

Trabalho de Conclusão de Curso
Curso de Graduação em Geologia

Modelagem geológica e análise hidroquímica sobre ocorrências de nitrato nas
águas subterrâneas no Aquífero Rio Claro (SP)

Pedro Paulo Bazilio da Costa

Prof. Dr. Chang Hung Kiang

Rio Claro (SP)

2018

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

PEDRO PAULO BAZILIO DA COSTA

MODELAGEM GEOLÓGICA E ANÁLISE HIDROQUÍMICA
SOBRE OCORRÊNCIAS DE NITRATO NAS ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS NO AQUÍFERO RIO CLARO (SP)

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Geociências e
Ciências Exatas - Campus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho, para obtenção do grau de
Geólogo.

Rio Claro - SP

2018

C837m

Costa, Pedro Paulo Bazilio da

Modelagem geológica e análise hidroquímica sobre ocorrências de nitrato nas águas subterrâneas no Aquífero Rio Claro (SP) / Pedro Paulo Bazilio da Costa. -- Rio Claro, 2018

60 p. : il., tabs., fotos + 1 CD-ROM

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Geologia) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Chang Hung Kiang

Coorientador: Elias Hideo Teramoto

1. Águas Subterrâneas. 2. Aquífero Rio Claro. 3. Modelagem geológica. 4. Nitrato. 5. Contaminação. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

PEDRO PAULO BAZILIO DA COSTA

MODELAGEM GEOLÓGICA E ANÁLISE HIDROQUÍMICA
SOBRE OCORRÊNCIAS DE NITRATO NAS ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS NO AQUÍFERO RIO CLARO (SP)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas -
Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para
obtenção do grau de Geólogo.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Chang Hung Kiang (orientador)

Geól. MSc. Bruno Zanon Engelbrecht

Eng. Miguel Angel Alfaro Soto

Rio Claro, 29 de novembro de 2018.

Assinatura do(a) aluno(a)

assinatura do(a) orientador(a)

Este trabalho é dedicado à minha família.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Silvio e Marcia e minha irmã Danielly pelo apoio e carinho em todos os momentos da minha vida e por serem meu porto seguro.

Aos meus colegas da turma de 2014 por tornarem os 5 anos de curso mais suaves e divertidos.

Aos meus amigos Juliana (Nikity), Henrique, Gabriel (Leite), Natália, Felipe (Godô), Manoela, Mariana Galvão (Meris), Ivan e Isabella Lee pela amizade que se fortalece à medida em que o tempo passa.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Chang Hung Kiang.

Ao meu co-orientador, Dr. Elias Hideo Teramoto pela constante ajuda, paciência, auxílios, dicas e pelo bom humor que sempre acompanhava os momentos de trabalho.

Aos colegas de trabalho do Laboratório de Estudo de Bacias (LEBAC), em especial Bruno e Roger pela constante ajuda, auxílio e paciência durante todo o processo prático deste trabalho.

Aos meus amigos Juan e Vitor (Dino) pelos tempos de conversa, pelas risadas e brincadeiras, pela troca de aprendizado no LEBAC e em todos os locais que nos encontrávamos.

Aos colegas de trabalho do Laboratório de Remediação de Áreas Impactadas por Hidrocarbonetos (RAIH), em especial Hernan e Miguel.

Aos colegas de trabalho do Laboratório de Hidrogeologia e Hidroquímica, em especial Felipe e Gabriela.

Para finalizar, a todos que me ajudaram e me apoiaram ao longo do curso e não foram citados.

“Como é feliz o homem que acha a sabedoria,
o homem que obtém entendimento, pois
a sabedoria é mais proveitosa do que
a prata e rende mais do que o ouro. ”

Provérbios 3:13,14

Resumo

A contaminação de águas subterrâneas por nitrato é um cenário muito comum em áreas urbanas em virtude do vazamento das redes de esgoto ou pela infiltração dos resíduos provenientes de fossas sépticas. Uma das consequências dessa contaminação por nitrato é que traz dano à população é a doença conhecida como metahemoglobinemia. Tal problema é potencializado quando o aquífero é raso e livre, com altos valores de permeabilidade. A maneira principal de solucionar o problema da potabilidade da água subterrânea contaminada por nitrato é identificar a fonte de contaminação e fazer um programa de contenção da mesma. A partir dessa premissa, o presente trabalho visa discutir a fonte do contaminante de nitrato que polui a água subterrânea no Aquífero Rio Claro, dentro do Campus da Unesp de Rio Claro/SP. Para obter tal resultado, foram realizadas: compilações de dados hidroquímicos pertencentes ao Laboratório de Estudo de Bacias (LEBAC); medições de alteração do nível do aquífero; novos dados hidroquímicos obtidos por meio de amostragens e modelagem geológica. O Aquífero Rio Claro, localizado no município homônimo, é um aquífero raso e livre, composto por um pacote pouco espesso e predominantemente arenoso da Formação Rio Claro. Possui água naturalmente de boa qualidade e grande parte deste reservatório estende-se sob a área urbana do município. Os resultados obtidos do monitoramento de alguns poços mostram que as concentrações de nitrato permanecem estáveis, enquanto em outros poços existem tendências de queda. Este resultado indica que as fossas sépticas não representam as únicas fontes de contaminação por nitrato e existem outras fontes ativas que contribuem para as elevadas concentrações de nitrato observadas, tais como vazamentos da rede de esgoto na área externa e interna do campus.

Palavras chave: Nitrato. Contaminação de águas subterrâneas. Monitoramento hidroquímico. Modelagem geológica. Aquífero Rio Claro.

Abstract

Groundwater contamination by nitrate is a very common scenario in urban areas due to the leakage of sewage networks or the infiltration of waste from septic tanks. One of the consequences of this contamination by nitrate is that it brings damage to the population is the disease known as methemoglobinemia. This problem is potentiated when the aquifer is shallow and free, with high permeability values. The main way to solve the problem of potable nitrate contaminated groundwater is to identify the source of contamination and make a program to contain it. Based on this premise, the present work aims to discuss the source of the nitrate contaminant that pollutes the groundwater in the Rio Claro aquifer, within the Unesp Campus of Rio Claro / SP. To obtain this result, we performed: hydrochemical data compilations belonging to the Basin Study Laboratory (LEBAC); measurements of changes in the level of the aquifer; new hydrochemical data obtained through sampling and geological modeling. The Rio Claro Aquifer, located in the homonymous municipality, is a shallow and free aquifer, composed of a thick and predominantly sandy bundle of the Rio Claro Formation. It has naturally good water quality and much of this reservoir extends under the urban area of the municipality. The results obtained from the monitoring of some wells show that nitrate concentrations remain stable, while in other wells there are downward trends. This result indicates that septic tanks are not the only sources of nitrate contamination and there are other active sources contributing to the high concentrations of nitrate observed, such as sewage leaks in the external and internal area of the campus.

Key words: Nitrate. Groundwater contamination. Hydrochemistry monitoring.

Geological modeling. Rio Claro aquifer

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1: Geologia Regional da Bacia Sedimentar do Paraná. Fonte: Acervo Pessoal.	22
Quadro 2: Compostos nitrogenados formados pelos diferentes estados de oxidação do nitrogênio.....	26
Quadro 3: Parâmetros e métodos analíticos usados nas análises químicas das amostragens.	38

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Mapa de localização da área de estudo.....	16
Figura 2.2: Superfícies aplainadas e níveis planálticos (modif. de MELO, 1995).	18
Figura 2.3: Mapa de relevo da região de Rio Claro com seus principais rios. Fonte: Ferreira (2005).	19
Figura 3. 1: Ciclo do Nitrogênio. Fonte: Raven et. al., (2014).	27
Figura 3. 2: Nitrogênio e organismos aquáticos a jusante de uma fonte de poluição orgânica. Fonte: Vesilind; Morgan (2013).	29
Figura 4. 1: Amostragem realizada com o equipamento Geoprobe por meio do método <i>Direct Push</i> . Fonte: Acervo Pessoal.	34
Figura 4. 2: Amostra obtida durante as campanhas de sondagem. Fonte: Acervo Pessoal.	35
Figura 4. 3: Arranjo das amostras analisadas pelo método da sedimentação no ensaio de granulometria conjunta. Fonte: Acervo Pessoal.	36
Figura 5. 1: Perfil litológico N-S de poços tubulares com dados obtidos (acima) e com inferências (abaixo). No perfil abaixo é possível identificar os supostos contatos entre os litotipos da Formação Rio Claro e o possível paleorrelevo da Formação Corumbataí.	41
Figura 5. 2: Perfil litológico W-E de poços tubulares com dados obtidos (acima) e com inferências (abaixo). No perfil abaixo é possível identificar os supostos contatos entre os litotipos da Formação Rio Claro e o possível paleorrelevo da Formação Corumbataí.	42
Figura 5. 3: Perfil litológico E-W gerado a partir do modelo geológico tridimensional confeccionado no software Earth Volumetric Studio 2017 com os dados obtidos dos 22 poços tubulares da área de estudo.	43
Figura 5. 4: Perfil litológico NW-SE gerado a partir do modelo geológico tridimensional confeccionado no software Earth Volumetric Studio 2017 com os dados obtidos dos 22 poços tubulares da área de estudo.	44
Figura 5. 5: Perfil litológico NE-SW gerado a partir do modelo geológico tridimensional confeccionado no software Earth Volumetric Studio 2017 com os dados obtidos dos 22 poços tubulares da área de estudo.	45
Figura 5.6: Variações das concentrações de nitrato em 4 poços de monitoramento no <i>campus</i> UNESP Rio Claro entre os anos de 2014 e 2017.	46
Figura 5. 7: Variações das concentrações de nitrato em 3 poços de abastecimento do <i>campus</i> UNESP Rio Claro entre os anos de 2014 e 2017.	46
Figura 5. 8: Mapas com a distribuição de concentrações em Outubro de 2015 no <i>campus</i> UNESP Rio Claro. a) amônio; b) nitrito; c) nitrato. Fonte: Acervo Pessoal.	48

Figura 5. 9: Mapa de concentração e da pluma de Cl- no *campus* UNESP Rio Claro em Outubro de 2014. Fonte: Acervo Pessoal. 49

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1 Objetivos	15
2. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	16
2.1 Localização	16
2.2 Contextualização de contaminação	17
2.3 Geomorfologia	18
2.4 Hidrografia.....	20
2.6 Contexto Geológico Regional	21
2.7 Geologia Local	23
2.8 Hidrogeologia	24
3. CONCEITOS GERAIS	26
3.1 Ciclo do Nitrogênio	26
3.2 Cenários de contaminação por nitrato.....	29
3.3 Aplicação de Modelos em Hidrogeologia.....	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS UTILIZADOS	32
4.1 Preparação	32
4.1.1 Revisão Bibliográfica	32
4.1.2 Controle dos dados	32
4.1.3 Aquisição de dados.....	32
4.1.3.1 Águas Subterrâneas	32
4.1.3.2 Sondagens	33
4.1.4 Análises Químicas.....	37
4.1.5 Confeção do Modelo Geológico	38

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 Caracterização Geológica Local.....	39
5.2 Modelo Geológico Tridimensional.....	43
5.3 Monitoramento da qualidade das Águas Subterrâneas.....	46
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	50
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

1. INTRODUÇÃO

Em razão da crescente utilização de recursos hídricos subterrâneos e da conseqüente procura cada vez maior pelos mesmos, tem se tornado cada vez mais necessário o controle da qualidade e potabilidade das águas subterrâneas. A intensificação do processo de urbanização a partir da década de 70 trouxe diversos processos de degradação ambiental nas áreas de ocupação; dentre elas cabe ressaltar a contaminação de aquíferos. Medidas como a determinação de valores orientadores e a localização das fontes de contaminantes, por exemplo, se tornaram necessárias para se ter uma água de melhor qualidade para a população.

Dentre os diversos contaminantes encontrados em águas subterrâneas rasas, o nitrato (NO_3) ocorre naturalmente em concentrações medianas em diversos ambientes. Com o aumento das áreas de produção agrícola e de áreas urbanizadas, a contaminação de águas subterrâneas por nitrato se tornou mais comum. A grande demanda por água nos centros urbanos, suprida por captação das águas subterrâneas, mais o despejo de efluentes não devidamente tratados no ambiente, faz com que os aquíferos contaminados façam parte de um mecanismo cumulativo de degradação ambiental.

Tal acumulação de processos com o passar de anos fez com que o nitrato se tornasse o principal contaminante de águas subterrâneas rasas em todo o mundo nos dias atuais. Dentre as fontes do contaminante podem-se destacar: o excessivo uso de nitrato em fertilizantes nas atividades agrícolas; vazamento de esgotos (JEONG, 2001; REYNOLDS & BARRET, 2003); descargas de esgoto doméstico em fossas sépticas; resíduos animais e humanos e deposição atmosférica (BAIRD; CANN, 2011).

Segundo Foster & Hirata (1988), existe uma clara correlação entre sistemas de saneamento e a contaminação por nitrato e microorganismos patogênicos. Domenico & Schwartz (1998) e Wilhelm *et al.* (1994) constatam que mesmo as obras de saneamento bem estruturadas, geram poluição por nitrato. Os efluentes provenientes de esgotamento sanitário contribuem com até 40% da massa de nitrato

presente nas águas superficiais, aumentando as chances de ocorrer a eutrofização desses corpos d'água.

De acordo com a legislação brasileira (Portaria 518/04 do Ministério de Saúde), o valor máximo permitido na água para que ela esteja dentro do padrão de potabilidade é de 10 mg/L de nitrogênio ou 44 mg/L de nitrato. Quando excedido esse valor, a quantidade de nitrato na água pode ser nociva à saúde humana, causando problemas à população como a metahemoglobinemia infantil.

A doença pode ocorrer a partir de três variáveis: a grande quantidade de nitrato ingerida em água; a redução bacteriana de nitrato (NO_3^-) a nitrito (NO_2^-) e a falta de equilíbrio bioquímico entre hemoglobina e metemoglobina (FERNÍCOLA, 1981). O princípio dessa doença ocorre quando o nitrato é reduzido para nitrito no sistema digestivo e compete com o ferro naturalmente presente na hemoglobina, responsável por transportar oxigênio aos diferentes tecidos do corpo (FERNÍCOLA, 1981). Uma vez que o nitrito oxida o ferro na hemoglobina dos glóbulos vermelhos, forma-se a metahemoglobina que não possui a mesma capacidade de transporte de oxigênio da hemoglobina. A dificuldade do transporte de oxigênio pelas diferentes partes do corpo deixa as veias e a pele com uma coloração azulada. Com o organismo fragilizado com a falta de oxigenação, as chances de se obter câncer aumentam.

No Brasil, a preocupação de contaminação deste tipo toma grande dimensão, visto que são muitas as cidades que não possuem saneamento básico, além de terem intensa produção agrícola em seus perímetros; tornando as suas regiões áreas típicas para a contaminação. Como exemplo pode-se citar a cidade de Presidente Prudente no interior do Estado de São Paulo, onde as concentrações desse contaminante encontram-se a cima do permitido (DE GODOY, 2004).

Tal preocupação se torna maior quando o aquífero é livre e raso. Em Rio Claro, o aquífero livre homônimo é composto predominantemente por arenitos (de granulometria fina a grossa, por vezes conglomeráticos) e lamitos pertencentes à Formação Rio Claro, datada do Terciário / Quaternário. Com espessura máxima de 30 metros, o paleoambiente dessa formação está associado a um ambiente fluvial meandrante (MELO *et. al.*, 1997; SOARES E LANDIM, 1976; FERREIRA E CAETANO-CHANG, 2008).

Localmente, a Formação Rio Claro está sobreposta à Formação Corumbataí, de idade Permo-Carbonífera. A Formação Corumbataí é composta por siltitos e argilitos de coloração predominantemente arroxeadas e vermelho-acinzentadas depositados em um paleoambiente marinho de águas gradativamente mais rasas. A disposição local dessa formação faz com que ele atue como uma “base impermeável”. Apesar de ter uma certa porosidade é pouco permeável e por isso é incapaz de ceder quantidades apreciáveis de água.

De acordo com Brasil (2008), as águas subterrâneas do Campus Rio Claro podem ser classificadas como de Classe 3 da RESOLUÇÃO CONAMA nº 396 de 2008.

[...]águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, com alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, para as quais não é necessário o tratamento em função dessas alterações, mas que podem exigir tratamento adequado, dependendo do uso preponderante, devido às suas características hidrogeoquímicas naturais (BRASIL, Resolução CONAMA, nº396, 2008).

Segundo Oliva (2002), o Aquífero Rio Claro apresenta sinais de contaminação por esgoto doméstico, com altos teores de cloreto e nitrato, e contaminação industrial, com presença de sulfato. Tais resultados mais o histórico de fossas sépticas com rupturas e o vazamento de efluente no *campus* Rio Claro, reforça a necessidade de realizar uma modelagem para compreensão da dinâmica do aquífero e o comportamento dos contaminantes.

1.1 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo elaborar um modelo geológico tridimensional, auxiliando na elaboração de um modelo conceitual do aquífero, e de identificar as tendências temporais das concentrações de nitrato na água subterrânea no *campus* UNESP Rio Claro.

Este trabalho é relevante em duas áreas: social e econômica. No âmbito social este trabalho visa trazer um esclarecimento sobre a contaminação, a fim de futuramente resolver o problema e entregar à população uma água de melhor qualidade. Economicamente, uma vez que o problema de contaminação é solucionado e não é necessário o uso de água fornecida pela prefeitura, a universidade consegue usar somente a água captada pelos poços localizados dentro do *campus* da Universidade Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP).

2. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

2.1 Localização

A área de estudo deste trabalho está localizada na porção oeste do *Campus* do município de Rio Claro da Universidade Estadual Paulista (UNESP) e compreende uma área de aproximadamente 44.000 metros quadrados, com perímetro de 856 metros (Figura 2.1).

O Município de Rio Claro, com 186.253 habitantes (IBGE, 2010), está localizado a 173 km da capital paulista, com acesso rodoviário através do sistema Anhanguera-Bandeirantes e rodovia Washington Luiz (SP-310) e faz limite com os municípios de Corumbataí e Leme, a Norte, Piracicaba e Itacemópolis, a Sul, Araras e Santa Gertrudes, a Leste, Ipeúna e Itirapina, a Oeste.

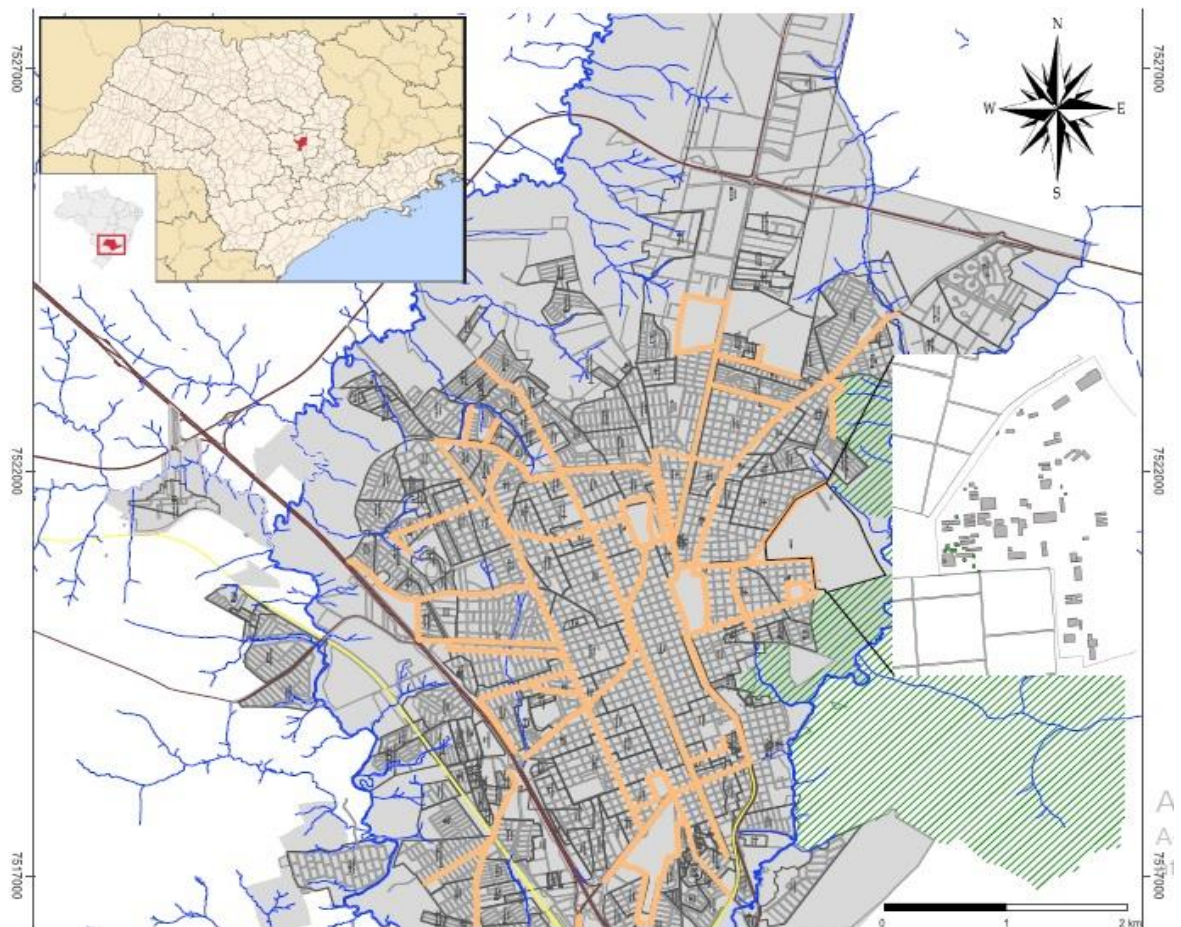


Figura 2.1: Mapa de localização da área de estudo.

2.2 Contextualização de contaminação

A escolha dessa área de estudo se dá pela demanda para solucionar a contaminação das águas subterrâneas encontradas no *campus*. Inicialmente, no ano de 1997, a universidade era abastecida por apenas um poço com profundidade aproximada a 500 metros que extraía água do Aquífero Itararé. Devido a constante queda nas vazões do poço e o aumento da demanda dentro da universidade, viu-se a necessidade de prospectar novos locais para o bombeamento de água subterrânea para o fornecimento em todo o *campus*.

A fim de realizar estudos sobre as características do aquífero e a qualidade da água encontrada, foram construídos nove poços de monitoramento entre os anos de 2002 e 2006. Por meio desses estudos foi possível determinar a boa qualidade da água e boa vazão do aquífero para abastecer a universidade. Para atender a demanda foram construídos 3 poços de abastecimento com 4" de diâmetro com bombas para a captação de água.

A somatória das medições de condutividade elétrica e de análises hidroquímicas feitas nos poços de abastecimento, responsáveis pela extração e distribuição da água pertencente ao Aquífero Rio Claro ao *campus*, a partir do ano de 2010 indicaram a alta concentração de nitrato, em níveis acima do limite de potabilidade (10 mg/L de N-NO₃), com concentração de 11,02 mg/L de N-NO₃, por exemplo.

No ano de 2014 o sistema de fossas construído no *campus* foi considerado como a fonte mais provável de contaminação. Tal consideração se deu pela alta probabilidade de existir trincas ou rupturas nas paredes dessas fossas, o que poderia permitir a percolação de efluente até a zona saturada e contaminar a água subterrânea e comprometer sua potabilidade. Desta forma, as fossas foram limpas e desativadas em setembro de 2014.

Mesmo com as fossas sido limpas e desativadas em 2015, existe uma incerteza se as fossas ainda são a principal fonte do contaminante ou se a fonte se encontra em área externa à faculdade, visto que ainda tem algumas concentrações de níveis de nitrato acima do esperado em poços de monitoramento pelo *campus*.

2.3 Geomorfologia

De acordo com o mapa geomorfológico do Estado de São Paulo (IPT, 1981), a área de estudo está inserida na província “III – Depressão Periférica”, na zona do Médio Tietê. Quanto à disposição da Depressão Periférica, diversos autores atribuem um escalonamento do relevo em diferentes níveis planálticos com a acumulação de sedimentos cenozoicos (BJORNBERG & LANDIM, 1966; MELO, 1995; SOARES & LANDIM, 1976; PENTEADO, 1976; ZAINÉ, 1994). Esses níveis foram divididos em quatro principais (Figura 2.2):

- Planaltos nivelados pela superfície cimeira (A), correspondente à superfície Paleogênica (FERREIRA, 2005 *apud* DE MARTONNE, 1943), Japi (ALMEIDA, 1964) ou pediplano Pd3 (BIGARELLA *et. al.*, 1965);
- Planaltos subnivelados por superfície intermediária (I), correspondente à superfície intermediária (FERREIRA, 2005 *apud* DE MARTONNE, 1943) ou ao pediplano Pd2 (BIGARELLA, *et. al.*, 1965);
- Primeiro nível de planaltos rebaixados (B);
- Segundo nível de planaltos rebaixados (Bd) que junto com o nível B, encontra-se na posição da superfície Neogênica (FERREIRA, 2005 *apud* DE MARTONNE, 1943) ou pediplano Pd1 (BIGARELLA, *et. al.*, 1965).

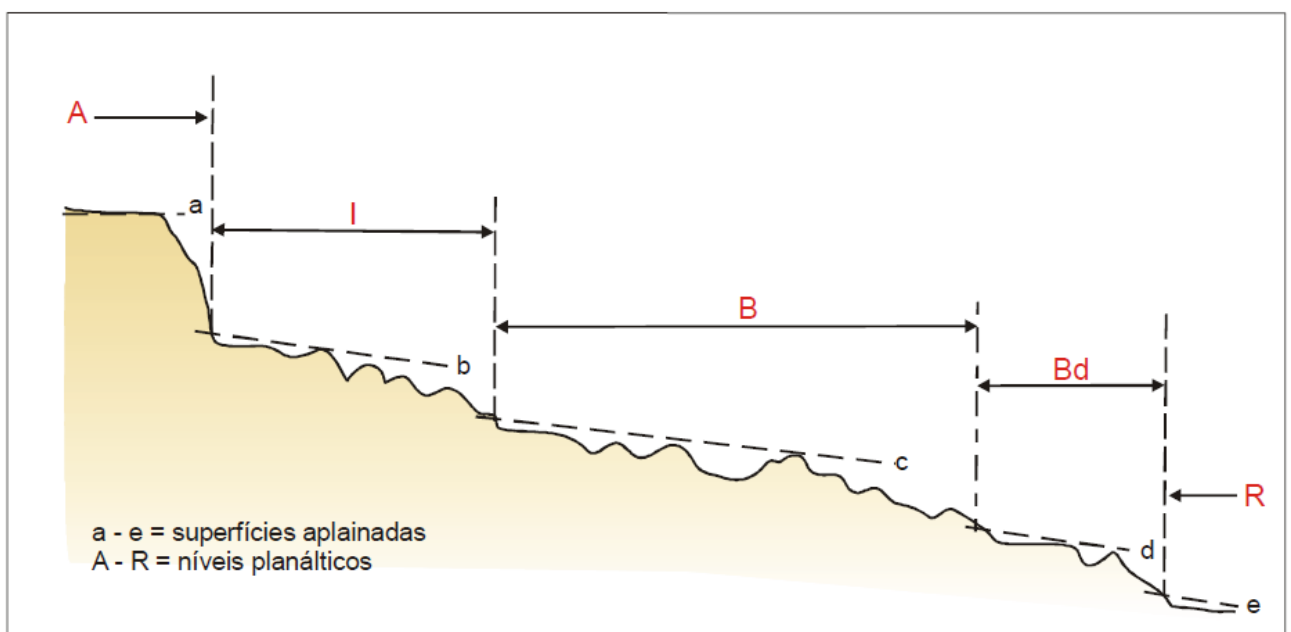


Figura 2.2: Superfícies aplainadas e níveis planálticos (modif. de MELO, 1995).

A Formação Rio Claro ocorre no nível planáltico Bd, constituindo o segundo nível de planaltos rebaixados, com um controle erosivo vinculado as calhas de drenagem. No vale do Rio Corumbataí o nível Bd encontra-se entre as cotas de 580 a 670 metros. Tal abrangência de altitude pode ser explicada pela facilidade da ocorrência da erosão em terrenos sedimentares, cercados por derrames de soleira de rochas básicas. Tais ocorrências e estruturas, constituindo o relevo mais deprimido e barramentos de drenagem, potencializam a acumulação e preservação de coberturas sedimentares neocenozoicas expressivas na área.

De acordo com Penteado (1976), a região de Rio Claro é dominada por um sistema de relevo marcado por colinas tabuliformes suavemente convexas e patamares de fraca inclinação, dispostos entre 550 a 650 metros. Ademais, o Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo (IPT,1981) indica a ocorrência de relevos do tipo colinas médias (213) e morrotes alongados paralelos (234) na região de Rio Claro.

A área do planalto de Rio Claro possui planaltos residuais na margem direita do Rio Corumbataí e lagoas na área drenada pelo mesmo rio. A declividade do Município de Rio Claro apresenta uma maior expressividade no sentido Norte-Sul. As maiores altitudes estão entre 800 e 900 m (extremo Norte do município) e as menores entre 400 e 500 m (extremo Sul do município) (Figura 2.3).

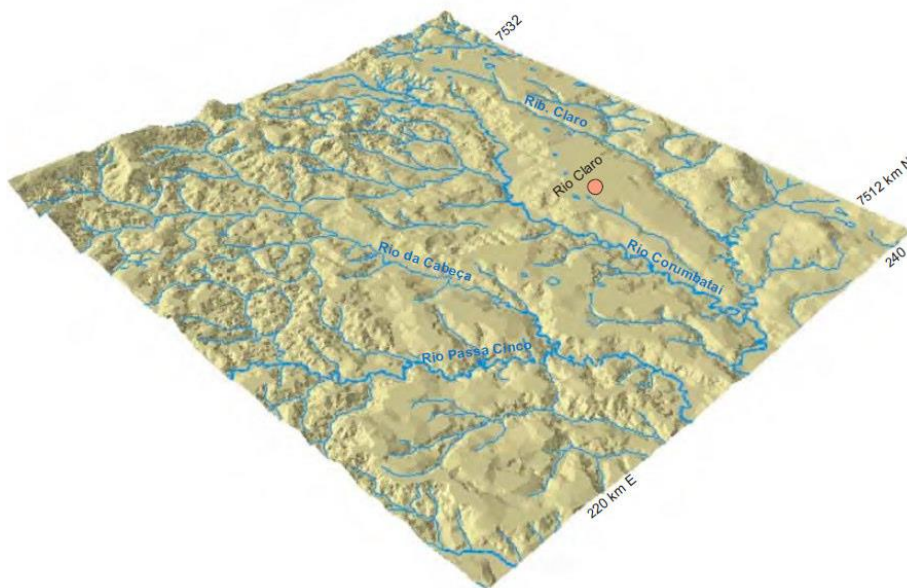


Figura 2.3: Mapa de relevo da região de Rio Claro com seus principais rios. Fonte: Ferreira (2005).

2.4 Hidrografia

A cidade de Rio Claro está encaixada na bacia hidrográfica do Rio Corumbataí e é servida por alguns afluentes como os rios Cabeça, Cachoeirinha, Lavapés, Passa Cinco, Ribeirão Claro, Ribeirão do Meio e Servidão. De acordo com DAEE (1981), as cabeceiras encontram-se nos morrotes que compõem a linha de cuestas ou nas escarpas de serras e suas águas afluem para o Rio Piracicaba.

Com uma área de 1500 km², a bacia do Rio Corumbataí abrange parte dos municípios de Analândia, Charqueada, Corumbataí, Ipeúna, Itirapina, Santa Gertrudes e Piracicaba, onde o Rio Corumbataí, deságua no Rio Piracicaba.

O Rio Corumbataí, afluente do Rio Piracicaba, possui aproximadamente 120 km de extensão e nasce na Serra de Santana, a 800 m de altitude. Em seu alto curso, o Rio Corumbataí é encachoeirado e corre em vales estreitos e profundos (TROPMAIR, 1992). Ao atravessar o município de Rio Claro, o declive é menor, com média de 2 m por quilômetro com vales abertos e o rio com muitas curvas e meandros.

De acordo com Penteado (1976) a orientação do Rio Corumbataí tem forte condicionante tectônico: os falhamentos pós-cretáceos que afetaram a região. Essa afirmação vem a partir do traçado do Rio Corumbataí e de seus afluentes maiores, especialmente o Rio Passa Cinco, que possuem direções nitidamente orientadas e se correlacionam com as linhas de relevo regional.

O Ribeirão Claro e o Córrego da Servidão são os principais afluentes da margem esquerda do Rio Corumbataí e são os principais responsáveis pelo abastecimento da cidade de Rio Claro. O Ribeirão Claro pode ser considerado como um rio quase exclusivamente municipal, já que grande parte do seu curso está na cidade de Rio Claro. Tem seu curso do Norte para o Sul, desaguardo no rio Corumbataí, a sul de Rio Claro.

2.5 Clima

O clima da região de Rio Claro pode ser considerado como tropical, com alternância entre seco e úmido devido aos avanços e recuos de massas de ar tropicais e equatoriais. Tal movimentação faz com que a região tenha duas estações definidas, de acordo com Troppmair (1992): a primeira é de abril a setembro, quando o período é seco, com ocorrência de 15 a 20 dias de chuva, com um total de 180 a 200 mm de precipitação, e temperatura média de 17°C. A segunda estação ocorre de outubro a março e é caracterizada por ser a estação mais chuvosa, com 55 a 60 dias de chuva, totalizando 1200 mm, e com a temperatura média de 22°C. A média para Rio Claro é da ordem de 1400mm/ano (FERRARI, 2012). Os ventos dominantes são oriundos dos quadrantes Sul e Sudeste, justificando a localização do Distrito Industrial na porção Norte do município, evitando a poluição do ar.

De acordo com a classificação de Koeppen, o clima de Rio Claro possui a classificação “Cwa”, onde C é a média do mês mais frio (3°C a 18°C); **w** corresponde à precipitação total média anual (seca no inverno) e **a** ao mês mais quente com temperatura média superior a 22°C (TROPMAIR, 1992).

2.6 Contexto Geológico Regional

A área de estudo está localizada no setor paulista do flanco nordeste da Bacia Sedimentar do Paraná. A Bacia do Paraná se estende ao longo das regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste do território brasileiro e sua formação ocorreu concomitantemente a outras bacias intracontinentais brasileiras, como a Amazonas e a Parnaíba, todas de idade paleozoica. A bacia exibe uma área superior a 1.500.000 quilômetros quadrados com formato ovalado, cujo maior eixo se encontra em posição sub-meridional (MILANI *et al.*, 2004). Em seu centro, a profundidade chega a cerca de seis quilômetros, segundo Milani (1997). Em relação a idade das formações geológicas pertencentes à Bacia Sedimentar do Paraná, encontra-se rochas das eras Paleozoica (formações Itararé, Tatuí, Irati e Corumbataí), Mesozóica (formações Pirambóia, Botucatu e Serra Geral) e Cenozóica (formações Rio Claro, Itaqueri e depósitos recentes) (Quadro 1).

IDADE	UNIDADE		DESCRIÇÃO / LITOLOGIA	AMBIENTE DEPOSICIONAL	OCORRÊNCIA	ESPESS. MÁX. (m)	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
	ERA	Período						Grupo
CENOZÓICA	Terciário/Quaternário		DEPÓSITOS ALUVIONARES	Arelas e argilas associadas a várzeas; materiais arenosos.	Continental fluvial.	Isoladas, na forma de depósitos aluvionares e de cobertura.	-	Mello (1995); Zaine (1994).
			RIO CLARO	Arenitos mal consolidados com intercalações de arenitos conglomeráticos e de argilitos de ordem centimétrica a decimétrica	Continental fluvial com canais espraiados e condições semi-áridas	Região de Rio Claro e depósitos correlatos, mais significativos na Depr. Periférica paulista.	30	Perinotto & Zaine (2008); Schneider et al., (1974); Zaine (1994).
MESOZÓICA	CRETÁCEO	BAURU	ITAQUERI	Bancos de arenito, por vezes silicificado, alternados com lamitos e conglomerados.	Leques aluviais, em condições de clima árido e semi-árido.	Ocorre nas proximidades da localidade de Itaqueri da Serra (mun. Itirapina).	200	Cottas e Barcelos (1981); Perinotto & Zaine (2008).
		SÃO BENTO	SERRA GERAL	Derrames basálticos toleíticos associados e diques e soleiras de diabásio. Os diques cortam os planos de estratificação dos sedimentos das formações antigas.	Vulcanismo fissural.	Na região da faixa de cuestas. Afloram no Horto Florestal, junto à cidade no vale do Ribeirão Claro e no Rio Corumbataí.	150	Milani et al., (2007); Perinotto & Zaine (2008).
	BOTUCATU		Arenitos bem selecionados com grãos bem arredondados, e estratificações cruzadas.	Deposição eólica/continental desértico.	Nas serras de Itaqueri, Santana e Cuscuzeiro, na região de Rio Claro.	150	Perinotto & Zaine (2008); Schneider et al. (1974) Soares (1973).	
	PIRAMBOIA		Arenitos com grãos arredondados e esféricos, níveis de lamitos, com estratificações cruzadas.	Continental fluvial e desértico.	Ocupa o quadrante noroeste da Folha Rio Claro. Acompanha em larga faixa o sopé de cuesta.	300	Perinotto & Zaine (2008); Soares (1973).	
PALEOZÓICA	PERMIANO	PASSA DOIS	CORUMBATAÍ	Argilitos, folhelhos e siltitos com intercalações carbonáticas e camadas de arenitos muito finos.	Lacustre/Planície de maré.	Vale do Rio Corumbataí. Substrato mais constante dos sedimentos da Fm. Rio Claro.	100	Perinotto & Zaine (2008); Schneider et al., (1974)
		TUBARÃO	IRATI	Folhelhos pirobetuminosos, calcários dolomíticos e siltitos.	Misto: lagunar e marinho raso.	Distrito de Assistência no sul do município.	40	Amaral (1971); Hachiro (1991); Zaine (2000).
	TATUI		Siltitos com arenitos finos e camadas conglomeráticas ricas em sílex e bioclastos (camada Ibicatu).	Marinho raso plataformar e transicional.	Domo de Pitanga, a sul de Rio Claro no vale dos rios Cabeça e Passa Cinco.	100	Assine et al., (2003); Perinotto & Zaine (2008); Stevaux et al., (1986).	
	ITARARÉ		Arenitos, siltitos, varvitos e diamictitos (tilitos).	Continental: glacial, fluvial e lacustre. Misto e marinho.	Constitui a base da coluna, aflorando nos rios Corumbataí e Passa Cinco, a sul de Rio Claro.	-	Perinotto & Zaine (2008); Schneider et al. (1974); Soares et al. (1977).	
PRÉ - CAMBIANO: Granitos, gnaisses, xistos e quartzitos.								

Quadro 1: Geologia Regional da Bacia Sedimentar do Paraná. Fonte: Acervo Pessoal.

2.7 Geologia Local

Localmente, a Formação Rio Claro está sobreposta à Formação Corumbataí, de idade Permo-Carbonífera. A Formação Corumbataí é composta por siltitos e argilitos de coloração predominantemente arroxeadas e vermelho-acinzentadas depositados em um paleoambiente marinho de águas gradativamente mais rasas. A disposição local dessa formação faz com que ele atue como uma “base impermeável”. Apesar de ter uma certa porosidade é pouco permeável e por isso é incapaz de ceder quantidades apreciáveis de água.

Segundo Zaine (1994), os sedimentos da Formação Rio Claro foram depositados entre o Mioceno e o Pleistoceno e são caracterizados por: fraca litificação dos sedimentos, intensa alteração pedogenética, capeamento de interflúvios planos e solo espesso (até 30 metros de espessura) de coloração amarela-avermelhada.

A litologia da unidade litoestratigráfica é representada por arenitos mal selecionados de coloração amarelo-avermelhada, friáveis, por vezes com estratificações cruzadas acanaladas e arenitos conglomeráticos (típicos de fácies de leques) e níveis de pelitos (siltitos, argilitos e lamitos), maciços ou laminados, de ordem centimétrica a decimétrica (Zaine, 1994).

Melo *et. al.*, (1997) dividiu a Formação Rio Claro em quatro litofácies: lamitos gerados por processos gravitacionais (1); cascalhos e areias de canais e barras fluviais (2); areias finas de rompimento de diques marginais (3) e argilas de transbordamento em planícies de inundação (4).

Ferreira (2005) descreveu os depósitos da Formação Rio Claro como sedimentos imaturos constituídos por diferentes fácies: arenitos finos a médios, com estratificações plano-paralelas e cruzadas, com delgadas intercalações de lamito e deformações por sobrecarga; depósitos de cascalhos, constituídos por clastos arredondados de quartzo e quartzito associados a areias finas; lamitos com laminações distintas e indistintas.

Soares e Landim (1976) indicam que o paleoambiente deposicional da Formação Rio Claro foi fluvial meandrante, com arenitos e conglomerados indicativos de paleocanais, bancos de pelitos ligados a lagoas, planícies de

inundação e meandros abandonados, além de conglomerados típicos de leques aluviais. A soma desse paleoambiente deposicional com a ação de processos morfogenéticos resultou em um relevo atual mais suavizado nas porções onde afloram a Formação Rio Claro (PENTEADO, 1976).

Para Bjornberg e Landim (1966), a deposição da Formação Rio Claro seria resultado apenas de fatores climáticos, com ciclos de erosão e deposição. A deposição aconteceria nos períodos onde clima semiárido predominava. Nesses períodos o escoamento planar das águas carregadas por detritos seria o responsável por gerar os depósitos mal selecionados.

Sotoposta à Formação Rio Claro, encontra-se a Formação Corumbataí. A Formação Corumbataí, datada do Neopermiano, é marcada por argilitos, folhelhos e siltitos de cores escuro-acinzentados, arroxeados e avermelhados com intercalações carbonáticas e camadas de arenitos muito finos (SCHNEIDER, 1974). De acordo com Perinotto & Zaine (2008) (mod. de SOARES & LANDIM, 1975), a formação apresenta espessura 100 metros. O ambiente deposicional é supostamente marinho de águas gradativamente mais rasas. Segundo Schneider (1974), os leitos carbonáticos são ricos em oólitos e fragmentos de conchas. Além desses fósseis, a formação exhibe lamelibrânquios, ostracodes, restos de peixes, restos de vegetais e palinomorfos (SCHNEIDER, 1974).

2.8 Hidrogeologia

A cidade de Rio Claro está inserida em um contexto hidrogeológico marcado por dois sistemas de águas subterrâneas: o Aquífero Rio Claro e o Aquífero Tubarão (ou Itararé) (DAEE, 1981). O sistema aquífero em foco é o Aquífero Rio Claro, uma vez que o campus também está inserido no contexto do Aq. Tubarão.

O aquífero é caracterizado por ser um aquífero livre e raso, com vazão entre 5 m³/h e 25 m³/h, constituído por materiais pouco consolidados. Dados obtidos também no Relatório de Situação dos Recursos Hídricos das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiá – UGRHI-5 – mostram que a espessura deste aquífero é de aproximadamente 30 m, a transmissividade varia de 2 m²/dia a

50 m²/dia, a permeabilidade aparente é menor que 2 m/dia e a capacidade específica altera entre 0,1 m³/h/m e 5 m³/h/m.

A quantificação da condutividade hidráulica do aquífero Rio Claro tem como condicionante principal a heterogeneidade litológica. Gonçalves & Chang (2018) ressaltam que os arenitos da Formação Rio Claro possuem uma boa condutividade hidráulica, ao contrário dos siltitos da Formação Corumbataí que caracterizam uma base de baixa condutividade. Contudo, pela pouca espessura e grande heterogeneidade litológica do Aquífero Rio Claro, a porção potencial para exploração está restrita aos pacotes arenosos.

De acordo com Oliva e Chang (2002), os aquíferos siliciclásticos que ocorrem no município de Rio Claro têm como assinatura hidroquímica uma composição bicarbonatada cálcica e magnésiana (ligada à Formação Rio Claro). Stradiotto (2004) mensurou o pH das águas superficiais da cidade de Rio Claro entre 9.5 a 5, com média em torno de 6.3.

Oliva (2006) calculou uma reserva hídrica permanente da ordem de 252,57 x 106 m³, levando em consideração a área de ocorrência do Aquífero Rio Claro no município de Rio Claro de 8,3 x 107 m², espessura média saturada de 17,29 m e porosidade efetiva de 17,6%.

3. CONCEITOS GERAIS

3.1 Ciclo do Nitrogênio

O nitrogênio é um dos elementos mais abundantes da natureza e constitui cerca de 78% dos gases na atmosfera. Já na litosfera o nitrogênio encontra-se distribuído nas rochas e no fundo do oceano, por exemplo. Pela diversidade de ambientes em que o nitrogênio está presente, a sua combinação com outros elementos gera uma série de compostos nitrogenados (Quadro 2).

Composto	Estado de oxidação
Nitrato – NO_3^-	+ 5
Dióxido de nitrogênio – NO_2	+ 4
Nitrito – NO_2^-	+ 3
Óxido nítrico – NO	+ 2
Dinitrogênio – N_2	0
Amônia – NH_3	- 3
Amônio – NH_4^+	- 3

Quadro 2: Compostos nitrogenados formados pelos diferentes estados de oxidação do nitrogênio.

O transporte do nitrogênio e a troca dos seus diferentes compostos entre a atmosfera, biosfera e geosfera é denominada ciclo do nitrogênio. Os principais processos desse ciclo são: fixação do nitrogênio, absorção do nitrogênio, amonificação, nitrificação e desnitrificação (SCHLESINGER, 1997) (Figura 3.1).

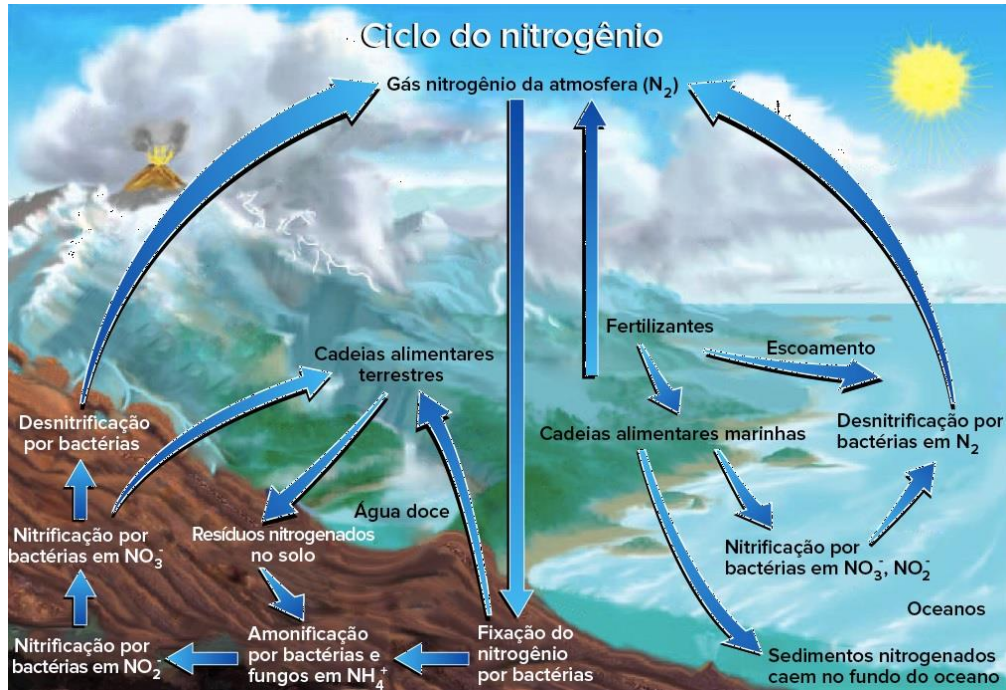
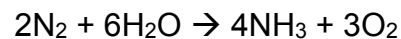


Figura 3. 1: Ciclo do Nitrogênio. Fonte: Raven et. al., (2014).

Cabe ressaltar que as transformações do nitrogênio tendem a ser mais rápidas que os processos geológicos, já que os processos possuem microorganismos e a velocidade é determinada pelos fatores ambientais como temperatura e umidade, por exemplo.

O primeiro processo é a fixação do nitrogênio, processo no qual o gás nitrogênio é preso ao solo na forma de amônia. Tal transformação é feita pelos organismos simbióticos fixadores de nitrogênio. O processo de fixação também pode ocorrer de forma industrial ou raios.



O nitrogênio fixado é rapidamente dissolvido na água subterrânea e fica disponível para as plantas e animais. O processo de absorção do nitrogênio ocorre quando a amônia produzida é incorporada na forma de proteína e outros compostos orgânicos nitrogenados, podendo ser consumido por plantas e animais.

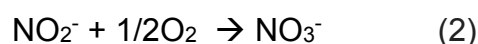
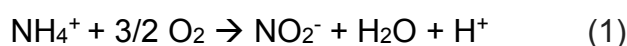


O processo de amonificação (também conhecido como mineralização) é caracterizado pela passagem do $\text{N}_{\text{orgânico}}$ em $\text{N}_{\text{amoniacal}}$ (ion amônio), feita por intermédio de microorganismos. Durante a mineralização da matéria orgânica os microorganismos obtêm energia por meio da oxidação de compostos a CO_2 e ocorre

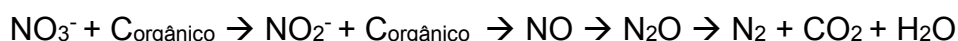
a conversão de uma quantidade expressiva de N em NH_4^+ . Tal processo proporciona a transformação da ureia, presente nos dejetos, para amônia em sistema de esgotos.



A nitrificação é o processo da oxidação biológica da amônia, ocorrida em duas etapas, na qual se destacam as bactérias quimioautotróficas *Nitrosomonas* (bactérias oxidantes responsáveis pela transformação de NH_4^+ em NO_2^- na equação 1) e *Nitrobacteres* (responsáveis pela transformação de NO_2^- em NO_3^- na equação 2) (THAMDRUP, 2012).



A desnitrificação é um processo anaeróbico no qual bactérias anaeróbicas reduzem o nitrato para o gás nitrogênio e ocorre geralmente em solos pouco aerados. Para que isso ocorra é necessário a disponibilidade de carbono orgânico como fonte de energia para a reação.



Certas condições como temperatura, pH e a disponibilidade de nutrientes e oxigênio, afetam o comportamento dos microorganismos responsáveis pelas reações citadas acima. Portanto, em certos casos, existe a possibilidade de partes dos processos do ciclo do nitrogênio não ocorrerem.

A concentração dos compostos do ciclo de nitrogênio também está ligada à idade do início da contaminação e da concentração. Quanto mais próximo à fonte de contaminação (fossas sépticas, por exemplo) maior será a concentração de nitrogênio orgânico e amônia. A medida em que a pluma de contaminante avança, a concentração desses compostos cai e a concentração de nitrito e nitrato (esse mais

a jusante) aumenta. Tais constatações auxiliam na investigação de fontes de contaminação ativa de nitrato.

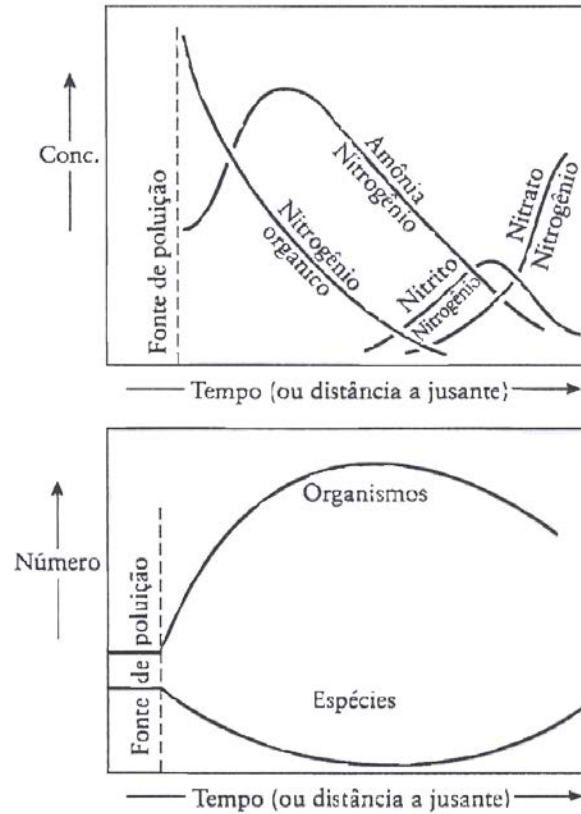


Figura 3. 2: Nitrogênio e organismos aquáticos a jusante de uma fonte de poluição orgânica. Fonte: Vesilind; Morgan (2013).

3.2 Cenários de contaminação por nitrato

Os relatos de casos e cenários de contaminação por nitrato são cada vez mais comuns. Considerado como principal contaminante de águas subterrâneas atualmente, o nitrato consiste em um problema mundial de contaminação.

Darwish *et.al.* (2011) relatou um caso de contaminação no Líbano-Mediterrâneo Oriental, onde a intensa atividade agrícola para produção de insumos como batata, trigo e alface na planície Bekaa subúmida e o conseqüente uso excessivo de agrotóxicos resultou na contaminação do aquífero. No período de estudo (julho de 2007 a julho de 2009) registrou-se apenas um poço com água

dentro dos parâmetros para fins de consumo de um total de 21 poços, sendo que 12 desses poços apresentaram nível de nitrato superior a 200 mg/L.

Babiker *et. al.* (2004) mostra a ligação do uso fertilizantes agroquímicos a uma classe específica de uso de terra, os “campos vegetais” na qualidade da água em Kakamigahara, na província de Gifu, região central do Japão. Noventa por cento das amostras de água mostraram concentrações de nitrato acima do valor humano afetado, enquanto mais de 30% excederam o nível máximo aceitável de acordo com as regulamentações do Japão (44 mg/L NO₃⁻).

Nas & Berktoy (2006) indicaram um grande aumento de concentração de nitrato próximo ao centro da cidade de Konya, localizada na Turquia, onde aproximadamente 75% do consumo de água é fornecido por poços que captam água subterrânea. Essa alta concentração está relacionada às redes de esgoto.

Cenários de contaminação por nitrato também são encontrados no Brasil. Em Natal 38 poços tiveram que ser desativados devido à alta concentração de nitrato. O prejuízo para a região foi tão grande que resultou em escassez de água potável para a população, o que ocasionou em construção de duas adutoras: Jiqui e Rio Doce. Suas águas são utilizadas para diluir a concentração de nitrato encontrada nos poços.

Modesto *et.al.* (2010) relatou a contaminação de nitrato nos poços do Aquífero Bauru, caracterizado como um aquífero livre e por possuir grande área de afloramento no Estado de São Paulo. De acordo com os autores, o aquífero apresentou em 16,4% dos seus poços concentrações acima do valor de intervenção (10 mg L⁻¹ N-NO₃) e 46% deles com valor acima do valor de prevenção (5 mg L⁻¹ N-NO₃), em pelo menos uma amostra no período de 2007 a 2009.

Procel (2011) relacionou a contaminação de nitrato com o crescimento urbano na cidade Presidente Prudente (SP), que capta água do Sistema Aquífero Bauru por meio de poços tubulares. As concentrações de alguns dos 22 poços amostrados a cada semestre, encontraram-se entre 23 mg/L e 45 mg/L.

3.3 Aplicação de Modelos em Hidrogeologia

Um modelo é uma ferramenta projetada para representar uma versão simplificada da realidade. O modelo de águas subterrâneas fornece e sintetiza informações obtidas em campo e proporciona o estudo do funcionamento do sistema e dos processos hidrogeológicos atuantes. Além disso, o modelo pode alertar sobre erros em suposições e processos não considerados anteriormente.

Para gerar um modelo geológico é necessário que ocorra uma integração de dados e conhecimentos prévios; com a junção desses dados variados, o modelo consegue representar de forma mais fiel a complexidade encontrada na realidade. Dentre os dados empregados estão:

- **Dados Geológicos:** dados relacionados ao estilo deposicional, como testemunhos de sondagem (dados de fácies, porosidade, permeabilidade) e interpretações sedimentológicas/estratigráficas da área, por exemplo;
- **Dados Geofísicos:** dados relacionados com levantamento geofísico, como perfis geofísicos (perfis que indiquem litologia) e dados de produção (vazão), por exemplo.

Cabe ressaltar que mesmo sendo um bom recurso para a hidrogeologia, o modelo geológico é apenas uma ferramenta para alcançar um objetivo desejado. O modelo geológico tem como objetivo principal fornecer informações para geração de um modelo matemático e simulações de fluxo. Outro objetivo do modelo é ser interpretativo, caso em que é necessário entender o funcionamento do aquífero e sistematizar as informações.

4. MATERIAIS E MÉTODOS UTILIZADOS

4.1 Preparação

4.1.1 Revisão Bibliográfica

A primeira etapa do trabalho consistiu na revisão de artigos, apostilas, livros, mestrados e doutorados de estudos já realizados na região da área de estudo. Tais trabalhos abordavam assuntos relacionados à contaminação de aquíferos livres, conceitos hidrogeológicos, técnicas de modelagem geológica e matemática aplicadas à hidrogeologia, visando um conhecimento prévio dos aspectos geológicos da área de estudo. Cabe ressaltar que tal revisão bibliográfica se estende até o final do projeto.

4.1.2 Controle dos dados

Nesta etapa ocorreu a compilação dos dados levantados e analisados anteriormente, datados entre os anos de 2014 e 2016. Os dados compreendiam: (1) monitoramento da variação do nível do aquífero, (2) análises químicas de amostragens retiradas dos poços de monitoramento da UNESP *campus* Rio Claro, (3) mapeamento da área de estudo, e (4) modelagens anteriores.

A partir dos dados obtidos previamente, foi criado um banco de dados prévio. Após a análise dos mesmos, houve uma separação qualitativa e a partir de então foi feito um banco de dados consolidado para servirem de dados para as etapas posteriores.

4.1.3 Aquisição de dados

4.1.3.1 Águas Subterrâneas

Com o objetivo de acompanhar a evolução hidrogeológica e hidroquímica do Aquífero Rio Claro na área de estudo, foram realizadas novas campanhas de coleta de dados, a partir de 2017, dividida em dois tipos: (1) monitoramento da variação do nível do aquífero, com periodicidade semanal, e (2) amostragem de águas subterrâneas, com periodicidade quinzenal. Esses novos dados compuseram juntamente com os dados históricos de 2014 a 2016, o banco de dados consolidado.

A coleta de dados foi realizada no sistema de poços de monitoramento encontrados no *campus* da UNESP Rio Claro, composto por um total de 34 poços, sendo 3 poços de abastecimento (PM-05, PM-08 e PM-09). Cabe ressaltar que durante a aquisição de dados, o poço de abastecimento PM-08 estava desligado devido ao seu histórico de altos níveis de concentração de nitrato.

Para realizar o monitoramento de variação de nível do aquífero em 24 poços de monitoramento do sistema, foi necessário a utilização de um medidor elétrico de nível d'água, com uma ponteira sensível ao nível d'água, que era introduzido cuidadosamente nos poços para não obter dados errados. Cabe ressaltar que entre as medições, a sonda e a ponteira do medidor elétrico eram limpos com água destilada para evitar qualquer tipo de contaminação cruzada.

Para realizar a amostragem de águas subterrâneas em 8 poços de monitoramento do sistema, optou-se por realiza-la de duas maneiras: em regime de baixa vazão (*low flow*) ou por meio de *bailers* descartáveis. Nos poços de abastecimento se procedeu a partir da coleta de água em torneiras existentes próximos à boca destes poços. Para cada poço era coletado um frasco de 200 ml e um frasco de 100 ml para análises químicas posteriores.

4.1.3.2 Sondagens

Ademais, para adicionar informações sobre a heterogeneidade da Formação Rio Claro na área de estudo e auxiliar na posterior confecção do modelo geológico, foram realizadas duas novas campanhas de amostragem contínua (a primeira no ano de 2017 e a segunda no ano de 2018) a partir do emprego do Geoprobe (equipamento indicado para perfuração de poços, sondagens e obtenção de amostras de solo destinadas a análises físico-químicas que atende os requisitos técnicos previstos em normas nacionais e internacionais) (Figura 4. 1).

O método utilizado durante as sondagens foi o *Direct Push*, indicado para investigações geoambientais em áreas contaminadas. O método também conhecido como amostragem de solo por cravação contínua, é um método de sondagem no qual é utilizado um equipamento de percussão (martele hidráulico manual ou martetele hidráulico acoplado a uma sonda ou a um trator) que crava no solo um amostrador tubular. Dentro do amostrador encontra-se um tubo (*liner*) de polietileno

de 1,20m de comprimento, onde a amostra fica acomodada durante a cravação. A cada 1,20m de profundidade da perfuração é necessário que o tubo de polietileno seja trocado, afim de que o perfil estratigráfico seja continuamente amostrado e posteriormente analisado.

Cabe ressaltar que este método de sondagem se limita em coletar amostras arenosas, conglomeráticas ou pequenas lentes de silte e argila. Quando, durante a sondagem, encontra-se uma camada espessa de siltitos e argilitos, por exemplo; o equipamento encontra grandes dificuldades para perfurar. As amostragens obtidas a partir do emprego da técnica *direct push* no *campus* UNESP Rio Claro tiveram a profundidade máxima de 14.4 m (campanha de amostragem de 2017) e de 15.6 metros (campanha de amostragem de 2018). Ambas profundidades se dão no contato entre a Formação Rio Claro (composta prioritariamente por arenitos) e Formação Corumbataí (composta por siltitos e argilitos maciços).



Figura 4. 1: Amostragem realizada com o equipamento Geoprobe por meio do método *Direct Push*. Fonte: Acervo Pessoal.

Após retirados, cada tubo de polietileno foi descrito sistematicamente considerando tais parâmetros: granulometria, mineralogia, arredondamento, esfericidade, brilho, coloração e estrutura sedimentar (Figura 4. 2). Concomitantemente, colunas estratigráficas de cada ponto sondado eram feitas, sintetizando todas as características encontradas; a cada 1,20m de amostragem obtida, foram retiradas amostras de 15 cm para ensaios posteriores.



Figura 4. 2: Amostra obtida durante as campanhas de sondagem. Fonte: Acervo Pessoal.

Para determinação do material amostrado durante a sondagem, foram realizadas análises granulométricas, coletadas nos intervalos de interesse de cada *liner*. Através desta análise é possível determinar a percentagem, em peso, que cada granulometria representa na massa total do solo.

As análises foram feitas no RAIH (Laboratório de Remediação de Áreas Impactadas por Hidrocarbonetos) e seguiram o método de peneiramento e sedimentação, de acordo com a norma ABNT-NBR:7181 (ABNT, 1984). Nesse método, todo o material é passado primeiramente por uma peneira #10. O material retido passa por um novo processo de peneiramento grosso, enquanto o material passante é submetido ao ensaio de sedimentação e, posteriormente (após ser totalmente seco) passa por uma coluna de peneiramento (arranjo de peneiras sobrepostas uma a outra, com tamiz variante entre 1 ½ e 200).

Como fundamentação teórica para a sedimentação, usou-se a Lei de Stokes, que estabelece a velocidade com que uma esfera em queda livre em um meio viscoso, ao alcançar um movimento retilíneo uniforme. Dessa forma toda a sucessão de granulometria (no ensaio classificada entre argila e “pedregulho G”) que compõe as litologias é abordada.

Todas as amostras de 15cm dos furos de sondagem foram preparadas com água destilada e reservadas em provetas de 1 L de capacidade. Ademais, foi preparada uma proveta, como defloculante, 125 cm³ de solução de Hexametáfosfato de sódio com a concentração de 45,7 g do sal por 1.000 cm³ de solução. Esse procedimento é utilizado como complemento para determinação do cálculo do tamanho das partículas pela sedimentação (Figura 4. 3).



Figura 4. 3: Arranjo das amostras analisadas pelo método da sedimentação no ensaio de granulometria conjunta. Fonte: Acervo Pessoal.

As amostras pertencentes ao mesmo furo de sondagem eram analisadas dentro do mesmo período de tempo constante. Imediatamente após a agitação, anota-se a hora exata do início da sedimentação e o densímetro é colocado cuidadosamente na dispersão. São realizadas leituras do densímetro

correspondentes aos tempos de sedimentação (t) de 0,5, 1 e 2 minutos e, posteriormente, fazer leituras subsequentes a 4, 8, 15 e 30 minutos; e 1, 2, 4, 8 e 24 horas, a contar do início da sedimentação. Após cada leitura, era necessário que o densímetro fosse retirado cuidadosamente da dispersão e colocado em uma proveta com água limpa, às mesmas condições de temperatura da dispersão.

Depois das leituras realizadas, o material contido na proveta é vertido na peneira de 0,075 mm e é procedido ao processo de remoção com água potável de todo o material que tenha aderido as suas paredes. Posteriormente, o material retido na peneira de 0,075 mm é secado em estufa, à temperatura de 105°C a 110°C. Esse material totalmente seco é colocado em uma coluna de peneiramento e passar nas peneiras de 1,2; 0,6; 0,42; 0,25; 0,15; 0,075 mm. Os sedimentos retidos em cada peneira de tamiz distinta foram pesados; com o propósito de no final da análise saber a diferença entre a massa de amostra antes do ensaio e a massa seca após o ensaio, além de ter uma quantidade exata de cada granulometria presente naquele solo amostrado.

Com os dados dos diâmetros dos grãos (mm) obtidos pelas diferentes tamizes das peneiras e a porcentagem que passa em cada uma dessas peneiras, foi possível obter as curvas granulométricas de cada profundidade coletada de todos os furos de sondagem.

4.1.4 Análises Químicas

Depois de coletadas, as amostragens pertencentes aos 8 poços (PM-02, PM-04, PM-05, PM-06, PM-07, PM-08, PM-09 e PB-HPT-01) foram enviadas para o Laboratório de Hidrogeologia e Hidroquímica – H₂L, localizado no *campus* UNESP Rio Claro. A análise contém parâmetros como pH, alcalinidade, cor, turbidez, condutividade, entre outros.

Os frascos de 100 ml eram destinados à análise de cátions e ânions maiores, sendo filtrados com membrana de 0,45 µm e preservadas, em conformidade com as exigências para determinação dos parâmetros a serem analisados. Os ânions foram determinados por cromatografia iônica (IC), enquanto os cátions foram determinados por emissão óptica de espectrometria com plasma de argônio indutivo (ICP-OES). A

tabela a seguir mostra todos os parâmetros medidos e os métodos analíticos usados nessas análises (Quadro 3).

Parâmetro Analítico	Método Analítico
Alumínio, Bário, Berílio, Cálcio, Cádmio, Cobalto, Crômio, Cobre, Ferro, Magnésio, Manganês, Molibdênio, Níquel, Fósforo, Chumbo, Silício, Estanho, Estrôncio, Vanádio, Zinco.	SMEWW 3120B
Fluoreto, Cloreto, Nitrito, Nitrato, Fosfato, Sulfato, Brometo	EPA 300.0 – 300.1
pH (a 25°C)	SMEWW 4500 H B
Alcalinidade	SMEWW 2320B
Dureza	SMEWW 2340B
Cor	SMEWW 2120C
Turbidez	SMEWW 2130B
Condutividade	SMEWW 2510B

Quadro 3: Parâmetros e métodos analíticos usados nas análises químicas das amostragens.

4.1.5 Confeção do Modelo Geológico

Fundamentado nos perfis descritivos dos poços tubulares da área de estudo e nas sondagens contidos na base de dados consolidada, foi construído um modelo geológico por meio do *software Earth Volumetric Studio 2017* (EVS – C Tech Development Corporation).

Para a confecção do banco de dados, os mesmos foram organizados de acordo com: a data de coleta, localização (coordenadas X, Y e Z), litologia descrita, profundidade da amostra, identificação dos poços onde foram feitos os furos de sondagem. Todos esses dados foram sintetizados em tabelas, a fim de favorecer o trabalho para a confecção do modelo.

Para realizar a interpolação tridimensional dos poços e obter um modelo geológico representativo, optou-se por analisar e estudar as variáveis regionalizadas pela krigagem, já prédefinida no *software*. Por meio da krigagem é possível obter uma estimativa dos valores de média e desvio padrão em cada parte do modelo por interpolação. O método é conhecido por estimar os pontos desconhecidos por meio das amostras de valores já conhecidos e/ou interpretados. Por meio da krigagem foi possível assimilar e, conseqüentemente, melhorar o modelo geológico, já que o método fornece o erro associado à cada estimativa.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização Geológica Local

Com o auxílio de ensaios granulométricos, feitos no Laboratório de Remediação de Áreas Impactadas por Hidrocarbonetos (RAIH), descrições de sondagens dos poços perfurados no *campus* UNESP Rio Claro foi possível montar um arcabouço geológico para melhor entendimento da área de estudo.

Com os ensaios de análise granulométrica conjunta e as campanhas de amostragem contínua, pode-se chegar à conclusão de que a porção central da área de estudo é marcada pela intercalação de espessos pacotes de areia com finas lentes de argila.

No total foram classificados quatro litologias, sendo as três primeiras pertencentes à Formação Rio Claro e a quarta litologia pertencente à Formação Corumbataí. A Formação Rio Claro se subdividiu localmente em três litotipos: (1) arenitos com teor de 20 a 40% de fração fina (silte + argila); (2) corpos silto-argilosos e; (3) arenitos com teor menor que 20 % de fração fina (silte + argila). A quarta litologia encontrada e descrita são os siltitos e argilitos arroxeados/avermelhados da Formação Corumbataí.

Dessa forma, uma prévia da geologia local foi feita por meio de perfis feitos com o auxílio das descrições dos testemunhos de sondagem (antes da modelagem tridimensional). A partir dos testemunhos concluiu-se que a estratigrafia da área de estudo é caracterizada (do topo para a base) por: uma camada de arenito com alto teor de lama (silte + argila) (1) com um contato transicional para as camadas silto-argilosas (características da fácies FI de planície de inundação) (2); arenitos com baixo teor de fração fina (3), sobrepostos à uma segunda sequência silto-argilosa (4), que por sua vez encontram-se sobrepostos à uma segunda camada de arenitos com baixo teor de fração fina (5). Este arenito encontra-se sobre os siltitos e argilitos arroxeados da Formação Corumbataí (6).

Depois de dispostos espacialmente, foi feita uma correlação entre as colunas estratigráficas, a fim de ter uma melhor compreensão da geologia local, principalmente da complexidade dos contatos entre os litotipos da Formação Rio Claro (Figura 5. 1 e Figura 5. 2).

Cabe ressaltar que os contatos entre os litotipos 3 (arenito com baixo teor de fração fina) e 2 (corpos silto-argilosos) da Formação Rio Claro são abruptos. Um dos principais fatores condicionantes desse contato é o ambiente deposicional, que varia entre canais de rios (litotipo 1 – arenito com alto teor de fração fina), canais espalhados ou planícies de inundação (litotipo 2 – lentes silto-argilosas) e ambientes semidesérticos (litotipo 3 – arenito com baixo teor de fração fina).

O contato entre os arenitos com baixo teor de lama da Formação Rio Claro e os siltitos e argilitos maciços da Formação Corumbataí também é abrupto. Isso se dá pelo fato da deposição da Formação Rio Claro (Terciário/Quaternário) ser posterior à um processo erosivo que retirou localmente as Formações Piramboia e Botucatu (Triássico e Jurássico) depositando assim sobre a Formação Corumbataí (Permiano). Dessa forma, a Formação Rio Claro depositou-se sobre o paleorrelevo parcialmente erodido da Formação Corumbataí.

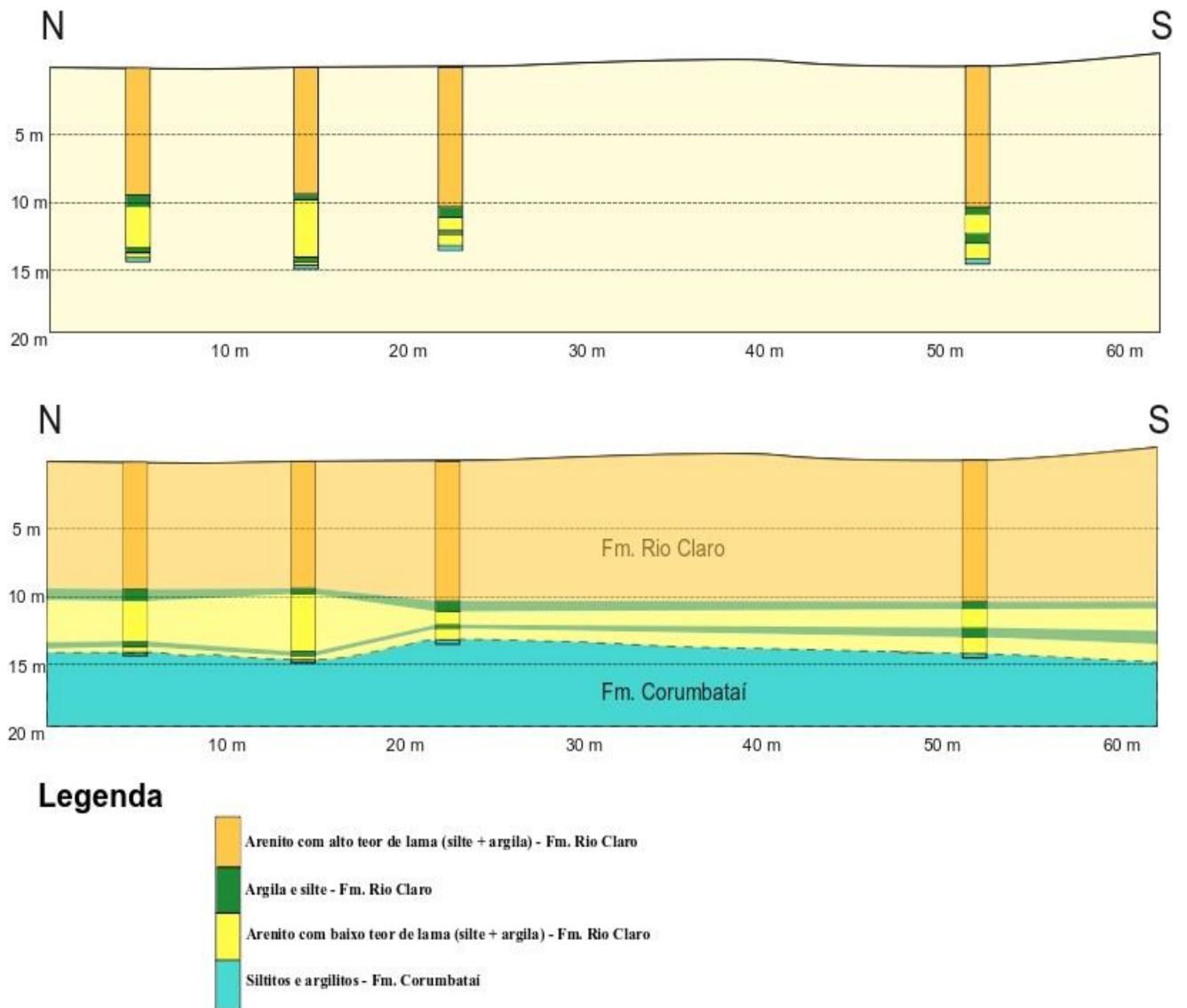
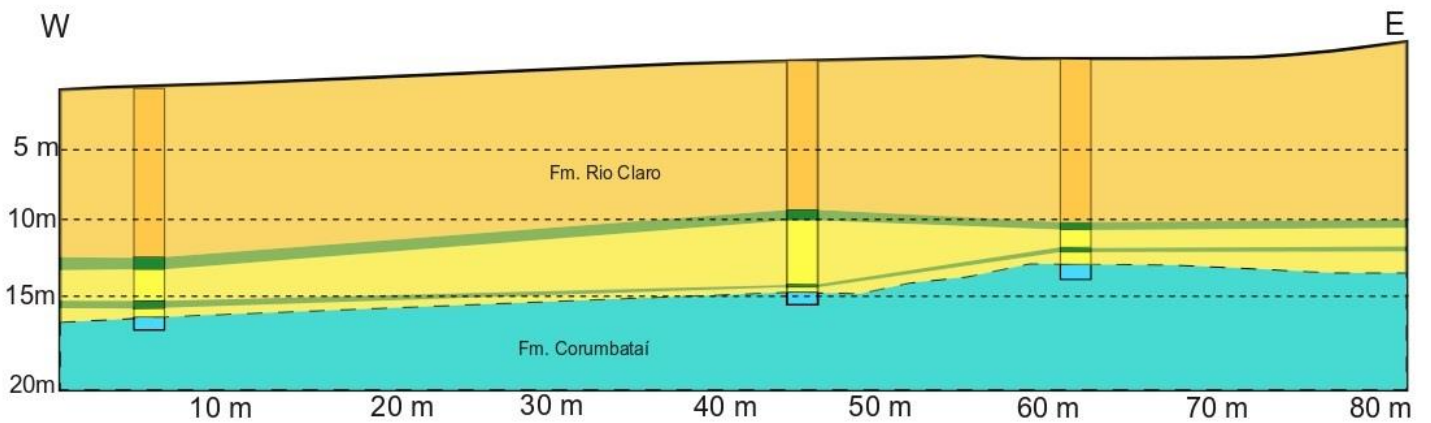
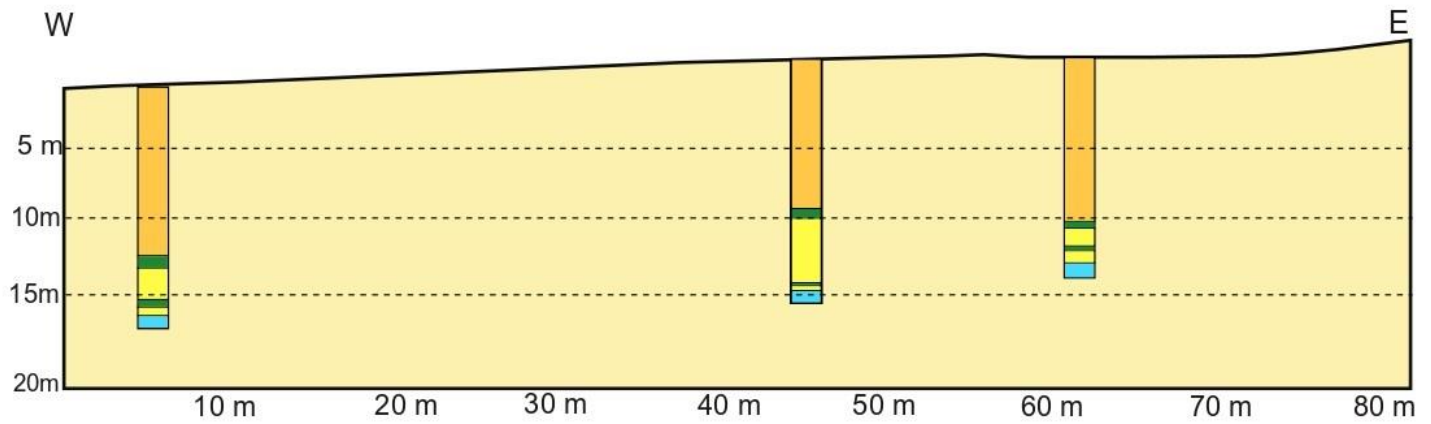


Figura 5. 1: Perfil litológico N-S de poços tubulares com dados obtidos (acima) e com inferências (abaixo). No perfil abaixo é possível identificar os supostos contatos entre os litotipos da Formação Rio Claro e o possível paleorrelevo da Formação Corumbataí.



Legenda

- Arenito com alto teor de lama (silte + argila) - Fm. Rio Claro
- Argila e silte - Fm. Rio Claro
- Arenito com baixo teor de lama (silte + argila) - Fm. Rio Claro
- Siltitos e argilitos - Fm. Corumbataí

Figura 5. 2: Perfil litológico W-E de poços tubulares com dados obtidos (acima) e com inferências (abaixo). No perfil abaixo é possível identificar os supostos contatos entre os litotipos da Formação Rio Claro e o possível paleorrelevo da Formação Corumbataí.

5.2 Modelo Geológico Tridimensional

A confecção do modelo geológico tridimensional foi feita a partir da síntese da descrição de 22 poços tubulares localizados dentro da área de estudo, encontrada em uma base de dados. Os dados utilizados foram: coordenadas dos eixos X e Y, cota, tipo do material (litologia) e identificação dos poços tubulares. Estratigraficamente, considerou-se apenas o solo, os pacotes sedimentares da Formação Rio Claro e a Formação Corumbataí para tal confecção.

Com o método da krigagem utilizada a partir da localização espacial dos poços tubulares e suas respectivas estratigrafias, foi possível gerar superfícies de topo e base para cada litologia levantada durante a descrição.

Partindo da premissa de uma espessura média de cada poço, o *software Earth Volumetric Studio 2017* gerou um modelo geológico tridimensional de 6 camadas, composto por intercalações de argila e areia cobertas por solo e sobrepostas à Formação Corumbataí (Figura 5. 3, Figura 5. 4 e Figura 5. 5).

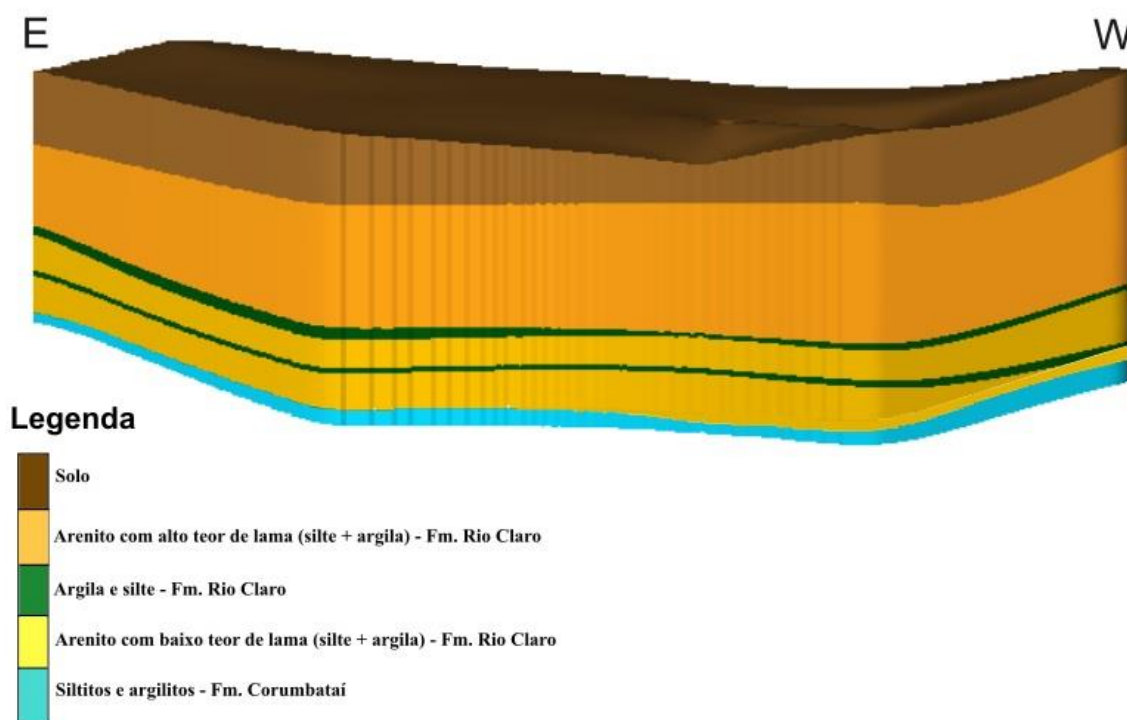


Figura 5. 3:Perfil litológico E-W gerado a partir do modelo geológico tridimensional confeccionado no software Earth Volumetric Studio 2017 com os dados obtidos dos 22 poços tubulares da área de estudo.

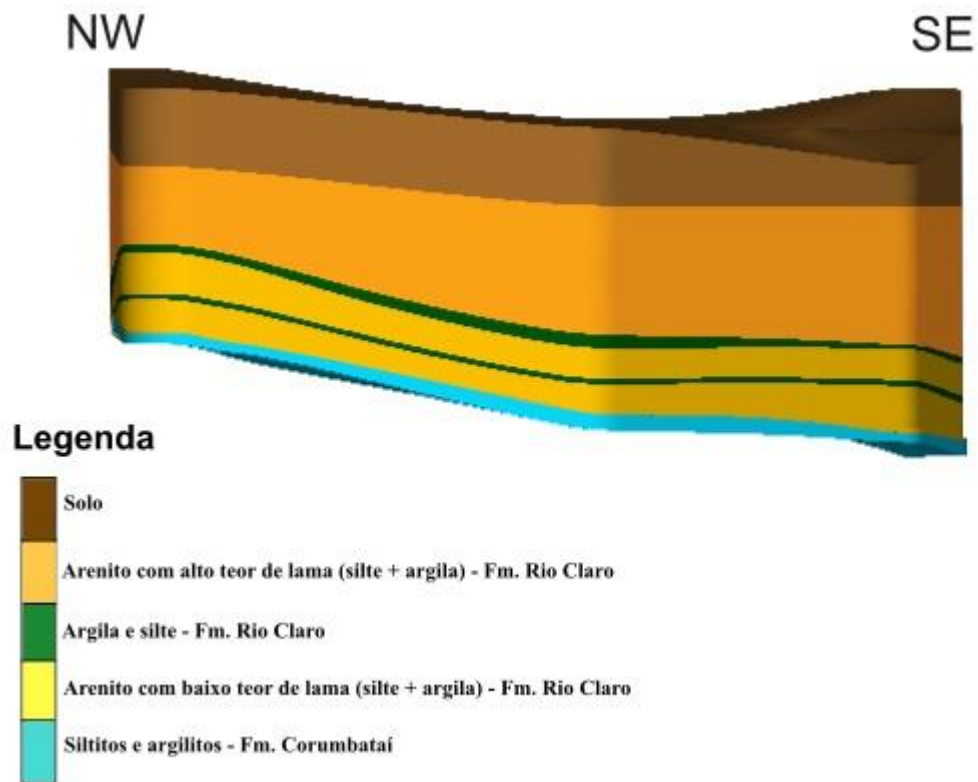


Figura 5. 4: Perfil litológico NW-SE gerado a partir do modelo geológico tridimensional confeccionado no software Earth Volumetric Studio 2017 com os dados obtidos dos 22 poços tubulares da área de estudo.

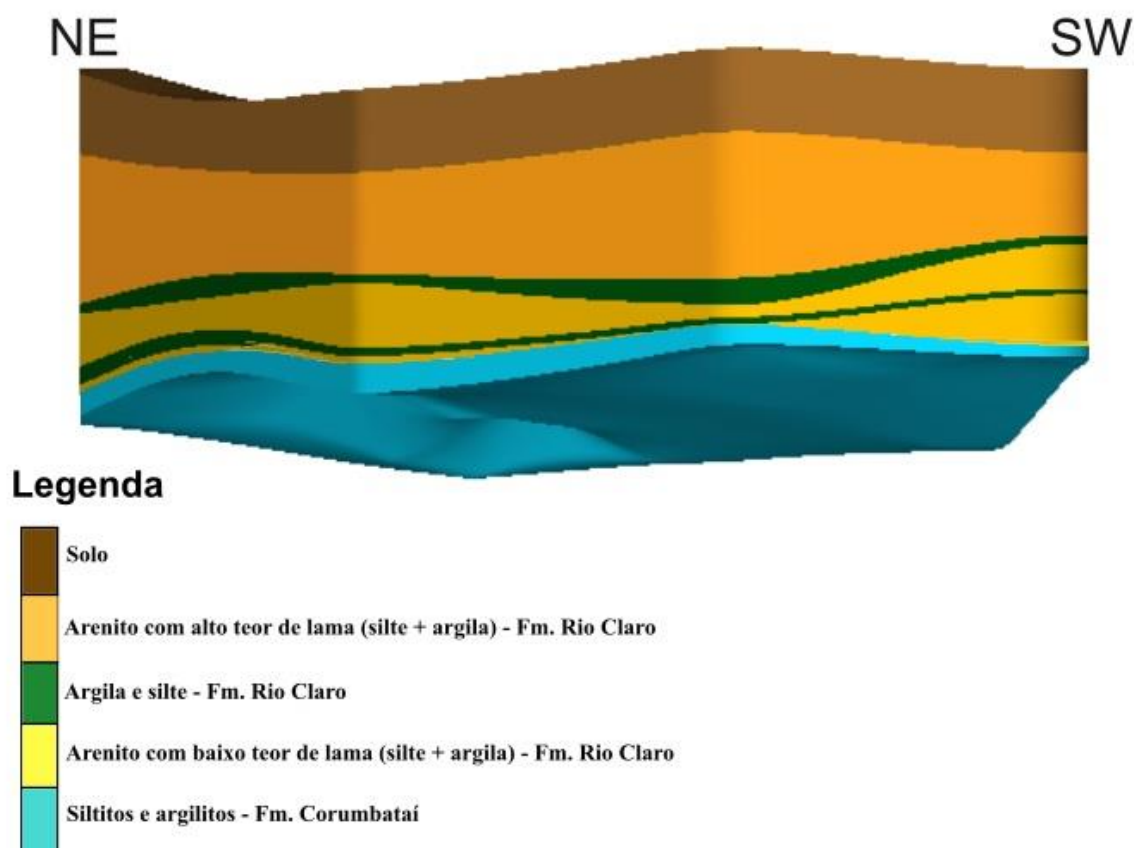


Figura 5. 5: Perfil litológico NE-SW gerado a partir do modelo geológico tridimensional confeccionado no software Earth Volumetric Studio 2017 com os dados obtidos dos 22 poços tubulares da área de estudo.

Embora a quantidade de dados levantados seja pequena perante a área de estudo e exista uma pequena porcentagem de erro relacionado ao programa de modelagem geológica, a geração do modelo geológico tridimensional permitiu um melhor entendimento da geologia local.

Por meio do modelo é possível identificar que as fácies FI (silte + argila) são camadas, apresentando uma continuidade lateral por toda a extensão da área. Isso implica no entendimento de que o nitrato não consegue infiltrar-se em todos os litotipos da Formação Rio Claro, ocorrendo uma estratificação do nitrato. Cabe ressaltar também que através do modelo gerado foi possível ter uma melhor compreensão da forma do paleorrelevo da Formação Corumbataí.

5.3 Monitoramento da qualidade das Águas Subterrâneas

A partir do banco de dados consolidado das análises químicas realizadas, foi possível determinar as variações das concentrações de nitrato nos poços de abastecimento e poços de monitoramento em um período de tempo entre julho de 2014 e outubro de 2017 (Figura 5.6). Analisando o índice de concentração de nitrato em cada poço, é possível deduzir a área da possível fonte do contaminante.

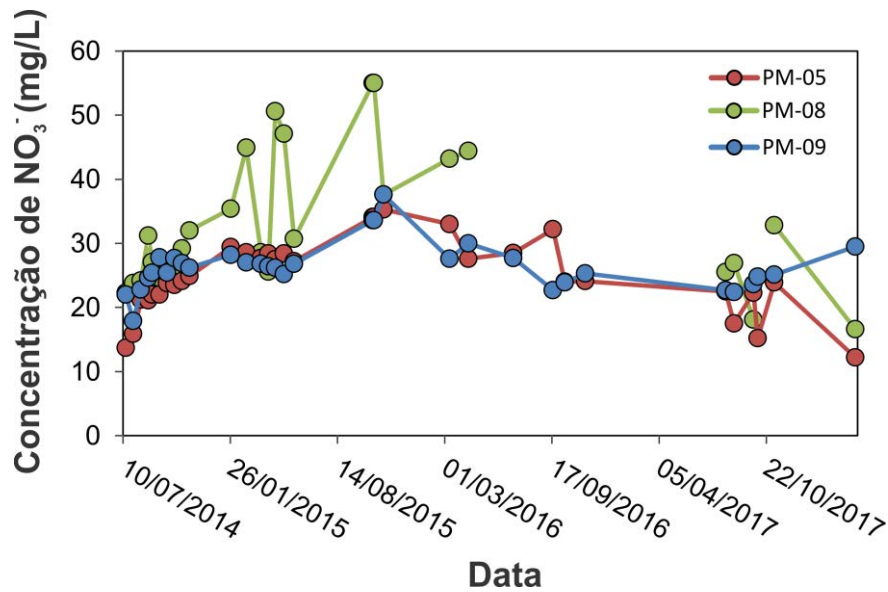


Figura 5.6: Variações das concentrações de nitrato em 4 poços de monitoramento no *campus* UNESP Rio Claro entre os anos de 2014 e 2017.

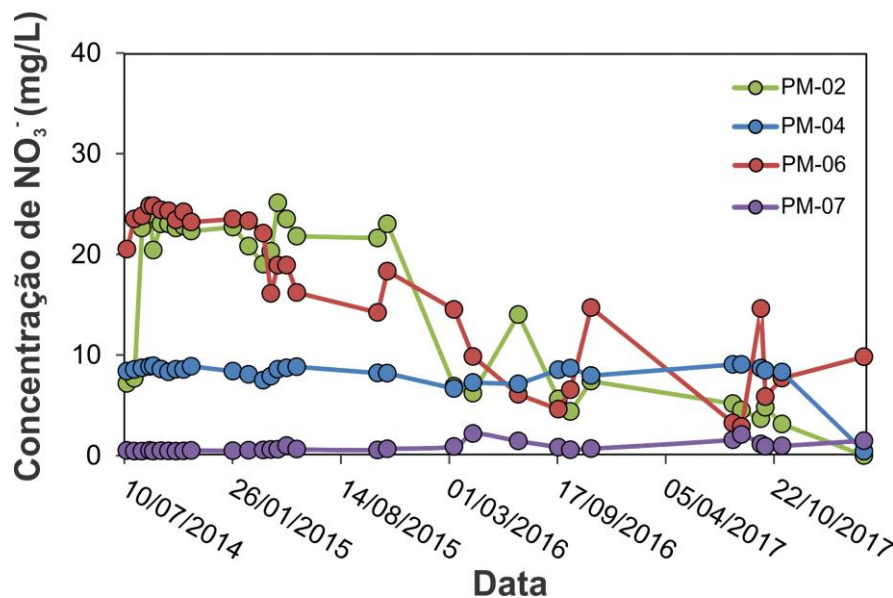


Figura 5. 7: Variações das concentrações de nitrato em 3 poços de abastecimento do *campus* UNESP Rio Claro entre os anos de 2014 e 2017.

A partir da figura 5.6 é possível concluir que logo após a desativação e higienização das fossas sépticas alocadas no *campus*, as concentrações de NO_3^- dos poços mostrados caíram e se situam abaixo do limite de potabilidade (aproximadamente 44 mg/L), indicando que estas encontram-se apropriadas para consumo. Contudo, a maioria deles ainda apresenta uma concentração mediana contínua, refutando assim a ideia inicial de que a contaminação de nitrato era completamente das fossas sépticas.

Outra evidência encontra-se na figura 5.7, onde os resultados do monitoramento da qualidade da água subterrânea obtidos indicam que nos poços de abastecimento PM-05 e PM-09 as concentrações oscilam em torno de um valor médio, indicando que mesmo em uma condição de estabilidade, existe um contínuo influxo de nitrato a partir de uma fonte de contaminação ativa. Cabe ressaltar que o histórico de concentração do poço PM-08 apresenta tais mudanças pela interrupção do bombeamento e da coleta de água do mesmo.

Uma vez que a questão levantada é a possibilidade de ter mais de uma fonte de contaminação de nitrato, o problema a ser resolvido é a localização dessas possíveis fontes. Essa questão se dificulta mais quando se tem em conta que o nitrato é quimicamente estável e tem solubilidade elevada. Tais fatores fazem com que as suas plumas de contaminação possuam grande abrangência espacial.

É possível concluir que as concentrações permanecem estáveis em alguns poços e exibem tendências de queda em outros. Esta constatação sugere que as fossas sépticas não são as únicas fontes de contaminação da água subterrânea e ainda existem fontes ativas de contaminação. É provável que contaminações provenientes vazamentos da rede de esgoto dentro do *campus* e em áreas externas, por exemplo, contribuam para parte da contaminação por nitrato no *campus* UNESP Rio Claro.

A figura 5.8 ilustra as diversas concentrações obtidas nos poços de monitoramento da área de estudo a partir de análises feitas em Outubro de 2015, um ano após a desativação das fossas sépticas. A figura 5.8a mostra que a maior concentração de amônio está próxima da fonte de contaminante (fossa séptica). Ao analisar os três mapas em conjunto, se reforça a proposição de um modelo de contaminação por múltiplas fontes, uma vez que mostra que as concentrações de

amônio (Figura 5.8a), nitrito (Figura 5.8b) e nitrato (Figura 5.8c) não possuem um gradiente de concentração ao longo das linhas de fluxo.

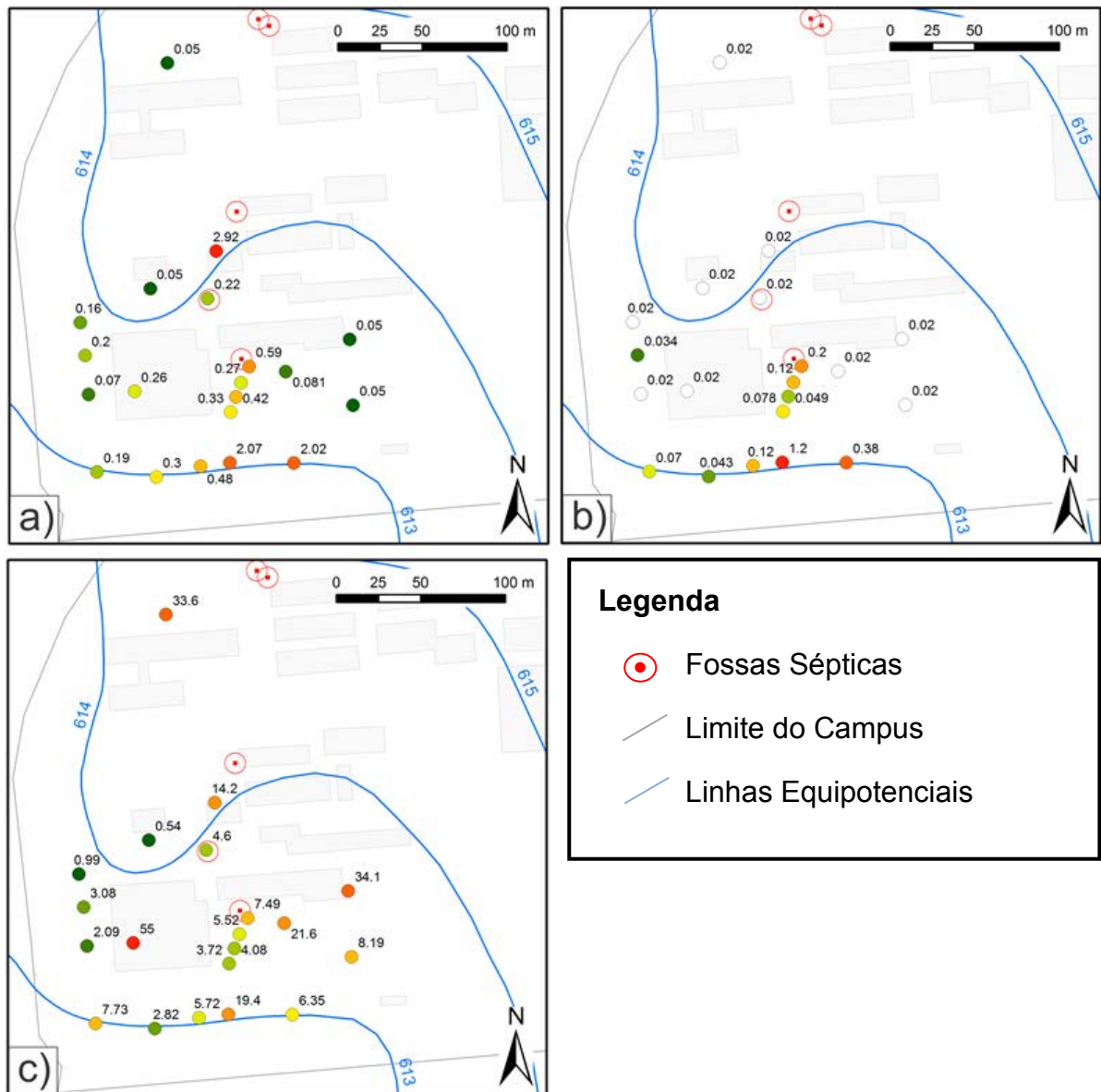


Figura 5. 8: Mapas com a distribuição de concentrações em Outubro de 2015 no *campus* UNESP Rio Claro. a) amônio; b) nitrito; c) nitrato. Fonte: Acervo Pessoal.

Em razão do consumo de cloreto de sódio, as concentrações dos íons Na^+ e Cl^- são bastante elevadas no efluente doméstico. Por esta razão, regiões contaminadas por nitrato originadas de esgoto doméstico são caracterizadas por concentrações elevadas de Na^+ e Cl^- . Contudo, o Cl^- não está sujeito à sorção dos argilominerais do aquífero e, por tal motivo, se torna um excelente indicador da

contaminação por esgoto doméstico. A Figura 5.9 ilustra a correlação espacial entre as concentrações de Cl^- com o NO_3^- e os isovalores de concentração de Cl^- . A correlação entre a abundância desses compostos químicos reforça a ideia de fontes de contaminação externas ao *campus*.

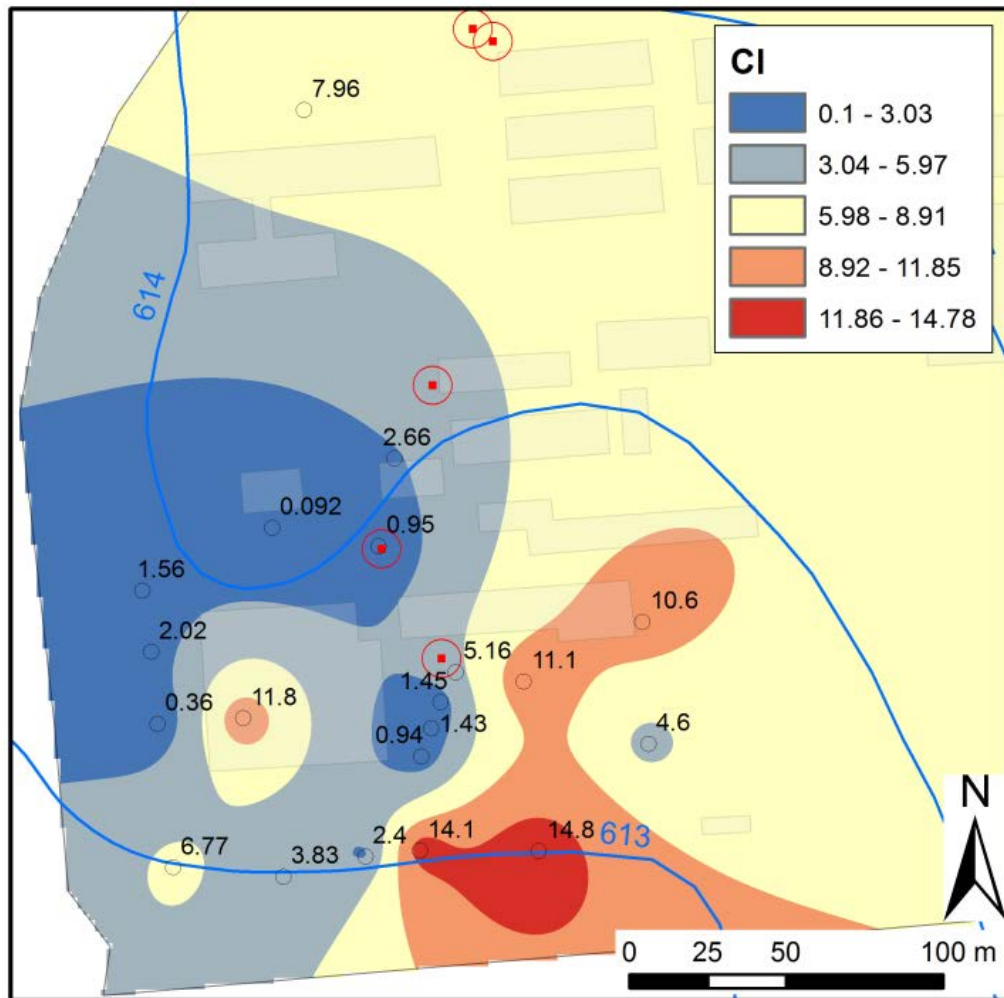


Figura 5. 9: Mapa de concentração e da pluma de Cl^- no *campus* UNESP Rio Claro em Outubro de 2014. Fonte: Acervo Pessoal.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os aquíferos rasos, como o Aquífero Rio Claro, são as fontes de água potável mais acessíveis para a população. Todavia, os mesmos aquíferos são mais passíveis de serem contaminados, principalmente por meio de ações antrópicas, em especial o nitrato que é considerado atualmente o principal contaminante de recursos hídricos sub-superficiais. O controle de qualidade desses aquíferos é essencial.

O Campus da UNESP de Rio Claro está situado em uma área de recarga do Aquífero Rio Claro, onde se observa a existência de um importante divisor de fluxo local, sugerindo a inexistência de um aporte de nitrato a partir de uma área contaminada a montante. A espessura do Aquífero Rio Claro, localmente determinada por sondagens, varia entre 14,4 m e 21 m; o fluxo na região de interesse é NE-SW e possui um gradiente hidráulico médio de 0,0075.

No caso de estudo, os conhecimentos do histórico de contaminação juntamente com a obtenção de novos dados para melhor compreensão do arcabouço geológico foram essenciais para a discussão das possíveis fontes de contaminação.

A geração do modelo geológico tridimensional da área permitiu elucidar a complexidade da disposição dos diversos litotipos encontrados na Formação Rio Claro. Por meio dos topos e bases de cada camada sedimentar gerada no modelo é possível criar relações entre a movimentação da pluma de nitrato, a concentração de nitrato em alguns poços de monitoramento e a proximidade entre um poço de abastecimento e uma fossa séptica desativada, por exemplo. Ademais, o principal ganho com o modelo é fornecer informações para elaboração do modelo matemático e simulação de fluxo e transporte.

A definição das camadas se torna crucial para um melhor entendimento da contaminação local quando é aplicada aos litotipos silto-argilosos. Ao observar o modelo geológico, se pode chegar à conclusão de que as camadas silto-argilosas possuem uma continuidade lateral por toda a área de estudo, não assumindo assim a forma de lentes. A hipótese levantada da estratificação das concentrações de

nitrito no aquífero só pode ser confirmada por meio da instalação de poços multiníveis.

Outro fator positivo que o modelo geológico tridimensional trouxe foi o conhecimento da forma que a superfície da Formação Corumbataí tem. Isso é importante geologicamente pois serve de base impermeável, impedindo que o contaminante passe por ela, conseguindo delimitar em estudos a ação do contaminante, e importante para uma posterior modelagem matemática, onde essa superfície pode ser considerada como uma condição de contorno.

O monitoramento do histórico da qualidade de água subterrânea e o mapa de concentração feito após a desativação das fossas sépticas no *campus* foram de suma importância para a análise crítica da contaminação. Os resultados mostram que não há um comportamento padrão na queda de concentração de nitrito. Alguns poços apresentaram uma queda significativa de concentração de nitrito, enquanto outros apresentaram uma continuidade no nível de concentração após a desativação das fossas sépticas. Parte dessa variação pode ser explicada pela heterogeneidade faciológica e, principalmente, por outras fontes ativas de contaminação, como rede de esgoto danificada externa à faculdade.

Um mapa elaborado mostrando a pluma de Cl^- partindo de uma direção totalmente diferente das fossas sépticas desativadas no *campus* reforça essa ideia. Embora as contaminações por esgoto doméstico possam ser diagnosticadas pela presença de concentrações elevadas de Cl^- , SO_4^- , F^- e Na^+ , é esperado que em razão das variações na composição dos efluentes, as contaminações geradas pelas diferentes fossas se expressem por impactos distintos na composição química do aquífero contaminado.

Para que haja um avanço na compreensão do comportamento e das possíveis fontes de contaminação, é indicado que haja uma continuidade direta deste trabalho com um aperfeiçoamento da geologia local, a confecção de um modelo matemático analítico tridimensional e a instalação de poços multiníveis no *campus* UNESP Rio Claro.

7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Solo: análise granulométrica**, (MB 32) NBR 7181. Rio de Janeiro, 13 p. 1984.
- ALMEIDA, F. F. M. - 1964. Fundamentos geológicos do relevo paulista. **Bol. Instituto Geográfico e Geológico**, n. 41, p. 169-263, 1964.
- AMARAL, S. E. do. **Geologia e petrologia da Formação Irati (Permiano) no estado de São Paulo**. **Boletim IGA**, São Paulo, v. 2, p. 03-81, jan. 1971. ISSN 2316-9001. Disponível em: <http://www.revistas.usp.br/biga/article/view/44995>. Acesso em 30 de maio de 2018.
- ASSINE, M. L.; ZACHARIAS, A. A.; PERINOTTO, J. A. J. **Paleocorrentes, paleogeografia e sequencias deposicionais na Formação Tatuí, centro-leste do Estado de São Paulo**. *Revista Brasileira de Geologia*. São Paulo, v. 33, p. 1-11, 2003.
- BABIKER, Insaf S. et al. **Assessment of groundwater contamination by nitrate leaching from intensive vegetable cultivation using geographical information system**. *Environment International*, v. 29, n. 8, p. 1009-1017, 2004.
- BERNICE, A.M. **Evolução da Contaminação por Nitrato em Aquíferos Urbanos: Estudo de caso em Urânia (SP)**. São Paulo, 2010.
- BIGARELLA, J. J.; MOUSINHO, M. R.; SILVA, J. X. Pediplanos, pedimentos e seus depósitos correlativos no Brasil. **Bol. Paranaense de Geografia, Curitiba**, n.16/17, p. 117-151, 1965.
- BJORNBERG, A.; LANDIM, P. M. B. **Contribuição ao estudo da Formação Rio Claro (neocenoico)**. *Bol. Sociedade Brasileira Geologia*, v. 4, n.15, p. 43-67, 1966.

- BRASIL, Resolução CONAMA, nº396, de 03 de Abril de 2008. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, **Classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas**, Brasília.
- CAETANO-CHANG, M. R. **A Formação Piramboia no centro –leste do estado de São Paulo** (Livre Docência- Instituto de Geociências e Ciências Exatas/Unesp- Rio Claro). 1997.
- CHAHUD, A. **Geologia e paleontologia das Formações Tatuí e Irati no centro-leste do Estado de São Paulo**. Tese de Doutorado em Geotectônica. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- COTTAS, L. R.; BARCELOS, J. H. **Novas considerações sobre a geologia da região de Itaqueri da Serra, SP**. In: Simpósio Regional de Geologia, Curitiba - PR, p. 70-76, 1981
- DAEE - **Estudo de Águas Subterrâneas**, Região Administrativa 5 (Campinas), SP. São Paulo, 2V. 1981.
- DARWISH, T. et al. **Observations on soil and groundwater contamination with nitrate: A case study from Lebanon-East Mediterranean**. Agricultural Water Management, v. 99, n. 1, p. 74-84, 2011.
- DE GODOY, Manoel Carlos TF et al. **Contaminação das águas subterrâneas por nitrato em Presidente Prudente–SP, Brasil**. Rev. Inst. Adolfo Lutz, v. 63, n. 2, p. 208-214, 2004.
- DOMENICO, P.A; SCHWARTZ **Physical and Chemical Hydrogeology**. John Wiley and Sons Ins., New York, EUA, 2ª ed. 506p, 1998.
- FERRARI, A. L. **Variabilidade e tendência da temperatura e pluviosidade nos municípios de Pirassununga, Rio Claro, São Carlos e São Simão (SP): estudo sobre mudança climática de curto prazo em escala local**. Tese (Doutorado - Programa de Pós-graduação e Área de Concentração em

Engenharia Ambiental), Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 156 p, 2012.

FERREIRA, S. R. **Análise pedoestratigráfica das formações Rio Claro e Piraçununga no centro-leste do estado de São Paulo**. 157 f. (Tese de Doutorado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas/Unesp - Rio Claro, 2005. IBGE, Censo Demográfico 2010

FERREIRA, S. R.; CAETANO-CHANG, M. R. **Datação das formações Rio Claro e Piraçununga por termoluminescência**. R. Esc. Minas, v. 61, n. 2, p. 129–134, jun. 2008.

GONÇALVES, R.D.; CHANG, H. K. **Condutividade Hidráulica Da Formação Rio Claro A Partir De Ensaio Granulométricos**. Holos Environment, vol. 18, p 44-58.

HACHIRO, Jorge. **Litotipos, associações faciológicas e sistemas deposicionais da Formação Irati no Estado de São Paulo**. 1991. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo**. Sao Paulo, 1981. 2 mapas Escala 1:1.000.000. (Serie Monografias).

JEONG, C.H. **Effect of land use and urbanization on hydrochemistry and contamination of groundwater from Taejon area, Korea**. Journal of Hydrology, v. 253, n. 1, p. 194-210, 2001.

MELO, S. M. **A Formação Rio Claro e Depósitos Associados: Sedimentação Neocenoica na Depressão Periférica Paulista**. Sao Paulo, 144p. (Tese de Doutorado- Instituto de Geociencias/USP). 1995.

MELO, S. M.; COIMBRA, M. A.; CUCHIERATO, G. **Fácies Sedimentares da Formação Rio Claro, Neocenoico da Depressão Periférica Paulista**. Revista IG São Paulo, 18: (1/2), 49-63, jan./dez. 1997.

- MODESTO, Rosângela Pacini et al. **Concentrações De Nitrato Nas Águas Do Aquífero Bauru - Estado De São Paulo**. Águas Subterrâneas, 2010.
- MILANI, Edison José. **Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica Fanerozoica do Gondwana Sul-Occidental**. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p.255, 1997.
- MILANI, Edison José; Mantesso-Neto, V.; Bartorelli, A.; Carneiro, C. D. R. **Comentários sobre a origem e evolução tectônica da Bacia do Paraná**. In: Geologia do Continente Sul-Americano, p. 265-291, 2004.
- MILANI, E. J.; MELO, J.H.G.; SOUZA, P.A.; FERNANDES, L.A.; FRANÇA, A.B. **Bacia do Paraná**. Boletim de Geociências da Petrobrás, Rio de Janeiro, v.15, n.2, p. 265-287, maio/nov. 2007.
- MILIORINI, Luiz Fernando; ISHIMINE, Vinicius. **Métodos De Amostragem De Águas Subterrâneas e Aplicabilidade Da Portaria 518 Do Ministério Da Saúde**. Águas Subterrâneas, n. 1, 2005.
- NAS, Bilgehan; BERKTAY, Ali. **Groundwater contamination by nitrates in the city of Konya,(Turkey): A GIS perspective**. Journal of Environmental Management, v. 79, n. 1, p. 30-37, 2006.
- OLIVA, A. **Estudo hidrogeológico da Formação Rio Claro no município de Rio Claro – SP**. 71 f. (Dissertação de Mestrado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Unesp, Campus de Rio Claro, 2002.
- OLIVA, A. **Estudo Hidrofaciológico do Aquífero Rio Claro no Município de Rio Claro – SP**. (Tese de Doutorado), Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro (SP). 196 p., 2006.
- OLIVA, A. & CHANG, H. K. Caracterização Hidroquímica das Águas Subterrâneas no Município de Rio Claro- SP. XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, **Anais...**, 2002.

- PENTEADO, M. M. **Geomorfologia do setor centro-ocidental da depressão periférica paulista**. Instituto de Geografia - USP. Série Teses e Monografias, n.22, 86 f, 1976.
- PERINOTTO, J. A. J.; ZAINÉ, J. E. **Anotações de aula de Geologia de Campo I**. 2008. PERINOTTO, J. A.; LINO, I. C. Geologia, recursos minerais e passivos ambientais. Disponível em: < <http://ceapla2.rc.unesp.br/atlas/geologia.php>>. Acesso em 20 de jun. de 2018.
- PROCEL, S. **Contaminação por nitrato e sua relação com o crescimento urbano no Sistema Aquífero Bauru em Presidente Prudente (SP)**. 2011. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 90 p.
- RAVEN, P. H.; GEORGE B. JOHNSON; KENNETH A. MASON; JONATHAN B. LOSOS, and SUSAN R. SINGER. **Biogeochemical Cycles**. Em *Biology*, 1209-1211. 10th ed., AP ed. York: McGraw-Hill, 2014.
- REYNOLDS, J. H.; BARRETT, M.H. A review of the effects of sewer leakage on groundwater quality. **Water and Environment Journal**, v. 17, n. 1, p. 34-39, 2003.
- SANTOS, Vinícius; GASTMANS, Didier. Composição química da água de chuva em Rio Claro (SP). **Revista do Instituto Geológico**, v. 37, n. 2, p. 45-60, 2017.
- SCHLESINGER, W. H. **Biogeochemistry: An analysis of global change**. 2nd ed. [S.I.]: Academic Press, 1997.
- SCHNEIDER, R. L.; MÜHLMANN, H.; TOMMASI, E.; MEDEIROS, R. A.; DAEMON, R. F.; NOGUEIRA, A. A. **Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28. Porto Alegre. Anais. São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, v. 1, p. 41-65, 1974.
- SIQUEIRA, Leonardo Ferreira da Silva de. **Tectônica deformadora em sinéclises intracratônicas: a origem do Alto Estrutural de Pitanga, Bacia do Paraná, SP**. 2011. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

- SOARES, P. C. **O limite Glacial - Pós Glacial do Grupo Tubarão no Estado de São Paulo**. Anais da Academia Brasileira de Ciências. São Paulo. v. 44 (Suplemento), p. 333-341. 1972.
- SOARES, P. C.; LANDIM, P. M. B. Aspectos regionais da estratigrafia da Bacia do Paraná no seu flanco nordeste. In: **Congresso Brasileiro de Geologia**. 1973. p. 243-256.
- SOARES, P. C.; LANDIM, P. M. B. **Depósitos cenozoicos na região centro sul do Brasil**. Notícia Geomorfológica, v. 16, n. 31, p. 17-39, 1976.
- SOARES, P. C.; LANDIM, P. M. B.; SINELLI, O.; WERNICK, E.; FU-TAI, W.; FIORI, A. P. **Associações litológicas do Subgrupo Itararé e sua interpretação ambiental**. Revista Brasileira de Geociências, 7(2):131-149. 1977.
- SPITZ, K. & MORENO, J. **A Practical Guide to Groundwater and Solute Transport Modeling**. John Wiley & Sons, New York, 461 p., 1996.
- STEVAUX, J. C.; SOUZA FILHO, E. E.; FULFARO, V. J. **Trato deposicional da Formação Tatuí (P) na área aflorante do NE da Bacia do Paraná, Estado de São Paulo**. In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, Goiânia, Anais, v.1, n. 34, p. 219-229, 1986.
- STRADIOTO, R. M. **Estudo hidroquímico das águas superficiais e de chuva na área de ocorrência da Formação Rio Claro no município de Rio Claro**. 59 f. (Trabalho de Formatura) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas /Unesp-Rio Claro, 2004.
- THAMDRUP, Bo. **New pathways and processes in the global nitrogen cycle**. Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics, v. 43, p. 407-428, 2012.
- TROPPEMAIR, H. **Atlas da qualidade ambiental e de vida de Rio Claro - SP**. Instituto de Geociências e Ciências Exatas/UNESP, 1992.72 f.
- VESILIND, P. A.; MORGAN, S. M. **Introdução à engenharia ambiental**. São Paulo: Cengage Learning, 2013.

WILHELM, S.; SCHIFF, S.; CHERRY, J. **Biogeochemical evolution fo domestic waste in septic systems: Conceptual Model**. Ground Water, v. 32, n. 6, p. 905 – 916, 1994.

ZAINE, J. E. **Geologia da Formação Rio Claro na Folha Rio Claro (SP)**. Rio Claro, SP. 98p. Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências e Ciências Exatas/UNESP, 1994.

ZAINE, José Eduardo. **Mapeamento geológico-geotécnico por meio do método do detalhamento progressivo: ensaio de aplicação na área urbana do município de Rio Claro (SP)**. 2000.