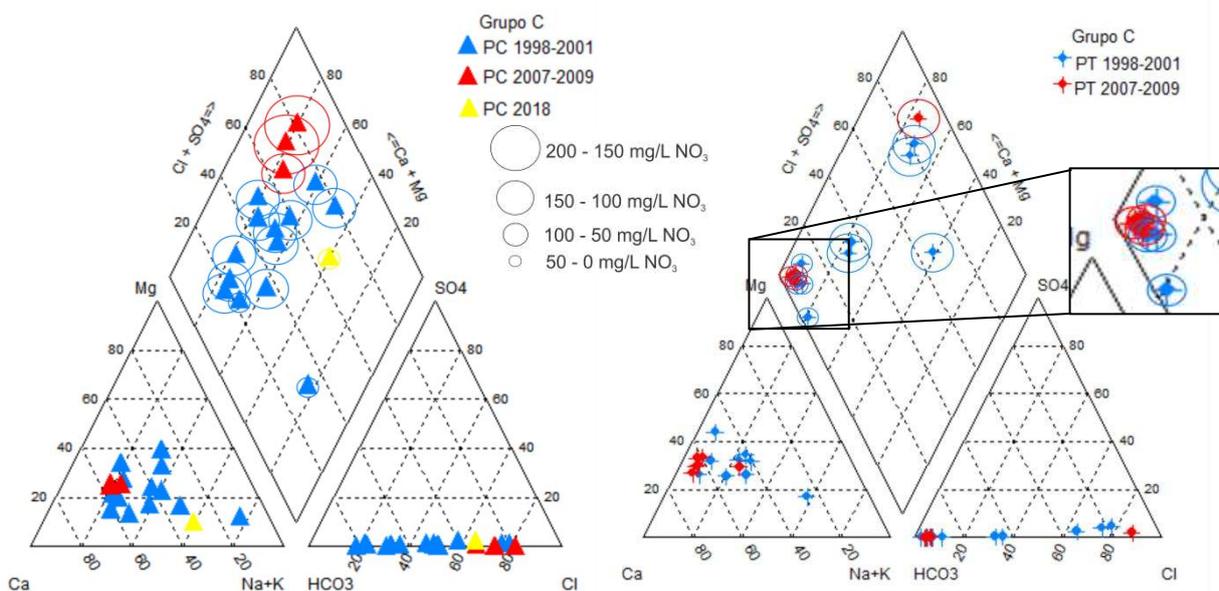


Figura 8 – Diagrama Piper para poços cacimbas (à esquerda) e tubulares (à direita) do Grupo C; Concentrações individuais de nitrato representadas nos intervalos da figura



5. CONCLUSÕES

Com relação ao comportamento do contaminante frente aos padrões de urbanização, o grupo A retratou um cenário de fontes pontuais de alta carga de contaminante (48 fossas/km²) ao longo de muitos anos em uma zona de urbanização precoce sem rede de esgoto instalada previamente (apenas em 1996).

As concentrações de nitrato ultrapassaram 150 mg/L NO₃ em poços cacimbas e, ao longo do tempo de estudo (1998-2018), apresentaram estabilidade, representando a região de maior contaminação rasa historicamente.

O grupo C retratou um cenário de implantação de rede de esgoto em áreas previamente urbanizadas em que, inicialmente,

as fontes pontuais estavam presentes por conta da urbanização precoce, porém, a rede de esgoto é instalada ainda na década de 1980 e, por isso, a densidade de fossas negras cadastradas é consideravelmente menor (23 fossas/km²).

Mesmo com a menor densidade de fossas, se comparada a região do grupo A, as concentrações de nitrato em poços cacimbas permaneceram relativamente estáveis e altas (principalmente entre 100-150 mg/L NO₃), por conta da contribuição de vazamentos de rede para a manutenção da contaminação.

A área sul da cidade é retratada pelo grupo B e representa a urbanização tardia, em parte concomitante com a instalação do esgoto. Apresentou o menor grau de contaminação rasa por nitrato devido à menor densidade de fossas negras (17

fossas/km²), baixa ocupação urbana ao longo do tempo e rede de esgoto mais nova com a chegada da população. Apenas fontes pontuais foram identificadas em poços cacimbas, mas não houve registro de aumento da contaminação para porção intermediária do aquífero na região (poços tubulares) ao longo do tempo de estudo.

A contaminação nem sempre se restringiu à porção rasa do aquífero, como mostram as análises de poços tubulares dos grupos A e C, com concentrações alcançando a faixa de 50 a 100 mg/L NO₃⁻ e relativamente estáveis no tempo.

Essas informações demonstram que o aporte de contaminante é suficientemente persistente e contínuo para atingir as águas subterrâneas de profundidades intermediárias próximas à 70 m, nas porções mais contaminadas da cidade (zonas noroeste e nordeste), mesmo havendo mecanismos de dispersão e diluição.

Como recomendação, seria necessária uma estimativa da carga de esgoto que infiltra na zona saturada do aquífero urbano a partir de vazamentos da rede de esgoto para avaliar melhor a influência desta fonte frente às fossas, já desativadas por toda cidade. Isso pode ser feito a partir da medição das vazões de entrada de efluentes na estação de tratamento de esgoto, monitoradas por um sensor, a fim de detectar máximos e mínimos diários e anuais para cálculo do balanço de massa.

Outra sugestão são estudos a respeito de desnitrificação como possível processo de atenuação da contaminação na área de estudo, a partir de novas campanhas de amostragem para análises químicas e isotópicas (¹⁵N e ¹⁸O), assim como modelagem geoquímica com o rico acervo de dados disponíveis.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à CNPq (Processo 422501/2016-6) pelo financiamento do projeto de pesquisa, à FAPESP (Processo 12/20124-3), à Prefeitura de Urânia e aos funcionários da SABESP pelo apoio e suporte durante as atividades executadas.

REFERÊNCIAS

ALMODOVAR, M. L. N. *A Origem Natural da Poluição por Cromo no Aquífero Adamantina, Município de Urânia (SP)*. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000. 199p.

BERTOLO, R. *Hidrodinâmica e hidrogeoquímica da Zona não saturada do Aquífero Adamantina em Urânia-SP*. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001. 218p.

BERTOLO, R.; HIRATA, R.; SRACEK, O. Geochemistry and geochemical modeling of unsaturated zone in a tropical region in Urania, Sao Paulo state, Brazil. *Journal of hydrology*, v. 329, n. 1-2, p. 49-62, 2006.

BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria de Consolidação n°5, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do

Sistema Único de Saúde. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 2017.

CAGNON, F. A. *Origem e hidroquímica do nitrato nas águas subterrâneas do Aquífero Adamantina em Urânia*. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003. 148p.

CANTER, L. W. *Nitrates in groundwater*. Routledge, 1997. 263p

DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Estudo de águas subterrâneas; regiões administrativas 7, 8 e 9 (Bauru, São José do Rio Preto e Araçatuba)*, São Paulo, ENCO. 4v, 1976.

DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Estudo de águas subterrâneas; regiões administrativas 10 e 11 (Presidente Prudente e Marília)*, São Paulo, 3v, 1979.

FERNANDES, L. A. *Estratigrafia e evolução geológica da parte oriental da Bacia Bauru (Ks, Brasil)*. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998. 216p.

FERNANDES, L. A.; COIMBRA, A. M. Revisão Estratigráfica da parte Oriental da Bacia Bauru (Neocretáceo). *Revista Brasileira de Geociências*, v. 30, n. 4, 717-728, 2000.

GUTIERREZ, A. S. *Modelo hidrogeoquímico do Aquífero Adamantina em Urânia-SP*. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003. 151p.

HIRATA, R. Estudo da contaminação por nitrato no Distrito de Tibiricá, Bauru. *Relatório Técnico. DAE/IGC-USP*, São Paulo, 2, 2000.

HIRATA, R.; FOSTER, S.; OLIVEIRA, F. *Águas subterrâneas urbanas no Brasil: uma avaliação crítica para o desenvolvimento de políticas sustentáveis de gestão*. São Paulo, IGC USP, 2015. 112p.

HIRATA, R.; SUHOGUSOFF, A. V.; MARCELLINI, S. S.; VILLAR, P. C.; MARCELLINI, L. *A revolução silenciosa das águas subterrâneas no Brasil: uma análise da importância do recurso e os riscos pela falta de saneamento*. São Paulo, Instituto Trata Brasil, 2019. 35p.

LERNER, D. N. Identifying and quantifying urban recharge: a review. *Hydrogeology journal*, v. 10, n. 1, 143-152, 2002.

MALDANER, C. H. *Recarga de aquífero em área urbana: estudo de caso de Urânia (SP)*. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. 101p.

NIKOLENKO, O.; JURADO, A.; BORGES, A. V.; KNÖLLER, K.; BROUYÈRE, S. Isotopic composition of nitrogen species in groundwater under agricultural areas: a review. *Science of the Total Environment*, v. 621, p. 1415-1432, 2018.

OLIVA, A. *Estudo hidrofaciológico do aquífero Rio Claro no mu-*

- nícipio de Rio Claro-SP*. Tese (Doutorado), Univerisdade Estadual Paulista, Rio Claro, 2006. 196p
- PAULA E SILVA, F. D. *Geologia de subsuperfície e hidroestratigrafia do Grupo Bauru no Estado de São Paulo*. Tese (Doutorado), Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2003. 184p.
- PAULA E SILVA, F. D.; KIANG, C. H.; CAETANO-CHANG, M. R. Perfis de referência do Grupo Bauru (K) no estado de São Paulo. *Geociências*, v. 22, n. 1, 127-139, 2003.
- PROCEL, S. T. *Contaminação por nitrato e sua relação com o crescimento urbano no Sistema Aquífero Bauru em Presidente Prudente (SP)*. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. 132p.
- REYNOLDS-VARGAS, J.; FRAILE-MERINO, J.; HIRATA, R. Trends in nitrate concentrations and determination of its origin using stable isotopes (^{18}O and ^{15}N) in groundwater of the western Central Valley, Costa Rica. *Ambio: A Journal of the Human Environment*, v. 35, n. 5, 229-237, 2006.
- RIVETT, M. O.; BUSS, S. R.; MORGAN, P.; SMITH, J. W.; BEMENT, C. D. Nitrate attenuation in groundwater: a review of biogeochemical controlling processes. *Water research*, v. 42, n. 16, p. 4215-4232, 2008.
- SEADE, Fundação Sistema Estadual de Análise de Dados. *São Paulo em Dados*, 2018. Disponível em: <http://www.imp.seade.gov.br/frontend/#/tabelas>. Acesso em: 22/01/2019.
- SOARES, P. C.; LANDIM, P. M. B.; FULFARO, V.; NETO, A. S. Ensaio de caracterização estratigráfica do Cretáceo no estado de São Paulo: Grupo Bauru. *Brazilian Journal of Geology*, v. 10, n. 3, 177-185, 1980.
- VARNIER, C. L. *Avaliação da contaminação de uma fossa negra desativada na zona não-saturada do aquífero Adamantina em Urânia (SP)*. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007. 144p.
- VARNIER, C. L.; IRITANI, M. A.; VIOTTI, M.; ODA, G. H.; FERREIRA, L. M. R. Nitrato nas águas subterrâneas do Sistema Aquífero Bauru, área urbana do município de Marília (SP). *Revista do Instituto Geológico*, v. 31, n. 1-2, 1-21, 2010.
- VARNIER, C. L.; HIRATA, R.; ARAVENA, R. Examining nitrogen dynamics in the unsaturated zone under an inactive cesspit using chemical tracers and environmental isotopes. *Applied geochemistry*, v. 78, 129-138, 2017.
- WAKIDA, F. T.; LERNER, D. N. Non-agricultural sources of groundwater nitrate: a review and case study. *Water research*, v. 39, n. 1, p. 3-16, 2005.