

A decorative background pattern of various shades of gray and black squares is scattered across the page, primarily surrounding the central text.

# PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS E MEIO AMBIENTE

---

INTERAÇÃO RIO-AQUÍFERO E FLUXOS DE NITROGÊNIO EM  
ÁREA DE AFLORAMENTO DO SISTEMA AQUÍFERO GUARANI,  
IDENTIFICADOS A PARTIR DA UTILIZAÇÃO DE ISÓTOPOS  
ESTÁVEIS (H E O).

Camila de Lima

---

Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Campus de Rio Claro

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
“Júlio de Mesquita Filho”  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Campus de Rio Claro

CAMILA DE LIMA

INTERAÇÃO RIO-AQUÍFERO E FLUXOS DE NITROGÊNIO EM  
ÁREA DE AFLORAMENTO DO SISTEMA AQUÍFERO GUARANI,  
IDENTIFICADOS A PARTIR DA UTILIZAÇÃO DE ISÓTOPOS  
ESTÁVEIS (H E O).

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Didier Gastmans

Rio Claro - SP  
2021

L732i Lima, Camila de  
Interação rio-aquífero e fluxos de nitrogênio em área de afloramento do Sistema Aquífero Guarani, identificados a partir da utilização de isótopos estáveis (H e O) / Camila de Lima. -- Rio Claro, 2021  
101 p. : il., tabs., fotos, mapas

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro  
Orientador: Didier Gastmans

1. Hidrogeologia. 2. Águas subterrâneas. 3. Águas superficiais. 4. Bacias hidrográficas. 5. Isótopos estáveis. 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.

CAMILA DE LIMA

INTERAÇÃO RIO-AQUÍFERO E FLUXOS DE NITROGÊNIO EM  
ÁREA DE AFLORAMENTO DO SISTEMA AQUÍFERO GUARANI,  
IDENTIFICADOS A PARTIR DA UTILIZAÇÃO DE ISÓTOPOS  
ESTÁVEIS (H E O).

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

**Comissão Examinadora:**

Prof. Dr. Didier Gastmans (orientador)

CEA / UNESP / Rio Claro – SP

Dr<sup>a</sup>. Sibeles Ezaki

IPA / São Paulo – SP

Dr<sup>a</sup>. Ludmila Vianna Batista

UFRJ / Rio de Janeiro – RJ

**Conceito: Aprovada**

Rio Claro – SP, 14 de dezembro de 2021

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente ao meu orientador, Prof. Dr. Didier Gastmans, por ter confiado em mim antes mesmo de me conhecer. E por ser um orientador tão presente, mesmo com a distância física que fomos obrigados a enfrentar. Obrigada por todo o apoio, conselhos, aprendizados e orientações não só para o estudo, mas para a vida. Vou levar muita coisa boa adquirida nesse tempo com você.

Aos meus pais, Luiz Carlos e Antonia Célia, por sempre terem me apoiado e incentivado a seguir meus estudos, mesmo eu tendo escolhido uma profissão tão diferente para vocês. Tudo o que eu sou hoje eu devo a vocês. À minha mãe, que sempre me ajuda a segurar as pontas nos momentos de ansiedade e me faz acreditar que sou capaz de enfrentar todos os desafios que aparecem pelo meu caminho. Obrigada por ser minha base e nunca me deixar desmoronar.

Aos amigos do LARHIA que fiz nessa caminhada, foi incrível conhecer e ter convivido com vocês, mesmo que por uma pequena parcela de tempo do mestrado presencial, no mundo virtual era como se estivesse com vocês no dia a dia. Uma pena ter acontecido uma pandemia e atrapalhado a realização de mais churrascos. Um agradecimento especial para Lia, Vinícius e Carol, pela parceria comigo desde o início, me ajudando com os trabalhos de campo, laboratório e os demais questionamentos que foram surgindo ao longo de todo trabalho.

A minha grande amiga da vida, Merie, que, mesmo estando longe, nunca deixou de estar presente em todas as etapas importantes da minha vida e esta não poderia ser diferente. Obrigada por sempre ouvir meus desabafos, me aconselhar, por todo apoio e risadas, saiba que tudo fica mais fácil para mim quando compartilhado com você. Agradeço também a Nat, outra grande amiga, que também acompanhou esse meu processo me ouvindo, aconselhando e, mesmo não sendo da mesma área, me ajudando sempre que precisei com revisões e dicas para que o trabalho ficasse melhor.

Aos funcionários e técnicos do CEA, que sempre me ajudaram quando precisei. Em especial, a Eleni, pelos ensinamentos no laboratório e ao ex-funcionário Marcos por todo companheirismo e ajuda nos campos.

Agradeço também ao CNPq (Processo 134919/2019-0) pela concessão de bolsa de mestrado e apoio financeiro ao projeto de pesquisa “Origem dos Fluxos, Nitrato e Tempos de Residência da Água em Bacias Hidrográficas do Estado de São Paulo” (Processo 404979/2018-1) ao qual está inserido o meu estudo.

## RESUMO

Os fluxos de nitrogênio na natureza podem aumentar devido fontes antrópicas ou naturais. A utilização de fertilizantes nitrogenados na agricultura gera ganhos na produtividade, porém quando usado em demasia ocasiona um aumento nas concentrações de nitrato nas águas (superficiais e subterrâneas) podendo acarretar problemas de saúde para a população que consome desta água. Deste modo, compreender a movimentação das águas dentro de uma bacia e avaliar a possível interferência da produção agrícola nos fluxos de nitrogênio é importante para a correta gestão dos recursos hídricos locais. Situada na porção central do estado de São Paulo, a Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira está inserida na área de afloramento do Sistema Aquífero Guarani (SAG). Por meio da análise da evolução do uso e ocupação da terra dos anos de 1989 a 2019 observou-se um aumento de quase 5 vezes na área plantada com cana-de-açúcar na região. Devido a fragilidade ambiental e pelo fato de estar em uma área onde o avanço da agricultura está ganhando mais espaço a cada ano, três áreas dessa sub-bacia foram escolhidas para desenvolver o estudo. Em nove campanhas de amostragem no período de setembro de 2019 a julho de 2020, em três rios foram coletadas amostras representativas de suas águas superficiais e da descarga subterrânea em seus leitos, e ainda de água subterrânea em poços e surgências próximas a esses pontos para análises isotópicas e das concentrações de nitrato. Os traçadores isotópicos ( $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$ ) nas amostras das águas dos rios, subterrâneas e da precipitação foram utilizados para compreender que as redes de drenagens estudadas são abastecidas pela descarga subterrânea. Nas águas superficiais dos rios as concentrações de nitrato variaram de 0,2 a 1,1  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), na descarga subterrânea no leito dos rios variaram de  $< 0,1$  a 0,8  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) e nas águas subterrâneas de 0,2 a 3,4  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ). Apesar do cenário atual não indicar contaminação na sub-bacia, é visto uma concentração maior nas águas subterrâneas, o que leva a acreditar que esse nitrato observado atingiu o aquífero em um tempo pretérito e está caminhando para os rios. Portanto, o avanço da produção de cana-de-açúcar na região, e conseqüentemente o aumento da fertirrigação, aumenta ainda mais a possibilidade do nitrato lançado alcançar níveis considerados contaminantes nas águas dessa sub-bacia.

**Palavras-chave:** interação rio-aquífero, fluxo de nitrogênio, isótopos ambientais, nitrato nas áreas rurais, Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira

## ABSTRACT

In the nature, the nitrogen flux can increase due to anthropic or natural sources. The use of nitrogen fertilizers in agriculture can improve crop yields, but when it used in excess causes an increase in nitrate concentrations in water (surface or groundwater), which can lead to health problems for the population that consumes it. In this way, understand the water movement within a watershed and evaluate the possible agricultural production interference in the nitrogen flux is important for the correct management of the local water resources. Located in the central portion of São Paulo state, the Upper Jacaré-Pepira Sub-Basin is inserted in the outcrop area of the Guarani Aquifer System (SAG). By analyzing the region land use evolution, from 1989 to 2019, there was an almost 5 times increase in sugarcane planted area. Due to the environmental fragility and the agriculture advancement in the region, three areas in this sub-basin were chosen to develop the study. In nine sampling campaigns from September 2019 to July 2020, three creeks had representative samples of surface water and groundwater discharge in their riverbeds collected, as well as groundwater in wells and springs near these creeks, for isotopic ratios and nitrate concentrations analysis. The isotopic tracers ( $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$ ) in the rivers, groundwaters and precipitation samples were used to understand that the studied creeks are supplied by groundwater discharge. In the creeks surface waters, the nitrate concentrations ranged from 0.2 to 1.1  $\text{NO}_3^-$ -N ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), in the groundwater discharge they ranged from < 0.1 to 0.8  $\text{NO}_3^-$ -N ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) and in the groundwaters from 0.2 to 3.4  $\text{NO}_3^-$ -N ( $\text{mg.L}^{-1}$ ). Despite of the current scenario does not indicate contamination in the sub-basin, the nitrate concentration in the groundwater is higher than in the creeks, which leads to believe that this observed nitrate reached the aquifer in a past time and is heading towards the rivers. Therefore, the expansion in sugarcane production in the region, and consequently increasing the fertigation, increases the possibility that the released nitrate reaches levels considered contaminants in the water of this sub-basin.

**Keywords:** river-aquifer interaction, nitrogen flux, environmental isotopes, nitrate in rural areas, Upper Jacaré-Pepira Sub-Basin

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 3.1</b> Mapa de localização da Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira. ....	19
<b>Figura 3.2</b> Mapa Geológico da Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira. ....	22
<b>Figura 3.3</b> Mapa hidrológico da Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira. ....	26
<b>Figura 4.1</b> Representação esquemática do ciclo hidrológico (Retirado de MANOEL FILHO, 2008). ....	30
<b>Figura 4.2 A.</b> Modelo conceitual para rios efluentes. <b>B.</b> Modelo conceitual para rios influentes, cenário em que a elevação do nível d'água que separa a zona saturada da não saturada está conectada com o rio. <b>C.</b> Modelo conceitual para rios influentes, cenário em que a elevação do nível d'água que separa a zona saturada da não saturada está desconectado do rio. <b>D.</b> Modelo conceitual de fluxo direto (Adaptado de WOESSNER, 2020). ....	33
<b>Figura 4.3</b> Conexões água superficial e subterrânea analisada a partir de mapas potenciométricos. <b>A.</b> Para rio efluente. <b>B.</b> Para rio influente (Adaptado de Winter et al., 1999). ....	34
<b>Figura 4.4</b> Ciclo do nitrogênio (Retirado de São Paulo, 2019). ....	40
<b>Figura 4.5</b> Potenciais fontes de contaminação das águas subterrâneas por nitrato nas áreas rurais. (Retirado de São Paulo, 2019). ....	44
<b>Figura 5.1</b> Fluxograma de atividades para desenvolvimento do estudo. ....	48
<b>Figura 5.2</b> Localização e detalhe dos rios amostrados. ....	52
<b>Figura 5.3 A.</b> Piezomanômetro desenvolvido por Kennedy et al. (2007). <b>B.</b> Piezomanômetro desenvolvido para a realização deste estudo instalado em área de amostragem. ....	53
<b>Figura 5.4 A.</b> Seringa acoplada à torneira de três válvulas para amostragem da água da descarga no leito do canal. <b>B e C.</b> Realização da purga para diminuir a turbidez. <b>D.</b> Momento da coleta da amostra para concentração de nitrato. ....	53
<b>Figura 5.5 A.</b> Amostragem para concentração de nitrato coletadas no canal. <b>B.</b> Amostragem para isótopos estáveis, filtradas no local. ....	54
<b>Figura 5.6 A.</b> Medição da condutividade elétrica do rio no momento da realização do método do traçador químico. <b>B.</b> Exemplo de curva da condutividade elétrica gerada na realização do método do traçador químico. ....	55
<b>Figura 5.7</b> Mapa de localização de poços e surgências próximos aos rios amostrados. ....	57
<b>Figura 5.8 A.</b> Poço (P1) próximo ao R1. <b>B.</b> Poço de monitoramento (P2) próximo ao R2. <b>C.</b> Surgência (S2) próxima ao R2. ....	57



<b>Figura 5.9</b> Modelo de pluviômetro PALMEX utilizado para coletar as amostras de precipitação. ....	59
<b>Figura 5.10</b> <b>A.</b> Membranas de acetato de celulose de 0,45 µm. <b>B.</b> Filtragem das amostras utilizando bomba a vácuo elétrica. <b>C.</b> Reagente para nitrato sendo colocado em cada amostra e no branco. <b>D.</b> Tubo de amostra com reagente sendo agitado no agitador de tubos. <b>E.</b> Espectrofotômetro após ter feito a leitura do nitrato na amostra. ....	61
<b>Figura 6.1</b> Mapas de evolução do uso e ocupação da terra nos anos de 1989, 1999, 2009 e 2019 na Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira. ....	65
<b>Figura 6.2</b> Dados diários da precipitação, U.R. e temperatura com destaque para o período estudado. ....	67
<b>Figura 6.3</b> Vazão dos rios e a precipitação diária. ....	68
<b>Figura 6.4</b> Dados isotópicos da precipitação e a LMWL da cidade de Brotas, com destaque para os dados do período estudado, e a média total da precipitação e do período estudado. ....	70
<b>Figura 6.5</b> Precipitação e razões isotópicas de $^{18}\text{O}$ da precipitação da região. ....	71
<b>Figura 6.6</b> Variação de $\delta^{18}\text{O}$ e d-excess nas águas de R1A e R1D e das amostras de água subterrânea próximas a esse rio comparados com a precipitação. ....	72
<b>Figura 6.7</b> Variação de $\delta^{18}\text{O}$ e d-excess nas águas de R2A e R2D e das águas subterrâneas do poço e surgência próximo a esse rio comparados com a precipitação. ....	74
<b>Figura 6.8</b> Variação de $\delta^{18}\text{O}$ e d-excess nas águas de R3A e R3D e na água subterrânea localizada próxima a esse rio comparado comparados com a precipitação. ....	76
<b>Figura 6.9</b> Concentrações de nitrato das águas da R1A, da R1D, do P1 e da S1b comparado com a precipitação diária. ....	77
<b>Figura 6.10</b> Concentrações de nitrato das águas da R2A, R2D e da S2 comparado com a precipitação diária. ....	78
<b>Figura 6.11</b> Concentrações de nitrato das águas da R3A, da R3D e do P3 comparado com a precipitação diária. ....	79
<b>Figura 6.12</b> Relação das concentrações de nitrato da água superficial dos rios e das águas subterrâneas com a precipitação diária. ....	80
<b>Figura 6.13</b> Relação das concentrações de nitrato da descarga subterrânea nos rios e das águas subterrâneas com a precipitação diária. ....	80
<b>Figura 6.14</b> Relação entre as composições isotópicas das águas dos rios (água superficial e descarga) e das águas subterrâneas (surgências e poços) com a precipitação do período estudado e LMWL e a GMWL. ....	81
<b>Figura 6.15</b> Modelo conceitual da Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira com a representação das áreas amostradas no estudo. ....	83

## LISTA DE TABELAS

	Pág.
<b>Tabela 3.1</b> Parâmetros analisados no monitoramento da qualidade das águas. ....	25
<b>Tabela 3.2</b> Valores de IQA e a qualidade da água. ....	25
<b>Tabela 3.3</b> Resultados da qualidade das águas subterrâneas do Aquífero Guarani no período de 2007 a 2009. ....	28
<b>Tabela 4.1</b> Isótopos estáveis da água. ....	35
<b>Tabela 5.1</b> Síntese dos pontos amostrados. ....	50
<b>Tabela 5.2</b> Localização geográfica dos rios amostrados. ....	52
<b>Tabela 5.3</b> Localização dos pontos de água subterrânea amostrados. ....	58
<b>Tabela 6.1</b> Uso e ocupação da terra no município de Brotas nos anos de 1989, 1999, 2009 e 2019. ....	64

## LISTA DE ABREVIATURAS

CBH-TJ – Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio Tietê-Jacaré

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

Ci – Concentração de NaCl na solução

Cb – Condutividade elétrica do rio antes de injetar a solução

CTC – Capacidade de Troca Catiônica

C(t) – Condutividade elétrica no tempo t

ea – Pressão de vapor do ar

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

es – Pressão de vapor saturado

GMWL – Global Meteoric Water Line

GPS – Global Positioning System

IAEA – International Atomic Energy Agency

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IGCE – Instituto de Geociências e Ciências Exatas

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas

IQA – Índice da Qualidade das Águas

ks – Concentração de potássio no solo

kvi – Concentração de potássio na vinhaça

LMWL – Local Meteoric Water Line

P1 – Poço tubular da Área 1

P2 – Poço tubular da Área 2

P3 – Poço tubular da Área 3

Q – Vazão

R1 – Rio 1

R1A – Amostra de Água Superficial do Rio 1

R1D – Amostra da Descarga Subterrânea do Rio 1

R2 – Rio 2

R2A – Amostra de Água Superficial do Rio 2

R2D – Amostra da Descarga Subterrânea do Rio 2

R3 – Rio 3

R3A – Amostra de Água Superficial do Rio 3

R3D – Amostra da Descarga Subterrânea do Rio 3  
S1a – Surgência “a” da Área 1  
S1b – Surgência “b” da Área 1  
S2 – Surgência da Área 2  
SAB – Sistema Aquífero Bauru  
SAG – Sistema Aquífero Guarani  
SASG – Sistema Aquífero Serra Geral  
SMOW – Standard Mean Ocean Water  
T – Temperatura  
UGRHI – Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos  
UNESP – Universidade Paulista “Júlio de Mesquita Filho”  
UR – Umidade Relativa do Ar  
USGS – United States Geological Survey  
UTM – Universal Transversa de Mercator  
Vi – Volume injetado  
VSMOW – Vienna Standard Mean Ocean Water  
WGS 84 – World Geodetic System 84

# SUMÁRIO

	Pág.
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>3</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>5</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>6</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>7</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS .....</b>	<b>10</b>
<b>SUMÁRIO.....</b>	<b>12</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>18</b>
<b>3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO .....</b>	<b>19</b>
<b>3.1 GEOLOGIA .....</b>	<b>21</b>
<b>3.2 RECURSOS HÍDRICOS .....</b>	<b>24</b>
3.2.1 <i>Águas Superficiais.....</i>	<i>24</i>
3.2.2 <i>Águas Subterrâneas.....</i>	<i>26</i>
<b>4 REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>30</b>
<b>4.1 INTERAÇÃO RIO-AQUÍFERO.....</b>	<b>30</b>
<b>4.2 ISÓTOPOS ESTÁVEIS .....</b>	<b>35</b>
4.2.1 <i>Isótopos Estáveis em Estudos de Interação entre Águas Superficiais e Subterrâneas.....</i>	<i>37</i>
<b>4.3 CICLO DE NITROGÊNIO E SUA RELAÇÃO COM AS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS .....</b>	<b>39</b>
4.3.1 <i>A problemática do nitrato nas áreas rurais.....</i>	<i>43</i>
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>48</b>
<b>5.1 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO .....</b>	<b>49</b>
<b>5.2 LEVANTAMENTO DE CAMPO .....</b>	<b>49</b>
5.2.1 <i>Rios.....</i>	<i>51</i>
5.2.2 <i>Coleta de Amostras de Água Subterrânea.....</i>	<i>56</i>
5.2.3 <i>Precipitação.....</i>	<i>58</i>
5.2.4 <i>Dados Climáticos.....</i>	<i>59</i>
<b>5.3 ANÁLISES LABORATORIAIS.....</b>	<b>60</b>
<b>5.4 INTERPRETAÇÃO E PROCESSAMENTO DOS DADOS.....</b>	<b>62</b>

5.4.1	<i>Análise Estatística</i> .....	62
5.4.2	<i>Confecção de Mapas</i> .....	62
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>64</b>
6.1	<b>EVOLUÇÃO DO USO E OCUPAÇÃO DA TERRA NA SUB-BACIA DO ALTO JACARÉ-PEPIRA</b> 64	
6.2	<b>ANÁLISE CLIMÁTICA</b> .....	66
6.3	<b>VAZÃO NOS RIOS</b> .....	67
6.4	<b>ISÓTOPOS ESTÁVEIS</b> .....	69
6.4.1	<i>Precipitação</i> .....	69
6.4.2	<i>Pontos Amostrados</i> .....	71
6.5	<b>NITRATO</b> .....	77
6.6	<b>MODELO HIDROLÓGICO CONCEITUAL DAS BACIAS ESTUDADAS</b> .....	79
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES</b> .....	<b>85</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>87</b>
	<b>ANEXO 1. DADOS DE VAZÃO, CONCENTRAÇÕES DE NITRATO E COMPOSIÇÕES ISOTÓPICAS DOS RIOS.</b> .....	<b>100</b>
	<b>ANEXO 2. DADOS DE CONCENTRAÇÕES DE NITRATO E RAZÕES ISOTÓPICAS DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.</b> .....	<b>101</b>

# 1 INTRODUÇÃO

A utilização de novas técnicas agrícolas com o objetivo do aumento da produtividade, associada a diversas atividades humanas, ocasionou um aumento nas concentrações de nitrogênio nas águas superficiais e subterrâneas, fazendo com que concentrações acima dos limites aceitáveis sejam observadas em aquíferos e rios ao redor do mundo, transformando o nitrato em um problema ambiental de escala global.

Essa contaminação pode vir de fontes antrópicas ou naturais. A utilização de águas residuais tratadas nas áreas irrigadas, resíduos domésticos e utilização de fertilizantes químicos na agricultura são exemplos de fontes antrópicas. Os resíduos derivados de criação de animais são considerados fontes naturais. A prática agrícola e a utilização intensiva de agroquímicos, principalmente em solos arenosos, muito friáveis ou permeáveis, resulta em uma grande poluição do solo e conseqüentemente da água. Portanto, é preciso a adoção de medidas que controlem e fiscalizem essas atividades com produtos tóxicos, além de estimular o monitoramento da qualidade das águas subterrâneas nas áreas rurais (ALBUQUERQUE FILHO *et al.*, 2012; NEJATIJAHRMI, *et al.*, 2019; RESENDE, 2002; YU *et al.*, 2019;).

O nitrogênio é um dos nutrientes mais utilizados na adubação, devido a relação do seu uso com maiores ganhos de produtividade. Desse modo, o agricultor investe na compra e aplicação de fertilizantes nitrogenados, aumentando a possibilidade da quantidade demasiada e inaceitável de nitrogênio seja ainda maior (RESENDE, 2002).

Em diversos países existe uma grande preocupação em relação à contaminação das águas subterrâneas por nitrato, devido ao composto ser um importante indicador de contaminação antrópica (MOURA *et al.*, 2015). Pela lixiviação, as cargas de nitrogênio acabam sendo levadas e estocadas, temporariamente nas porções superiores de aquíferos subjacentes a terras agrícolas, podendo alcançar a rede de drenagem conectada a esses aquíferos (PUCKETT; TESORIERO; DUBROVSKY, 2011).

Embora seu uso deva ser controlado, para gerar aumento na eficiência dos fertilizantes, vem sendo aplicada uma técnica chamada fertirrigação. A fertirrigação difere-se da aplicação convencional de fertilizantes pelo fato dele ser aplicado na

cultura através da água de irrigação. Na aplicação convencional, há a necessidade da chuva ou da irrigação para que os fertilizantes lançados ao solo atinjam a planta. Portanto, a fertirrigação acelera o ciclo de nutrientes utilizados além de reduzir a mão de obra e o custo com máquinas (COELHO *et al.*, 2010). Porém, se o potencial de infiltração e a capacidade de drenagem do solo for alto, essa técnica se torna preocupante, pois pode acelerar a chegada de contaminantes às águas subterrâneas e superficiais (JADOSKI *et al.*, 2010).

Vários estudos analisam a qualidade das águas subterrâneas com relação à contaminação por nitrato, alguns ainda buscam a sua fonte de origem (EGBI *et al.*, 2020; GILMORE *et al.*, 2016; LEE *et al.*, 2020; NEJATIJAHROME *et al.*, 2019). O gerenciamento do fluxo de nitrogênio tem sido um passo fundamental para determinar se o aquífero está ou não contaminado. Estudos de contaminação tem utilizado quantificar o nitrogênio que está sendo transferido da água subterrânea para a água superficial, principalmente em drenagens e áreas de recarga localizados em regiões agrícolas (BÖLKE, 2002; GILMORE *et al.*, 2016; SPRUILL *et al.*, 2004).

A interação entre águas subterrâneas e superficiais representa um aspecto crítico na gestão dos recursos hídricos, uma vez que ela desempenha um importante papel na disponibilidade hídrica dos rios e aquíferos, bem como na qualidade das suas águas (KENNEDY *et al.*, 2007). Considerando que a água subterrânea possibilita a recarga dos mananciais de superfície, ter um conhecimento do seu nível de degradação é fundamental (RESENDE, 2002). E para avaliar a qualidade da água superficial, é essencial entender duas questões críticas, o presente e os futuros impactos da descarga da água subterrânea na água superficial (GILMORE *et al.*, 2016). Desse modo, o conhecimento da origem da água, o caminho por ela percorrido e o tempo em que permanece na bacia são pontos chaves para fazer um bom estudo hidrológico.

Os isótopos estáveis de  $^{18}\text{O}$  e  $^2\text{H}$  têm sido utilizados como uma ferramenta para estudos de movimentação da água devido a sua composição variar de forma previsível. Dentro desses estudos estão a interação entre as águas superficiais e subterrâneas e a compreensão dos processos de recarga. Quando comparadas as composições isotópicas das águas superficiais, subterrâneas e da precipitação de uma região é possível compreender como a água tem se comportado dentro dessa



bacia (MARTINELLI *et al.*, 2009; BATISTA *et al.*, 2018; BATISTA; SANTOS; GASTMANS, 2017).

Na porção centro-leste do Estado de São Paulo, encontra-se a Bacia Hidrográfica do Rio Tietê-Jacaré, denominada Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos – 13 (UGRHI – 13). A Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira, região estudada, está contida nas subdivisões da UGRHI-13 (CBH – TJ, 2018). Essa área está assentada geologicamente sobre os sedimentos clásticos, predominantemente arenosos, das Formações Botucatu e Piramboia. Portanto, isso faz com que ela seja uma área de recarga do Sistema Aquífero Guarani (SAG), o que requer cuidados específicos (ALBUQUERQUE FILHO *et al.*, 2012a, 2012b).

A região em que está localizada a Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira faz parte de um dos principais polos industriais e agrícolas do país, tendo como principais culturas a cana-de-açúcar, laranja e reflorestamento, além de possuir grandes áreas de pastagens (CETESB, 2007). E por se tratar de uma área de recarga do SAG, essa sub-bacia deve ser ambientalmente protegida. Através de estudos e monitoramentos de suas águas, é possível se ter conhecimento de toda mudança causada na região, seja de maneira natural ou antrópica.

Em um estudo hidrogeoquímico realizado nas águas superficiais dessa sub-bacia foram encontrados resultados pontuais de altas concentrações de nitrato, indicando possíveis fontes de contaminação antrópica recente e/ou associadas a atividade agrícola (BATISTA; GASTMANS, 2015). O que pode representar um problema com relação a sua fragilidade ambiental. Além disso, sabendo que essa região é agricolamente ativa e da existência do aumento da conversão do uso do solo, principalmente para a plantação de cana-de-açúcar, torna-se ainda mais necessário o conhecimento de o quanto a agricultura está afetando ou não ambientalmente essa sub-bacia.

Apesar de apresentar altas concentrações pontuais de nitrato, não é encontrado nenhum subsídio científico ainda para avaliar o fluxo de nitrogênio que vem acontecendo na região, sendo que se este estiver com altas concentrações em toda a sub-bacia, principalmente na área de recarga do SAG, pode acarretar problemas sérios tanto para o presente, quanto para o futuro.

Sendo assim, o monitoramento, a avaliação do fluxo de nitrogênio e a compreensão da interação das águas superficiais e subterrâneas na Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira é importante para que possa ser feita uma correta gestão dos recursos hídricos do local.

## 2 OBJETIVOS

Esse estudo tem como objetivo principal compreender a interação rio-aquífero e quantificar as concentrações de nitrato nas águas da Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira, no Estado de São Paulo.

O estudo se divide em 4 objetivos específicos, sendo eles citados abaixo:

- i. Compreender a movimentação das águas nessa sub-bacia utilizando a análise dos isótopos estáveis;
- ii. Avaliar a contribuição do aquífero para a descarga das águas subterrâneas;
- iii. Avaliar a possível interferência da produção agrícola nos fluxos de nitrogênio em pequenas drenagens na sub-bacia;
- iv. Avaliar os fluxos de nitrogênio em área essencialmente agrícola, a partir da análise das concentrações de nitrato nas águas subterrâneas e superficiais.

### 3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

As bacias hidrográficas do Estado de São Paulo foram classificadas e divididas pela Lei nº 9.034/94 em 22 Unidades Hidrográficas de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI). A UGRHI – 13 é delimitada pela Bacia Hidrográfica do Rio Tietê-Jacaré, localizada na porção central do estado. Ela possui uma área territorial de 15.918,3 km<sup>2</sup> e uma área de drenagem de 11.749 km<sup>2</sup>, abrange cerca de 34 municípios e tem como principais rios o Rio Tietê, Jacaré-Guaçu e Jacaré-Pepira. No uso e ocupação da terra, a agricultura se destaca nessa bacia, correspondendo a 74,08% do território total (CBH – TJ, 2018).

A UGRHI – 13 é ainda dividida em sub-bacias de acordo com a área de drenagem dos principais rios, uma delas é a Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira (Figura 3.1), área na qual será desenvolvido este estudo.

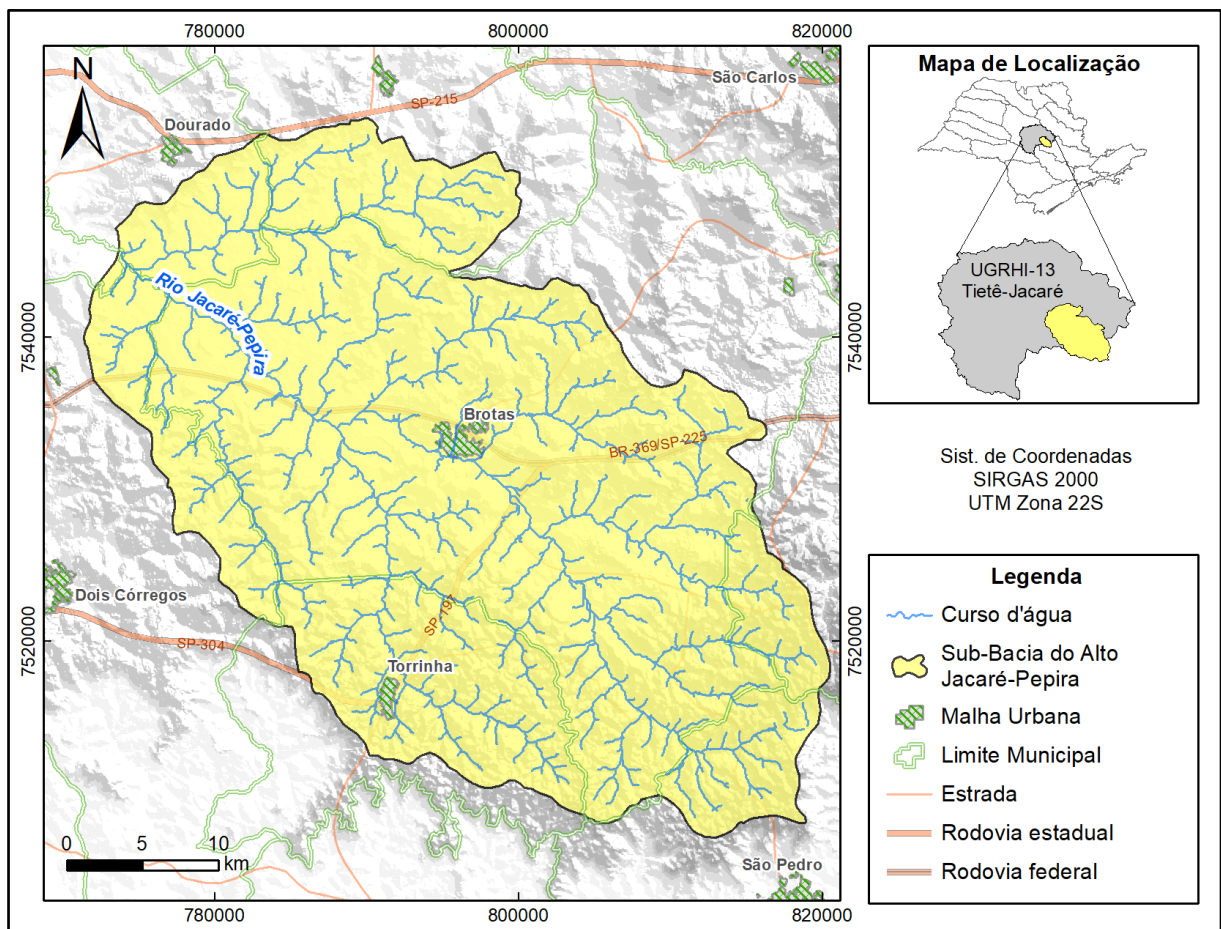


Figura 3.1 Mapa de localização da Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira.

A Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira se estende por uma área de 1.411,08 km<sup>2</sup>, e ocupa 8,86% da área da UGRHI-13 (BATISTA; GASTMANS, 2015). Ela engloba os municípios de São Pedro, Torrinha, Brotas, Dourado, Dois Córregos, Ribeirão Bonito e Itirapina e juntos possuem aproximadamente 140.000 habitantes (IBGE, 2014).

Com base na classificação climática proposta por Köeppen, a região é regida pelo tipo climático *Cwa*, sendo quente e úmido com inverno seco. Nos meses de outubro a março ocorre o período mais chuvoso, e de abril a setembro o período mais seco. Nos anos normais/habituais a precipitação anual varia de 1.423 a 1.628 mm. As temperaturas médias anuais variam de 21 a 23°C, sendo as médias máximas em janeiro (29 a 32°C) e as médias mínimas em julho (11 a 13°C) (IPT, 2006).

As atividades econômicas na UGRHI – 13 são bastante diversificadas (agricultura, indústrias em geral e setores de serviço), porém ela é considerada uma região “em industrialização”. Os grandes destaques na economia dessa bacia são a produção de açúcar e álcool em usinas, o que conseqüentemente traz muitas plantações de cana-de-açúcar para essa região; o processamento de cítricos, principalmente a laranja; e ainda áreas de pastagens com a criação de gados e suínos (CBH – TJ, 2018; IPT, 2006).

Em um estudo com imagens orbitais e não orbitais de um período de 50 anos para uma análise comparativa da região entorno ao rio Jacaré-Pepira, Valezio e Perez Filho (2017) observaram que porções de terra que antes eram ocupadas por pastos, cerrado e suas fitofisionomias e matas de galeria, passaram a ser ocupadas por cultivo de laranja, eucalipto e cana-de-açúcar, mostrando um grande crescimento dessas culturas.

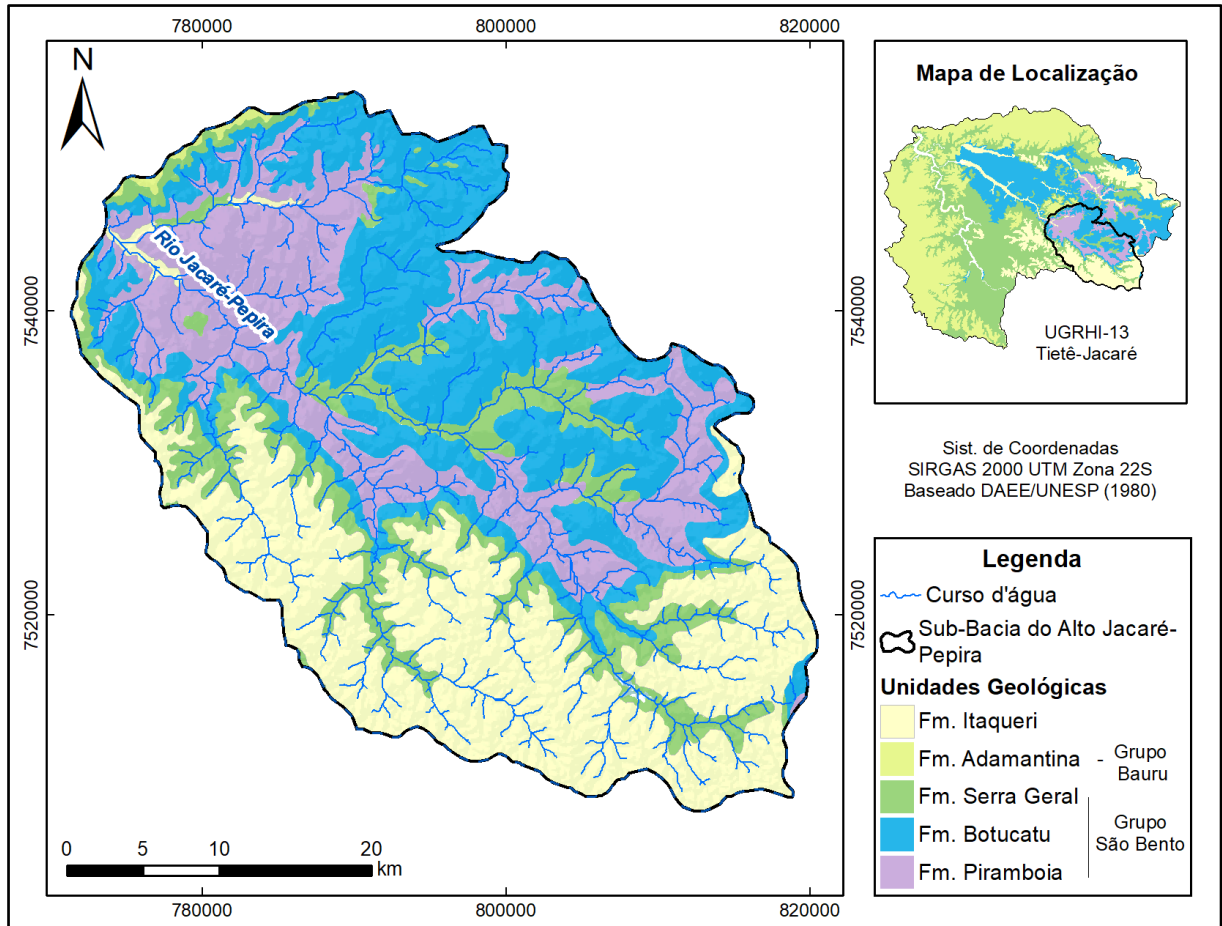
É importante destacar também que nessa sub-bacia está inserida a cidade de Brotas, que possui o Rio Jacaré-Pepira em seu território. Brotas tem o “turismo de aventura” como uma de suas principais atividades econômicas. Esse turismo surgiu no início da década de 1990 e foi se intensificando cada vez mais no decorrer dos anos, deixando marcas nas áreas urbanas e rurais, mas também trazendo investimentos e empresas especializadas para a prestação desse tipo de serviço (BARROCAS, 2005; SILVA, 2006). No entanto, o turismo trouxe impactos positivos e negativos para a cidade. Apesar de acontecer uma maior conscientização da importância da preservação dos recursos naturais, já que eles são importantes para o

desenvolvimento econômico da cidade, e a implantação da Política Municipal de Turismo Sustentável desde 2002, o excesso de pessoas frequentando os locais gera uma contaminação das nascentes, um aumento na produção de lixo e esgoto, afetando diretamente os cursos d'água da região (BARROCAS, 2005; RIBEIRO; AMARAL, 2015).

### **3.1 Geologia**

A Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira está inserida no contexto geológico da Bacia Sedimentar do Paraná. As unidades geológicas que afloram na área são os sedimentos clásticos predominantemente arenosos e as rochas ígneas do Grupo São Bento (Formações Pirambóia, Botucatu e Serra Geral), uma pequena parte das rochas sedimentares do Grupo Bauru (Formação Adamantina) e os sedimentos pertencentes à formação Itaqueri (Figura 3.2).

O que vale destacar do contexto geológico dessa sub-bacia é a presença das Formações Botucatu e Piramboia, que são bastante conhecidas e estudadas por serem rochas sedimentares reservatórios do SAG (GASTMANS *et al.*, 2012a).



**Figura 3.2** Mapa Geológico da Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira.

A seguir serão descritas de forma resumida as Unidades Geológicas da base para o topo, apresentadas na Figura 3.2, que compõem a Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira.

A Formação Pirambóia é composta por uma sequência de camadas arenosas avermelhadas a esbranquiçadas. São depósitos formados por fácies eólicas de dunas, interdunas e lençóis de areia, algumas vezes em interação com depósitos de canais fluviais e planícies de inundação. Essa unidade é composta por arenitos finos à médios, avermelhados, síltico-argilosos, com estratificação cruzada ou plano-paralela, com níveis de folhelos e arenitos argilosos multicoloridos e raras intercalações de natureza areno-argilosa (CAETANO-CHANG, 1997; IPT, 2006).

O contato basal da Formação Botucatu sobre a Formação Pirambóia representa uma discordância regional, segundo diversos autores (CAETANO-

CHANG, 1997; MILANI, 2004; ZALÁN *et al.*, 1987). Essa discordância é caracterizada por uma mudança brusca de coloração e textura (GASTMANS *et al.*, 2012b).

A Formação Botucatu foi definida inicialmente por Gonzaga e Tompkins (1901). Essa formação é de ambiente desértico e essencialmente é constituída por arenitos finos a grossos, de coloração avermelhada, foscas, bem arredondados e com alta esfericidade, dispostos em sets e/ou closets de estratificações cruzadas, planar ou acanaladas, de médio a grande porte (ANDRADE; SOARES, 1971; SCHERER, 1998).

Os derrames da Formação Serra Geral cobrem a formação Botucatu e é constituída por rocha vulcânica toleítica de coloração cinza escura a negra, geralmente afaníticas, dispostas em derrames basálticos de espessura bastante variável, sendo de alguns metros até mais de 50 metros, e extensão que pode ultrapassar a dez quilômetros. Apresenta intercalações de arenitos com as mesmas características da Formação Botucatu, com estratificação cruzada tangencial (IPT, 2006).

Sobreposto aos derrames basálticos, o Grupo Bauru através da Formação Adamantina aflora apenas em uma pequena parte à noroeste da Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira. A Formação Adamantina, também chamada de Formação Vale do Rio do Peixe, é composta predominantemente por estratos de arenitos maciços ou estratificados, com espessura inferior a um metro, que se intercalam com lamitos arenosos de aspecto maciço (IPT, 2006).

Finalmente, no topo da coluna estratigráfica da região a Formação Itaqueri está presente em toda parte sul da sub-bacia, se estendendo também para a parte sudeste. Essa formação é composta por camadas alternadas de arenitos com cimento argiloso, folhelhos e conglomerados, formando um pacote de até 120 metros de espessura. A granulação dos arenitos é variada, podem ser argiloso e apresentar intensa silicificação. A composição dos clastos de conglomerados é variada, originados fora da bacia de deposição (IPT, 1993).



## 3.2 Recursos Hídricos

### 3.2.1 Águas Superficiais

A UGRHI – 13 possui os rios Tietê, Jacaré-Guaçu e Jacaré-Pepira como principais rios, e Bariri, Ibitinga e Lobo como principais reservatórios. A vazão média ( $Q_{\text{médio}}$ ) nessa bacia é de  $97 \text{ m}^3/\text{s}$ , a vazão mínima ( $Q_{7,10}$ ) é de  $40 \text{ m}^3/\text{s}$  e a vazão  $Q_{95\%}$  é de  $50 \text{ m}^3/\text{s}$  (CBH – TJ, 2018). A Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira possui uma área de drenagem de  $1.411,08 \text{ km}^2$ . Os rios que compõem essa sub-bacia possuem uma vazão média de  $12,15 \text{ m}^3/\text{s}$  e uma disponibilidade hídrica de  $5 \text{ m}^3/\text{s}$ , em uma área de contribuição de  $1.411,08 \text{ km}^2$  (IPT, 2006).

No final do ano de 1974, surgiu a operação da Rede de Monitoramento da Qualidade das Águas Interiores Superficiais do Estado de São Paulo, mantida pela CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo), com a seleção de 47 pontos de amostragens. Dentre esses pontos, 7 estão situados dentro da UGRHI – 13, sendo 1 deles localizado no Rio Jacaré-Pepira (IPT, 2006). Os parâmetros analisados no monitoramento da qualidade dessas águas estão representados na Tabela 3.1, separados entre os que são usados para o cálculo do Índice de Qualidade das Águas (IQA), os parâmetros tóxicos e os demais parâmetros.

O IQA é determinado pelo produtório ponderado dos parâmetros indicados na Tabela 3.1. A partir do resultado do cálculo é determinada a qualidade das águas indicadas em uma escala de 0 a 100 e uma classificação que vai de péssima à ótima (Tabela 3.2) (IPT, 2006).

**Tabela 3.1** Parâmetros analisados no monitoramento da qualidade das águas.

<b>IQA</b>	<b>PARÂMETROS TÓXICOS</b>	<b>DEMAIS PARÂMETROS</b>	
Temperatura da água	Bário	Ferro Total	Condutividade Específica
Temperatura do ar	Chumbo	Manganês	Coloração da Água
pH	Cobre	Cloreto	Resíduo Não Filtrável
Oxigênio Dissolvido (OD)	Cromo Total	Demanda Química de Oxigênio (DQO)	
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	Níquel	Surfactantes	
Coliformes Fecais	Mercúrio	Nitrogênio Nitrato	
Nitrogênio Total	Zinco	Nitrogênio Nitrito	
Fósforo Total	Fenóis	Nitrogênio Amoniacal	
Resíduo Total	Cádmio	Nitrogênio Kjeldahl Total	
Turbidez		Ortofosfato Solúvel	

Fonte: Adaptado de IPT (2006).

**Tabela 3.2** Valores de IQA e a qualidade da água.

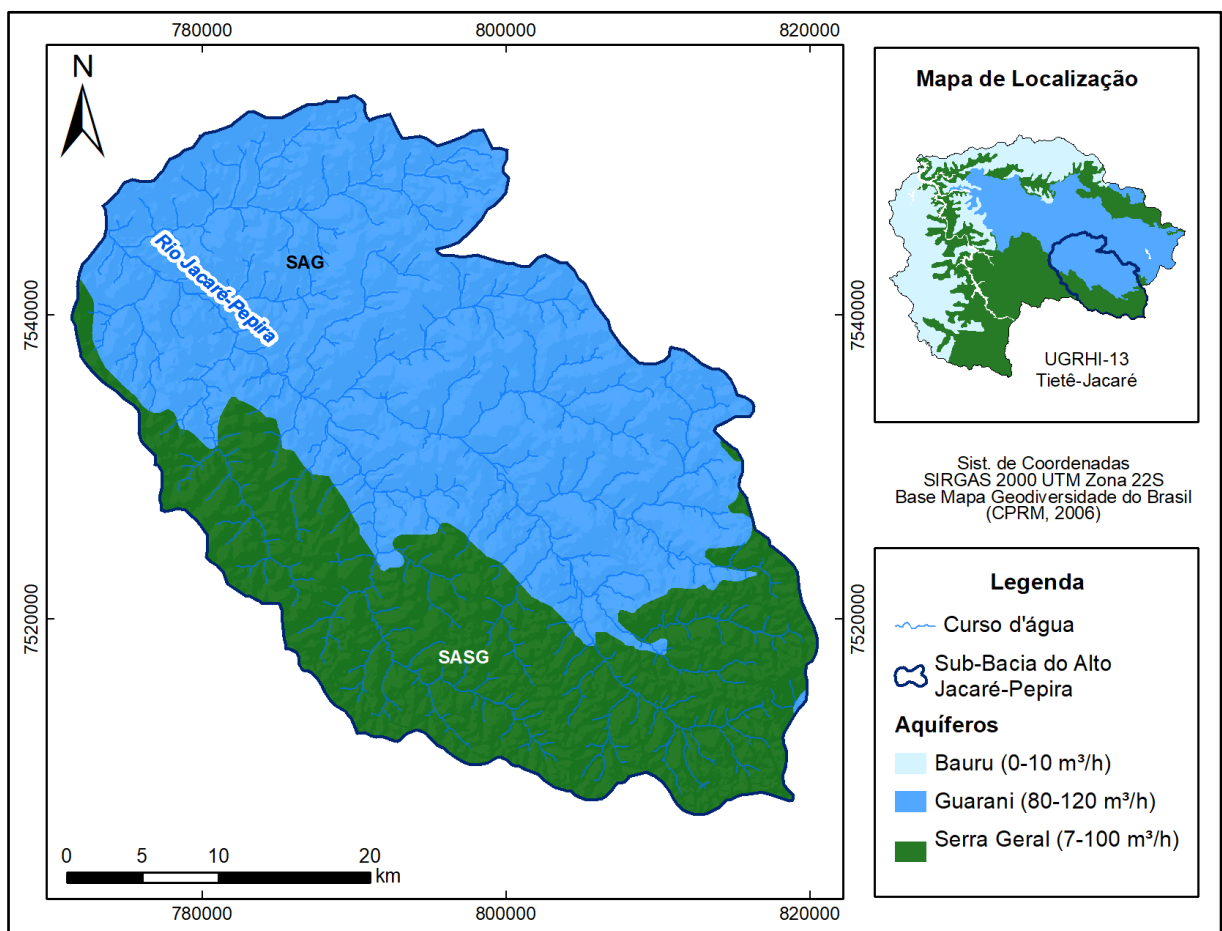
<b>IQA</b>	<b>QUALIDADE DA ÁGUA</b>
0 – 19	Péssima
20 – 36	Ruim
37 – 51	Aceitável
52 – 79	Boa
80 – 100	Ótima

Fonte: Adaptado de IPT (2006).

A classificação da qualidade das águas do Rio Jacaré-Pepira através do IQA para o ano de 2016 foi boa (CBH – TJ, 2018).

### 3.2.2 Águas Subterrâneas

Dentro da UGRHI – 13 é possível encontrar as três principais unidades aquíferas da Bacia do Paraná: os Sistemas Aquíferos Bauru (SAB), Guarani (SAG) e Serra Geral (SASG), porém na Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira apenas o SAG e o SASG aparecem (Figura 3.3). Nessa região, os recursos hídricos subterrâneos são os mais utilizados para abastecimento público, já que ela possui uma boa disponibilidade hídrica subterrânea com 10 m<sup>3</sup>/s de reserva explorável (CBH – TJ, 2018).



**Figura 3.3** Mapa hidrológico da Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira.

O SASG compreende os basaltos da Formação Serra Geral, constituindo um aquífero de extensão regional, porém com condições aquíferas restritas, estabelecidas em função de suas juntas, fraturas e falhas e pelos pacotes de arenitos entre os derrames basálticos. Pelo fato de o fluxo da água ocorrer pelas fraturas das rochas, esse aquífero não possui transmissividade, permeabilidade e porosidade

como os aquíferos granulares, tendo então uma disponibilidade hídrica menor. Os poços desse aquífero cadastrado na UGRHI – 13 apresentam vazões bastante variáveis, entre 1,0 e 145,0 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>. As profundidades dos poços também variam bastante, entre 40 e 364 m. E a vazão específica média é de 3,99 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup> (IPT, 2006).

As águas do SASG são predominantemente bicarbonatadas cálcicas, porém também são encontradas águas bicarbonatadas cálcico-magnesianas e bicarbonatadas sódicas. As temperaturas das águas desse aquífero variam de 18,2° a 27,5°C e o pH de 5,38 a 9,89 (CAMPOS, 1993).

O SAG é composto basicamente por arenitos das formações Botucatu e Pirambóia, cobertos com uma espessa camada de basalto (GASTMANS *et al.* 2012a). Ele possui uma área de afloramento no Estado de São Paulo que corresponde à 15,67% (IPT, 2010).

Um fator de grande importância para a UGRHI – 13 é que ela está inserida em parte da área de recarga do SAG, devido aos afloramentos das unidades geológicas que estão associadas ao aquífero, as formações Botucatu e Pirambóia. Como exemplo, é possível citar os municípios de Trabiju, Dourado e Ribeirão Bonito que possuem 100% dos seus territórios localizados em área de recarga (CBH – TJ, 2018).

O SAG é o que apresenta maiores vazões dentro da UGRHI – 13, o que o torna o mais importante para a região. Além dessa importância para o abastecimento, ele ocupa com sua área de recarga cerca de 39,7% do território da bacia, o que requer uma atenção ainda maior (CBH – TJ, 2018).

No estado de SP, o SAG ocorre em 76% do território, com 16.000 km<sup>2</sup> de área de afloramento. As suas águas são classificadas como predominantemente bicarbonatadas cálcicas ou bicarbonatadas mistas e, secundariamente, bicarbonatadas magnesianas e bicarbonatadas sódicas, podendo também ser observado a presença de águas classificadas como clorossulfatadas cálcicas ou magnesianas (CETESB, 2010). A Tabela 3.3 apresenta alguns resultados da qualidade das águas subterrâneas do Aquífero Guarani no período de 2007 a 2009.

**Tabela 3.3** Resultados da qualidade das águas subterrâneas do Aquífero Guarani no período de 2007 a 2009.

PARÂMETRO	UNIDADE	VALOR MÁXIMO PERMITIDO	MÍNIMO	MÁXIMO
pH	-	6,0-9,5 <sup>1</sup>	4,37	10,3
Temperatura	°C	-	16,1	47
Condutividade Elétrica	μS cm <sup>-1</sup>	-	10,4	469
Sólidos Dissolvidos Totais	mg L <sup>-1</sup>	1000 <sup>1</sup>	<50	382
Sólidos Totais	mg L <sup>-1</sup>	-	<50	410
Dureza Total	mg L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub>	500 <sup>1</sup>	<0,2	120
Alcalinidade Bicarbonato	mg L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub>	-	0	176
Alcalinidade Carbonato	mg L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub>	-	0	190
Cálcio	mg L <sup>-1</sup> Ca	-	<0,05	41,3
Cloreto	mg L <sup>-1</sup> Cl	250 <sup>1</sup>	0,1	20
Magnésio	mg L <sup>-1</sup> Mg	-	<0,02	5,61
Nitrogênio Nitrato	mg L <sup>-1</sup> N	10 <sup>2</sup>	<0,1	13,7
Nitrogênio Nitrito	mg L <sup>-1</sup> N	1 <sup>1</sup>	<0,001	<0,1
Nitrogênio Amoniacal	mg L <sup>-1</sup> N	1,5 <sup>1</sup>	<0,03	110
Sódio	mg L <sup>-1</sup> Na	200 <sup>1</sup>	<0,03	110
Sulfato	mg L <sup>-1</sup> SO <sub>4</sub>	250 <sup>1</sup>	<1	<10

<sup>1</sup> Padrão de Potabilidade da Portaria 518/04 do Ministério da Saúde.

<sup>2</sup> Valor Orientador de Intervenção estabelecido pela CETESB.

Fonte: Adaptado de CETESB (2010).

Os poços cadastrados do SAG dentro da UGRHI – 13 apresentam vazões para sua porção não confinada entre 1,3 e 377 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, com média de 75,7 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, e as profundidades variam de 50 a 371 m. Para a porção confinada as vazões são relativamente maiores, entre 6,5 e 352 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, com média de 3,529 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, e as

profundidades dos poços nessa porção são bastante variáveis, dependendo da espessura dos basaltos sobrejacentes, vão de 62 m até 608 m (IPT, 2006).

Os estudos e análises da água subterrânea da UGRHI – 13 são de extrema importância pois há uma grande demanda desse recurso para abastecimento público. Cerca de 97% dos municípios inseridos nessa bacia utilizam água subterrânea para abastecimento, e 70% desses municípios abastecem sua população exclusivamente por água subterrânea (CBH – TJ, 2018).

## 4 REFERENCIAL TEÓRICO

Este capítulo contém a revisão bibliográfica dos principais temas e as metodologias aplicadas nesse trabalho, sendo eles: interação rio-aquífero, isótopos estáveis e o ciclo do nitrogênio e suas relações com a água subterrânea.

### 4.1 Interação Rio-Aquífero

A presença de água no planeta é essencial para a existência da vida que conhecemos. Os padrões de vida são controlados por essa circulação de água que ocorre em todo o planeta. Entender como e onde a água circula e ainda compreender o ciclo hidrológico é a base para se construir uma gestão inteligente da água (POETER *et al.*, 2020).

O ciclo hidrológico é o movimento contínuo de água que acontece tanto sobre a superfície da Terra como nas outras esferas, como mostra a Figura 4.1. É um dos primeiros ciclos estudados durante a educação básica. Com ele é ensinado os princípios científicos fundamentais, que incluem a conservação da massa, a realidade de que as atividades humanas podem causar mudanças em escala global e o conceito de que processos distantes podem ter efeitos locais agudos (ABBOTT *et al.*, 2019).

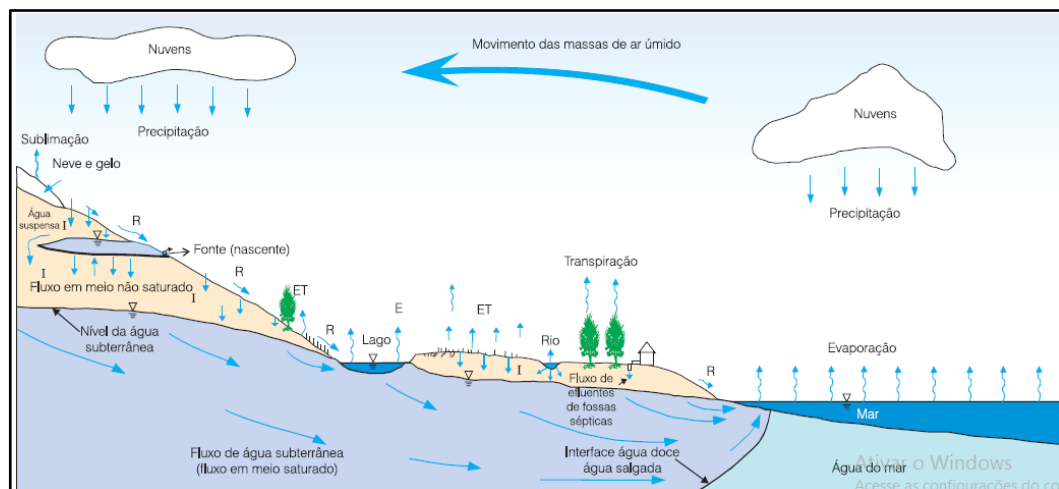


Figura 4.1 Representação esquemática do ciclo hidrológico (Retirado de MANOEL FILHO, 2008).

O ciclo hidrológico é um importante componente para todo o clima terrestre, uma alteração causada nele tem impacto direto nas secas, inundações, recursos hídricos e serviços ecossistêmicos (WU; CHRISTIDIS; SCOTT, 2013).

Nosso planeta está sob um crescente estresse, onde as atividades em terra estão se estendendo e se intensificando, o que faz com que a demanda de água seja muito maior em comparação com a utilização indígena e plantações mais antigas (LEVIA *et al.*, 2020).

As atividades humanas alteram o ciclo da água em formas distintas, mas de maneiras inter-relacionadas. Dentre essas formas se encontram a utilização da água para o gado e agricultura, o desmatamento e destruição de pântanos, e ainda as mudanças climáticas. Essas perturbações alteram a evapotranspiração, a recarga da água subterrânea, a descarga dos rios e a precipitação em escalas continentais fazendo com que o ciclo da água terrestre fique mais homogêneo, o que traz consequências para a resiliência do planeta. Uma homogeneização hidrológica pode influenciar o ciclo da água tanto diretamente, alterando as quantidades de fluxo de água, quanto indiretamente, modificando a sua qualidade (ABBOTT *et al.*, 2019; LEVIA *et al.*, 2019).

As políticas e a gestão do uso da terra precisam levar em conta feedbacks hidrológicos para evitar a homogeneização do ciclo da água terrestre e as ramificações resultantes para a saúde humana e sua prosperidade (LEVIA *et al.*, 2019). Para resolver as questões sobre a melhor forma para alcançar uma gestão inteligente da água deve-se começar com o reconhecimento de que ela é um fluido de circulação global essencial para a vida. E por ela ser um fluido de circulação global, os efeitos da atividade humana sobre ela não se limitam ao local onde a atividade ocorre, mas aos impactos em cascata ao redor do mundo (POETER *et al.*, 2020).

Compreender a recarga das águas subterrâneas, ou seja, as taxas nas quais as águas do aquífero são reabastecidas, é essencial para uma gestão eficiente dos recursos hídricos. A recarga das águas subterrâneas acontece por meio da precipitação que infiltra no solo chegando até a zona saturada ou pelos movimentos de corpos d'água superficiais para um aquífero. A recarga das águas subterrâneas mesmo sendo um dos componentes mais importantes nos estudos hidrogeológicos, é



também um dos menos compreendidos, devido as suas taxas que variam amplamente no espaço e no tempo, sendo difíceis de medir diretamente (HEALY, 2010).

Fisicamente, as águas subterrâneas se movem de áreas de recarga para áreas de descarga, onde elas descarregam em recursos hídricos superficiais (WOESSNER, 2020). A descarga da água subterrânea para os rios é a principal razão pela qual estes não secam, apesar de haver dias e até mesmo meses sem chuva. Os recursos hídricos subterrâneos e superficiais são totalmente conectados, respondendo às mudanças nas condições hidrológicas, e essa relação é de grande importância no entendimento do ciclo hidrológico. Esse conjunto de águas conectadas, forma uma área delimitada chamada de bacia hidrográfica. A descarga de água subterrânea é a principal, ou até mesmo a única fonte de fluxo de base na maioria das bacias hidrográficas. A troca entre as águas superficiais e subterrâneas ocorre em múltiplas escalas, taxas e intervalos de tempo (MANZIONE, 2015; POETER *et al.*, 2020; WOESSNER, 2020).

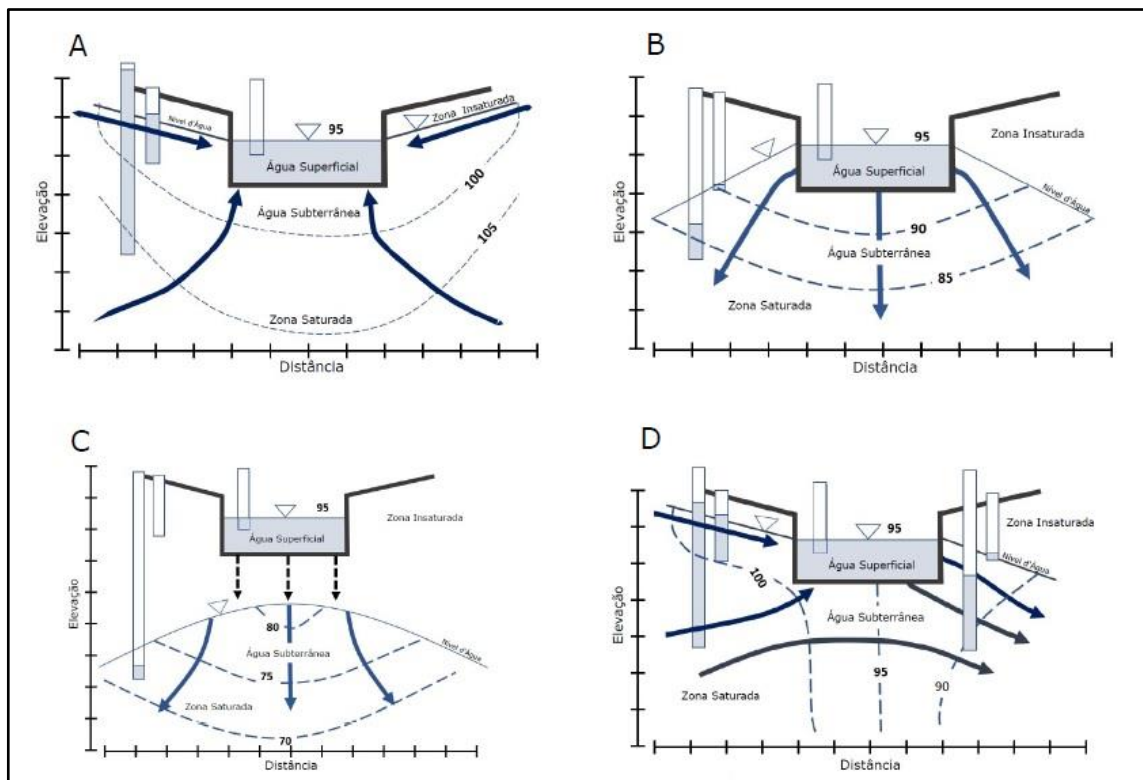
A interação entre as águas subterrâneas e um curso d'água pode acontecer de três formas: os cursos d'água ganham água com o influxo de água subterrânea através do seu leito, ou seja, eles ganham fluxo (rios efluentes), eles perdem água para as águas subterrâneas com o escoamento através do leito (rios influentes), ou ambos, ganhando em alguns momentos e perdendo em outros (WINTER *et al.*, 1999).

O que vai determinar se o rio vai ser efluente ou influente é a elevação do nível d'água que separa a zona saturada da não saturada nas suas proximidades. Se essa elevação estiver maior que a elevação do topo da água superficial do rio, esse rio vai ser um rio efluente (Figura 4.2A), e inversamente, se essa elevação estiver menor que a da cota da água superficial do rio, ele será um rio influente (Figura 4.2B e 4.2C). Para os rios influentes existem dois cenários, um em que a elevação do nível d'água que separa a zona saturada da não saturada permanece hidrológicamente conectado com o rio (Figura 4.2B), e outro em que a água superficial é separada do sistema de água subterrânea por uma zona vadosa, parcialmente saturada (Figura 4.2C) (HEALY, 2010; POETER *et al.*, 2020; WINTER *et al.*, 1999; WOESSNER, 2020).

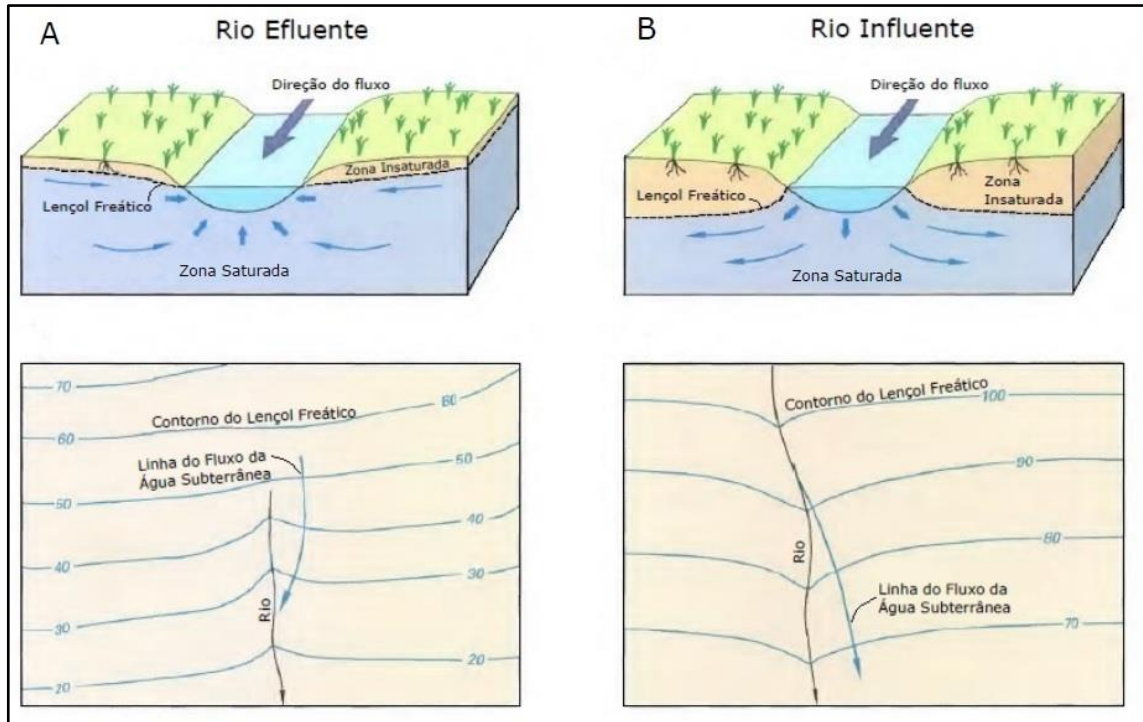
Na interação de água subterrânea com o rio, há também o cenário em que um fluxo direto ocorre quando a elevação do nível d'água que separa a zona saturada da não saturada é mais alta que a superfície da água do rio em um lado e mais baixo do

outro (Figura 4.2D). Nesse cenário, a água subterrânea está descarregando na água superficial de um lado e a água superficial está infiltrando no sistema de água subterrânea do outro (WOESSNER, 2020).

As conexões entre rios e aquíferos também podem ser avaliadas a partir de mapas potenciométricos, quando os contornos desse mapa estão apontando a uma direção a montante indicam que o rio é efluente, ou seja, está recebendo água (Figura 4.3A) e quando os contornos estão apontando a jusante indicam que o rio é influente, ou seja, ele está perdendo água (Figura 4.3B) (WINTER *et al*, 1999).



**Figura 4.2** A. Modelo conceitual para rios efluentes. B. Modelo conceitual para rios influentes, cenário em que a elevação do nível d'água que separa a zona saturada da não saturada está conectada com o rio. C. Modelo conceitual para rios influentes, cenário em que a elevação do nível d'água que separa a zona saturada da não saturada está desconectado do rio. D. Modelo conceitual de fluxo direto (Adaptado de WOESSNER, 2020).



**Figura 4.3** Conexões água superficial e subterrânea analisada a partir de mapas potenciométricos. **A.** Para rio efluente. **B.** Para rio influente (Adaptado de Winter *et al.*, 1999).

No entanto, essas características não são fixas para cada ambiente, se a elevação do nível d'água que separa a zona saturada da não saturada aumenta devido a um período mais úmido, um rio que antes era influente pode se tornar um rio efluente. Há ainda o período de seca em que a recarga da água subterrânea se torna limitada, então um rio que anteriormente possuía característica de efluente pode-se tornar influente (WOESSNER, 2020). O clima, a vegetação e a geomorfologia do terreno também influenciam na variação da altura da água do rio e da elevação do lençol freático (POETER *et al.*, 2020).

Embora muitas vezes exija uma instrumentação extensa, essa troca entre a água subterrânea e a água superficial não é apenas de interesse para hidrogeólogos, mas também para aqueles que fazem uma conexão dos sistemas ecológicos com os recursos de água superficial e ainda para aqueles que se concentram na troca de contaminantes (WOESSNER, 2020).

É de grande importância para a proteção dos recursos hídricos a compreensão e a quantificação dos processos e caminhos entre as águas subterrâneas e superficiais, em especial quando se trata de casos de contaminação, pois é

fundamental o conhecimento da taxa de fluxo de massas dessa interação para poder implementar as melhores medidas de restauração para o local afetado (KALBUS; REINSTORF; SCHIRME, 2006).

## 4.2 Isótopos Estáveis

Um elemento químico é definido por seu número de prótons e nêutrons. A soma de seus prótons e nêutrons dá a sua massa atômica. Os isótopos são átomos de um mesmo elemento químico que possuem número de prótons iguais, mas um número de nêutrons distintos, portanto, também possuem massas distintas. Muitos elementos possuem pelo menos dois isótopos, estes podem ser estáveis ou radioativos. Os isótopos estáveis recebem esse nome pela razão de não alteraram a sua massa ao longo de sua existência, o que não acontece com os radioativos, que podem mudar suas massas por emissão de energia ou partículas subatômicas (CLARK; FRITZ, 1997; MARTINELLI *et al.*, 2009, MOOK, 2000).

A molécula da água é constituída por dois elementos, o hidrogênio e o oxigênio, que possuem isótopos estáveis: os mais leves ( $^1\text{H}$  e  $^{16}\text{O}$ ), ou seja, com menor massa atômica e que são mais abundantes (Tabela 4.1), e os mais pesados ( $^2\text{H}$ ,  $^{17}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$ ), que possuem uma massa atômica maior e são encontrados em uma menor quantidade (MARTINELLI *et al.*, 2009; MOOK, 2000).

**Tabela 4.1** Isótopos estáveis da água.

Isótopos Estáveis	Oxigênio			Hidrogênio	
	$^{16}\text{O}$	$^{17}\text{O}$	$^{18}\text{O}$	$^1\text{H}$	$^2\text{H}$
Abundância Natural (%)	99,769	0,037	0,204	96,307	0,015
Expresso como	-	$^{17}\delta$ ou $\delta^{17}\text{O}$	$^{18}\delta$ ou $\delta^{18}\text{O}$	-	$^2\delta$ ou $\delta^2\text{H}$ ou $\delta\text{D}$
Padrão	VSMOW (‰)				
Razão Isotópica	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$			$^2\text{H}/^1\text{H}$	
	0,00204			0,015	

Fonte: Modificado de Mook, 2000.

Devido as variações muito pequenas na abundância dos isótopos, para determinar a razão isotópica (R) de um determinado elemento é feita a relação entre o isótopo mais raro e o mais abundante, conforme observado pela Equação 2 (MOOK, 2000).

$$R = \frac{\text{abundância do isótopo raro}}{\text{abundância do isótopo abundante}} \quad \text{Equação 2.}$$

Para determinar as razões isotópicas, inicialmente foi utilizado um padrão baseado na composição média da água dos oceanos, o SMOW (*Standard Mean Ocean Water*) apresentado por Craig (1961). Atualmente, para representar as razões isotópicas é utilizado a notação delta ( $\delta$ ), que representa a razão medida na amostra em relação a um padrão de referência mundial do IAEA (*International Atomic Energy Agency*) que substituiu o SMOW, o VSMOW (*Vienna Standard Mean Ocean*). A equação 3 apresenta esse cálculo para a composição isotópica do oxigênio.

$$\delta^{18}O_{amostra} = \left[ \frac{m(^{18}O/^{16}O)_{amostra}}{m(^{18}O/^{16}O)_{referência}} - 1 \right] \times 1000\text{‰ VSMOW} \quad \text{Equação 3.}$$

Na natureza existe um processo que altera o conteúdo isotópico, ele é chamado de fracionamento isotópico. É um fenômeno cuja mudança de transição de estado físico ou químico a outro em um composto altera a razão isotópica de um determinado elemento. Podendo ser de três diferentes tipos: termodinâmico (em sistemas de equilíbrio físico ou químico), cinético (em reações biogeoquímicas unilaterais ou irreversíveis) e fracionamento de transporte durante processos difusivos (MOOK, 2000).

Craig (1961) observou uma forte relação entre os valores de  $\delta^{18}O$  e  $\delta^2H$  nas águas meteóricas, e determinou uma reta linear global, denominada Reta Meteórica Global (GMWL – *Global Meteoric Water Line*, em inglês), expressa por meio da equação 4. Essa reta possui uma inclinação de 8, e amostras de todo mundo podem ser plotadas a essa inclinação, podendo ser superiores ou inferiores a esse valor. Amostras com valores maiores ou iguais a 8 indicam enriquecimento isotópico (CRAIG, 1961). Nota-se que é usado como uma referência SMOW nessa equação de Craig, VSMOW só foi introduzido mais de uma década depois (CLARK; FRITZ, 1997).

$$\delta^2H = \delta^{18}O + 10\text{‰}SMOW \quad \text{Equação 4.}$$

As relações entre  $\delta^{18}O$ - $\delta^2H$  podem ser alteradas por fatores climáticos e geográficos locais, o que produz retas com inclinações e interceptos distintos, chamadas de Retas Meteóricas Locais (LMWL – *Local Meteoric Water Line*, em inglês), ela deve ser construída com dados de pelo menos um ano de monitoramento (PUTMAN *et al.*, 2019; CLARK; FRITZ, 1997).

Dansgaard (1964) definiu um parâmetro de bastante importância nas águas meteóricas, o excesso de deutério (d), que é definido para uma inclinação 8 da reta e pode ser calculado para toda precipitação pela equação 5. Sua variação está associada a variações de umidade e evaporação, o que possibilita identificar processos de evaporação (DANSGAARD, 1964).

$$d = \delta^2H - 8 \times \delta^{18}O \quad \text{Equação 5.}$$

É indicado um processo de evaporação durante a precipitação, infiltração de água do solo ou ainda nas águas superficiais, quando os valores dos isótopos são plotados junto da GMWL e eles acabam ficando abaixo dessa linha (CLARK; FRITZ, 1997; MOOK, 2000).

#### 4.2.1 Isótopos Estáveis em Estudos de Interação entre Águas Superficiais e Subterrâneas

Em estudos ambientais, o uso de isótopos estáveis é fundamentado pelo fato de que a sua composição isotópica varia de forma previsível, de acordo com a movimentação do elemento através dos diversos compartimentos de um ecossistema (MARTINELLI *et al.*, 2009). A GMWL e a LMWL são bastante utilizadas para poder comparar a interação entre as águas meteóricas, superficiais e subterrâneas em todo o mundo (ADAMS *et al.*, 2001; BATISTA *et al.*, 2018; BATISTA; SANTOS; GASTMANS, 2017; HERCZEG *et al.*, 1992; YIN *et al.*, 2011). Para estudos regionais ou locais de água subterrânea ou superficial, é de grande importância comparar esses dados com a LMWL, mas esta deve ter sido confeccionada utilizando dados de uma estação de monitoramento mais próxima o possível (CLARK; FRITZ, 1997).

Para estudos de proveniência de águas subterrâneas e para o esclarecimento dos mecanismos de recarga é necessário entender a questão de como os sinais meteóricos são transferidos para a água subterrânea durante a recarga, o que ainda é um desafio. Em alguns casos a composição isotópica da água subterrânea será igual à composição média anual ponderada da precipitação, em outros, importantes desvios são encontrados que não representam esse valor ponderado. Isto pode acontecer devido a interferência do ambiente de recarga, perdas de evaporação e transpiração, variações sazonais e o tempo de residência dessa água dentro do ambiente de recarga que pode variar de dias a anos (CLARK; FRITZ, 1997).

A interferência das variações sazonais existentes na relação entre a recarga e a precipitação é uma questão importante para esse entendimento. Quando há um desvio da composição isotópica das águas subterrâneas em relação à média ponderada da precipitação, pode indicar a que a recarga acontece devido a intensidade de chuva, sendo na estação seca ou chuvosa, ou devido a sazonalidade, ou seja, inverno e verão (GASTMANS *et al.*, 2021; JASECHKO, 2019)

Essas diferenças na composição podem acontecer pelo fato de ser uma pequena porcentagem da precipitação que realmente infiltra para a zona saturada, o que acaba por modificar significativamente o sinal isotópico das águas subterrâneas. As variações isotópicas observadas na precipitação podem ser atenuadas e possuir tendências sazonais, o que acaba influenciando as águas subterrâneas. As composições isotópicas são fundamentais para compreender essas interações (CLARK; FRITZ, 1997).

A recarga é diretamente ligada aos padrões climáticos. Em regiões de clima árido e temperado, a taxas de recarga são frequentemente maiores no inverno do que no verão. Já em regiões de clima tropical ela acontece na estação chuvosa, que acaba coincidindo com o verão (JASCHKO *et al.*, 2014).

Muitos estudos de investigações hidrogeológicas têm utilizado as diferenças entre as razões isotópicas de amostras de precipitação, de água superficial e subterrânea para compreender as interações entre água superficial e subterrânea (BATISTA *et al.*, 2018; COSTA *et al.*, 2007; FONTES *et al.*, 2011; GALVÃO *et al.*, 2016; GALVÃO *et al.*, 2017; YEH *et al.*, 2014).

A variação na composição isotópica das águas superficiais pode indicar que seu fluxo é abastecido por fontes distintas, sendo águas advindas da precipitação no período chuvoso e fontes subterrâneas no período seco (FONTES *et al.*, 2011). Porém existem rios que não apresentam essa variação, tendo seu fluxo abastecido apenas por águas subterrâneas (BATISTA *et al.*, 2018; GALVÃO *et al.*, 2017) ou apenas por águas meteóricas (GALVÃO *et al.*, 2016).

Ao se tratar das águas subterrâneas, muitos aquíferos apresentam composições isotópicas que indicam que suas águas são provenientes da precipitação (COSTA *et al.*, 2007; GALVÃO *et al.*, 2016; GALVÃO *et al.*, 2017), outros que indicam uma mistura da precipitação com a água do rio (YEH *et al.*, 2014).

Como visto pelos estudos citados anteriormente, os isótopos estáveis podem trazer uma grande contribuição aos estudos de investigações hidrogeológicas. Quando se trata da compreensão de como acontece a interação entre as águas superficiais e subterrâneas de uma determinada bacia, a utilização desse recurso pode ser de grande auxílio. Além disso, a comparação feita entre essas águas com as águas da precipitação local também pode trazer conhecimento do processo de recarga da bacia estuda.

### **4.3 Ciclo de Nitrogênio e sua Relação com as Águas Subterrâneas**

O nitrogênio (N) é um nutriente essencial para todos os organismos vivos. Ele está presente na natureza em abundância. Quando está em seu formato gasoso (N<sub>2</sub>) compõe cerca de 78% dos gases da atmosfera. É possível encontrá-lo nas rochas, no fundo dos oceanos e nos sedimentos (EMBRAPA, 2017; GOMES *et al.*, 2000).

O ciclo do nitrogênio (Figura 4.5) é um ciclo biogeoquímico que acontece devido a uma sequência de reações de oxi-redução, interferidas por microorganismos que obtém energia devido as mudanças que ocorrem durante os estados da oxi-redução (MARTINELLI, 2007). Esse ciclo envolve etapas de fixação, amonificação, nitrificação e desnitrificação.



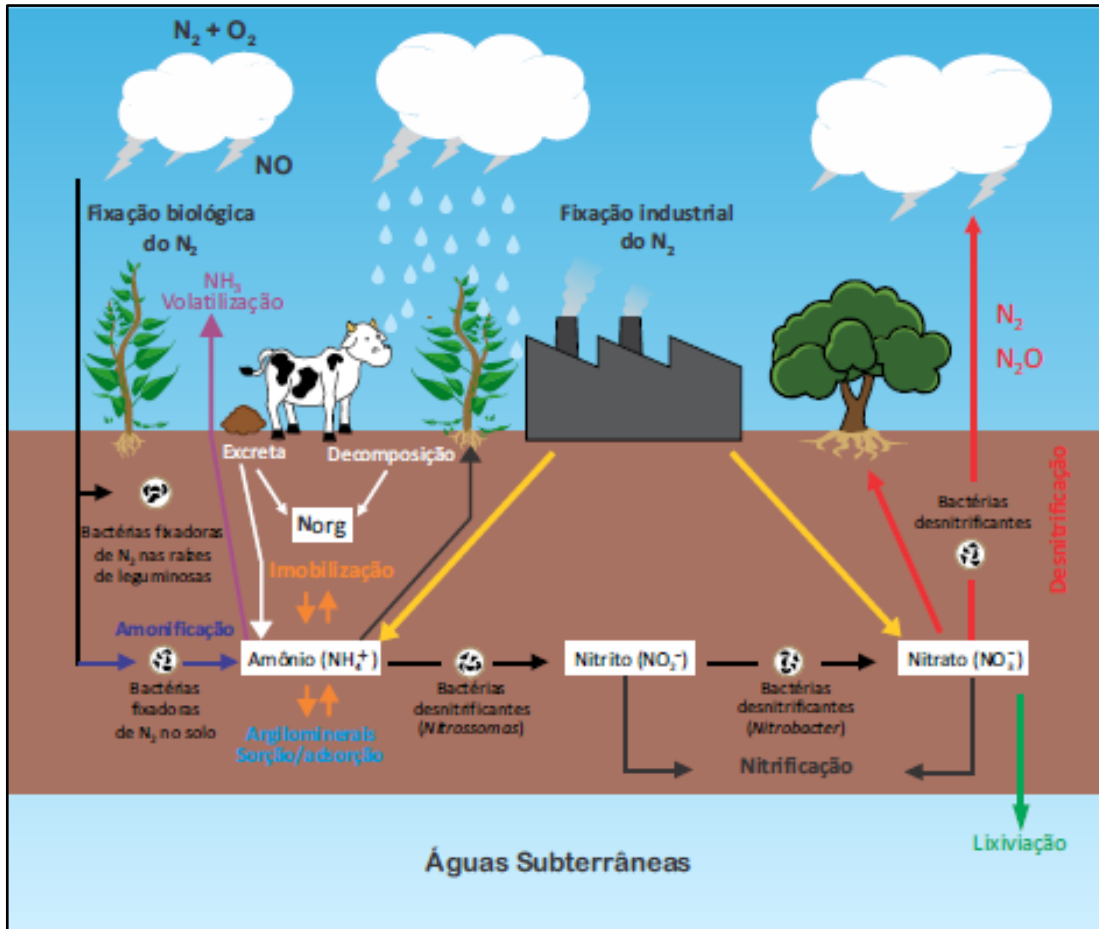


Figura 4.4 Ciclo do nitrogênio (Retirado de São Paulo, 2019).

Os tecidos vegetais são decompostos por organismos do solo que buscam energia através de um processo chamado mineralização. Esses organismos transformam o nitrogênio orgânico presente na matéria orgânica em sua forma iônica, amônio ( $NH_4$ ), que a seguir é convertido em nitrato ( $NO_3^-$ ), pelo processo de nitrificação (MARTINELLI, 2007).

O processo de desnitrificação é definido quando há redução microbiológica de nitrato para óxido nitroso ( $N_2O$ ) ou para o nitrogênio em sua forma gasosa ( $N_2$ ). Esse processo é definido por microbiologistas como uma redução respiratória do nitrato ou nitrito para as formas gasosas ( $NO$ ,  $N_2O$  e  $N_2$ ). Ou seja, na ausência de oxigênio para a respiração aeróbia normal, ocorre a respiração anaeróbia onde os microorganismos utilizam o nitrato como acceptor terminal de elétrons (EMBRAPA, 2017).

O nitrato possui uma maior mobilidade e não fica retido na fase sólida do solo. Ao percolar água ao longo do perfil do solo ele é lixiviado podendo alcançar grandes magnitudes com riscos de contaminação das águas superficiais e subterrâneas (JADOSKI *et al.*, 2010; MARTINELLI, 2007). Devido a essa constante reciclagem entre as plantas e solo, se não acontecesse perdas devido a lixiviação profunda e a desnitrificação, o ciclo interno do nitrogênio poderia ser considerado infinito (GOMES *et al.*, 2000; MARTINELLI, 2007).

A principal alteração feita pelo homem no ciclo do nitrogênio deu-se a partir da grande produção dos fertilizantes nitrogenados. Houve um aumento significativo na produtividade de várias culturas com o aparecimento desses fertilizantes. Porém, a aplicação dos fertilizantes nitrogenados estimula a desnitrificação, por aumentar o conteúdo de nitrato no solo. Além disso, seu uso pode trazer consequentes problemas ambientais, devido à baixa eficiência da utilização do nitrogênio pelas plantas, causando perdas para o meio ambiente como, volatilização da amônia, a lixiviação do nitrato e a emissão do óxido nitroso (EMBRAPA, 2017; MARTINELLI, 2007).

A lixiviação do nitrato resulta uma descida do nitrogênio para profundidades abaixo das atingidas pelas raízes, podendo contaminar as águas subterrâneas. A quantidade de nitrato lixiviada varia de acordo com o quanto acima do necessário para a absorção das plantas foi acumulado no solo e o volume da água de drenagem (EMBRAPA, 2017). Ela também colabora com um grande aumento na atividade biológica nas águas superficiais, causando o fenômeno chamado eutrofização. Esse fenômeno acontece quando há uma grande quantidade de nitrato lixiviado para o curso d'água, causando uma excessiva produção de algas e plantas aquáticas. Quando essa excessiva produção de algas é cessada, elas iniciam o processo de decomposição. Os organismos decompositores utilizam esse O<sub>2</sub> dissolvido na água para obter a energia necessária para o processo. A falta de oxigênio dissolvido na água gera inúmeras alterações químicas e biológicas (EMBRAPA, 2017; MARTINELLI, 2007). Smith e Schindler (2009) citam como problemas causados pela eutrofização o aumento na incidência de peixes mortos, redução na diversidade de peixes mortos, turbidez, sabor e odor na água, problemas para o tratamento de água potável, dentre outros.

É comum a ocorrência de baixos teores de nitrato nas águas subterrâneas, pois ele representa o estágio final da decomposição da matéria orgânica e pode ser originado de formações geológicas pelo processo de interação da água-rocha (CETESB, 2010; SÃO PAULO, 2019). Apesar dele em si não ser tóxico, quando encontrado em teores mais altos ele passa a ser considerado um contaminante (EMBRAPA, 2017).

Por meio de um monitoramento realizado pela CETESB foram indicados valores de referência de qualidade para águas subterrâneas dos aquíferos do estado de São Paulo. Esses valores são considerados valores-base com fim de orientar a definição de ações de prevenção e controle de contaminação das águas subterrâneas. O Aquífero Guarani apresenta um valor de  $0,3 \text{ mg N L}^{-1}$  (CETESB, 2019).

Segundo a Portaria nº 518/04 do Ministério da Saúde e para a Portaria de Consolidação GM/MS nº 888 de 04 de maio de 2021, para substâncias químicas que representam risco à saúde é definido como valor de padrão de potabilidade da água a concentração de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{N-NO}_3^-$  (BRASIL, 2004). Para a CETESB é considerado  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  como um valor de prevenção. Santos (2008), aponta que concentrações acima de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  de nitrato podem ser indicativo de contaminação antrópica da água subterrânea, uma vez que esse íon normalmente é encontrado em baixos teores nas águas subterrâneas.

Dentro da UGRHI-13 há 20 poços tubulares utilizados para abastecimento público que são monitorados pela CETESB. Porém, nenhum poço se encontra dentro da área da Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira, os mais próximos estão localizados a norte da sub-bacia, sendo o SG0033P, localizado no município de Dourado, que capta água do Aquífero Serra Geral, e o GU00111P, localizado no município de Ribeirão Bonito, e que capta água do Aquífero Guarani. O segundo apresentou concentração de nitrato acima do valor de prevenção ( $5 \text{ mg.L}^{-1}$ ) durante todo o período monitorado (2007 a 2018) atingindo o valor máximo de  $8 \text{ mg.L}^{-1}$  na primeira campanha de amostragem do ano de 2013 (CETESB, 2019).

Um estudo para avaliar a qualidade das águas superficiais e subterrâneas do município de Brotas realizado no período de setembro de 2013 a julho de 2014, encontrou concentrações de nitrato que variaram de  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $2,96 \text{ mg.L}^{-1}$  em 7 pontos de águas superficiais e de  $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $3,5 \text{ mg.L}^{-1}$  em 3 pontos de água

subterrânea (SANTOS, 2015). Um outro estudo referente a hidrogeoquímica e qualidade das águas superficiais em 17 pontos na Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira encontrou concentrações de nitrato que variaram de 0,23 mg.L<sup>-1</sup> a 4,89 mg.L<sup>-1</sup>, tendo três pontos onde as concentrações estavam mais elevadas, apresentando 2,75 mg.L<sup>-1</sup>, 4,01 mg.L<sup>-1</sup> e 4,89 mg.L<sup>-1</sup> (BATISTA; GASTMANS, 2015).

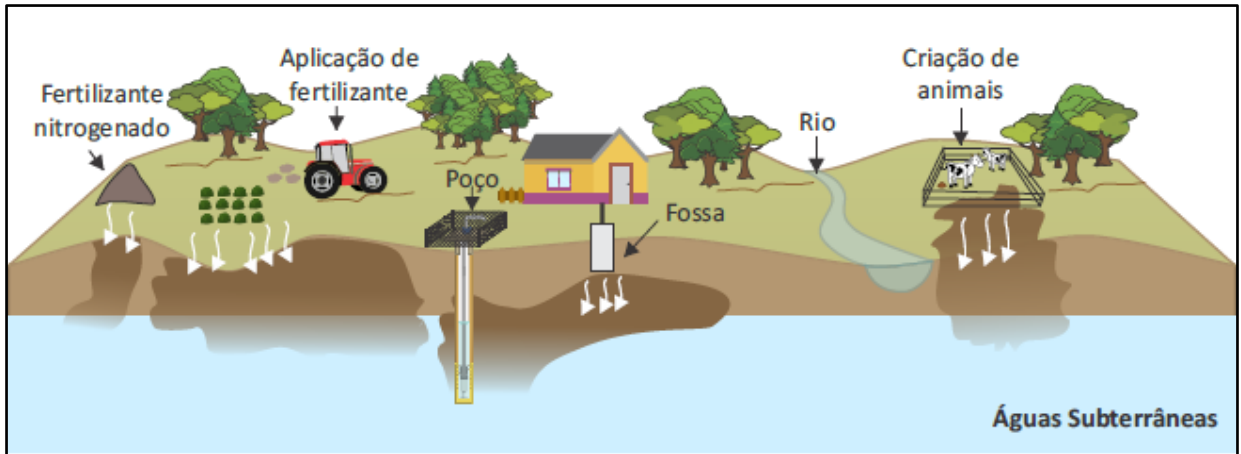
O ânion nitrato pode ser microbiologicamente reduzido no trato gastrointestinal para nitrito, ocasionando intoxicações graves. O nitrito ao passar para a corrente sanguínea reage com a hemoglobina, proteína responsável pelo transporte de oxigênio às células do corpo, gerando um composto chamado metahemoglobina, que causa uma diminuição da capacidade de transporte de oxigênio para o corpo. A metahemoglobina, também chamada de síndrome do bebê azul, é mais fatal para bebês com menos de seis meses de idade (GOMES *et al.*, 2000; EMBRAPA, 2017; SÃO PAULO, 2019).

Quando a água contendo acima de 10 mg.L<sup>-1</sup> de nitrato é ingerida, além da metahemoglobina, também pode ser a causa de alguns tipos de câncer, como no sistema linfático e gástrico, de problemas no sistema reprodutivo tanto em seres humanos como em animais, dentre outras inúmeras complicações na saúde humana e animal (EMBRAPA, 2017; SÃO PAULO, 2019).

As principais origens do nitrato que chega até a água subterrânea, podem estar relacionadas a atividades agrícolas para as áreas rurais e esgotos sanitários para as áreas urbanas (SÃO PAULO, 2019).

#### *4.3.1 A problemática do nitrato nas áreas rurais*

Nas áreas rurais, as fontes potenciais de contaminação da água subterrânea por nitrato são as atividades agrícolas, devido a utilização e manejo incorreto de fertilizantes nitrogenados. Porém, a criação de animais com um armazenamento inadequado de seus dejetos, a decomposição de resíduos orgânicos, assim como o sistema de saneamento *in situ*, por exemplo, as fossas sépticas e negras também podem ser origens de nitrato (Figura 4.6) (SÃO PAULO, 2019).



**Figura 4.5** Potenciais fontes de contaminação das águas subterrâneas por nitrato nas áreas rurais. (Retirado de São Paulo, 2019).

Gomes *et al.* (2000) refletem sobre as intensivas atividades agrícolas especialmente em áreas de recarga de aquíferos, e colocam que os agroquímicos, principalmente o nitrato, merece ter um uma atenção especial em seu comportamento pois podem interferir na qualidade da água subterrânea.

Inúmeros trabalhos, realizados em diversas regiões do mundo, vem retratando essa problemática das atividades agrícolas com a contaminação por nitrato nas áreas rurais (BÖHLKE, 2002; GILMORE *et al.*, 2016; MOURA *et al.*, 2015; RIBEIRO *et al.*, 2002; SPALDING *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2016). Apesar de serem escassos, alguns estudos apresentam a relação da carga do nitrato com a contaminação das águas superficiais, onde utilizam uma amostragem tanto das águas superficiais quanto das subterrâneas (GILMORE *et al.*, 2016; GILMORE *et al.*, 2021). No Brasil ainda são poucos os estudos que apresentam essa relação com a água superficial, normalmente eles são mais voltados apenas para contaminação das águas subterrâneas (BIGUELINI; GUMY, 2012; MOURA *et al.*, 2015; STRADIOTO; TERAMOTO; CHANG, 2019; VARNIER; HIRATA, 2002).

A EMBRAPA em 2014 fez um estudo no Brasil para avaliar a contaminação por agrotóxicos e nitrato de origem agrícola. Nesse estudo foi observado que os resíduos de agrotóxicos e de nitrato são frequentemente detectados, mesmo com a carência de monitoramentos pelas regiões do Brasil. E que apesar das concentrações encontradas, na maioria dos casos, estarem normalmente abaixo de valores críticos, os resultados devem ser analisados com cautela pois eles não permitem estabelecer

um panorama afirmativo a respeito da contaminação do solo e da água. É visto que o Brasil possui uma legislação que trata esse uso, com diversas iniciativas para tornar o uso dessas substâncias mais seguras para a saúde humana e para o meio ambiente. Porém, muitas dessas iniciativas não foram devidamente implementadas. Dar o passo para implementação dessas medidas regulatórias e incentivo a pesquisa para geração de informações são de extrema importância para esse quadro, para assim poder alcançar a sustentabilidade no meio rural (EMBRAPA, 2014).

Além dos fertilizantes nitrogenados, a vinhaça também é muito utilizada para na fertirrigação (ANDRADE, 2012; REIS; HU, 2017; SOUZA *et al.*, 2015). Ao combinar o uso de fertilizante nitrogenado com a vinhaça pode resultar uma maior produtividade (SILVA *et al.*, 2019).

A vinhaça é resultante do processo de produção de etanol, e sua aplicação no solo agrícola é feita há muitos anos por grande parte das terras do estado de São Paulo. Ela é rica em nitrogênio, potássio e matéria orgânica. Quando colocada no solo, pode gerar mudanças nas propriedades químicas, fazendo com que as plantas tenham um aumento na disponibilidade desses elementos. Porém, ela também influencia nas características físicas do solo, causando uma maior capacidade de infiltração da água, tendo uma maior probabilidade de lixiviação, o que pode ocasionar uma alteração na qualidade das águas subterrâneas, e até mesmo, a contaminação. Os responsáveis pela geração são vinhaça são as usinas de açúcar e álcool (CETESB, 2018).

A CETESB em 2018 elaborou uma regulamentação de critérios técnicos para o plano de monitoramento das águas subterrâneas. Essa regulamentação aponta que as usinas de açúcar e álcool devem implantar um plano de monitoramento das águas subterrâneas, conforme previsto na Norma Técnica P4.231/2015. Essa norma estabelece os critérios para calcular à dose de vinhaça a ser aplicada no solo, além do seu armazenamento e transporte.

A determinação da dose de aplicação de vinhaça deverá ser calculada em função da necessidade da cultura. A dosagem máxima de vinhaça a ser aplicada em cultura de cana-de-açúcar será determinada pela equação abaixo (CETESB, 2018).

$$m^3 de \frac{vinhaça}{ha} = \frac{[(0,05 \times CTC - ks) \times 3744 + 185]}{kvi} \quad \text{Equação 6.}$$

Onde:

0.,05 = 5% da CTC,

CTC = Capacidade de Troca Catiônica, expressa em  $\text{cmolc/dm}^3$ ,

$k_s$  = concentração de potássio no solo, expresso em  $\text{cmolc/dm}^3$ , à profundidade de 0 a 0,80 metros,

3744 = constante para transformar os resultados da análise de fertilidade, expressos em  $\text{cmolc/dm}^3$  ou  $\text{meq/100cm}^3$ , para kg de potássio em um volume de 01 (um) hectare por 0,80 metros de profundidade,

185 = massa, em kg, de  $\text{K}_2\text{O}$  extraído pela cultura por hectare, por corte,

$k_{vi}$  = concentração de potássio na vinhaça, expressa em kg de  $\text{K}_2\text{O/m}^3$ , apresentada em boletim de resultado analítico, resultante da média anual obtida nas análises semanais ou da média obtida nas análises semestrais.

Além disso, essa regulamentação da CETESB (2018) também indica que as usinas devem implementar poços de monitoramento nas áreas de aplicação de vinhaça, com entregas de relatórios anuais para que seja feito um monitoramento das águas subterrâneas do estado. Caso haja a constatação de desconformidade nos resultados, estes serão avaliados pela CETESB para estabelecer ações de controle necessárias.

Apesar da vinhaça possuir características efetivas para um aumento na produtividade de cana-de-açúcar, sua carga poluente pode até ser maior que a do esgoto doméstico (JUNQUEIRA *et al.*, 2009). A vinhaça pode ser transportada da área de fertirrigação pela lixiviação podendo atingir a água subterrânea. Quando isso acontece, seus componentes seguem o percurso natural da água podendo atingir, através da descarga do aquífero, algum corpo d'água superficial. Ela também pode atingir as águas superficiais através do escoamento superficial (KIANG; BASSO; SOTO, 2017).

As condições do solo local, a profundidade do lençol freático, a proximidade de nascentes, a capacidade de absorção do solo e a intensidade da aplicação de vinhaça são fatores que influenciam na contaminação de águas subterrâneas pela vinhaça (KIANG; BASSO; SOTO, 2017).

Apesar de ainda serem um pouco escassos, há estudos em que apontam que a maioria das áreas onde ocorre o cultivo da cana-de-açúcar e conseqüentemente aplicação de vinhaça, há um potencial maior de contaminação em seus recursos hídricos principalmente por um dos seus principais elementos que é o nitrato (BARBALHO; CAMPOS, 2010; JUNQUEIRA *et al.*, 2009; SOTO *et al.*, 2015).



## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização desse estudo, além da análise das concentrações de nitrato dentro da bacia, diversas técnicas e métodos clássicos em estudos de hidrologia isotópica foram utilizados. O estudo foi dividido em quatro etapas, representadas de forma resumida no fluxograma da Figura 5.1, e envolveram: levantamento bibliográfico, levantamento de campo, análises laboratoriais e análise dos resultados e discussões.

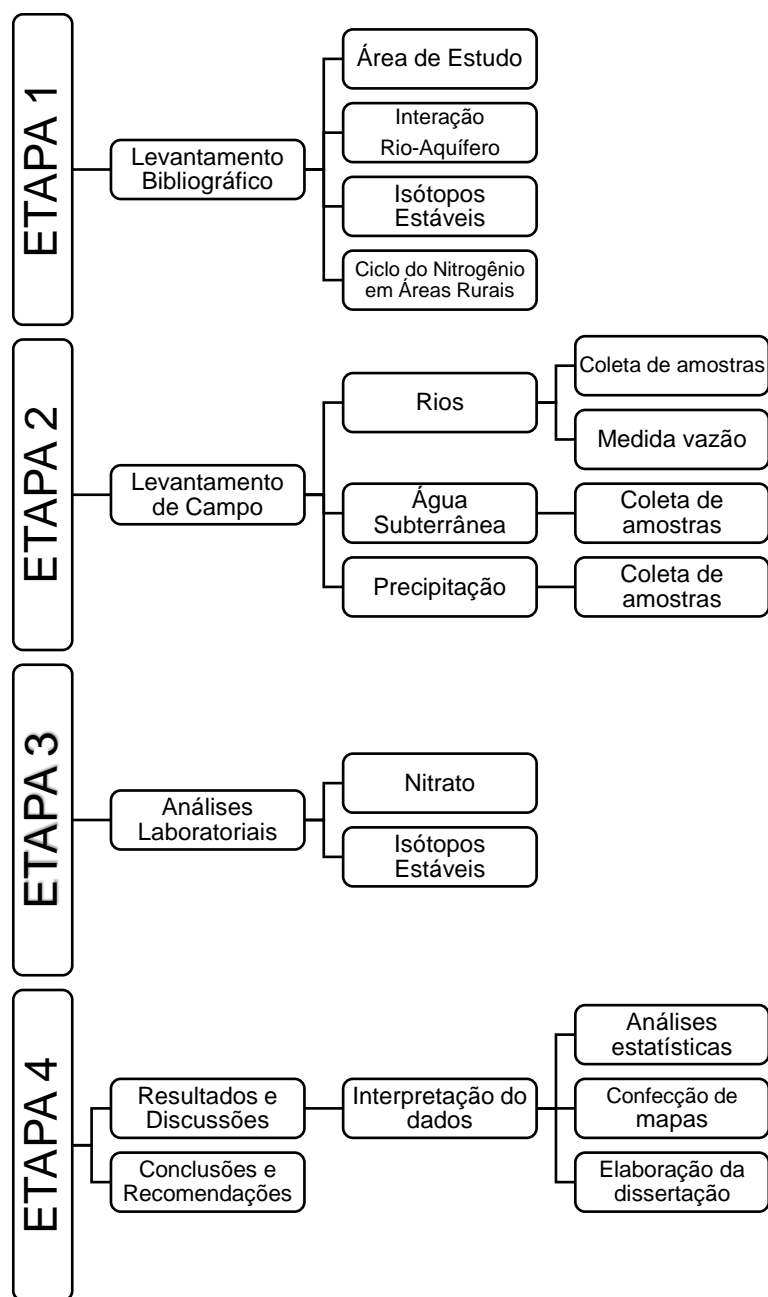


Figura 5.1 Fluxograma de atividades para desenvolvimento do estudo.

## 5.1 Levantamento Bibliográfico

Nesta primeira etapa do estudo realizou-se um levantamento bibliográfico para compreender as características principais da área de estudo (informações gerais, geologia e hidrogeologia) e as metodologias utilizadas no desenvolvimento do trabalho. Tendo como foco principal publicações científicas que visavam entender a interação rio-aquífero com o auxílio de isótopos estáveis e ainda a análise da contaminação por nitrato em áreas rurais. O levantamento foi feito utilizando publicações científicas, dissertações, teses, mapas, dentre outros.

## 5.2 Levantamento de Campo

Os levantamentos de campo foram realizados durante o período de um ano hidrológico, para serem verificadas as diferenças de contribuições do fluxo superficial e da descarga subterrânea tanto na estação seca quanto na estação chuvosa, e envolveram uma série de atividades: coleta de amostras de água superficial, subterrânea e da precipitação, e medições de vazões nos cursos d'água.

Inicialmente, foi realizada uma etapa de campo para reconhecimento da área de estudo e seleção dos pontos (rios) para amostragem. Foram selecionados três rios como pontos de amostragem (R1, R2 e R3) que apresentaram as maiores concentrações de nitrato segundo Batista e Gastmans (2015), além disso foram consideradas as condições de acesso e segurança para os trabalhos de campo.

Mensalmente foram coletadas amostras representativas da água superficial (A) e da descarga subterrânea no leito (D) desses rios. As campanhas de amostragem foram iniciadas em setembro de 2019, porém para o rio 3 (R3) foi iniciado no mês de outubro. Em função da pandemia da COVID-19 essa frequência foi interrompida, não havendo campanhas de amostragem nos meses de abril, maio, agosto e setembro de 2020.

Para a representação das águas subterrâneas foram coletadas amostras em poços tubulares (identificadas com a letra P) e nascentes de água, denominadas neste estudo como surgências (identificadas com a letra S), localizados próximos aos rios amostrados.

Assumindo uma homogeneidade química e isotópica as amostras de água subterrânea foram coletadas em apenas uma vez em cada ponto, exceto pela surgência próxima ao R2 (S2) que foram feitas duas amostragens. Elas foram realizadas conforme os pontos puderam ser acessados, não tendo uma data previamente determinada. Essas amostras serão utilizadas para comparar com os resultados encontrados na amostragem dos rios.

A Tabela 5.1 apresenta uma síntese dos pontos amostrados.

**Tabela 5.1** Síntese dos pontos amostrados.

		Amostras/Siglas	Nº de Amostras		
			Isótopos	Nitrato	
ÁREA 1	Rio (R1)	Água Superficial (R1A)	9	9	
		Descarga Subterrânea (R1D)	9	9	
	Água Subterrânea	Poço (P1)	1	1	
		Surgências	S1a	1	-
			S1b	1	1
ÁREA 2	Rio (R2)	Água Superficial (R2A)	9	9	
		Descarga Subterrânea (R2D)	9	9	
	Água Subterrânea	Poço (P2)	8	-	
		Surgência (S2)	2	2	
ÁREA 3	Rio (R3)	Água Superficial (R3A)	8	8	
		Descarga Subterrânea (R3D)	8	8	
	Água Subterrânea	Poço (P3)	1	1	

As amostras foram coletadas visando um entendimento da interação rio-aquífero na sub-bacia estudada bem como avaliar as concentrações de nitrato e razões isotópicas presente nelas.

Após coletadas as amostras foram refrigeradas e encaminhadas para os laboratórios para a realização das análises isotópicas e das concentrações de nitrato.

As etapas de cada processo serão descritas nos tópicos abaixo.

### *5.2.1 Rios*

A Figura 5.2 mostra o mapa de localização da Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira e detalhes dos rios selecionados para amostragem, enquanto a Tabela 5.2 apresenta suas localizações geográficas. As coordenadas foram obtidas no local através de um aparelho GPS manual da marca Garmin, modelo Etrex Vista. Esses pontos estão localizados na zona 22S, foi utilizado o Sistema de Coordenadas UTM, SIRGAS2000.

Os rios selecionados possuem suas margens bem preservadas, com faixa de vegetação natural em praticamente em toda a sua extensão. Durante o período amostrado, todas os rios apresentaram um aumento no nível d'água no período chuvoso e apenas a D3 apresentou alterações na turbidez também nesse período.

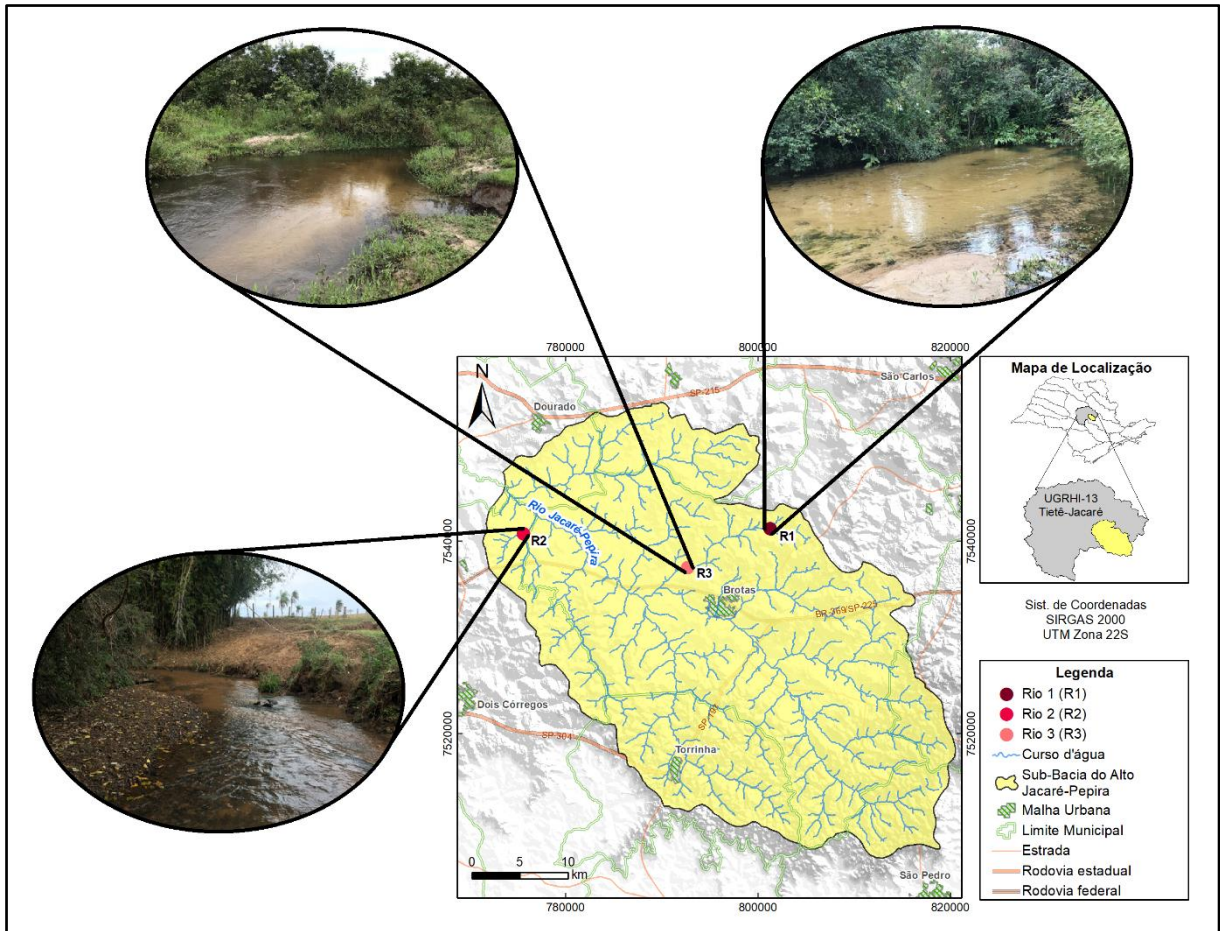


Figura 5.2 Localização e detalhe dos rios amostrados.

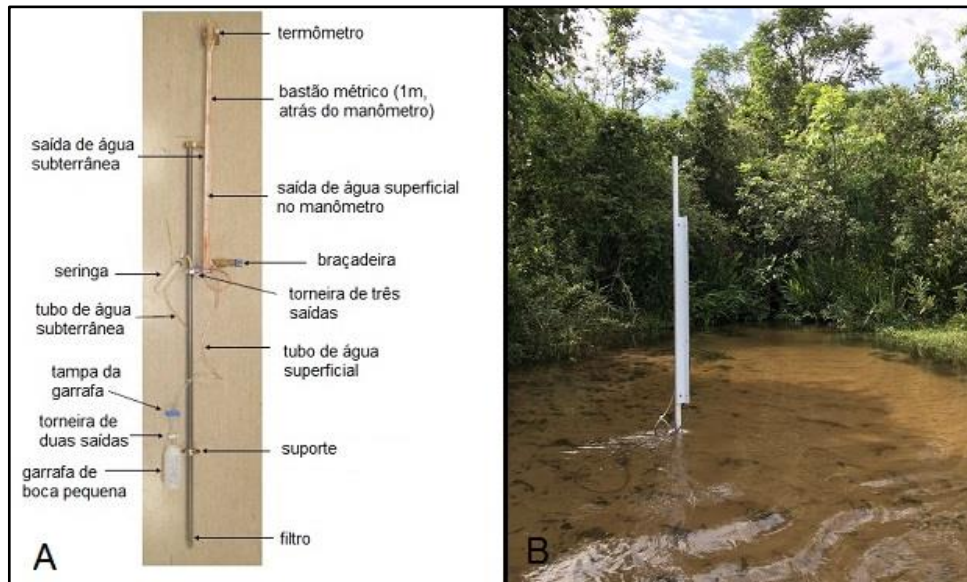
Tabela 5.2 Localização geográfica dos rios amostrados.

RIO (R)	UTM SIRGAS2000 (22S)		ALTITUDE (m)
	X	Y	
1	801241	7541289	650
2	775583	7540795	458
3	792676	7537246	563

### 5.2.1.1 Coletas de Amostras de Água nos Rios

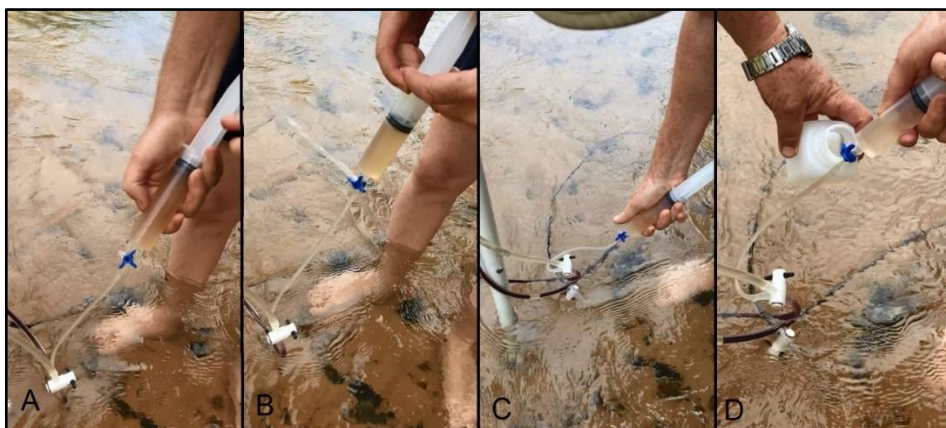
As amostras que representam o fluxo principal de água superficial dos rios foram coletadas diretamente no canal, enquanto as amostras representativas da descarga subterrânea foram coletadas através do leito do rio por meio de um piezomanômetro construído com base no projeto apresentado por Kennedy *et al.*

(2007), como mostra a Figura 5.3A. O piezomanômetro é instalado no momento da coleta à uma profundidade de cerca de 30 centímetros no leito do canal (Figura 5.3B).



**Figura 5.3** A. Piezomanômetro desenvolvido por Kennedy *et al.* (2007). B. Piezomanômetro desenvolvido para a realização deste estudo instalado em área de amostragem.

Para realização da amostragem no equipamento é necessário a utilização de uma seringa acoplada à torneira de três válvulas da mangueira do piezomanômetro (Figura 5.4A). Antes de fazer a coleta, é feita a purga para garantir que a água coletada represente a descarga subterrânea do leito do canal (Figura 5.4B e 5.4C).



**Figura 5.4** A. Seringa acoplada à torneira de três válvulas para amostragem da água da descarga no leito do canal. B e C. Realização da purga para diminuir a turbidez. D. Momento da coleta da amostra para concentração de nitrato.

Foram coletadas amostras para determinação de concentrações de nitrato, armazenadas em frascos PEAD de 200 ml, com tampa e batoque (Figura 5.5A), devido à quantidade de material particulado, essas amostras foram filtradas em laboratório no dia posterior à coleta. Também foram coletadas amostras para a determinação do conteúdo isotópico, filtradas em campo com filtro seringa de 0,45  $\mu\text{m}$  (Figura 5.5B), armazenadas em frasco PEAD de 25 ml, com tampa e batoque, preenchidos até a boca para evitar evaporação.

Todas as amostras foram preservadas sob refrigeração até serem levadas para os laboratórios.

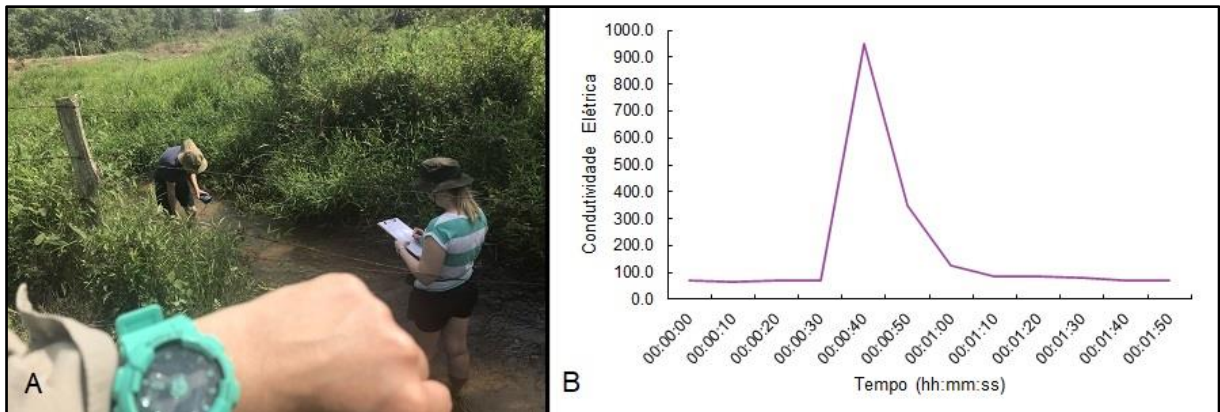


**Figura 5.5** A. Amostragem para concentração de nitrato coletadas no canal. B. Amostragem para isótopos estáveis, filtradas no local.

### 5.2.1.2 Determinação da Vazão nos Rios

Para monitorar a vazão nesses rios foi utilizado o método do traçador químico, também chamado de pluma/nuvem salina (COMINA *et al.*, 2013; TAZIOLI, 2011). Esse método consiste no lançamento no canal de uma solução com concentração previamente determinada para que seja formado uma pluma detectável. Nesse estudo, foi utilizado o sal de cozinha (NaCl) no preparo da solução, por ser facilmente detectável na água pouco salinizada e não possuir impactos significativos ao meio ambiente. A solução foi feita misturando em um recipiente 1 kg de NaCl e 50 litros de água do canal, e despejada em uma seção a montante do canal em um tempo considerado inicial. A condutividade elétrica dessa solução salina foi verificada com um condutivímetro da marca Digimed DM-3P.

Em uma seção a jusante do canal (cerca de 30 metros do ponto montante), foi medido a condutividade elétrica da água desse rio, e após despejada a solução salina foram registrados os valores de condutividade elétrica a cada 10 segundos (Figura 5.6A) até ela retornar ao seu valor inicial, gerando um pico no momento da passagem da pluma salina (Figura 5.6B).



**Figura 5.6 A.** Medição da condutividade elétrica do rio no momento da realização do método do traçador químico. **B.** Exemplo de curva da condutividade elétrica gerada na realização do método do traçador químico.

Esses parâmetros obtidos em campo foram utilizados para calcular posteriormente a vazão do rio através da equação 6 descrita abaixo:

$$Q = \frac{(C_i - C_b)V_i}{\int_0^{\infty} (C(t) - C_b)dt} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

Q = Vazão (m<sup>3</sup>/s);

C<sub>i</sub> = Concentração de NaCl na solução;

C<sub>b</sub> = Condutividade elétrica do rio antes de injetar a solução;

C(t) = Condutividade elétrica do rio no tempo t;

V<sub>i</sub> = Volume injetado (m<sup>3</sup>).



### *5.2.2 Coleta de Amostras de Água Subterrânea*

Próximo ao R1 foram coletadas amostras de um poço tubular (P1), com aproximadamente 345 m de profundidade, e amostras de duas surgências (S1a e S1b), sendo analisado a concentração de nitrato e do conteúdo isotópico do P1 e da S1b, e apenas o conteúdo isotópico da S1a.

A surgência próxima ao R2 (S2) é utilizada para captação de água pelo proprietário, portanto ela se apresenta como uma piscina. O poço tubular (P2) próximo a esse mesmo rio possui aproximadamente 30 m de profundidade, e ele tem suas razões isotópicas monitoradas mensalmente desde 2014. Esse poço de monitoramento também possui um valor de referência da concentração de nitrato do ano de 2013 que será utilizado.

Próximo ao R3 foram coletadas amostras de um poço tubular (P3) de aproximadamente 50 m de profundidade para análises isotópicas e da concentração de nitrato.

A Figura 5.7 apresenta o mapa de localização de todos os pontos amostrados de e a Figura 5.8 apresenta alguns dos pontos de água subterrânea amostrados. A Tabela 5.3 apresenta a localização desses pontos. Essas localizações foram obtidas através do Google Earth.

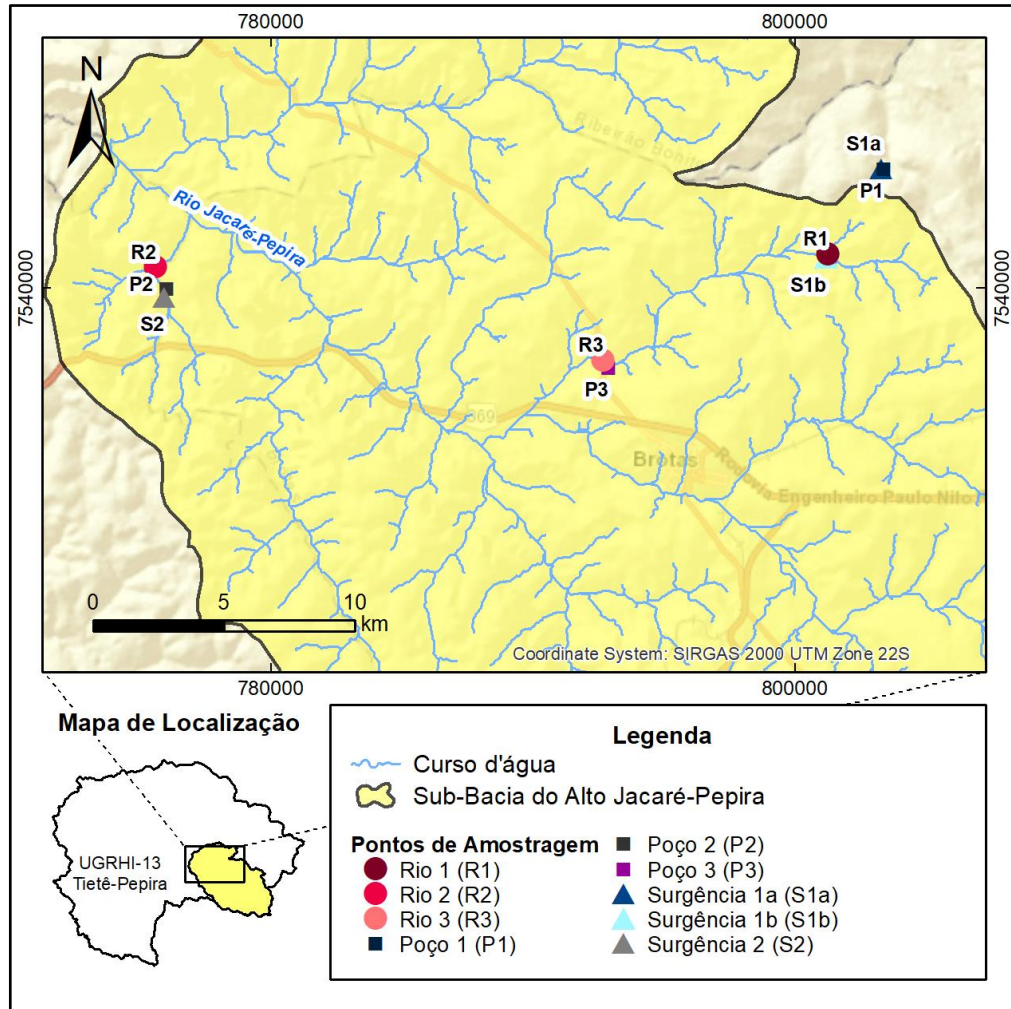


Figura 5.7 Mapa de localização de poços e surgências próximos aos rios amostrados.



Figura 5.8 A. Poço (P1) próximo ao R1. B. Poço de monitoramento (P2) próximo ao R2. C. Surgência (S2) próxima ao R2.

**Tabela 5.3** Localização dos pontos de água subterrânea amostrados.

PONTOS	UTM	
	Sirgas2000 (22S)	
	X	Y
<b>P1</b>	803365	7544516
<b>P2</b>	776009	7539938
<b>P3</b>	792889	7536943
<b>S1a</b>	803270	7544515
<b>S1b</b>	801189	7541144
<b>S2</b>	775929	7539607

Para a realização da amostragem nos poços tubulares, na S1a e na S1b, primeiramente é deixado correr a água por no mínimo 5 minutos, para assegurar que a amostra represente a água armazenada no aquífero. A amostragem na S2, foi feita com a utilização de um Amostrador Automático ISCO 6400.

As amostras para determinar as concentrações de nitrato foram armazenadas em frascos de 200 mL. Para o conteúdo isotópico as amostras foram filtradas no local com um filtro 0,45  $\mu\text{m}$  acoplado em uma seringa, como feito no rio, e acondicionadas em frascos de plástico de 30 mL. Ambos os frascos são fechados com batoque e tampa e etiquetados com a data e o ponto de coleta.

As amostras foram armazenadas sob refrigeração antes de serem enviadas aos laboratórios.

### 5.2.3 Precipitação

Os procedimentos de amostragem da precipitação para a determinação do conteúdo isotópico, trata-se daqueles recomendados pela IAEA (<https://www.iaea.org/topics/water>), de maneira a garantir a obtenção de dados confiáveis. São coletadas amostras semanais de precipitação com um pluviômetro PALMEX (GRONING *et al.*, 2012), cujo desenho previne a evaporação (Figura 5.9). Após cada coleta, as amostras serão filtradas em filtro 0,45  $\mu\text{m}$  acondicionadas em frascos de vidro de 25 mL, fechado com batoque e tampa, e armazenadas sob refrigeração antes de serem enviadas ao laboratório para análise isotópica.



**Figura 5.9** Modelo de pluviômetro PALMEX utilizado para coletar as amostras de precipitação.

Esse procedimento já vem sendo realizado desde 2014 (BATISTA; SANTOS; GASTMANS, 2017; BATISTA *et al.*, 2018), o que faz com que tenha uma base de dados de alguns anos, como acontece com os dados isotópicos do poço de amostragem. Para este trabalho foram utilizados os dados coletados de 2014 até 2020.

#### 5.2.4 Dados Climáticos

Próximo ao local onde se encontra o P2 está instalada desde fevereiro de 2019 uma estação meteorológica ATMOS 41. Ela coleta dados diários como quantidade de precipitação, temperatura, pressão de vapor do ar, pressão atmosférica, dentre outros parâmetros que serão utilizados para auxiliar a análise climática local.

Como a estação meteorológica coleta dados a cada meia hora, eles foram trabalhados de forma com que representassem os parâmetros diários. Com os dados de temperatura, pressão do vapor do ar e pressão atmosférica foram calculadas as médias diárias para serem aplicadas na Equação 8 para calcular o valor da umidade relativa do ar (UR).

$$UR = \frac{e_a}{e_s} \times 100 \quad \text{Equação 8.}$$

Onde:

UR = Umidade relativa do ar (%)

$e_a$  = Pressão de vapor do ar (kPa)

$e_s$  = Pressão de vapor saturado (kPa)

A pressão de vapor saturado ( $e_s$ ) é calculada em função da sua temperatura, quanto maior a temperatura, maior a pressão de vapor saturado. Essa pressão foi calculada pela equação de Tetens:

$$e_s = A \exp \frac{17,3T}{237,3+T}$$

Onde:

$e_s$  = Pressão de vapor saturado (kPa)

A = Equivale a 0,6108 kPa

T = Temperatura

### 5.3 Análises Laboratoriais

As concentrações de nitrato foram determinadas por espectrofotometria, utilizando um espectrofotômetro HACH DR 2800 (Figura 5.10E). Para a realização da análise, primeiramente as amostras foram filtradas em membranas de acetato de celulose de abertura de 0,45  $\mu\text{m}$  (Figura 5.10A) e com o auxílio de uma bomba de vácuo elétrica (Figura 5.10B). A seguir, foi colocado um reagente para determinação da concentração de nitrato da marca HACH (Figura 5.10C) em cada amostra e paralelamente preparou-se uma amostra de referência utilizada como “branco” de laboratório, na qual também foi adicionado o reagente. As amostras e o branco foram passados pelo agitador de tubos por alguns segundos (Figura 5.10D), após agitadas o branco foi utilizado para zerar o equipamento e então as amostras uma a uma foram inseridas no espectrofotômetro para serem feitas as leituras das concentrações (Figura 5.10E). Os resultados são expressos em  $\text{NO}_3^- \text{-N mg.L}^{-1}$ , e os limites de determinação do equipamento é de 0,1  $\text{NO}_3^- \text{-N mg.L}^{-1}$ .

Essas análises foram realizadas nos laboratórios do Centro de Estudos Ambientais/UNESP-RC.



**Figura 5.10** A. Membranas de acetato de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$ . B. Filtragem das amostras utilizando bomba a vácuo elétrica. C. Reagente para nitrato sendo colocado em cada amostra e no branco. D. Tubo de amostra com reagente sendo agitado no agitador de tubos. E. Espectrofotômetro após ter feito a leitura do nitrato na amostra.

As determinações das razões isotópicas foram realizadas pelo método de Espectroscopia Laser de Cavidade Oca (*Cavity Ring Laser Spectroscopy*), e os resultados expressos em relação ao VSMOW. Como padrões secundários foram utilizados: USGS-45 ( $\delta^2\text{H} = -10,3\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -2,24\text{‰}$ ), USGS-46 ( $\delta^2\text{H} = -236,0\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -29,80\text{‰}$ ) e um padrão interno (Cachoeira de Emas-CE -  $\delta^2\text{H} = -36,1\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -5,36\text{‰}$ ). Os padrões USGS foram empregados para a normalização dos resultados para V-SMOW2-SLAP2, enquanto o padrão CE foi empregado para o controle de qualidade interno e controle de desvios.

Parte das análises isotópicas foram realizadas no Laboratório de Hidrogeologia de Hidroquímica do Departamento de Geologia Aplicada do IGCE/UNESP-RC e parte realizadas no Laboratório de Isótopos da Universidad Nacional – Herédia (Costa Rica).

## 5.4 Interpretação e Processamento dos Dados

Após a realização das coletas e aquisição de dados, foi criado um banco de dados para cada uma das informações obtidas para a posteriormente serem analisadas visando atingir os objetivos propostos no estudo. As metodologias utilizadas nessa etapa foram análise estatística e confecção de mapas, que serão descritas a seguir.

### 5.4.1 Análise Estatística

Para a interpretação dos dados foi utilizado o software Microsoft Excel 365, onde foram realizados cálculos da média, valor mínimo, valor máximo e desvio padrão, e ainda confeccionados gráficos e tabelas.

Para verificar se havia uma correlação da precipitação no período estudado com a série de 8 anos de dados de precipitação da região foi aplicado o teste de Kruskal-Wallis utilizando o software BioEstat, versão 5.3, que compara duas ou mais amostras do mesmo tamanho ou de tamanhos diferentes para verificar se há diferença significativa ou não entre eles (AYRES, 2011). Nesse teste é observado o valor de  $p$ : se  $p \geq 0.05$  não há diferença significativa entre os anos amostrados, se  $p \leq 0.05$  a diferença entre os anos de amostragem é considerada significativa ou muito significativa.

### 5.4.2 Confecção de Mapas

Foram confeccionados mapas para a caracterização da área de estudo (mapa de localização, geológico e hidrológico) e o mapa de uso e ocupação da terra, que será apresentado nos resultados, utilizando o software ArcGIS (versão 10.5 da ESRI). Abaixo estão descritas as bases de dados utilizadas para cada mapa.

- I. Localização: para os mapas de localização foi utilizado o OpenStreetMap como mapa base;
- II. Geologia: o mapa geológico foi baseado no Mapa Geológico UNESP/DAEE (1980);

- III. Hidrogeologia: o mapa hidrogeológico foi adaptado a partir do Mapa Geodiversidade do Brasil CPRM (2006).
- IV. Uso e ocupação da terra: para a construção do mapa de uso e ocupação da terra foi utilizado a base de dados do projeto MapBiomas (<https://mapbiomas.org>). Foram adquiridas as informações do uso e ocupação da terra de todo o estado de São Paulo nos anos de 1989, 1999, 2009 e 2019 para avaliar a sua evolução na região da sub-bacia estudada. Todos os dados do projeto MapBiomas são produzidos a partir da classificação pixel a pixel (30 x 30 m) de imagens de satélites Landsat (resolução 30 m) que são processados através do toolkit disponível na plataforma Google Earth Engine. Levando em consideração que mais de 50% da Sub-Bacia de Alto Jacaré-Pepira pertence à área do município de Brotas, assim como os pontos amostrados, as análises foram feitas considerando os valores adquiridos na plataforma do MapBiomas para esse município.



## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos dentro do período de um ano hidrológico nos rios selecionados da Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira.

Primeiramente será apresentada a evolução do uso e ocupação da terra da região da sub-bacia, seguida das análises climáticas com os dados da estação meteorológica, dos resultados das vazões dos rios, das análises das razões isotópicas, das análises das concentrações de nitrato e de um modelo conceitual da sub-bacia.

Todos os dados de vazão, concentração de nitrato e composição isotópica estão apresentados no Anexo 1 e 2, separado os dados dos rios e das águas subterrâneas, respectivamente.

### 6.1 Evolução do Uso e Ocupação da Terra na Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira

Na evolução do uso e ocupação da terra na área da Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira, o aumento da plantação de cana-de-açúcar foi o que mais se destacou durante o período analisado (Figura 6.1). Do ano de 1989 até o ano de 2019 houve um aumento de quase 5 vezes na área plantada com essa cultura no município de Brotas (Tabela 6.1).

**Tabela 6.1** Uso e ocupação da terra no município de Brotas nos anos de 1989, 1999, 2009 e 2019.

CLASSE		1989 (ha)	1999 (ha)	2009 (ha)	2019 (ha)
Área Urbanizada		564	725	820	884
Formação Florestal		16.288,97	12.327,45	12.453,99	11.157,63
Formação Savânica		6.609,04	9.225,44	9.193,82	6.220,30
Pastagem		54.925,10	42.573,22	20.033,04	10.730,37
Soja		-	-	40,65	442,73
Cana-de-açúcar		5.559,15	9.836,73	24.315,43	28.948,25
Lavoura	Café	21,79	3,56	22,95	296,45
Perene	Citrus	210,04	1.059,77	1.841,99	7.829,13

Fonte: MapBiomass (2021).

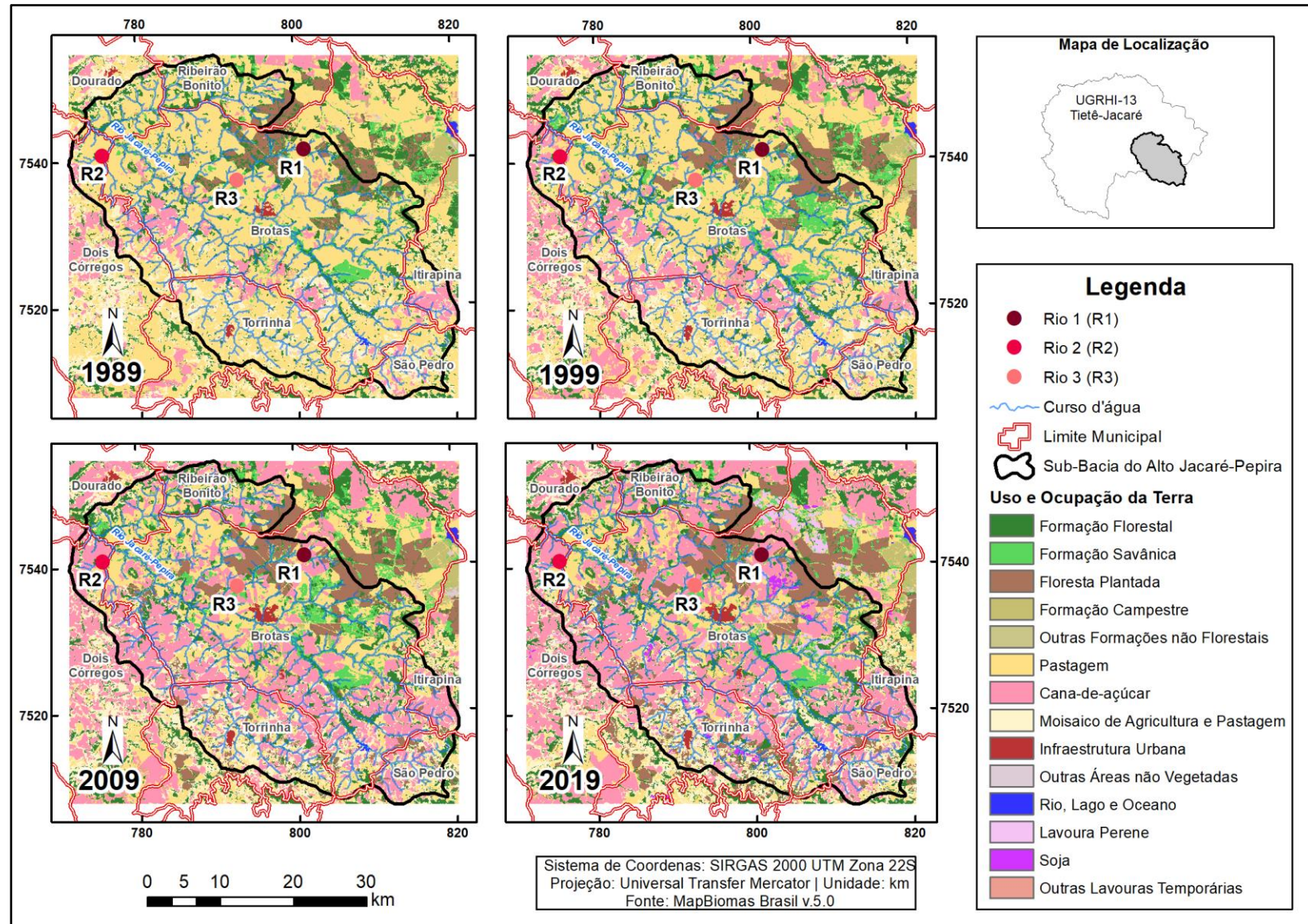


Figura 6.1 Mapas de evolução do uso e ocupação da terra nos anos de 1989, 1999, 2009 e 2019 na Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira.

As lavouras perenes (café e citrus), ou seja, as lavouras permanentes em que não há necessidade de replantio, e a soja também tiveram um aumento dentro do período analisado. O plantio de soja no município de Brotas se iniciou no ano 2000 e assim como as lavouras perenes, foi ganhando espaço progressivamente. Porém, não se destacam no município e na Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira tanto quanto a cultura de cana-de-açúcar.

Com o aumento da agricultura, as áreas de pastagens que antes se destacam em toda a região foram perdendo espaço. As florestas (formação florestal e savânica), no ano de 1989, ocupavam uma área de 20,79% do município de Brotas, com o avanço do agropecuário diminuiu essa área para 15,78%.

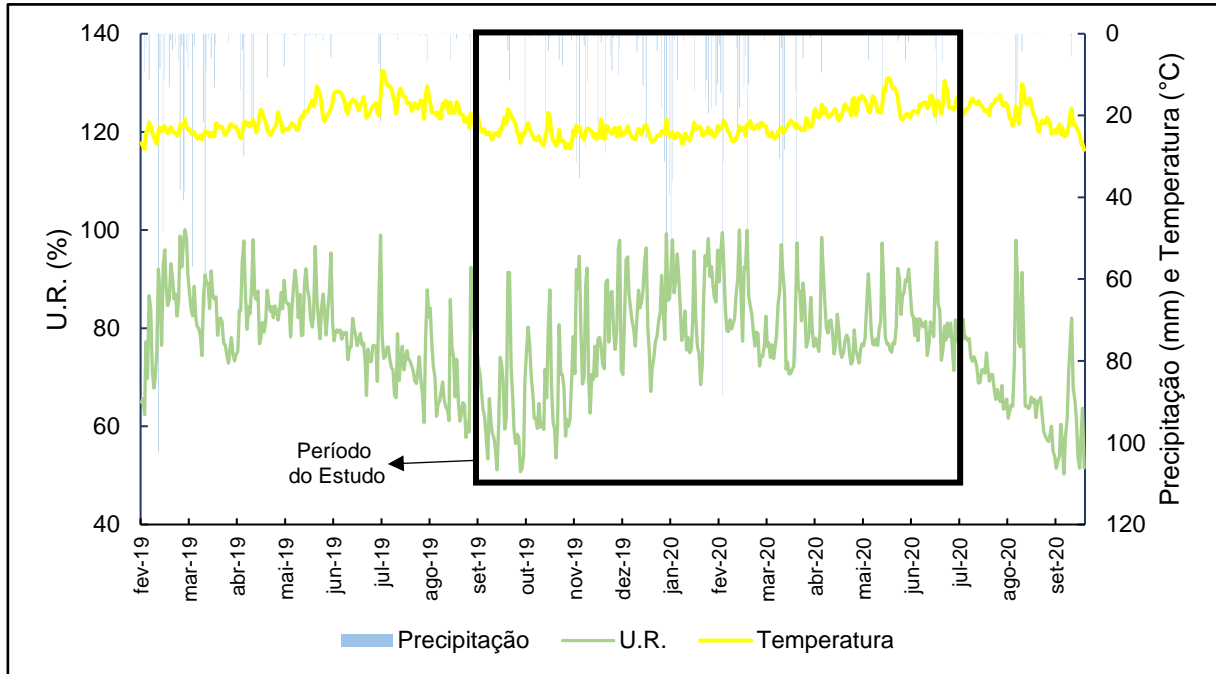
Os três rios em 1989 possuíam áreas de pastagens ao seu redor. Até o ano de 2019 essas áreas de pastagens foram se transformando em áreas de plantação de cana-de-açúcar, com exceção de uma pequena área próxima ao R2 que ainda permanece como pastagem.

As alterações no uso da terra observadas na região de estudo devem alterar o ciclo hidrológico, como observado por Levia *et al.* (2020), que apontaram mudanças no direcionamento da água quando ocorre a troca da vegetação natural pela monocultura. Por exemplo, as monoculturas fazem com que haja alteração do caminho percorrido pela água e diminuição na sua infiltração levando a um rebaixamento do lençol freático, além de alterar a frequência de transpiração e dos fluxos hidrológicos do local. Tornando assim as áreas com monoculturas mais vulneráveis aos distúrbios hidroclimáticos e ecológicos.

## **6.2 Análise Climática**

A região é caracterizada com estação seca (abril a setembro) e estação chuvosa (outubro a março). No período estudado, a umidade relativa do ar (UR) comprova essa afirmação pois ela é mais baixa no começo e no final do período, tendo uma alta no meio o que coincide com o verão e com o aumento da precipitação. A temperatura se manteve com pouca variação do início do período estudado até março de 2020, os meses seguintes apresentaram temperaturas menores, caracterizando a chegada do outono e inverno. A precipitação também é bem característica nesse

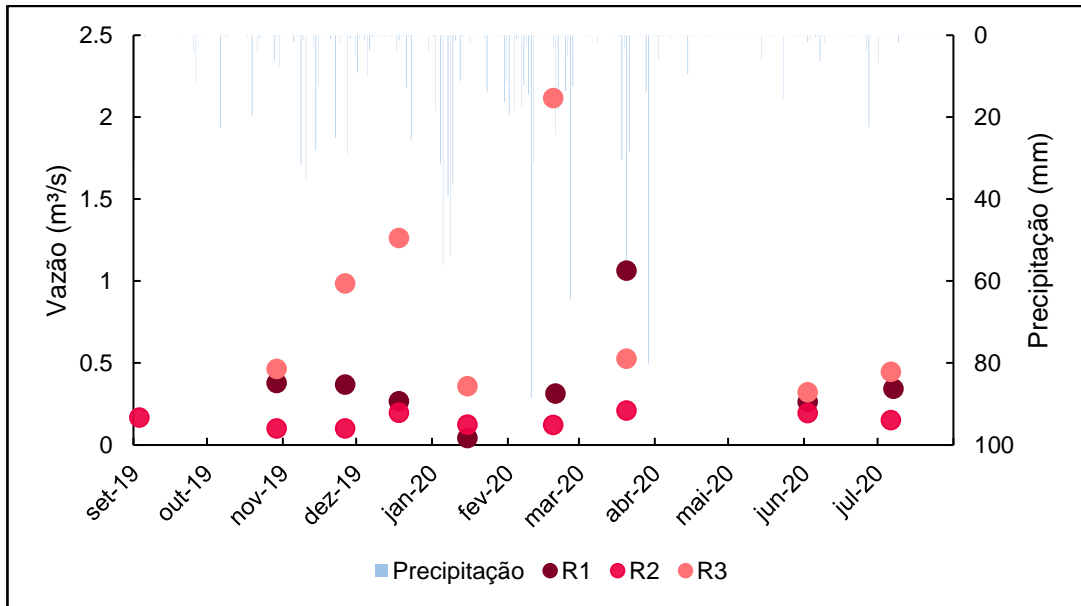
período, com destaque para os meses de janeiro a março sendo os mais chuvosos (Figura 6.2).



**Figura 6.2** Dados diários da precipitação, U.R. e temperatura com destaque para o período estudado.

### 6.3 Vazão nos Rios

A Figura 6.3 representa a distribuição da vazão dos três rios em relação a precipitação diária do período estudado.



**Figura 6.3** Vazão dos rios e a precipitação diária.

A vazão do R1 teve seu menor valor em janeiro de 2020 com  $0,04 \text{ m}^3/\text{s}$  e o maior valor em março de 2020 com  $1,06 \text{ m}^3/\text{s}$ . A média da vazão desse rio nesse período foi de  $0,38 \text{ m}^3/\text{s}$ .

A vazão do R2 teve seu menor valor em outubro e novembro de 2019 com  $0,10 \text{ m}^3/\text{s}$  e o maior valor em março de 2020 com  $0,21 \text{ m}^3/\text{s}$ . A vazão média do R2 durante esse período foi de  $0,15 \text{ m}^3/\text{s}$ .

A vazão do R3 teve seu menor valor em junho de 2020 com  $0,32 \text{ m}^3/\text{s}$  e o maior valor em fevereiro de 2020 com  $2,12 \text{ m}^3/\text{s}$ . Durante esse período o rio apresentou uma vazão média de  $0,81 \text{ m}^3/\text{s}$ . A vazão desse rio, diferente dos outros, passou a ser determinada a partir do campo de outubro de 2019.

Os três rios apresentaram um comportamento semelhante, com um aumento na vazão entre os meses de fevereiro e março, que corresponde ao período mais chuvoso da região.

As vazões do R1 e R2, apesar de ocorrer um pequeno aumento no período chuvoso, ainda se mantêm com valores mais estáveis do que o R3. Isso ocorre pelo fato dos rios R1 e R2 terem um escoamento mais rápido da água recebida pela precipitação ou a absorção da água pelo leito ser muito rápida. E ainda pelo R3

receber uma maior contribuição de outros rios por estar mais a jusante, recebendo contribuição também do R1.

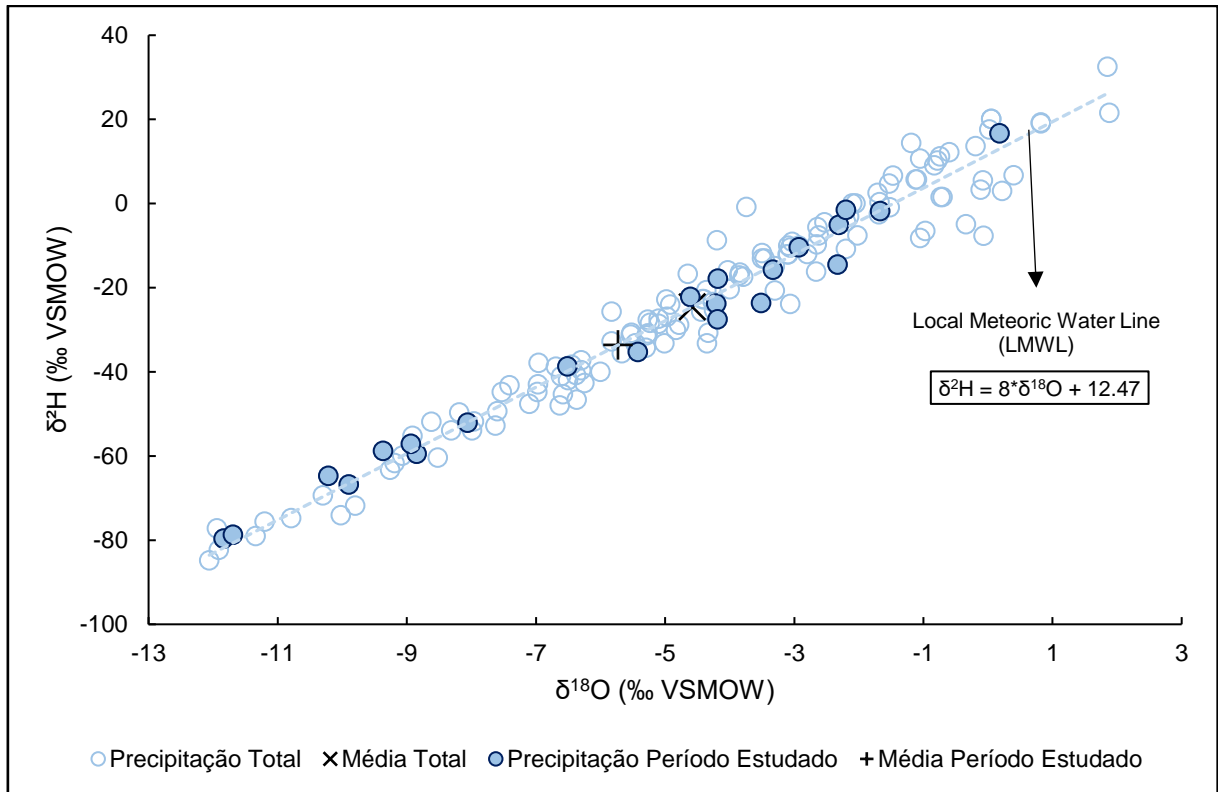
## 6.4 Isótopos Estáveis

### 6.4.1 Precipitação

As amostras da precipitação para a determinação da razão isotópica foram coletadas em períodos mensais (fevereiro de 2014 a dezembro de 2018) e semanais (julho 2016 a outubro de 2020). Porém elas foram analisadas considerando todo o conjunto de dados como um só, de 2014 a 2020.

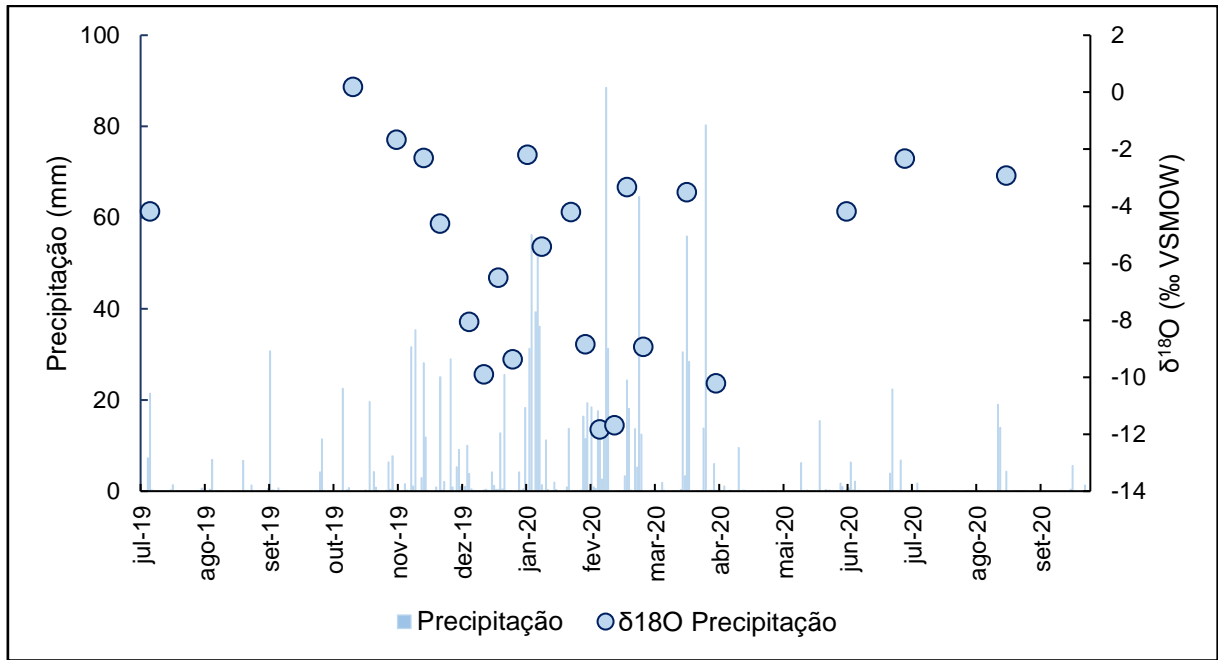
Os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  do período todo (2014 a 2020) variaram de -12,06‰ a 1,88‰ VSMOW com média e desvio padrão de  $-4,73 \pm 3,23$ ‰ VSMOW, enquanto os valores de  $\delta^2\text{H}$  variaram de -84,80‰ a 21,85‰ VSMOW, média e desvio padrão de  $-25,35 \pm 26,25$ ‰ VSMOW. O *d-excess* variou de 1,24‰ a 29,12‰ VSMOW, com média e desvio padrão de  $12,47 \pm 4,43$ ‰ VSMOW. A LMWL calculada para a cidade de Brotas é  $\delta^2\text{H} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 12.47$  (Figura 6.4).

Os dados isotópicos do período estudado (Figura 6.4) foram considerados com uma janela de dois meses antes e dois meses depois do início e término da amostragem de água superficial e subterrânea, portanto são dados de julho de 2019 a setembro de 2020. Nesse intervalo de tempo os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  variaram de -11,84‰ a 0,18‰ VSMOW com média e desvio padrão de  $-5,73 \pm 3,54$ ‰ VSMOW. Os valores de  $\delta^2\text{H}$  variaram de -79,66‰ a 16,70‰ VSMOW, média e desvio padrão de  $-33,58 \pm 27,32$ ‰ VSMOW. O *d-excess* variou de 4,09‰ a 16,99‰ VSMOW, com média e desvio padrão de  $12,26 \pm 3,74$ ‰ VSMOW.



**Figura 6.4** Dados isotópicos da precipitação e a LMWL da cidade de Brotas, com destaque para os dados do período estudado, e a média total da precipitação e do período estudado.

A Figura 6.5 compara os volumes de precipitação obtidos pela estação meteorológica com as razões isotópicas de  $^{18}\text{O}$  da água da precipitação do período estudado. Os dados isotópicos desse período são referentes apenas as campanhas de amostragens semanais. A precipitação apresenta uma forte sazonalidade e as razões isotópicas acompanham o volume da precipitação. Há um enriquecimento isotópicos quando os volumes de precipitação estão mais baixos (julho e outubro de 2019 e junho, julho e agosto de 2020) e quando há aumento no volume da precipitação é observado um empobrecimento nas razões isotópicas de  $^{18}\text{O}$  (fevereiro e março de 2020).



**Figura 6.5** Precipitação e razões isotópicas de  $^{18}\text{O}$  da precipitação da região.

Ao comparar a composição isotópica da precipitação considerando todos os anos de monitoramento (2014-2020) com o período estudado através do teste Kruskal-Wallis eles não apresentaram diferença estatística significativa entre os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  ( $p = 0,2371$  e  $0,1423$  respectivamente), ou seja, não houve nenhuma alteração nos parâmetros climáticos durante o deslocamento da massa de ar ou mudanças na fonte do vapor.

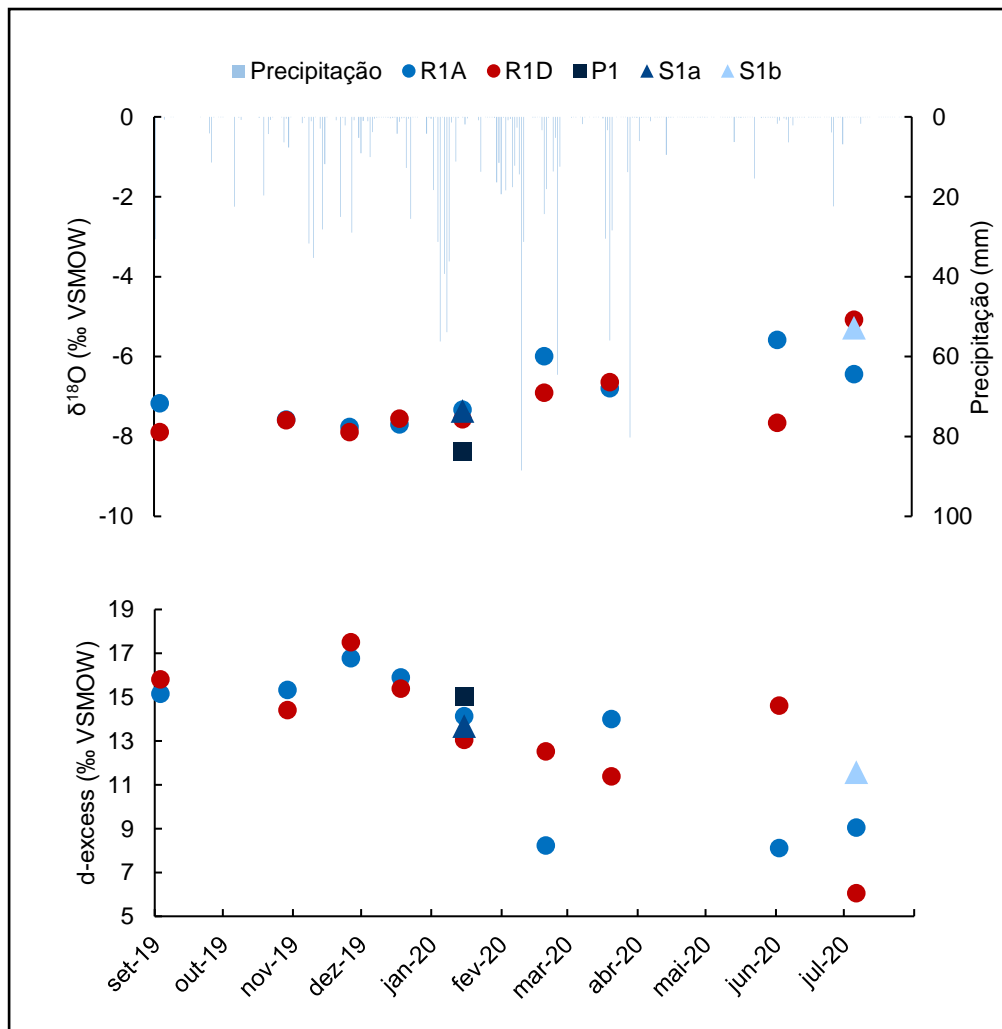
#### 6.4.2 Pontos Amostrados

Durante o período de monitoramento, a composição isotópica da água superficial do R1 (R1A) apresentou a seguinte variação: para  $\delta^{18}\text{O}$  de  $-7,76\text{‰}$  a  $-5,58\text{‰}$  VSMOW, com média e desvio padrão de  $-6,93 \pm 0,78\text{‰}$  VSMOW, para  $\delta^2\text{H}$  de  $-45,70\text{‰}$  a  $-36,56\text{‰}$  VSMOW, com média e desvio padrão de  $-42,45 \pm 3,12\text{‰}$  VSMOW. O *d-excess* variou de  $8,11\text{‰}$  a  $16,78\text{‰}$  VSMOW, com média e desvio padrão de  $12,97 \pm 3,49\text{‰}$  VSMOW. As águas da descarga subterrânea nesse rio (R1D), apresentaram a seguinte variação: para  $\delta^{18}\text{O}$  de  $-7,89\text{‰}$  a  $-5,08\text{‰}$  VSMOW, com média e desvio padrão de  $-7,20 \pm 0,90\text{‰}$  VSMOW, para  $\delta^2\text{H}$  de  $-47,50\text{‰}$  a  $-34,54\text{‰}$  VSMOW, com média e desvio padrão de  $-44,15 \pm 4,11\text{‰}$  VSMOW. O *d-excess* variou de  $6,06\text{‰}$  a  $17,52\text{‰}$  VSMOW, com média e desvio padrão de  $13,43 \pm 3,32\text{‰}$  VSMOW.



As razões isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  das surgências (S1a e S1b) foram de  $-7,36\text{‰}$  e  $-5,27\text{‰}$  VSMOW, respectivamente. Para  $\delta^2\text{H}$  a S1a teve  $-45,20\text{‰}$  VSMOW e a S1b  $-30,61\text{‰}$  VSMOW. E o *d-excess* foi de  $13,68\text{‰}$  VSMOW para a S1a e  $11,58\text{‰}$  VSMOW para a S1b. A razão isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  do poço (P1) foi de  $-8,37\text{‰}$  VSMOW. Para  $\delta^2\text{H}$  foi  $-51,90\text{‰}$  VSMOW e o *d-excess* foi de  $15,06\text{‰}$  VSMOW.

A Figura 6.6 mostra a variação de  $\delta^{18}\text{O}$  e *d-excess* nas águas de R1A e R1D e das amostras de água subterrânea próximas a esse ponto comparado com a precipitação diária durante o período.



**Figura 6.6** Variação de  $\delta^{18}\text{O}$  e *d-excess* nas águas de R1A e R1D e das amostras de água subterrânea próximas a esse rio comparados com a precipitação.

É notável a ocorrência de um enriquecimento na composição isotópica nos meses chuvosos e, conseqüentemente, uma diminuição do *d-excess*. Nos meses de

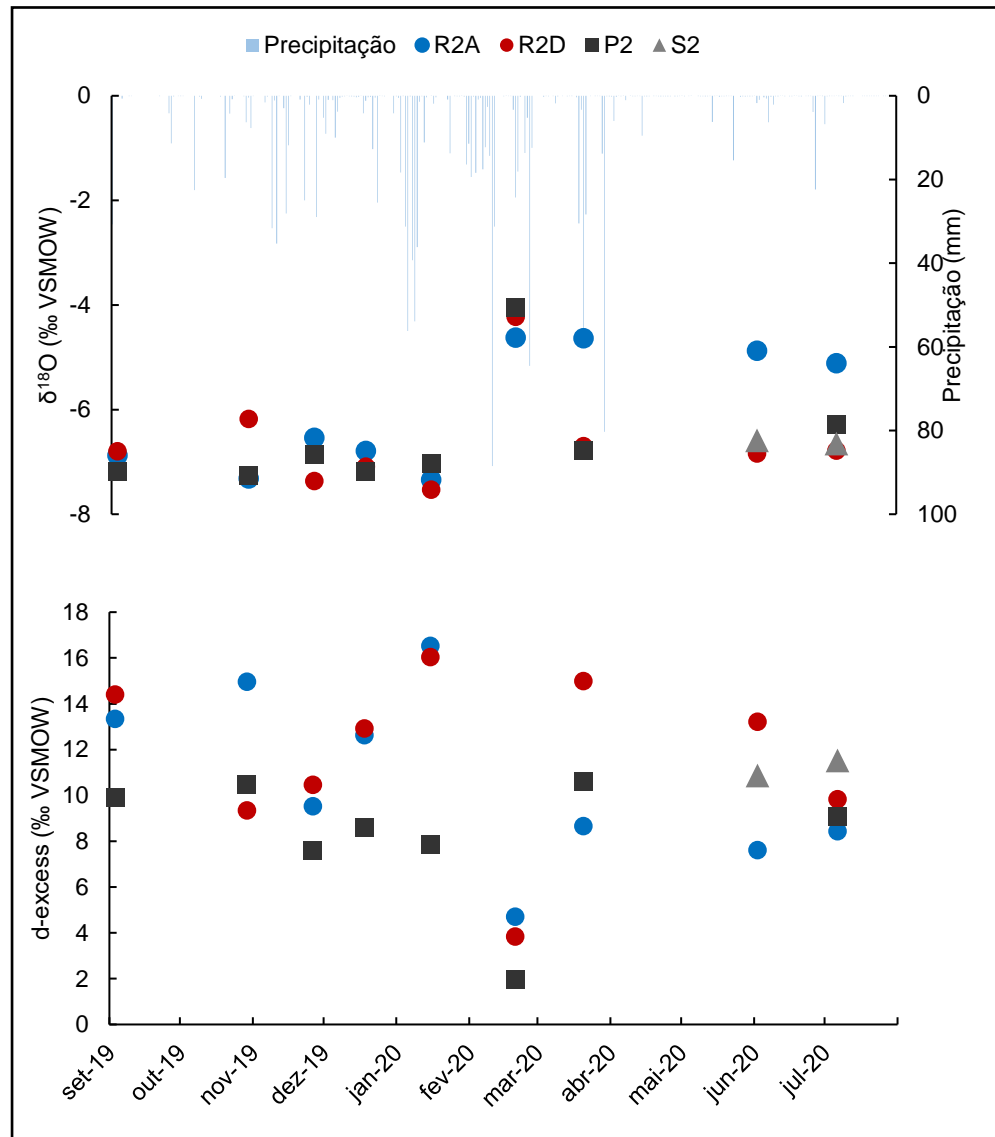
outubro a dezembro e novamente em março há uma evidente conexão entre a água superficial e a descarga subterrânea, onde os resultados de  $\delta^{18}\text{O}$  são muito semelhantes. A razão isotópica de  $^{18}\text{O}$  da S1a mostra que há uma conexão entre suas águas, as águas da R1A e a R1D nesse mês amostrado. A razão isotópica de  $^{18}\text{O}$  da S1b se aproxima muito da razão isotópica da R1D amostrada nesse mesmo mês.

A composição isotópica da água superficial do R2 (R2A) durante o período de monitoramento apresentou a seguinte variação: para  $\delta^{18}\text{O}$  de  $-7,34\text{‰}$  a  $-4,62\text{‰}$  VSMOW, com média e desvio padrão de  $-6,01 \pm 1,17\text{‰}$  VSMOW, para  $\delta^2\text{H}$  de  $-43,60\text{‰}$  a  $-28,46\text{‰}$  VSMOW, com média e desvio padrão de  $-37,41 \pm 6,06\text{‰}$  VSMOW. O *d-excess* variou de  $4,70\text{‰}$  a  $16,52\text{‰}$  VSMOW, com média e desvio padrão de  $10,71 \pm 3,86\text{‰}$  VSMOW. A composição isotópica da água da descarga subterrânea no R2 (R2D) apresentou a seguinte variação: para  $\delta^{18}\text{O}$  de  $-7,53\text{‰}$  a  $-4,23\text{‰}$  VSMOW, com média e desvio padrão de  $-6,61 \pm 0,98\text{‰}$  VSMOW, para  $\delta^2\text{H}$  de  $-48,50\text{‰}$  a  $-29,98\text{‰}$  VSMOW, com média e desvio padrão de  $-41,24 \pm 5,18\text{‰}$  VSMOW. O *d-excess* variou de  $3,83\text{‰}$  a  $16,04\text{‰}$  VSMOW, com média e desvio padrão de  $11,67 \pm 3,76\text{‰}$  VSMOW.

O poço de monitoramento (P2) de isótopos estáveis durante o período estudado apresentou as razões isotópicas representadas na Tabela 6.8. Ele apresentou a seguinte variação: para  $\delta^{18}\text{O}$  de  $-7,26\text{‰}$  a  $-4,05\text{‰}$  VSMOW, com média e desvio padrão de  $-6,58 \pm 1,07\text{‰}$  VSMOW, para  $\delta^2\text{H}$  de  $-48,90\text{‰}$  a  $-30,47\text{‰}$  VSMOW, com média e desvio padrão de  $-44,39 \pm 6,20\text{‰}$  VSMOW. O *d-excess* variou de  $1,96\text{‰}$  a  $10,60\text{‰}$  VSMOW, com média e desvio padrão de  $8,26 \pm 2,78\text{‰}$  VSMOW.

As razões isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  da surgência (S2) foram de  $-6,59\text{‰}$  e  $-6,65\text{‰}$  VSMOW, para junho e julho, respectivamente. Para  $\delta^2\text{H}$  a S2 teve  $-41,80\text{‰}$  VSMOW para junho e  $-41,69\text{‰}$  VSMOW para julho. E o *d-excess* foi de  $10,86\text{‰}$  e  $11,52\text{‰}$  VSMOW para junho e julho, respectivamente.

A Figura 6.7 mostra a variação de  $\delta^{18}\text{O}$  e *d-excess* nas águas da R2A e R2D e nas águas subterrâneas (P2 e S2) próximo a esse rio comparado com a precipitação diária que ocorreu durante o período.



**Figura 6.7** Variação de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $d\text{-excess}$  nas águas de R2A e R2D e das águas subterrâneas do poço e surgência próximo a esse rio comparados com a precipitação.

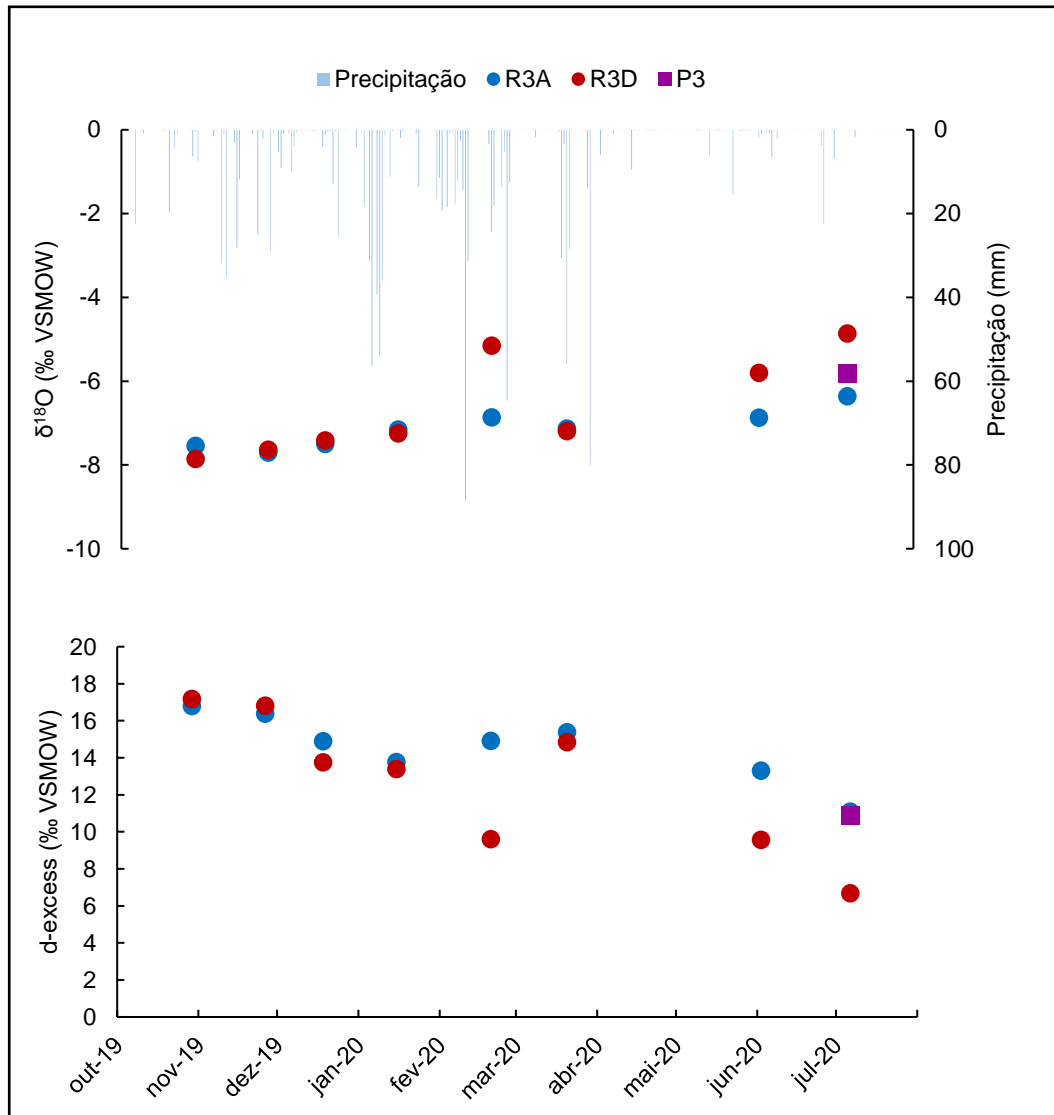
A composição isotópica nesse rio, como no R1, teve um enriquecimento nos meses chuvosos e, conseqüentemente, uma diminuição do  $d\text{-excess}$ . No R2 é evidente a conexão de  $\delta^{18}\text{O}$  entre a água superficial e a descarga subterrânea no mês de fevereiro, em que essas duas amostras possuem razões isotópicas semelhantes. O  $\delta^{18}\text{O}$  das amostras do P2 possui comportamento semelhante ao das amostras da descarga subterrânea, porém nos meses de outubro/2019 e janeiro/2020 as razões isotópicas ficaram mais próximas da água superficial.

A água superficial do R3 (R3A), durante o período de monitoramento, apresentou a seguinte variação na composição isotópica das amostras de superfície:

para  $\delta^{18}\text{O}$  de  $-7,71\text{‰}$  a  $-6,37\text{‰}$  VSMOW, com média e desvio padrão de  $-7,14\pm 0,44\text{‰}$  VSMOW, para  $\delta^2\text{H}$  de  $-45,30\text{‰}$  a  $-39,84\text{‰}$  VSMOW, com média e desvio padrão de  $-42,59\pm 2,11\text{‰}$  VSMOW. O *d-excess* variou de  $11,09\text{‰}$  a  $16,80\text{‰}$  VSMOW, com média e desvio padrão de  $14,57\pm 1,83\text{‰}$  VSMOW. A composição isotópica das águas da descarga subterrânea nesse rio apresentou a seguinte variação: para  $\delta^{18}\text{O}$  de  $-7,86\text{‰}$  a  $-4,87\text{‰}$  VSMOW, com média e desvio padrão de  $-6,65\pm 1,18\text{‰}$  VSMOW, para  $\delta^2\text{H}$  de  $-45,70\text{‰}$  a  $-31,63\text{‰}$  VSMOW, com média e desvio padrão de  $-40,46\pm 5,97\text{‰}$  VSMOW. O *d-excess* variou de  $6,69\text{‰}$  a  $17,18\text{‰}$  VSMOW, com média e desvio padrão de  $12,74\pm 3,75\text{‰}$  VSMOW.

A razão isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  do poço (P3) foi  $-5,83\text{‰}$  VSMOW. A razão isotópica de  $\delta^2\text{H}$  foi de  $-35,74\text{‰}$  VSMOW e o *d-excess* foi de  $10,87\text{‰}$  VSMOW.

A Figura 6.8 mostra a variação de  $\delta^{18}\text{O}$  e *d-excess* nas águas da R3A e R3D e da água subterrâneas próxima a esse rio comparado com a precipitação diária que ocorreu durante o período.



**Figura 6.8** Variação de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $d$ -excess nas águas de R3A e R3D e na água subterrânea localizada próxima a esse rio comparados comparados com a precipitação.

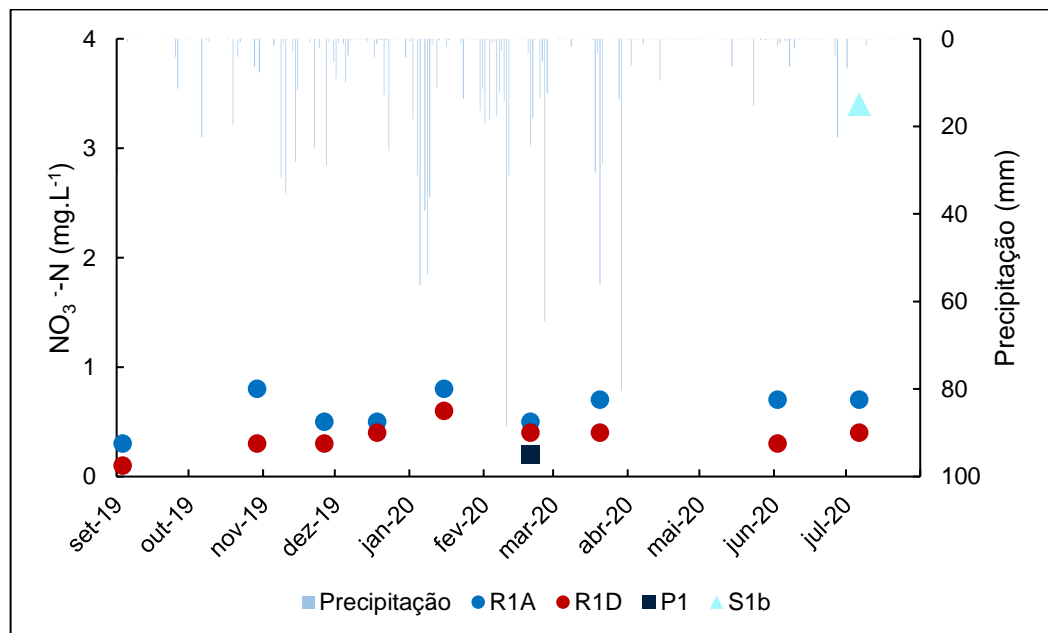
Assim como no R1 e R2, houve um enriquecimento na composição isotópica nos meses chuvosos e, conseqüentemente, uma diminuição do  $d$ -excess. Nos meses de novembro/2019 a janeiro/2020 e março/2020 é evidente a conexão entre as águas superficiais e a descarga subterrânea nesse rio, devido a semelhança nas razões de  $\delta^{18}\text{O}$ . No mês de fevereiro acontece a maior diferença entre as razões isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  da água superficial e da descarga no R3, sendo também o mês com maior volume de precipitação. Há uma grande semelhança nos valores de  $d$ -excess da amostra do P3 com a R3A desse mesmo mês.

## 6.5 Nitrato

As concentrações de nitrato na R1A variaram de 0,3 a 0,8  $\text{NO}_3^- \text{-N}$   $\text{mg.L}^{-1}$  e na R1D variaram de 0,1 a 0,6  $\text{NO}_3^- \text{-N}$   $\text{mg.L}^{-1}$ , variando próximas ao valor observado por Batista e Gastmans (2015), que encontraram uma concentração de 0,9  $\text{NO}_3^- \text{-N}$   $\text{mg.L}^{-1}$  nas águas superficiais desse ponto.

As concentrações na R1A tiveram dois meses em que os picos atingiram 0,8  $\text{NO}_3^- \text{-N}$   $\text{mg.L}^{-1}$ , nas amostragens de outubro de 2019 e janeiro de 2020. A amostragem de setembro de 2019 obteve 0,3  $\text{NO}_3^- \text{-N}$   $\text{mg.L}^{-1}$ , menor valor encontrado para a R1A. As concentrações de nitrato na R1D tiveram um aumento do início da amostragem até janeiro de 2020 atingindo maiores concentrações (0,6  $\text{NO}_3^- \text{-N}$   $\text{mg.L}^{-1}$ ), após essa data as concentrações passam a ter poucas variações (Figura 6.9).

As concentrações de nitrato nas águas do P1 e da S1b próximas a esse rio foram de 0,2 e 3,4  $\text{NO}_3^- \text{-N}$   $\text{mg.L}^{-1}$ , respectivamente (Figura 6.9),



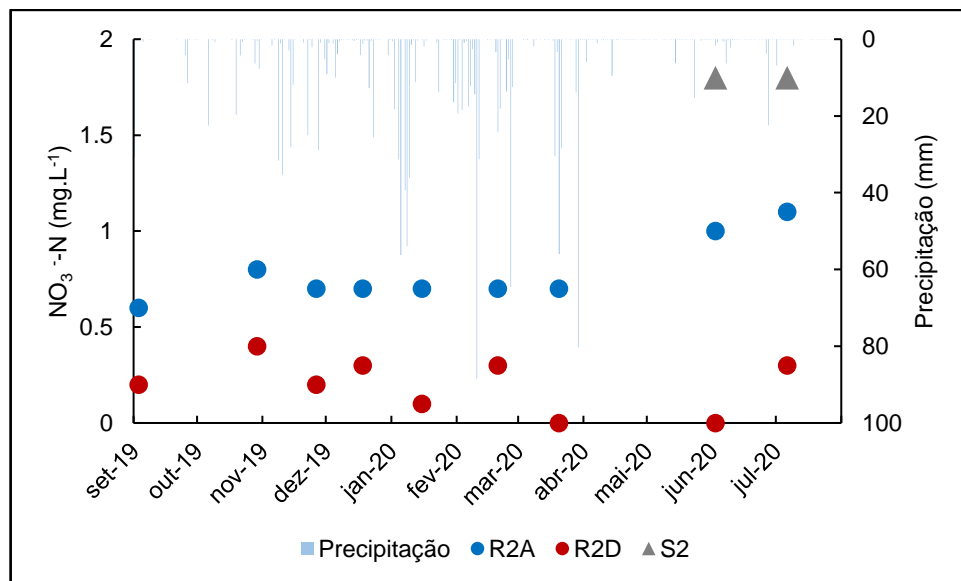
**Figura 6.9** Concentrações de nitrato das águas da R1A, da R1D, do P1 e da S1b comparado com a precipitação diária.

As concentrações de nitrato nas águas da R2A variaram de 0,6 a 1,1  $\text{NO}_3^- \text{-N}$   $\text{mg.L}^{-1}$ , e nas águas da R2D de < 0,1 a 0,4  $\text{NO}_3^- \text{-N}$   $\text{mg.L}^{-1}$ , variando próximas ao valor

observado por Batista e Gastmans (2015), que encontraram uma concentração de 1,1  $\text{NO}_3\text{-N}$   $\text{mg.L}^{-1}$  nas águas superficiais desse ponto.

As concentrações de nitrato nas águas da R2A não apresentaram muitas variações até a amostragem de março de 2020, apenas aumentando as concentrações nas amostragens dos meses de junho e julho de 2020. As concentrações nas águas da R2D tiveram uma baixa significativa nos meses de março e junho de 2020, mas em julho de 2020 voltou a estar mais alta como nos meses anteriores (Figura 6.10).

As concentrações de nitrato na S2 próxima ao R2 foi de 1,8  $\text{NO}_3\text{-N}$   $\text{mg.L}^{-1}$  tanto na amostra do mês de junho quanto na amostra do mês de julho (Figura 6.10). O P2 próximo a esse rio possui um valor de referência de 0,8  $\text{NO}_3\text{-N}$   $\text{mg.L}^{-1}$  do ano de 2013.

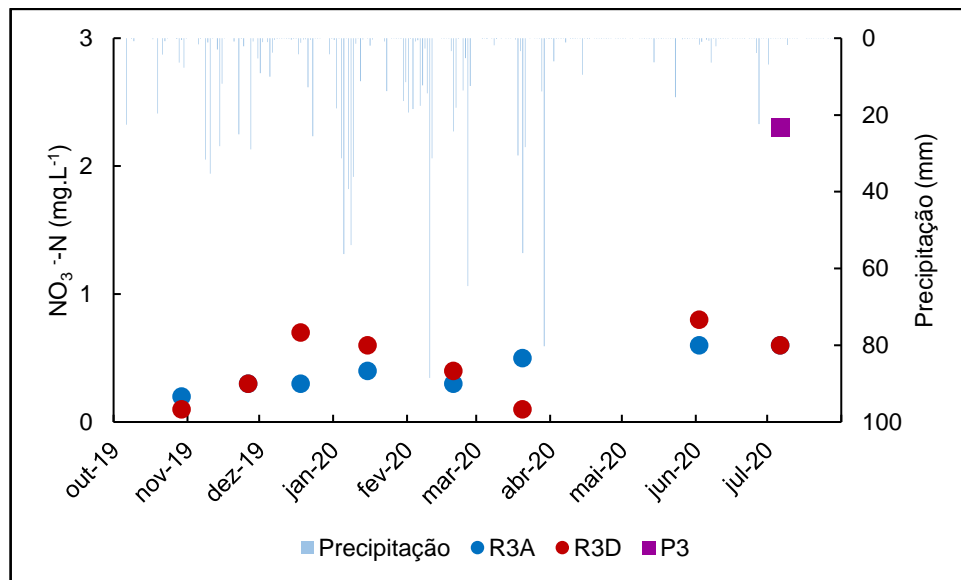


**Figura 6.10** Concentrações de nitrato das águas da R2A, R2D e da S2 comparado com a precipitação diária.

As concentrações de nitrato nas águas da R3A variaram de 0,2 a 0,6  $\text{NO}_3\text{-N}$   $\text{mg.L}^{-1}$ , e nas águas da R3D de 0,1 a 0,8  $\text{NO}_3\text{-N}$   $\text{mg.L}^{-1}$ , variando próximas ao valor observado por Batista e Gastmans (2015), que encontraram uma concentração de 0,6  $\text{NO}_3\text{-N}$   $\text{mg.L}^{-1}$  nas águas superficiais desse ponto.

A R3A teve um crescente aumento na concentração de nitrato com exceção da amostra de fevereiro de 2020. As águas da R3D foram as que apresentaram uma maior variação dentro do período de amostragem. Essas amostras apresentaram dois picos significativos, sendo um com 0,7 e outro com 0,8, nos meses de dezembro de 2019 e junho de 2020, respectivamente. As concentrações de outubro de 2019 e março de 2020 atingiram 0,1, sendo o menor valor dessa amostragem (Figura 6.11).

A concentração de nitrato no P3 próximo ao R3 foi de 2,3  $\text{NO}_3^-$ -N  $\text{mg.L}^{-1}$  (Figura 6.11).

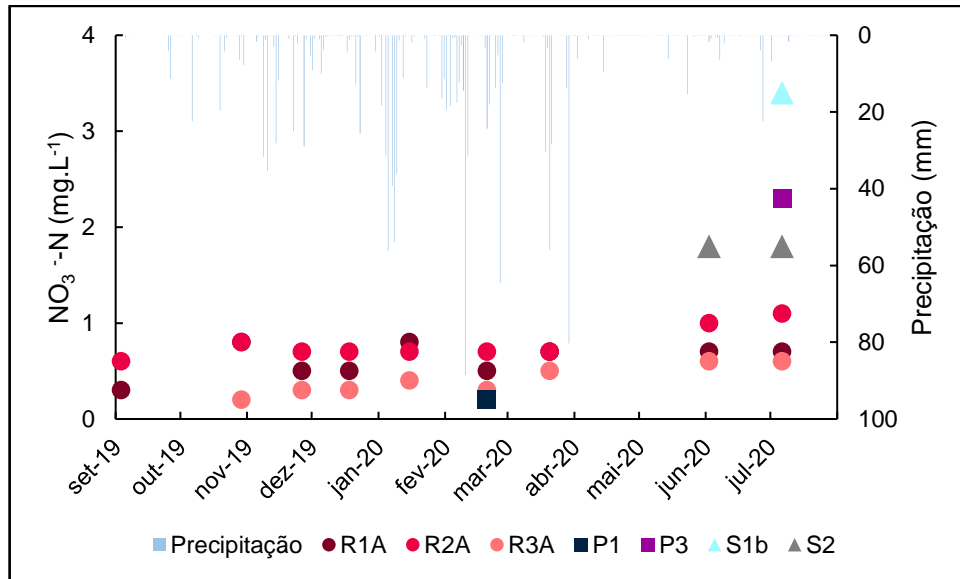


**Figura 6.11** Concentrações de nitrato das águas da R3A, da R3D e do P3 comparado com a precipitação diária.

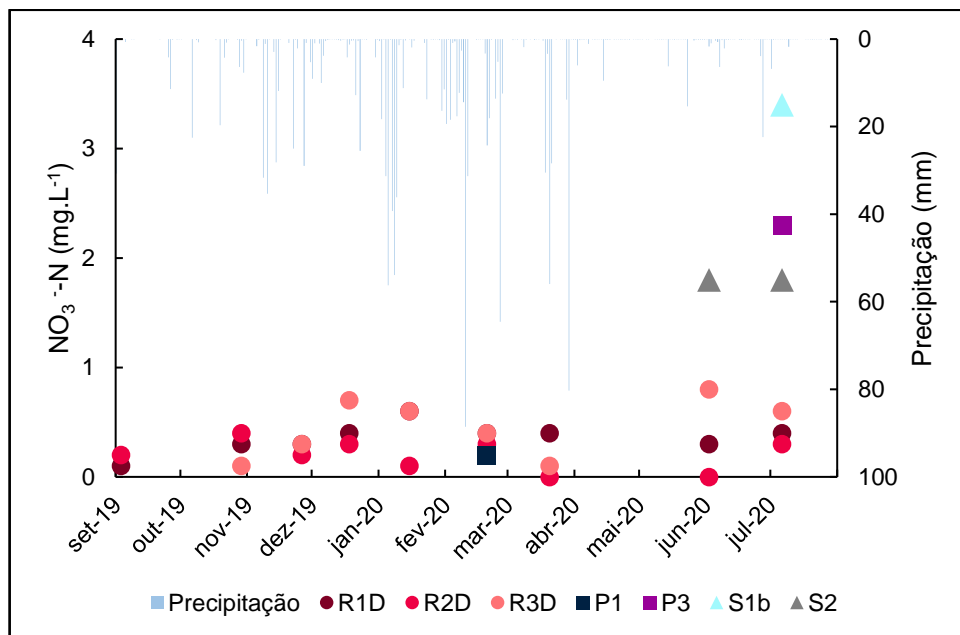
## 6.6 Modelo Hidrológico Conceitual das Bacias Estudadas

As Figuras 6.12 e 6.13 apresentam a relação entre a precipitação mensal com as concentrações de nitrato das amostras de água superficial e da descarga subterrânea dos rios, respectivamente, e de água subterrânea dos poços e surgências próximos a eles, com exceção do P2 que tem o valor de 0,8  $\text{NO}_3^-$ -N  $\text{mg.L}^{-1}$  de 2013.





**Figura 6.12** Relação das concentrações de nitrato da água superficial dos rios e das águas subterrâneas com a precipitação diária.

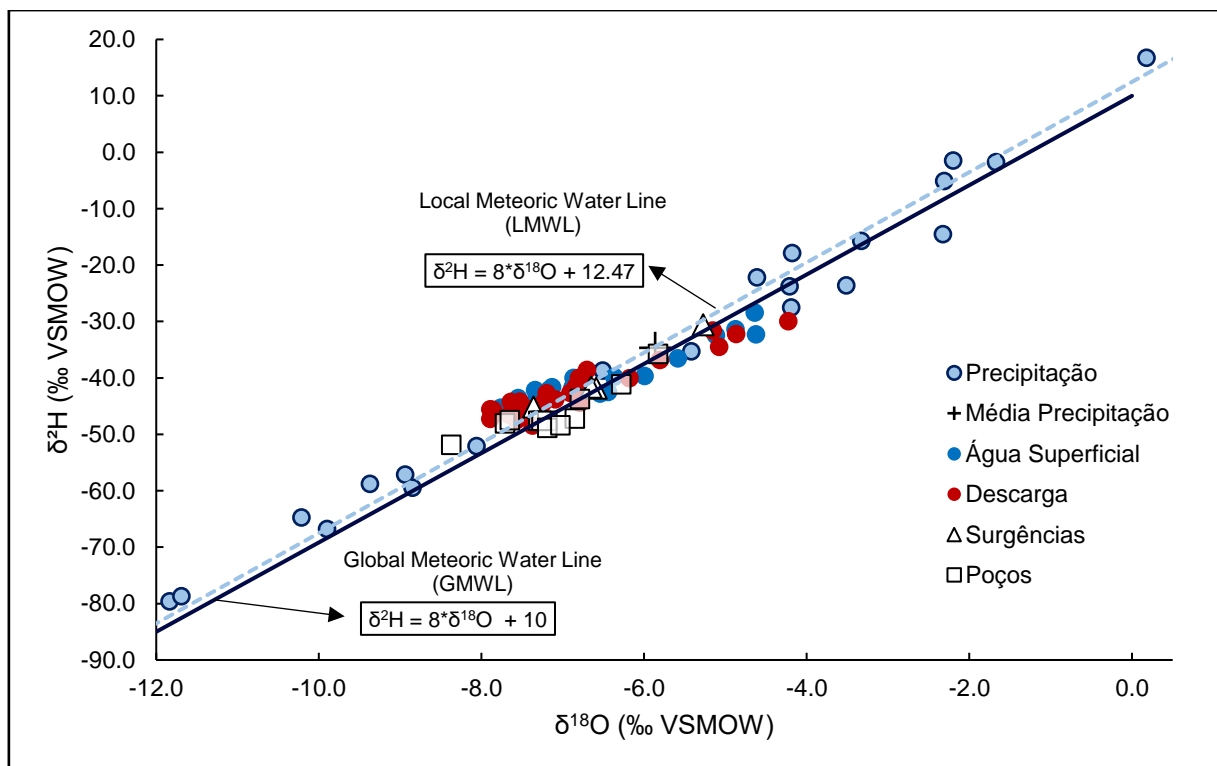


**Figura 6.13** Relação das concentrações de nitrato da descarga subterrânea nos rios e das águas subterrâneas com a precipitação diária.

As águas superficiais assim como as águas da descarga nos três rios apresentaram um comportamento parecido ao longo do período analisado. As concentrações de nitrato em alguns pontos foram maiores na descarga do que na água superficial apenas do R3, no R1 e R2 a descarga manteve as concentrações menores que a da água superficial.

Com a exceção do P1, que é um poço de maior profundidade, as amostras de água subterrânea dos outros pontos (P3, S1b e S2) apresentaram uma concentração maior de nitrato do que as amostras das águas superficiais e das descargas subterrâneas dos rios. O P2 possui um valor de concentração parecido com os valores atuais da água superficial.

A Figura 6.14 representa a relação entre as amostras dos rios (água superficial e descarga) e das águas subterrâneas (surgências e poços) com a precipitação do período amostrado e a LMWL do município de Brotas, construída com dados de 2014 a 2020 e a GMWL.



**Figura 6.14** Relação entre as composições isotópicas das águas dos rios (água superficial e descarga) e das águas subterrâneas (surgências e poços) com a precipitação do período estudado e LMWL e a GMWL.

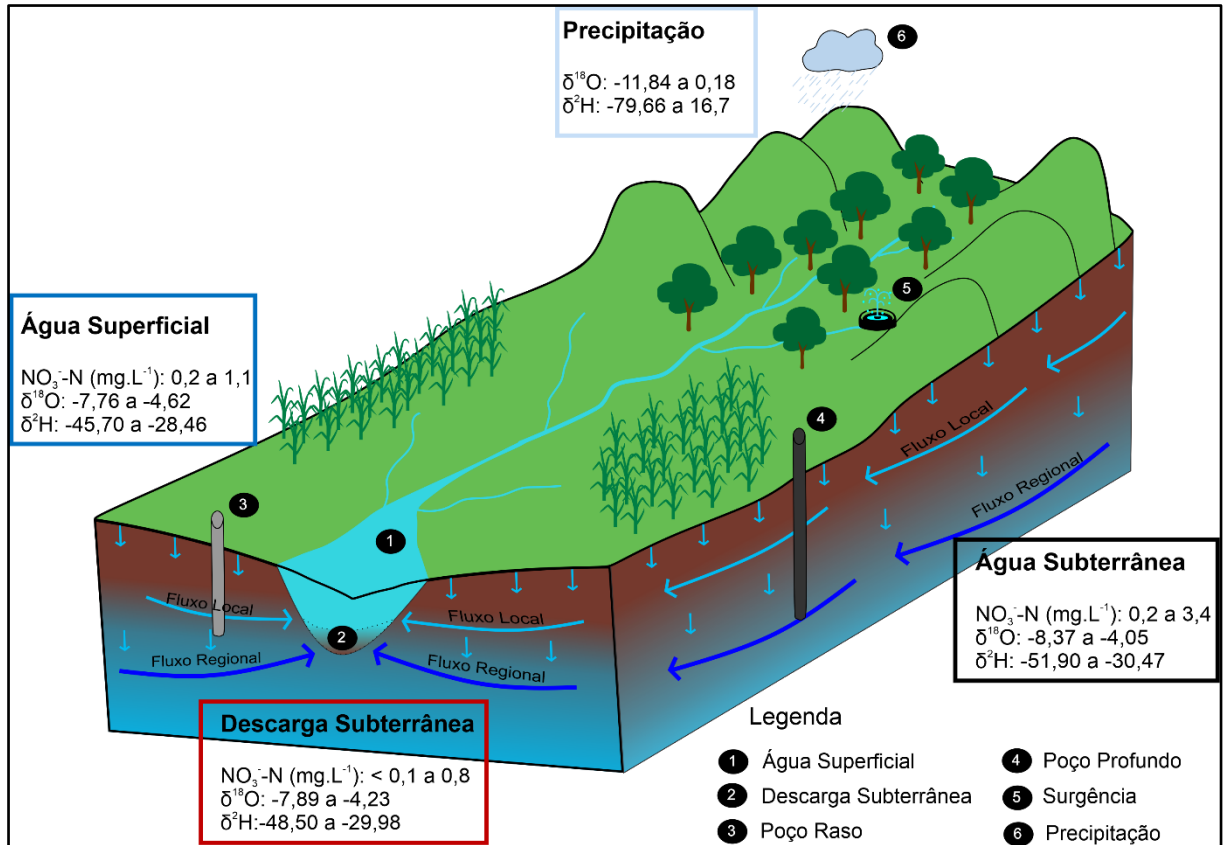
Os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  observados nas águas superficiais são mais enriquecidos quando comparados com a descarga subterrânea e as águas subterrâneas. As águas dos poços são mais empobrecidas.

As águas da descarga subterrânea nos rios, por serem mais empobrecidas que as das águas superficiais e mais enriquecidas que as amostras de água subterrânea dos poços e surgências, representam uma mistura de águas.

A amostra do poço que está mais à esquerda no gráfico é referente ao poço mais profundo (P1) e a amostra que está à direita é referente ao P3, as outras que estão agrupadas pertencem ao P2.

A amostra da surgência que está à direita no gráfico representa a S1b, ela é mais enriquecida do que a amostra da S1a. Porém sua coleta foi realizada em julho, na estação seca, e a coleta da amostra S1a foi realizada em janeiro, na estação chuvosa. As amostras de precipitação da estação seca são mais enriquecidas que da estação chuvosa, o que explica essa diferença nas razões isotópicas das duas surgências amostradas nesse mesmo ponto.

Com base nas razões isotópicas e nas concentrações de nitrato obtidas, foi criado um modelo conceitual (Figura 6.15) que mostra a interação entre os rios e os fluxos subterrâneos na bacia estudada. O modelo é uma representação dos pontos amostrados nesse estudo (água superficial, descarga subterrânea, água subterrânea com o poço raso, poço profundo e surgência, e precipitação) e a cultura de cana-de-açúcar que é marcante na região, bem como a variação das razões isotópicas e das concentrações de nitrato das amostras. O modelo não está representado em escala real, apenas em escala visual.



**Figura 6.15** Modelo conceitual da Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira com a representação das áreas amostradas no estudo.

Os fluxos locais, representados pelas surgências, são mais susceptíveis a algum tipo de contaminação, seja ela pela agricultura local ou não, depende de como se encontra a sua área de contribuição. Se houve maior contaminação na área de contribuição, as águas pertencentes a esse fluxo também vão apresentar uma contaminação mais elevada. Porém, quando esse fluxo chega até o rio, o nível dessa contaminação é diluído fazendo com que a água superficial apresente uma concentração menor que a água da surgência e maior do que a água da descarga subterrânea no leito do rio. Deste modo, as águas superficiais dos rios representam uma mistura dos fluxos locais, das águas de precipitação e das águas que chegam através da descarga subterrânea. Por isso que as concentrações de nitrato nessas águas se apresentam menores que as surgências e maiores que a descarga.

Os fluxos regionais são representados pelas águas dos poços e levam um tempo maior para chegar até o rio. Assim como a recarga dessa água subterrânea profunda também leva um tempo maior para acontecer. O P1, por ser mais profundo,

pode representar uma água recarregada em um tempo pretérito e com condições climáticas diferentes das atuais, por isso sua amostra apresenta uma concentração mais baixa que o rio e as outras amostras de água subterrânea.

As águas da descarga subterrânea no leito dos rios representam uma mistura de águas desses dois tipos de fluxos, local e regional, representado na Figura 6.15. Confirmado pela análise das razões isotópicas apresentadas na Figura 6.14, onde as concentrações das amostras de descarga apresentam-se com valores intermediários entre os de água superficial e de água subterrânea.

Pelos resultados obtidos é possível compreender que as águas subterrâneas dos poços estão com a concentração de nitrato mais elevada pois há um intervalo de tempo entre esse nitrato atingir a água subterrânea e depois, através do fluxo regional, ele chegar até o rio pela sua descarga. Portanto, acredita-se que o fluxo regional que está descarregando nos rios ainda representa águas de um período anterior ao encontrado nas águas dos poços, por isso as águas da descarga subterrânea possuem concentrações de nitrato menores que as águas superficiais dos rios e das águas subterrâneas.

O aumento nas concentrações de nitrato observadas na descarga do R3 pode estar associado a eventos pretéritos pontuais de lançamento de vinhaça em áreas da bacia, que pela lixiviação atinge o aquífero e rapidamente pelo fluxo local chega até o rio, como uma pluma de contaminação.

## 7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Através dos resultados obtidos pelas razões isotópicas e concentrações de nitrato foi possível a construção de um modelo hidrológico conceitual para a Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira, o qual envolve a movimentação de águas. Esse modelo mostra que as águas dos rios são uma mistura de águas.

Os isótopos estáveis de H e O foram uma boa ferramenta para mostrar essa conexão entre as águas subterrâneas e superficiais. Pelas razões isotópicas foi possível compreender que as redes de drenagens estudadas são abastecidas pela descarga subterrânea. Tendo esse importante papel principalmente durante a estação seca onde o volume de precipitação é menor, o que torna a água subterrânea a fonte principal de abastecimento dos rios.

Os resultados não mostraram uma contaminação por nitrato atualmente nas águas da sub-bacia estudada. Porém, apresentaram uma concentração maior na água subterrânea, o que leva a acreditar que esse nitrato atingiu o aquífero em um tempo pretérito e está caminhando para os rios. Apesar dos níveis de concentração de nitrato na água subterrânea não estarem acima dos limites aceitos para o consumo humano, eles já se tornam um alerta para cuidados maiores.

Com o avanço da agricultura e a forte produção de cana-de-açúcar se estendendo pela região, mostrado pelos dados de evolução do uso e ocupação da terra, é recomendável ter um controle sobre a carga de fertilizante nitrogenado aplicada, seguindo corretamente as normas da fertirrigação. Uma vez em excesso, os componentes dos fertilizantes não são totalmente absorvidos pela cultura, infiltrando para o lençol freático e atingindo as águas subterrâneas, e/ou sendo escoados até as águas superficiais.

Além disso, se tratando de uma área de recarga de um importante sistema aquífero como o SAG, o cuidado deve ser ainda maior. Uma vez que essa água seja contaminada, a situação se torna irreversível a curto prazo. Desse modo, é necessário a ampliação de uma rede de poços de monitoramento, com amostras analisadas periodicamente, para verificar se está aumentando ou não a contaminação na água subterrânea e, conseqüentemente, nas águas superficiais. Assim sendo, a realização

de uma campanha para saber o tempo de residência da água nessa sub-bacia, poderá prever a chegada dessa possível contaminação.

Por fim, este trabalho reforça a necessidade de monitorar todas as águas das bacias hidrográficas (tanto águas da superfície quanto da descarga subterrânea), bem como os aquíferos, principalmente as que se encontram em regiões com grande expansão agrícola como é o caso da Sub-Bacia do Alto Jacaré-Pepira. Pois como visto, as águas superficiais e subterrâneas fazem parte de um conjunto de águas, e quando poluído ou explorado demasiadamente uma delas, a outra também sofrerá o impacto, e ele poderá aparecer no presente bem como no futuro.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOTT, B. W.; BISHOP, K.; ZARNETSKE, J. P.; MINAUDO, C.; CHAPIN III, F. S.; KRAUSE, S.; HANNAH, D. M.; CONNER, L.; ELLISON, D.; GODSEY, S. E.; PLONT, S.; MARÇAIS, J.; KOLBE, T.; HUEBNER, A.; FREI, R. J.; HAMPTON, T.; GU, S.; BUHMAN, M.; SAYEDI, S. S.; URSACHE, O.; CHAPIN, M.; HENDERSON, K. D.; PINARY, G. Human domination of the global water cycle absent from depictions and perceptions. **Nature Geoscience**, [s.l.], v. 12, 533-540, 2019.

ADAMNS, S.; TITUS, R.; PIETERSEN, K.; TREDoux, G.; HARRIS, C. Hydrochemical characteristics of aquifers near Sutherland in the Western Karoo, South Africa. **Journal of Hydrology**, [s.l.], v.241(1-2), 91-103, 2001.

ALBUQUERQUE FILHO, J. L.; CARVALHO, A. M.; IKEMATSU, P.; BARBOSA, M. C.; IRITANI, M.; PRESSIONATTI, M. M. N.; ROCHA, G.; SILVA, M. P. M.; THEODOROVICZ, A. Diretrizes para o desenvolvimento e proteção ambiental da área de afloramento do Sistema Aquífero Guarani no estado de São Paulo, Brasil. **Boletim Geológico y Minero**, [s.l.], v. 123, 3, 353–366. 2012a.

ALBUQUERQUE FILHO, J. L.; IKEMATSU, P.; BARBOSA, M. C.; CARVALHO, A. M.; CAVANI, A. C. M. Zoneamento da vulnerabilidade à contaminação do Sistema Aquífero Guarani em sua área de afloramento no Estado de São Paulo, Brasil. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 17., Bonito. **Anais [...]**. ABAS, 2012b.

ANDRADE, F. P. **Uso da vinhaça na fertirrigação: revisão da literatura sobre a técnica e seus benefícios**. 2012. 57 p. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2012.

ANDRADE, S. M.; SOARES, P. C. **Geologia do Centro-Leste do Estado de São Paulo**. Ponta Grossa: Petrobrás-Desul, Rel. 407, 1971.

BARBALHO, M. G. S.; CAMPOS, A. B. Vulnerabilidade natural dos solos e águas do estado de Goiás à contaminação por vinhaça utilizada na fertirrigação da cultura de cana-de-açúcar. **Boletim Goiano de Geografia**, Goiás, v. 30, n. 1, 155-170, 2010.



BATISTA, L. **Hidrogeoquímica e qualidade das águas superficiais na Bacia do Alto Jacaré-Pepira (SP)**. 2015. 106p. Dissertação (Mestrado em Geociências e Meio Ambiente) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2015.

BATISTA, L. **Desvendando a movimentação da água em área de recarga do Sistema Aquífero Guarani (SAG), utilizando análise hidrológica e traçadores isotópicos**. 2019. 112p. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2019.

BATISTA, L. V.; GASTMANS, D. Hidrogeoquímica e qualidade das águas superficiais na bacia do Alto Jacaré-Pepira (SP), Brasil. **Pesquisa em Geociências**, [s.l.], v. 42, 3, 297-311, 2015.

BATISTA, L. V.; GASTMANS, D.; SÁNCHEZ-MURILLO, R.; FARINHA, B. S.; SANTOS, S. M. R.; KIANG, C. H. Groundwater and surface water connectivity within the recharge area of Guarani aquifer system during El Niño 2014-2016. **Hydrological Processes**, v. 32, 2483-2495, 2018.

BATISTA, L. V.; SANTAROSA, L. V.; SANTOS, V.; GASTMANS, D. Influência das águas subterrâneas na manutenção da vazão do rio em área de recarga do Sistema Aquífero Guarani. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 20., 2018, Campinas. **Anais** [...]. ABAS, 2019. Disponível em: < <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/29410> >. Acesso em: 25 jan. 2021.

BATISTA, L. B.; SANTOS, V.; GASTMANS, D. Variações temporais na composição isotópica das águas superficiais e subterrâneas em uma pequena bacia hidrográfica na área de recarga do Sistema Aquífero Guarani. *In*: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 22., 2017, Florianópolis. **Anais** [...]. ABRHidro, 2017. Disponível em: < <http://anais.abrh.org.br/works/3029> >. Acesso em: 21 jan. 2021.

BIGUELINI, C. P.; GUMY, M. P. Saúde Ambiental: Índices de nitrato em águas subterrâneas de poços profundos na região sudoeste do Paraná. **Revista Faz Ciência**, Francisco Beltrão/PN, v. 14, 20, 153-175, Jul/Dez 2012.

BRASIL, **Ministério da Saúde**, Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade

da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. 15p.

BÖHLKE, J. K. Groundwater recharge and agricultural contamination. **Hydrogeology Journal**, [s.l.], 10, 153-179, 2002. DOI: 10.1007/s10040-001-0183-3.

BORROCAS, R. **A (Trans)formação do Turismo no Município de Brotas, SP: a relação entre o morador e o turista**. 2005. 111p. Tese (Doutorado em Geografia) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2005.

CABRAL, J. J. S. P. Movimento das Águas Subterrâneas. *In*: FEITOSA, F. A. C.; MANOEL FILHO, J.; FEITOSA, E. C.; DEMETRIO, J. G. A. (org). **Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações**. 3. ed. rev. e ampl. Rio de Janeiro: CPRM: LABHID, 2008. p. 77-91.

CAETANO-CHANG, M. R. **A Formação Pirambóia no centro-leste do estado de São Paulo**. Habilitation Thesis, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 1997.

CAMPOS, H. C. N. S. **Caracterização e cartografia das províncias hidrogeoquímicas do Estado de São Paulo**. 1993. 181p. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

CBH – TJ. Comitê da Bacia Hidrográfica do Tietê – Jacaré. 2018. **Plano da Bacia Hidrográfica Tietê-Jacaré**. Disponível em: < <http://www.sigrh.sp.gov.br/public/uploads/documents//CBH-TJ/13655/plano-de-bacia-relatorio-ii.pdf> > Acesso em: 17 de junho de 2020.

CBH – TJ. Comitê da Bacia Hidrográfica do Tietê – Jacaré. 2018. **Relatório de situação dos recursos hídricos 2018 – Ano Base 2017**. Disponível em: < <http://www.sigrh.sp.gov.br/public/uploads/documents//CBH-TJ/13920/relatorio-situacao-2018.pdf> > Acesso em: 17 de junho de 2020.

CETESB. Decisão da Diretoria n 132/2018/E/C, de 11 de julho de 2018. Regulamentação de Critérios Técnicos para o Plano de Monitoramento das Águas Subterrâneas – Subitem 5.10 da Norma P4.321 “Vinhaça – Critérios e Procedimentos para a Aplicação no Solo agrícola”. **Diário Oficial Estado de São Paulo – Caderno Executivo I (Poder Executivo, Seção I)**, edição n. 128 (127) do dia 12 jul. 2018, p. 36.

CETESB. Norma P4.231, Terceira Edição, 2ª versão, de fevereiro de 2015. Vinhaça: critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola. **Diário Oficial do Estado de São Paulo** – Caderno Executivo I, v. 125, n. 30, de 13 fev. 2015, Poder Executivo, Seção I, p. 51-53.

CETESB. **Relatório de qualidade das águas subterrâneas no estado de São Paulo: 2007-2009**. Equipe técnica Rosângela Pacini Modesto... [et al.]. São Paulo: CETESB, 2010.

CLARK, I.; FRITZ, P., 1997. **Environmental Isotopes in Hydrogeology**. CRC Press, Boca Raton, 343 p.

COELHO, E. F.; COSTA, E. L.; BORGES, A. L.; ANDRADE NETO, T. M., PINTO, J. M. Fertirrigação. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.31, n.259, 58-70, nov./dez. 2010.

COMINA, C.; LASAGNA, M.; LUCCA, D. A.; SAMBUELLI, L. Discharge measurement with salt dilution method in irrigation canals: direct sampling and geophysical controls. **Hydrology and Earth System Sciences Discussions**, [s.l.], v. 8, 10035-10060, 2013.

COSTA, A. B.; AZEVEDO, A. E. G.; LEAL, L. R.; SANTOS, C. P. L. Avaliação do Padrão de Composição Isotópica de Águas na Bacia do Rio Joanes: Implicações para a Interação entre Águas Superficiais e Subterrâneas. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, [s.l.], v. 12, 3, 211-219, 2007.

CRAIG, H. Standards for reporting concentration of deuterium and oxygen-18 in natural waters. **Science**, (New York, NY), v.133(3467), 1833-1834, 1961.

CREMEANS, M. M.; DEVLIN, J. F.; MCKNIGHT, U. S.; BJERG, P. L. Application of new point measurement device to quantify groundwater-surface water interactions. **Journal of Contaminant Hydrology**, [s.l.], v. 211, 85-93, 2018.

DAEE/IG/IPT/CPRM. **Mapa de Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo**. Escala 1:1.000.000. Nota explicativa. São Paulo: DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica, IG – Instituto Geológico, IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas, CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 3 v. (mapa e CD-ROM). 2005.

DAEE/UNESP. **Mapa Geológico**. Escala 1:250.00. São Paulo: Convênio DAEE/UNESP, Secretaria de Obras do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, 1980. (Compilação eletrônica Lebac/IGCE/UNESP, 2009).

DANSGAARD, W. Stable isotopes in precipitation. **Tellus**, 16, 436-468, 1964.

EGBI, C. D.; ANORNU, G. K.; GANYAGLO, S. Y.; APPIAH-ADJEI, E. K.; LI, S. L.; DAMPARE, S. B. Nitrate contamination of groundwater in Lower Volta River Basin of Ghana: Sources and related human health risks. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.] v.191, mar. 2020.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Ciclo do Nitrogênio em Sistemas Agrícolas**. Rosana Faria Vieira, Brasília, DF: Embrapa, 2017. 165 p.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Panorama da Contaminação Ambiental por Agrotóxicos e Nitrato de origem Agrícola no Brasil: cenário 1992/2011**. Marco Antonio Ferreira Gomes; Robson Rolland Monticelli Barizon. Jaguariuna, SP: Embrapa Meio Ambiente, 2014. 35 p.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. Groundwater. New Jersey: Prentice-Hall, Inc, 1979.

FONTES, A. S.; ZUCCHI, M. R.; MEDEIROS, Y. D. P.; AZEVEDO, A. E. G. Estudo da dinâmica do fluxo de água na bacia do Rio Jacuípe por meio de traçadores ambientais. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, Porto Alegre, v. 16, 3, 17-36, 2011.

GALVÃO, P.; HIRATA, R.; HALIHAN, T.; TERADA, R. Estudo de isótopos estáveis para confirmar interconexões entre lagoas e águas subterrâneas, Sete Lagoas/MG. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 20, 2017, Campinas. **Anais [...]**. ABAS, 2017.

GALVÃO, P.; SOUZA, E. L.; ALMEIDA, R.; PINHEIRO, C. S.; BAESSA, M. P. M.; CABRAL, M. R. S. O uso de isótopos estáveis na província petrolífera de Urucu, Região Amazônica, Brasil. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 19, 2016, Campinas. **Anais [...]**. ABAS, 2016.

GASTMANS, D.; REIS, M. M.; KIANG, C. H. Geotermometria das águas hipertemais do Sistema Aquífero Guarani no estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Geociências**, [s.l.], v. 42, 2012b.

GASTMANS, D.; VEROSLAVSKY, G.; KIANG CHANG, H.; CAETANO-CHANG, M. R.; PRESSIONOTTI, M. M. N. Modelo hidrogeológico conceptual del Sistema Acuífero Guaraní (SAG): una herramienta para la gestión. **Boletín Geológico y Minero**, [s.l.], v. 123 (3), 249-265, 2012a.

GILMORE, T. E.; GENEREUX, D. P.; SOLOMON, D. K.; FARRREL, K. M.; MITASOVA, H. Quantifying an aquifer nitrate budget and future nitrate discharge using field data from streambeds and well nests. **Water Resources Research**, [s.l.], v. 52, p. 9046–9065, 2016.

GILMORE, T.; RICHARDS, G.; MITTELSTET, A.; SNOW, D.; MESSER, T. **Bazile Creek and Groundwater Nitrate**. 2021. Disponível em: < <https://storymaps.arcgis.com/stories/42e378f7040d43b6b56e0defa97643fb> > Acesso em: 08 mar. 2021.

GLOSE, T. J.; LOWRY, C. S.; HAUSNER, M. B. Examining the utility of continuously quantified Darcy fluxes through the use of periodic temperature time series. **Journal of Hydrology**, [s.l.], 125675, 2020.

GOMES, M. A. F.; SOUZA, M. D.; BOEIRA, R. C.; TOLEDO, L. G. **Nutrientes vegetais no meio ambiente: ciclos biogeoquímicos, fertilizantes e corretivos**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. 50 p.

GONZAGA, G. M.; TOMPKINS, L. A. **Geologia do Diamante**. In: SSCHOBENHAUS, C.; QUEIROZ, E. T.; COELHO, C. E. S. (coords.). Principais Depósitos Minerais do Brasil, Departamento Nacional da Produção Mineral- Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, v. IV (A), p. 53-116, Brasília, 1901.

GONZÁLEZ-PINZÓN, R.; WARD, A. S.; HATCH, C. E.; WLOSTWSKI, A. N.; SINGHA, K.; GOOSEFF, M. N.; HAGGERTY, R.; HARVEY, J. W.; CIRPKA, O. A.; BROCK, J. T. A field comparison of multiple techniques to quantify groundwater–surface-water interactions. **Freshwater Science**, [s.l.], v. 34, n.1, Aug. 2014, 2015.

GRÖNING, M.; LUTZ, H. O.; ROLLER-LUTZ, Z.; KRALIK, M.; GOURCY, L.; PÖLTENSTEIN, L. A simple rain collector preventing water re-evaporation dedicated for  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  analysis of cumulative precipitation samples. **Journal of Hydrology**, [s.l.], 448-449, 295-200, 2012.

HEALY, R. W. **Estimating Groundwater Recharge**. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2010, 244 p.

HERCZEG, A. L.; BARNES, C. J.; MACUMBER, P. G.; OLLEY, J. M. A stable isotope investigation of groundwater-surface water interactions at Lake Tyrrel, Victoria, Australia. **Chemical Geology**, [s.l.], v.96. 19-32, 1992.

IPT. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. **Geologia das folhas Campinas (SF.23-Y-A) e Ribeirão Preto (SF.23-V-V)**. São Paulo. (IPT. Relatório, 31 723).

IPT. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. **Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo**. São Paulo: DMGA, 2 v. 1981 Escala 1:1.000.000.

IPT. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Comitê de Bacia Hidrográfica do Tietê-Jacaré (CBH – TJ). **Relatório Zero UGRHI13:**

\_\_\_\_\_. Diagnóstico da situação atual dos recursos hídricos e estabelecimento de diretrizes técnicas para a elaboração do plano da Bacia Hidrográfica do Tietê-Jacaré. Araraquara: CBHT- TJ, 2010.

\_\_\_\_\_. Diagnóstico da situação atual dos recursos hídricos e estabelecimento de diretrizes técnicas para a elaboração do plano da Bacia Hidrográfica do Tietê-Jacaré. Araraquara: CBHT- TJ, 2006.

JADOSKI, S. O.; SAITO, L. R.; PRADO, C. do; LOPES, E. C.; SALES, L. L. S. R. Características da lixiviação de nitrato em áreas de agricultura intensiva. **Pesquisa Aplicada & Agrotecnologia**, [s.l.], v. 3, n. 1, 150-168, 2010.

JASECHKO, S. Global isotope hydrogeology – Review. **Reviews of Geophysics**, [s.l.], v.57, 835-965, 2019. DOI: 10.1029/2018RG000627.

JASECHKO, S.; BIRKS, S. J.; GLEESON, T.; WADA, Y.; FAWCETT, P. J.; SHARP, Z. D.; MCDONNELL, J. J.; WELKER, J. M. The pronounced seasonality of global groundwater recharge. **Water Resources Research**, [s.l.], v.50, 8845-8867, 2014. DOI: 10.1002/2014WR015809.

JUNQUEIRA, C. A.; MOLINA JUNIOR, V. E.; LOSSARDO, L F.; FELICIO, B. C.; MOREIRA JUNIOR, O.; FOSCHINI, R. C.; MENDES, R. M.; LORANDI, R.

Identificação o potencial de contaminação de aquíferos livres por vinhaça na bacia do Ribeirão do Pântano, Descalvado (SP), Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, [s.l.], v. 39, 507-518, 2009.

KALBUS, E.; REINSTORF, F.; SCHIRMER, M. Measuring methods for groundwater – surface water interactions: a review. **Hydrology and Earth System Sciences**, [s. l.], v.10, n.6, 873-887, 2006. Disponível em: < [www.hydrol-earth-syst-sci.net/10/873/2006/](http://www.hydrol-earth-syst-sci.net/10/873/2006/) >. Acesso em: 04 nov. 2020.

KENNEDY, C. D.; GENEREUX, D. P.; CORBETT, D. R.; MITASOVA, H. Design of a light-oil piezomanometer for measurement of hydraulic head differences and collection of groundwater samples. **Water Resources Research**, [s.l.], v. 43, W09501, 2007.

KIANG, C. H.; BASSO, J. B.; SOTO, M. A. Impactos da fertirrigação por vinhaça em corpos d'água. In: DOMICIANO, C. L. C.; BASTOS, J. F.; SILVA, J. C. P.; PEREIRA, M. A. R.; MATINS, M. A. S. R. **Cana-de-açúcar e seus impactos: uma visão acadêmica**. Bauru, SP: Canal 6, 2017, 275 p.

LEE, C-M.; HAMM, S-Y.; CHEONG, J-Y.; KIM, K.; YOON, H.; KIM, M.; KIM, J. Contribution of nitrate-nitrogen concentration in groundwater to stream water in an agricultural head watershed. **Environmental Research**, [s.l.], v.184, 2020.

LEVIA, D. F.; CREED, I. F.; HANNAH, D. M.; NANKI, K.; BOYER, E. W.; CARLYLE-MOSES, D. E.; VAN DE GIESEN, N.; GRASSO, D.; GUSWA, A. J.; HUDSON, J. E.; HUDSON, S. A.; LIDA, S.; JACKSON, R.; KATUL, G. G.; KUMAGAI, T.; LLORENS, P.; RIBEIRO, F. L.; PATAKI, D. E.; PETERS, C. A.; CARRETERO, D. S.; SELKER, J. S.; TETZLAFF, D.; ZALEWSKI, M.; BRUEN, M. Homogenization of the terrestrial water cycle. **Nature Geoscience**, [s,l.], v. 13, 656-660, 2020.

MAPBIOMAS. Disponível em: < <https://mapbiomas.org> >. Acesso em: 30 ago. 2021.

MARTINELLI, L. A. Conferência N2007: os caminhos do nitrogênio – do fertilizante ao poluente. **Informações Agrônomicas**, Piracicaba, v. 118, 6-10, 2007.

MARTINELLI, L. A.; OMETTO, J. P. H. B.; FERRAZ, E. S.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; MOREIRA, M. Z. **Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis**. São Paulo: Oficina de Textos, 2009. 144 p.

MANOEL FILHO, J. 2008. Ocorrência das Águas Subterrâneas. *In*: FEITOSA, F. A. C.; MANOEL FILHO, J.; FEITOSA, E. C.; DEMETRIO, J. G. A. (org). **Hidrogeologia – Conceitos e Aplicações**. 3. ed. rev. e ampl. Rio de Janeiro: CPRM: LABHID, 2008. p. 53-75.

MANZIONE, R, L. **Águas Subterrâneas: Conceitos e Aplicações sob uma Visão Multidisciplinar**. Jundiaí: Paco Editorial, 2015.

MENCIÓ, A.; GALÁN, M.; BOIX, D.; MAS-PLA, J. Analysis of stream-aquifer relationships: A comparison between mass balance and Darcy's law approaches. **Journal of Hydrology**, [s.l.], 517, 157-172, 2014.

MILANI, E. J. Comentários sobre a origem e a evolução tectônica da Bacia do Paraná. *In*: MANTESSO-NETO, V.; BARTORELI, A.; CARNEIRO, C.; BRITO NEVES, B. (eds), **Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**. Beca, São Paulo, p. 265-287, 2004.

MOOK, W. G. **Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle: Principles and Applications**. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2000.

MOURA, C. C.; GASTMANS, D.; KIANG, C. H.; MODESTO, R. P.; RODRIGUES, P. F.; RUBY, E. C.; BORGES, A.V. Concentrações de nitrato nas águas subterrâneas em áreas rurais do município de São José do Rio Preto (SP). **Águas Subterrâneas**, [s. l.], v.29, n.3, 268-284, nov. 2015.

NEJATIJAHRAMI, Z.; NASSERY, H. R.; TAKIRO, H.; NAKHEI, M.; ALIJANI, F.; OKUMURA, A. Groundwater nitrate contamination in na area using urban wastewaters for agricultural irrigation under arid climate condition, southeast of Tehran, Iran. **Agricultural Water Management**, [s.l.], 221, p. 397-414, 2019.

NOORDUJIN, S.; HARRINGTON, G. A.; COOK, P. G. The representative stream length for estimating surface water-groundwater exchange using Darcy's Law. **Journal of Hydrology**, [s.l.], v. 513, 353-361, 2014.

POETER, E.; FAN, Y.; CHERRY, J.; WOOD, W.; MACKAY, D. **Groundwater in Our Water Cycle: Getting to know Earth's Most Important Fresh Water Source**. Ontario: The Groundwater Project, 2020. 136 p. Disponível em: < <https://gw-project.org/books/groundwater-in-our-water-cycle/> >. Acesso em: 11 nov. 2020.



PUCKETT, L. J.; TESORIERO, A. J.; DUBROVSKY, N. M. Nitrogen Contamination of Surficial Aquifers – A Growing Legacy. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 45, 839-844, 2011.

PUTMAN, A. L.; FIORELLA, R. P.; BOWEN, G. J.; CAI, Z. A global perspective on local meteoric water lines: meta-analytic insight into fundamental controls and practical constraints. **Water Resources Research**, [s.l.], v.55(8), 6896–6910, 2019.

REIS, C. E. R.; HU, B. Vinasse from Surgarcane Ethanol Production: Better Treatment or Better Utilization? **Frontiers in Energy Research**, [s.l.], v. 5, 1-7, 2017.

RESENDE, A. V. **Agricultura e qualidade da água: contaminação da água por nitrato**. Planaltina: Embrapa Cerrados, 2002. 29p. Documentos/Embrapa Cerrados, ISSN 1517-5111, n. 57, 2002.

RIBEIRO, L.; PARALTA, E.; NASCIMENTO, J.; AMARO, S.; OLIVEIRA, E.; SALGUEIRO, A. R. A agricultura e a delimitação das zonas vulneráveis aos nitratos de origem agrícola segundo a Directiva 91/676/CE. *In*: CONGRESSO IBÉRICO SOBRE GESTIÓN E PLANIFICACIÓN DEL AGUA, 3, 2002. Universidad de Sevilla, Spain, p 508-513.

RIBEIRO, O. C. F.; AMARAL, S. C. F. Impactos do turismo no lazer dos munícipes: O caso de Brotas/SP. **LICERE – Revista do Programa de Pós-Graduação Interdisciplinas em Estudos do Lazer**, [s.l.], v.18, n. 1, p 110-135, 2015. DOI: 10.35699/1981-3171.2015.1078.

ROSENBERRY, D. O.; LABAUGH, J. W. **Field Techniques for Estimating Water Fluxes between Surface Water and Ground Water**: Techniques and Methods 4-D2. Reston: U.S. Geological Survey: 2008. 128 p. Disponível em: < <https://pubs.usgs.gov/tm/04d02/> >. Acesso em: 11 nov. 2020.

ROSS, J. L. S., MOROZ, I. C. Mapa geomorfológico do Estado de São Paulo. **Revista do Departamento de Geografia**, [s.l.], v. 10, p. 41-58, 2011. DOI: 10.7154/RDG.1996.0010.0004. Disponível em: <http://www.revistas.usp.br/rdg/article/view/53703>. Acesso em: 12 jan. 2021.

SANTOS, A. C. Noções de Hidroquímica. *In*: FEITOSA, F. A. C.; MANOEL FILHO, J.; FEITOSA, E. C.; DEMETRIO, J. G. A. (org). **Hidrogeologia – Conceitos e Aplicações**. 3. ed. rev. e ampl. Rio de Janeiro: CPRM: LABHID, 2008, 325-357.

SÃO PAULO. Conselho Estadual de Recursos Hídricos, Câmara Técnica de Águas Subterrâneas. **Nitrato nas águas subterrâneas: desafios frente ao panorama atual**. Claudia Varnier (coord.). São Paulo: SIMA/IG, 2019. 128 p.

SCHERER, C. M. S. **Análise estratigráfica e litofaciológica da Formação Botucatu (Cretáceo Inferior da Bacia do Paraná) no Rio Grande do Sul**. 1998, 202 p. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.

SILVA, C. A. **Análise sistêmica, turismo de natureza e planejamento ambiental de Brotas: proposta metodológica**. 2006, 270 p. Tese (Doutorado em Geografia) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

SILVA, G. S. P. L.; SILVA, F. C.; ALVES, B. J. R.; TOMAZ, E.; BERTON, R. S.; MARCHIORI, L. F. S.; SILVEIRA, F. G. Efeitos da aplicação de vinhaça “in natura” ou concentrada associado ao n-fertilizante em soqueira de cana-de-açúcar e no ambiente”. **Holos Environment**, [s.l.], v. 19, n. 1, 1-21, 2019.

SILVA, R. B. G. **Estudo Hidroquímico e Isotópico do Aquífero Botucatu no Estado de São Paulo**. 1983, 133 p. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1983.

SMERDON, B. D.; DEVITO, K. J.; MENDOZA, C. A. Interaction of groundwater and shallow lakes on outwash sediments in the sub-humid Boreal Plains of Canada. **Journal of Hydrology**, [s.l.], 314, 246-262, 2005.

SMITH, V. H.; SCHINDLER, D. W. Eutrophication science: where do we go from here? **Trends in Ecology & Evolution**, [s.l.], v. 24, n. 4, 201-207, 2009.

SOARES, P. C. **O Mesozóico Gondwânico no Estado de São Paulo**. 1973, 153p. Tese (Doutorado em Geologia) – Faculdade de Ciências e Letras de Rio Claro, Rio Claro, 1973.

SOTO, M. A. A.; BASSO, J. B.; KIANG, C. H.; GENUCHTEN, M. T. V. Simulação de fluxo e transporte de íons de vinhaça através de vertente da Formação Rio Claro. **Águas Subterrâneas**, [s.l.], v. 29, 162-174, 2015.

SOUZA, J. K. C.; MESQUITA, F. O.; DANTAS NETO, J.; SOUZA, M. M. A.; FARIAS, C. H. A.; MENDES, H. C.; NUNES, R. M. A. Fertirrigação com vinhaça na produção

da cana-de-açúcar. **Agropecuária Científica no Semiárido**, [s.l.], v. 11, n. 2, 7-12, abri-jun 2015.

SPALDING, R. F.; HIRSH, A. J.; EXNER, M. E.; LITTLE, N. A.; KLOPPENBORG, K. L. Applicability of the dual isotopes  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  to identify nitrate in groundwater beneath irrigated cropland. **Journal of Contaminant Hydrology**, [s.l.], v. 220, 128-135, 2019.

SPRUILL, T. B.; TESORIERO, A. J.; MEW, H. E.; FARRELL, K. M.; HARDEN, S. L.; COLOSIMO, A. B.; KRAEMER, S. R. **Geochemistry and Characteristics of Nitrogen Transport at a Confined Animal Feeding Operation in a Coastal Plain Agricultural Watershed, and Implications for Nutrient Loading in the Neuse River Basin, North Carolina, 1999-2002** – Scientific Investigations Report 2004-5283. Denver: U.S. Geological Survey, 2004, 66 p.

STRADIOTO, M. R.; TERAMOTO, E. H.; CHANG, H. K. Nitrato em águas subterrâneas do estado de São Paulo. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, 40, 1-12, 2019.

TAZIOLI, A. Experimental methods for river discharge measurements: comparison among tracers and current in meter. **Hydrological Sciences Journal**, [s.l.], v. 56, 7, 1314-1324, 2011.

VALEZIO, E. V.; PEREZ FILHO, A. Alterações antrópicas e repercussões na dinâmica do Rio Jacaré-Pepira (SP). *In*: Simpósio Brasileiro de Geografia Física Aplicada e Congresso Nacional de Geografia Física, 17 e 1, 2017, Campinas. **Ebook: Os Desafios da Geografia Física na Fronteira do Conhecimento**. Campinas: Instituto de Geociências – Unicamp, 2017, p 6836-6845. DOI: 10.20396/sbgfa.v1i2017.1875.

VARNIER, C.; HIRATA, R. Contaminação da água subterrânea por nitrato no Parque Ecológico do Tietê – São Paulo, Brasil. **Revista Águas Subterrâneas**, [s.l.], 16, 97-104, 2002.

WANG, L.; STUART, M. E.; LEWIS, M. A.; WARD, R. S.; SKIRVIN, D.; NADEN, P. S.; COLLINS, A. L.; ASCOTT, M. J. The changing trend in nitrate concentrations in major aquifers due to historical nitrate loading from agricultural land across England and Wales from 1925 to 2150. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v. 542, 694-705, 2016.

WINTER, T. C.; HARVEY, J. W.; FRANKE, O. L.; ALLEY, W. M. **Groundwater and surface water a single resource**. Denver: U.S. Geological Survey Circular 1139: 1999. 79 p.

WOESSNER, W. W. **Groundwater-Surface Water Exchange**. Ontario: The Groundwater Project, 2020. 158 p. Disponível em: < <https://gw-project.org/books/groundwater-surface-water-exchange/> >. Acesso em: 11 nov. 2020.

WU, P.; CHRISTIDIS, N.; SCOTT, P. Anthropogenic impact on Earth's hydrologic cycle. **Nature Climate Change**, [s.l.], v. 3, 807-810, 2013.

YEH, H.; LIN, H.; LEE, C.; HSU, K.; WU, C. Identifying Seasonal Groundwater Recharge Using Environmental Stable Isotopes. **Water**, [s.l.], v. 6, 2849-2861, 2014.

YIN, L., HOU, G., SU, X., WANG, D., DONG, J., HAO, Y., WANG, X. Isotopes ( $\delta D$  and  $\delta^{18}O$ ) in precipitation, groundwater and surface water in the Ordos Plateau, China: implications with respect to groundwater recharge and circulation. **Hydrogeology Journal**, [s.l.], v.19, 429-443 (2011). DOI: 10.1007/s10040-010-0671-4.

YU, C.; HUANG, X.; CHEN, H.; GODFRAY, H. C. J.; WRIGHT, J. S.; HALL, J. W.; GONG, P.; NI, S.; QIAO, S.; HUANG, G.; XIAO, Y.; ZHANG, J.; FENG, Z.; JU, X.; CIAIS, P.; STENSETH, N. C.; HESSEN, D. O.; SUN, Z.; YU, L.; CAI, W.; FU, H.; HUANG, X.; ZHANG, C.; LIU, H.; TAYLOR, J. Managing nitrogen to restore water quality in China. **Nature**, [s.l.], v. 567, p. 516-520, 2019.

ZALÁN, P. V.; WOLFF, S.; CONCEIÇÃO, J. C. J.; VIEIRA, I. S.; ASTOLFI, M. A. M.; APPI, V. T.; ZANOTTO, O. A. A Divisão Tripartite do Siluriano da Bacia do Paraná. **Revista Brasileira de Geociências**, 1987.

**Anexo 1. Dados de vazão, concentrações de nitrato e composições isotópicas dos rios.**

	Vazão	Água Superficial (A)				Descarga Subterrânea (D)				
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - N (mg.L <sup>-1</sup> )	δ <sup>18</sup> O	δ <sup>2</sup> H	<i>d-excess</i>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - N (mg.L <sup>-1</sup> )	δ <sup>18</sup> O	δ <sup>2</sup> H	<i>d-excess</i>	
R1	set/19	0,3	-7,17	-42,20	15,16	0,1	-7,89	-47,30	15,82	
	out/19	0,38	0,8	-7,58	-45,30	15,34	0,3	-7,59	-46,30	14,42
	nov/19	0,37	0,5	-7,76	-45,30	16,78	0,3	-7,89	-45,60	17,52
	dez/19	0,27	0,5	-7,70	-45,70	15,90	0,4	-7,55	-45,00	15,40
	jan/20	0,04	0,8	-7,33	-44,50	14,14	0,6	-7,57	-47,50	13,06
	fev/20	0,31	0,5	-5,99	-39,69	8,24	0,4	-6,91	-42,72	12,53
	mar/20	1,06	0,7	-6,79	-40,33	14,00	0,4	-6,64	-41,73	11,40
	jun/20	0,26	0,7	-5,58	-36,56	8,11	0,3	-7,65	-46,62	14,62
jul/20	0,34	0,7	-6,44	-42,49	9,05	0,4	-5,08	-34,54	6,06	
R2	set/19	0,17	0,6	-6,88	-41,70	13,34	0,2	-6,80	-40,00	14,40
	out/19	0,10	0,8	-7,32	-43,60	14,96	0,4	-6,18	-40,10	9,34
	nov/19	0,10	0,7	-6,54	-42,80	9,52	0,2	-7,37	-48,50	10,46
	dez/19	0,20	0,7	-6,79	-41,70	12,62	0,3	-7,09	-43,80	12,92
	jan/20	0,12	0,7	-7,34	-42,20	16,52	0,1	-7,53	-44,20	16,04
	fev/20	0,12	0,7	-4,62	-32,30	4,70	0,3	-4,23	-29,98	3,83
	mar/20	0,21	0,7	-4,64	-28,46	8,66	< 0,1	-6,70	-38,63	14,98
	jun/20	0,20	1	-4,88	-31,41	7,61	< 0,1	-6,84	-41,49	13,21
jul/20	0,15	1,1	-5,12	-32,50	8,43	0,3	-6,79	-44,47	9,83	
R3	set/19									
	out/19	0,46	0,2	-7,55	-43,60	16,80	0,1	-7,86	-45,70	17,18
	nov/19	0,98	0,3	-7,71	-45,30	16,38	0,3	-7,64	-44,30	16,82
	dez/19	1,26	0,3	-7,50	-45,10	14,90	0,7	-7,42	-45,60	13,76
	jan/20	0,36	0,4	-7,16	-43,50	13,78	0,6	-7,25	-44,60	13,40
	fev/20	2,12	0,3	-6,87	-40,03	14,92	0,4	-5,16	-31,63	9,61
	mar/20	0,53	0,5	-7,13	-41,65	15,39	0,1	-7,20	-42,73	14,84
	jun/20	0,32	0,6	-6,87	-41,68	13,31	0,8	-5,80	-36,85	9,58
jul/20	0,45	0,6	-6,37	-39,84	11,09	0,6	-4,87	-32,24	6,69	

**Anexo 2. Dados de concentrações de nitrato e razões isotópicas das águas subterrâneas.**

	<b>Amostras</b>	<b>Data</b>	<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>- N (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>δ<sup>18</sup>O</b>	<b>δ<sup>2</sup>H</b>	<b>d-excess</b>
<b>ÁREA 1</b>	P1	jan/20	0,2	-8,37	-51,90	15,06
	S1a	jan/20		-7,36	-45,20	13,68
	S1b	jul/20	3,4	-5,27	-30,61	11,58
<b>ÁREA 2</b>	P2	2013 set/19	0,8	-7,19	-47,60	9,92
		out/19		-7,26	-47,60	10,48
		nov/19		-6,85	-47,20	7,60
		dez/19		-7,19	-48,90	8,62
		jan/20		-7,03	-48,40	7,84
		fev/20		-4,05	-30,47	1,96
		mar/20		-6,79	-43,74	10,60
	jul/20	-6,28	-41,18	9,09		
	S2	jun/20	1.8	-6,59	-41,85	10,86
jul/20		1.8	-6,65	-41,69	11,52	
<b>ÁREA 3</b>	P3	jul/20	2,3	-5,83	-35,74	10,87