

Trabalho de conclusão de curso

Curso de Graduação em Geologia

**AVALIAÇÃO HIDROQUÍMICA DE OCORRÊNCIAS DE NITRATO NO
AQUÍFERO RIO CLARO – CAMPUS UNESP DE RIO CLARO/SP**

Larissa Neris Alcará

Orientador: Prof. Dr. Chang Hung Kiang

Coorientador: Dr. Elias Hideo Teramoto

Rio Claro - SP

2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
CAMPUS DE RIO CLARO

LARISSA NERIS ALCARÁ

AVALIAÇÃO HIDROQUÍMICA DE OCORRÊNCIAS DE NITRATO NO
AQUÍFERO RIO CLARO - *CAMPUS UNESP DE RIO CLARO/SP*

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

Rio Claro - SP

2023

A348a

Alcará, Larissa Neris

Avaliação hidroquímica de ocorrências de nitrato no Aquífero Rio Claro - campus Unesp de Rio Claro/SP / Larissa Neris Alcará. -- Rio Claro, 2023
56 p.

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

Orientador: Chang Hung Kiang

Coorientador: Elias Hideo Teramoto

1. Nitrato. 2. Contaminação. 3. Aquífero Rio Claro. 4. campus Unesp de Rio Claro. 5. Série Histórica. 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.

LARISSA NERIS ALCARÁ

AVALIAÇÃO HIDROQUÍMICA DE OCORRÊNCIAS DE
NITRATO NO AQUÍFERO RIO CLARO – CAMPUS UNESP
DE RIO CLARO/SP

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

Comissão Examinadora


Géol. Prof. Dr. Chang Hung Kiang (orientador)

Géol. Dr. Elias Hideo Teramoto (coorientador)

Géol. Dr(a). Márcia Regina Stradioto

Géol. Ana Carolina Alvas Costa

Rio Claro, 04 de dezembro de 2023.


Assinatura da aluna


assinatura do orientador

Dedico este trabalho aos meus pais, que com seu apoio tornaram possível a realização deste sonho acadêmico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, os maiores apoiadores dos meus sonhos. Sem a presença e o amor incondicional que recebi de ambos nada disso seria possível, especialmente durante os desafios que enfrentei ao longo da minha graduação.

Agradeço ao meu namorado, Caio, por ser meu alicerce e minha fonte de conforto. Sua paciência e compreensão tornam cada desafio mais fácil de enfrentar. Minha jornada acadêmica só foi possível graças a você.

Agradeço à FUNDUNESP pela bolsa concedida.

Agradeço aos Pesquisadores, Doutorandos, Técnicos, Mestrandos, Funcionários e Estagiários do LEBAC, pela amizade e convívio. Especialmente a Márcia e a Ana pelas avaliações ao meu trabalho, e ao Hendryk pela sua disposição em ajudar.

Agradeço ao meu orientador, Chang, por toda a oportunidade que me proporcionou.

Por fim, agradeço ao meu coorientador, Elias Teramoto, nunca me esquecerei a sua contribuição para a realização deste projeto. Obrigada pela sua compreensão e paciência durante toda a minha jornada acadêmica.

RESUMO

O nitrato é, reconhecidamente, o principal agente responsável pela perda de potabilidade em águas subterrâneas em aquíferos rasos, particularmente em áreas urbanas. Parte significativa da água que é empregada para fins de abastecimento do *campus* da UNESP em Rio Claro é proveniente do Aquífero Rio Claro. Investigações prévias constataram a presença de concentrações elevadas de nitrato e, em alguns casos, as concentrações excediam o limite de potabilidade. A partir deste diagnóstico, no ano de 2014 todas as fossas sépticas existentes no *campus* foram desativadas e limpas e o esgoto destinado para a rede de coleta de efluentes domésticos. Tendo em vista o risco que a ingestão constante de água com níveis acima de 10 mg/L de N-NO_3^- (aproximadamente 44 mg/L de NO_3^-) causa à saúde humana, é necessário adoções de monitoramento e controle do uso da água empregada para consumo. Dado o contexto apresentando, foram realizadas análises durante os meses de janeiro a julho de 2023, em 10 poços de monitoramento situados no *campus* da UNESP (PM-02, PM-03, PM-04, PM-06, PM-07, PM-09, PM-35, PM-36, PM-37 e PM-39), visando avaliar o cenário de contaminação atual das águas subterrâneas do Aquífero Rio Claro. Dados de concentração de NO_3^- para os poços PM-02, PM-04, PM-06, PM-07 e PM-09 nos anos de 2014 a 2016 foram fornecidos pelo LEBAC (Laboratório de Estudos de Bacias), com esses dados e os obtidos em 2023 foi possível observar que existiam tanto tendências de crescimento quanto de decréscimo das concentrações de nitrato. Os resultados obtidos sugerem a existência de fontes pontuais de contaminação de nitrato que estão afetando a qualidade de água no *campus*.

Palavras-chaves: Nitrato; Contaminação; Aquífero Rio Claro; *campus* UNESP de Rio Claro; série histórica.

ABSTRACT

Nitrate is recognized as the main agent responsible for the loss of potability in groundwater in shallow aquifers, particularly in urban areas. A significant portion of the water used for supplying the UNESP campus in Rio Claro comes from the Rio Claro Aquifer. Previous investigations found the presence of elevated concentrations of nitrate, and in some cases, the concentrations exceeded the potability limit. Based on this diagnosis, in 2014, all existing septic tanks on the campus were deactivated and cleaned, and the sewage was diverted to the domestic effluent collection system. Considering the risk that continuous ingestion of water with levels above 10 mg/L of N-NO₃⁻ (approximately 44 mg/L of NO₃⁻) poses to human health, it's necessary to adopt monitoring and control measures for water used for consumption. Given this context, analyses were carried out during the months of January to July 2023 in 10 monitoring wells located on the UNESP campus (PM-02, PM-03, PM-04, PM-06, PM-07, PM-09, PM-35, PM-36, PM-37, and PM-39) to assess the current contamination scenario of groundwater in the Rio Claro Aquifer. Nitrate concentration data for wells PM-02, PM-04, PM-06, PM-07, and PM-09 from 2014 to 2016 were provided by LEBAC (Laboratório de Estudos de Bacias). With this data and the data obtained in 2023, it was possible to observe both increasing and decreasing trends in nitrate concentrations. The results suggest the existence of point sources of nitrate contamination affecting the water quality on the campus.

Keywords: Nitrate; Contamination; Rio Claro Aquifer; UNESP Rio Claro campus; Historical series.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros analíticos e métodos analíticos utilizados nas amostras.....	29
Tabela 2. Concentrações de NO_3^- no <i>campus</i> da UNESP de Rio Claro nos meses de janeiro a julho de 2023.....	40
Tabela 3. Dados de concentração de NO_3^- em mg/L para os meses de Março e Julho de 2023.....	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ciclo do nitrogênio na natureza.....	14
Figura 2. Prováveis fontes de contaminação do Aquífero Rio Claro por nitrato: a) Fossas sépticas; b) Vazamentos pontuais de rede de esgoto, linhas de esgoto.....	18
Figura 3. Mapa de localização da área de estudo com os 10 poços de monitoramento estudado.....	19
Figura 4. Bacia do Paraná com representação das seis supersequências deposicionais.....	21
Figura 5. Coluna estratigráfica da Bacia do Paraná na região de Rio Claro e proximidades, com destaque para a Formação Rio Claro.....	22
Figura 6. Esquema mostrando as superfícies aplainadas e níveis planálticos.....	24
Figura 7. Mapa de localização da Bacia do Rio Corumbataí.....	25
Figura 8. Funcionamento do amostrador descartável.....	26
Figura 9. A) Filtro de polissufona e membrana filtrante; B) medidor de condutividade, marca Mettler Toledo (S230).....	27
Figura 10. Cromatógrafo de íons (IC), marca Metrohm, modelo 761 Compact.....	28
Figura 11. Diagrama de Piper.....	30
Figura 12. Exemplo de diagrama de Stiff.....	31
Figura 13. Diagrama de Piper com os dados de 2023, destaque para o poço de abastecimento PM-09.....	35
Figura 14. Diagramas de Stiff para o mês de janeiro de 2023.....	36
Figura 15. Diagramas de Stiff para o mês de julho de 2023.....	37
Figura 16. Testes estatísticos para identificação e avaliação de tendências em uma série histórica para dados de concentração de NO_3^-	38
Figura 17. Mapa de zoneamento de concentração de nitrato correspondente ao mês de janeiro.....	41
Figura 18. Mapa de zoneamento de concentração de nitrato correspondente ao mês de fevereiro.....	42
Figura 19. Mapa de zoneamento de concentração de nitrato correspondente ao mês de março.....	43
Figura 20. Mapa de zoneamento de concentração de nitrato correspondente ao mês de abril.....	44

Figura 21. Mapa de zoneamento de concentração de nitrato correspondente ao mês de maio.....	45
Figura 22. Mapa de zoneamento de concentração de nitrato correspondente ao mês de junho.....	46
Figura 23. Mapa de zoneamento de concentração de nitrato correspondente ao mês de julho.....	47

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
1.2 Objetivos	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 Ciclo do Nitrogênio	13
2.2 Contaminação no <i>campus</i>	17
3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	19
3.1 Localização	19
3.2 Contexto Geral	20
3.1.1. <i>Geologia Local</i>	22
3.1.2. <i>Geomorfologia</i>	23
3.1.3. <i>Hidrografia</i>	24
3.1.4. <i>Clima</i>	25
4. METODOLOGIA E MATERIAIS UTILIZADOS	26
4.1 Amostragens	26
4.2 Análises Laboratoriais	27
4.4 Princípios de Classificação das Águas - Técnicas Gráficas	29
4.5 Mann-Kendall	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
5.1 Classificação das águas	34
5.2 Análise de tendência da concentração de NO_3^-	38
5.3 Variações na concentração de NO_3^- no <i>campus</i> da UNESP em 2023	40
6. CONCLUSÃO	49
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

1. INTRODUÇÃO

A contaminação por nitrato é a principal causa de perda da potabilidade dos recursos hídricos subterrâneos ao redor do mundo (Canter, 1997). Águas com concentrações acima 10 mg/L de N-NO_3^- estão acima do limite de potabilidade (Portaria nº888/2021 do Ministério da Saúde).

No estado de São Paulo é evidente que o nitrato é um dos principais contaminantes nos grandes sistemas de aquíferos como o Bauru. Acredita-se que muitas cidades paulistas enfrentem, em diferentes graus, algum tipo de problema relacionado à presença desse contaminante nas águas subterrâneas e algumas delas podem nem estar cientes disso (São Paulo, 2019).

Segundo São Paulo (2019), o monitoramento da qualidade natural das águas subterrâneas, realizado pela CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) desde 1990, identificou um aumento sistemático nas concentrações de nitrato em vários poços tubulares, especialmente aqueles que captam água do sistema aquífero Bauru, frequentemente foram registradas concentrações acima de 10 mg/L de nitrogênio o que torna a água prejudicial para a saúde (Portaria nº 888/2021 do Ministério da Saúde). Porém é importante salientar que aquíferos menores também podem apresentar esse tipo de contaminação.

No município de Rio Claro, a exploração de água subterrânea é realizada principalmente nas rochas do Grupo Itararé. No entanto, essas rochas estão localizadas em uma profundidade entre 200 e 500 metros na região, apresentando uma produtividade hídrica baixa. Diante dessa situação e do aumento da demanda por água subterrânea, o município optou em utilizar a água subterrânea contida na Formação Rio Claro (Oliva, 2006). Essa tendência também ocorre no *campus* da UNESP de Rio Claro.

Atualmente, existe conhecimento da contaminação de nitrato no *campus* de Rio Claro (Oliva, 2002; Oliva, 2006; Costa, 2018; Teramoto *et al.* 2021), mas ainda não existe uma definição clara de qual é a origem e os fatores que estão contribuindo para esta contaminação. Essa lacuna ressalta a necessidade essencial de realizar estudos sobre a qualidade da água para esse aquífero. Diante disso, este trabalho propõe a coleta de amostras de água subterrânea de 10 poços de monitoramento espalhados pelo *campus*.

1.2 Objetivos

O objetivo principal é analisar a qualidade da água, focando especialmente nas condições de contaminação por nitrato. Essa iniciativa busca contribuir para a compreensão dos fatores que influenciam a contaminação do aquífero e a qualidade de água em Rio Claro. Com os dados coletados foi possível avaliar tendências de crescimento, decréscimo ou estabilidade das concentrações deste contaminante.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

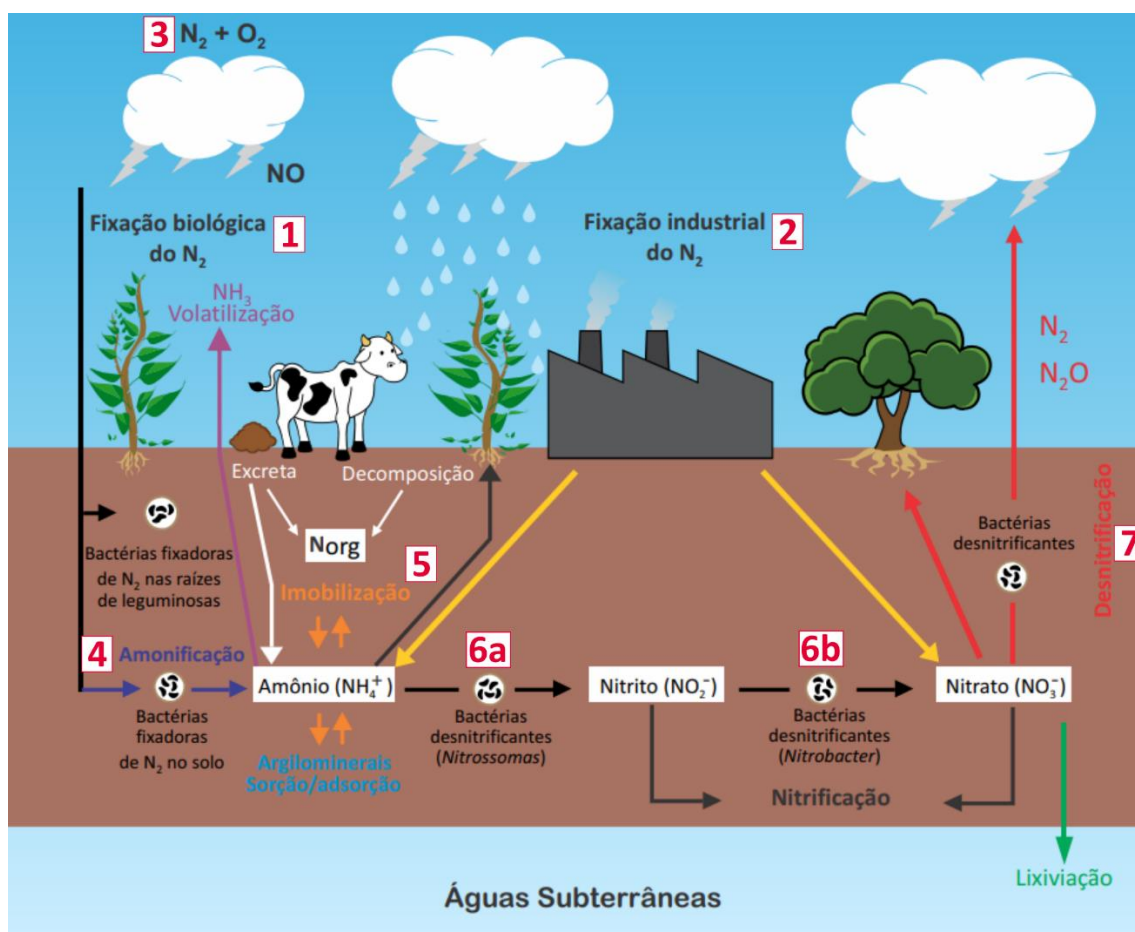
2.1 Ciclo do Nitrogênio

O nitrogênio, um dos elementos químicos presentes no nitrato (NO_3^-), é amplamente encontrado na atmosfera, representando aproximadamente 78% do volume dos gases presentes. Embora seja praticamente inesgotável, o nitrogênio precisa se combinar com o hidrogênio ou o oxigênio para ser assimilado pelas plantas, que por sua vez são consumidas pelos animais (São paulo, 2019). Dessa forma, várias espécies nitrogenadas podem ser formadas através da combinação do nitrogênio com outros elementos, devido a sua capacidade de assumir diferentes estados de oxidação.

As formas mais comuns encontradas nas águas subterrâneas são: nitrato (NO_3^-), amônio (NH_4^+), óxido nitroso (N_2O), e nitrogênio molecular (N_2). Nitrito (NO_2^-) e óxido de nitrogênio (NO) são formas intermediárias no processo de oxidação pouco estáveis, o que resulta em baixas concentrações na água. A amônia gasosa (NH_3) é altamente volátil, podendo estar dissolvida na água apenas em ambientes muito alcalinos ($\text{pH} > 9$) (Cagnon, 2003).

As transformações sofridas pelo nitrogênio na natureza estão ilustradas na Figura 1. Sendo as principais: a fixação, a amonificação, a nitrificação, a desnitrificação e a síntese.

Figura 1. Ciclo do nitrogênio na natureza.



Fonte: Modificado de São Paulo (2019).

1 - O ciclo se inicia com o processo de fixação, onde o gás nitrogênio (N_2), através de processos biológicos, é convertido em nitrogênio orgânico que pode ser consumido por plantas e animais (Montanheiro, 2014). A equação química simplificada para esse processo é: $N_2 \rightarrow N_{org}$ (nitrogênio orgânico).

2 - Em menor escala, outros processos de fixação também ocorrem. Um exemplo é a fixação industrial, onde o gás nitrogênio é transformado em amônio ou nitrato, através da produção de fertilizantes e outros produtos químicos (Montanheiro, 2014). A equação simplificada desse processo é: $N_2 \rightarrow NH_3 \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO_3^-$.

3 - A descarga elétrica proveniente de raios também pode transformar o nitrogênio em nitrato (Montanheiro, 2014), seguindo a equação geral: $N_2 + O_2 + \text{energia (descarga elétrica)} \rightarrow NO_x$

4 - A amonificação, também conhecida como mineralização do nitrogênio orgânico, é um processo pelo qual compostos de nitrogênio orgânico são

transformados em formas minerais, sendo o amônio a primeira forma produzida nesse processo. A amonificação é realizada por uma grande variedade de microrganismos, podendo ocorrer tanto em condições aeróbicas quanto anaeróbicas, sendo favorecida em ambientes aeróbicos com temperaturas mesofílas e pH neutro a ligeiramente alcalino e ácido (Dias, 2016). A equação simplificada do processo de amonificação é: matéria orgânica nitrogenada \rightarrow NH_3 .

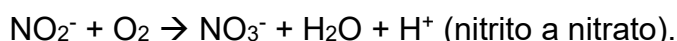
5 - O amônio pode ser submetido a transformações inorgânicas posteriores ou ser absorvido como nutrientes pelas plantas e microrganismos do solo, no processo de imobilização. A imobilização é o processo inverso da amonificação (Cardoso, 1992). A equação simplificada para o processo de imobilização é: NH_4^+ + Biomassa Microbiana \rightarrow Biomassa Microbiana contendo nitrogênio.

6 - O processo de nitrificação ocorre em meio aeróbio onde, por ação de bactérias, o amônio é convertido a nitrito (NO_2^-) e depois em nitrato (NO_3^-). A degradação das substâncias orgânicas nitrogenadas ocorre por intermédio de bactérias (São Paulo, 2019). O processo de nitrificação envolve duas etapas principais: a oxidação da amônia a nitrito e a subsequente oxidação do nitrito a nitrato. As equações simplificadas para essas etapas são:

a) Oxidação da amônia a nitrito por bactérias nitrificantes (como Nitrosomonas):



b) Oxidação do nitrito a nitrato por bactérias nitrificantes (como Nitrobacter):



7 - A desnitrificação é um processo que envolve a redução microbiológica de nitrato para óxido nitroso (N_2O) ou nitrogênio molecular (N_2). Esse termo também abrange a redução do nitrato ou nitrito para as formas gasosas de NO , N_2O e N_2 , acoplada à fosforilação durante o transporte de elétrons. Ou seja, na ausência de oxigênio os microrganismos utilizam nitrato como aceptor terminal de elétrons na respiração anaeróbica (EMBRAPA, 2017). A representação simplificada para desnitrificação é: $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$ ou N_2O .

O reinício do ciclo do nitrogênio ocorre através do processo de síntese que é um mecanismo bioquímico que transforma o amônio ou compostos à base de nitrato em proteínas vegetais e outros compostos nitrogenados. Uma vez que os animais se alimentam dessas proteínas e suas fezes e urina, que contém ureia, passam pelo processo de amonificação, retornando assim ao ciclo (Montanheiro, 2014).

A preocupação com a contaminação das águas subterrâneas vem crescendo, e um dos contaminantes antrópicos mais conhecidos é o nitrato, que pode atingir grandes áreas graças a sua alta mobilidade. O risco para a saúde humana ao consumir água com concentrações elevadas de nitrato-nitrogênio (N-NO_3^-) decorre se sua transformação em nitrito no sistema digestivo. O nitrito oxida o ferro na hemoglobina dos glóbulos vermelhos e forma a metahemoglobina, que não possui a mesma capacidade de transporte de oxigênio da hemoglobina (Weitzberg & Lundberg, 2013). Com isso, adquire-se a metahemoglobinemia (às vezes referida como “síndrome do bebê azul”), situação em que o sangue não tem a capacidade de transportar oxigênio suficiente para as células do corpo individuais, fazendo com que as veias e a pele se tornem azuis.

As crianças pequenas, principalmente aquelas com menos de três meses de idade, são altamente suscetíveis ao desenvolvimento desta doença devido às condições mais alcalinas do seu sistema gastrointestinal (Oliveira *et al.*, 1987). Essa susceptibilidade também é observada em adultos com gastroenterite, anemia, pessoas que passaram por remoção cirúrgica de partes do estômago e mulheres grávidas (Bouchard *et al.*, 1992).

A contaminação das águas subterrâneas por nitrato é associada ao emprego extensivo de fertilizantes em amplas áreas agrícolas em diversas regiões do mundo (Gormly & Spalding, 1979; Böhlke, 2002; Wang *et al.*, 2016; Spalding *et al.*, 2019). Por sua vez, o vazamento de esgoto em ambientes urbanos está igualmente entre as principais fontes de contaminação de águas subterrâneas por nitrato (Montanheiro, 2014; Zhang *et al.*, 2015; Grimmeisen *et al.*, 2017; Vystavna *et al.*, 2017). No Brasil, contaminações de aquíferos rasos por nitrato são abundantemente descritas na literatura, exemplificando-se Varnier *et al.* (2010), Stradioto *et al.* (2011), Moura *et al.* (2013), Montanheiro & Chang (2016), Vicente *et al.* (2018), Marques *et al.* (2019), dentre outros.

A contaminação por nitrato em áreas rurais é predominantemente causada por atividades agrícolas, incluindo o manejo inadequado de fertilizantes nitrogenados, tanto inorgânicos quanto orgânicos, criação de animais e armazenamento inadequado de seus dejetos, decomposição de resíduos orgânicos e fixação biológica. Além disso, lagoas de efluentes e sistemas de saneamento *in situ*, como fossas sépticas e negras, também contribuem para a contaminação por nitrato nessas áreas (São Paulo, 2019).

Em São Paulo (2019), é possível verificar que nas áreas urbanas, as principais fontes de contaminação por nitrato estão associadas à disposição inadequada de resíduos sólidos, como lixões e aterros sanitários mal construídos em locais impróprios. Além disso, os sistemas de saneamento, incluindo fossas sépticas e negras, e vazamentos nas redes coletoras de esgoto também desempenham um papel significativo na contaminação por nitrato. Existem algumas regiões do planeta onde o nitrato pode ocorrer naturalmente em águas subterrâneas devido à percolação de sais depositados em superfície em condições de total aridez. Esses depósitos podem ser transportados para os aquíferos por meio de processos como inundações locais causadas por chuvas intensas, irrigação e disposição inadequada de resíduos de mineração, entre outros.

Existem diversos aquíferos brasileiros que apresentam contaminação por nitrato, sendo os mais conhecidos os sistemas de aquíferos Bauru, principalmente aquífero Adamantina, sistemas de aquíferos Guarani, sistemas de aquíferos PréCambriano e Serra Geral, e Aquífero Barreiras (São Paulo, 2019; Stradioto *et al.*, 2019; Hirata *et al.*, 2020).

2.2 Contaminação no *campus*

Costa (2018), fez um breve histórico da contaminação de NO_3^- no *campus* da UNESP de Rio Claro. Até o ano de 1997, a universidade era abastecida por um único poço com cerca de 500 metros de profundidade, que retirava água do Aquífero Itararé. Devido à contínua redução das vazões do poço e aumento da demanda dentro da universidade, tornou-se necessária a busca por novos locais para se captar água subterrânea e garantir o abastecimento em toda a extensão do *campus*.

Entre os anos de 2002 e 2006 foram construídos 9 poços de monitoramento, possibilitando estudos sobre as características do aquífero e qualidade da sua água. Através desses estudos foi possível confirmar a boa qualidade e vazão adequada da água proveniente do aquífero Rio Claro para suprir as necessidades da universidade. Por essa razão, foram instalados três poços de abastecimento com diâmetro de 4", equipados com bombas para captação de água.

A partir do ano de 2010, as medições de condutividade elétrica e de análises hidroquímicas feitas nos poços de abastecimento, mostraram concentrações de 11,02 mg/L de N- NO_3 , ou seja, acima do limite de potabilidade.

Em 2014, constatou-se que o sistema de fossas (Figura 2) no *campus* era a provável fonte de contaminação. Essa conclusão foi baseada na elevada probabilidade de haver fissuras ou danos nas paredes dessas fossas, o que facilitaria a infiltração de efluentes até a zona saturada, comprometendo a qualidade da água subterrânea. Como resultado as fossas foram esvaziadas e desativadas em dezembro daquele ano. Porém, em 2015 alguns poços ainda mostraram concentrações de nitrato acima do esperado indicando a existência de fontes pontuais de contaminação.

Figura 2. Prováveis fontes de contaminação do Aquífero Rio Claro por nitrato: a) Fossas sépticas; b) Vazamentos pontuais de rede de esgoto, linhas de esgoto.



Fonte: Acervo Pessoal.

Cardoso (2022), avaliou a influência antrópica nas águas do Aquífero Rio Claro, na cidade de Rio Claro, entre os íons analisados estava o NO_3^- . Todas as amostras das nascentes e poços rasos que extraíam água do Aquífero Rio Claro apresentaram influência de contaminação antrópica, porém, nenhuma amostra mostrou níveis de nitrato excedentes a 10 mg/L de N-NO_3 (ou 44 mg/L de NO_3^-), sendo que a concentração no Bairro da Mãe Preta foi de 0,03 mg/L de N-NO_3 . Isso corrobora com a ideia de que dentro do *campus* da UNESP existem fontes pontuais de contaminação como as linhas de esgoto, pois, os valores de N-NO_3 são superiores ao resto do município.

3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

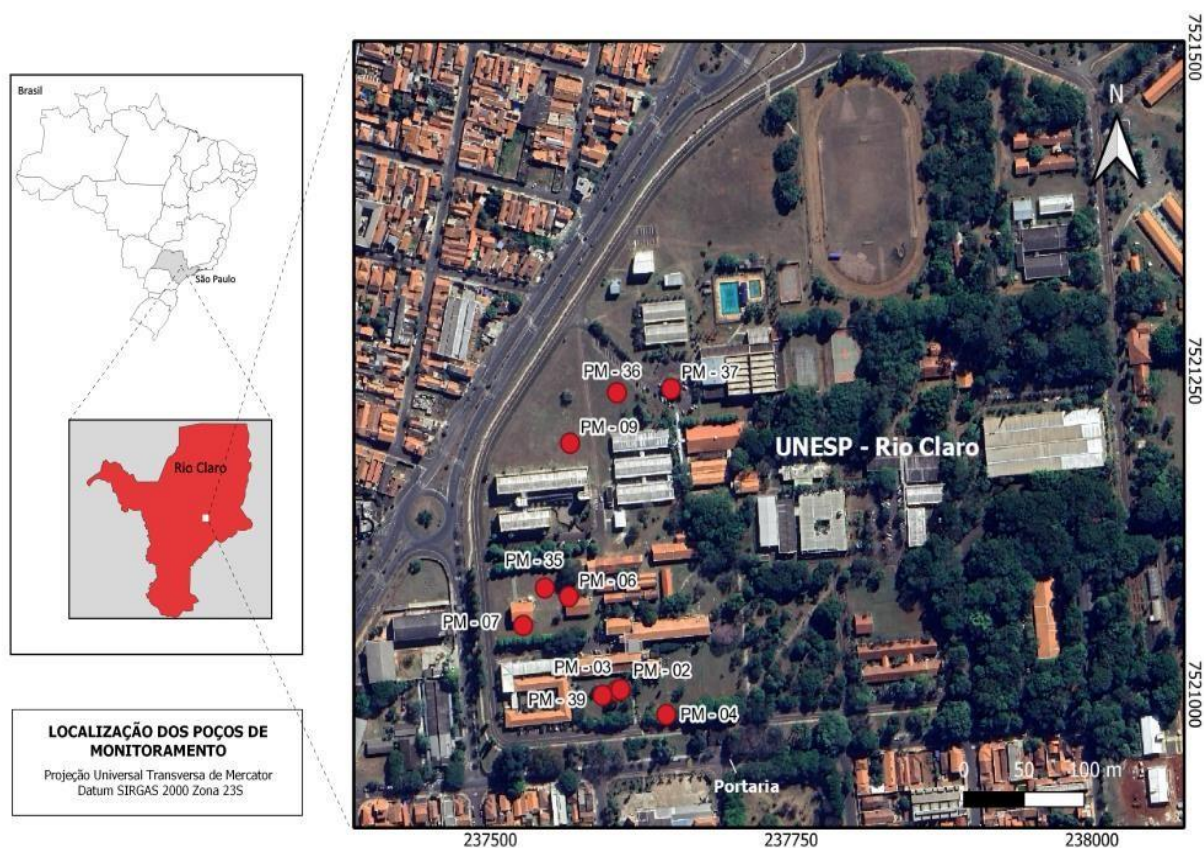
3.1 Localização

O município de Rio Claro está localizado na porção centro-leste do Estado de São Paulo, a 173 km da capital paulista, podendo seu acesso ser feito pela rodovia SP-310 (ou Rodovia Washington Luís). Outra opção de acesso é pela rodovia SP-191, que fica ao norte de Rio Claro.

Segundo o IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), a população da cidade chegou a 201.418 habitantes no ano de 2022, com densidade demográfica de 404,11 habitante por quilômetro quadrado.

A área de estudo situa-se no município de Rio Claro, mais especificamente no *campus* da Universidade Estadual Paulista (UNESP) de Rio Claro (Figura 3).

Figura 3. Mapa de localização da área de estudo com os 10 poços de monitoramento estudado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

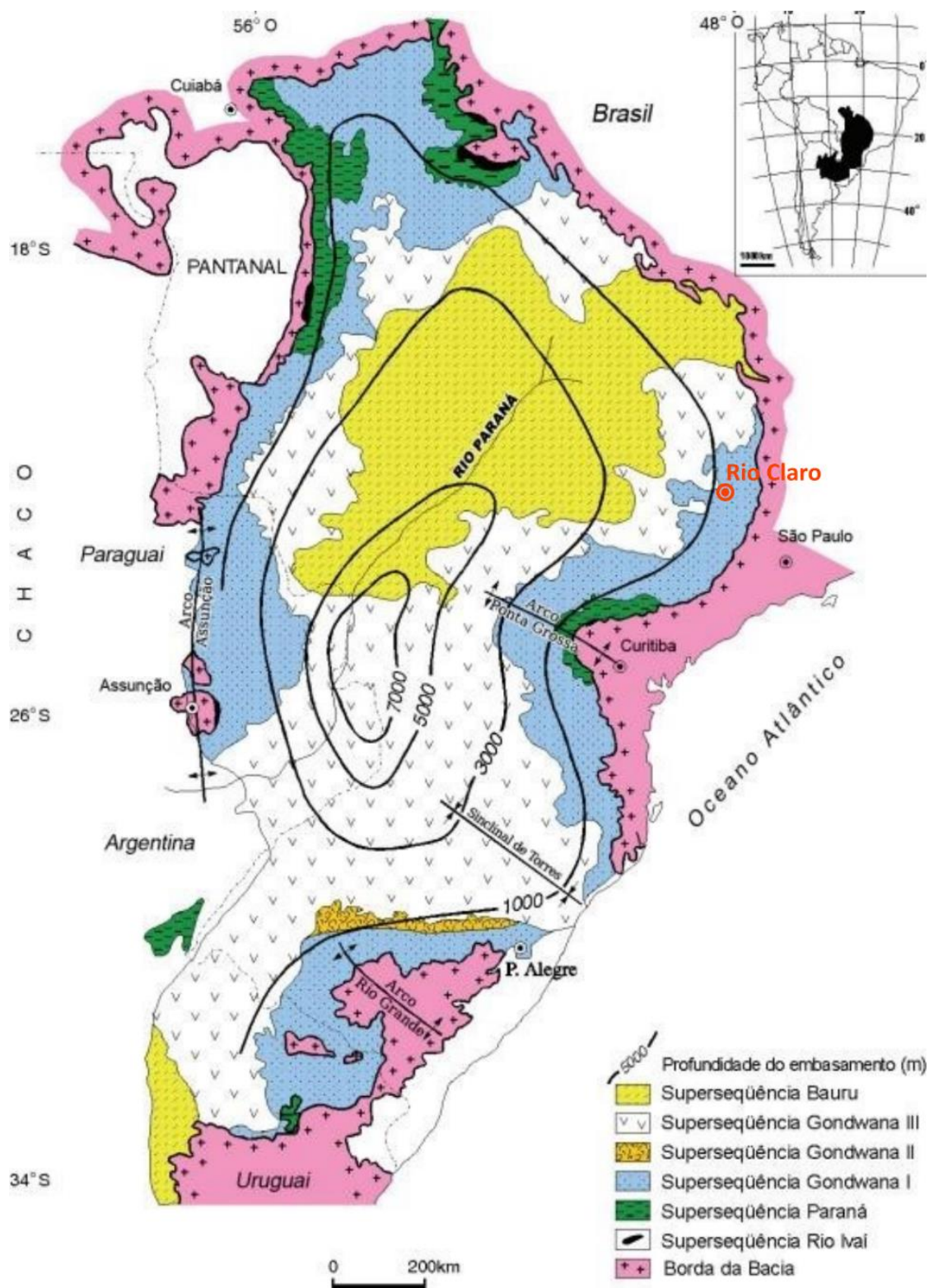
3.2 Contexto Geral

A área de estudo está localizada no setor nordeste da Bacia Sedimentar do Paraná, reconhecida por ser fortemente influenciada pela geodinâmica do domínio sul-ocidental do supercontinente Gondwana. Por causa da sua posição geotectônica, a bacia é considerada uma sinéclise intracratônica, com direção alongada para NNE-SSW, e compreende uma área de sedimentação e extensão. (Milani, 1998; Milani, 2007).

Milani (1998) propôs a existência de seis supersequências na Bacia do Paraná (Figura 4), que são delimitadas por discordâncias. A primeira supersequência é a Rio Ivaí (Ordoviciano a Siluriano), seguida pela Paraná (Devoniano), ambas representam ciclos de transgressão-regressão do nível relativo do mar. Acima da Supersequência Paraná está a Supersequência Gondwana I (Carbonífero a Eotriássico). Em seguida, tem-se a Supersequência Gondwana II (Mesotriássico a Neotriássico), e a Supersequência Gondwana III (Neojurássico a Eocretáceo). Por fim, a mais recente de todas a Supersequência Bauru, que corresponde ao Neocretáceo.

Em relação a hidrografia, o município de Rio Claro faz parte da Bacia Hidrográfica do rio Corumbataí, onde são encontradas exposições de rochas de diferentes idades geológicas. No que diz respeito às rochas paleozoicas, temos a presença do Grupo Itararé, bem como as formações Tatuí, Irati e Corumbataí. Além disso, são encontradas rochas mesozoicas, representadas pelas formações Pirambóia, Botucatu e Serra Geral. Por fim, na região também são encontradas rochas cenozoicas da Formação Rio Claro (Figura 5).

Figura 4. Bacia do Paraná com representação das seis superseqüências deposicionais.



Fonte: Modificado de Milani et al. 2007b.

Figura 5. Coluna estratigráfica da Bacia do Paraná na região de Rio Claro e proximidades, com destaque para a Formação Rio Claro.

ERA	PERÍODOS	GRUPO	FORMAÇÃO	LITOLOGIA	Espes. Aprox. (metros)	DESCRIÇÃO SUCINTA	AMBIENTE DE DEPOSIÇÃO
CENOZOICA	Quaternário		Rio Claro		15	Ocorrem na forma de solos arenosos, avermelhados	CONTINENTAL: PLANÍCIE ALUVIAL E LACUSTRE. COLUVIÕES
	Cretáceo	São Bento	Serra Geral		16	Diques e soleiras de diabásio	MAGMATISMO FISSURAL
Triássico	Pirambóia			30	Arenitos com grão arredondados e esféricos, apresentando ou não estratificações cruzadas acanaladas	CONTINENTAL: FLUVIAL E DESÉRTICO	
PALEOZOICA	Permiano	Passa Dois	Corumbataí		90	Ocorrem na forma de siltitos e argilitos laminados, empastilhados, de coloração arroxeada a amarelada. (Argilitos = matéria-prima para a indústria cerâmica da região de Rio Claro)	CONTINENTAL: LACUSTRE TRANSICIONAL: PLANÍCIE DE MARE
			Irati		35	Folhelhos cinza escuros intercalados com calcários silicificados, apresentando nódulos de sílex Folhelhos cinza claro a escuros, alterando para tons amarelados	TRANSICIONAL: LAGUNA MARINHO RASO: PLATAFORMA
		Itararé	Tatuí		30	Topo marcado por arenitos de granulometria grossa e/ou sílexitos, podendo apresentar conchostráceos Na base aflora siltitos a siltitos arenosos, laminados, de coloração creme, ocre a cinza esverdeado, podendo apresentar nódulos de sílex	TRANSICIONAL: PLANÍCIE COSTEIRA MARINHO RASO: PLATAFORMA
			Grupo Itararé		50	Diamictitos polimícticos com matriz marojitariamente grossa; Arenitos com diferentes granulometrias, podendo apresentar estratificações cruzadas acanaladas e, siltitos maços a laminados, de coloração creme a arroxeada, que se alteram para pastilhas com fraturamento subconchoidal	CONTINENTAL (GLACIAL): ALUVIAL - LEQUES E FLUVIAL; LACUSTRE TRANSICIONAL: DELTAS MARINHO (GLÁCIO-MARINHO): PLATAFORMAL
	Carbonífero						

Fonte: Modificado de Perinotto & Zaine (2008).

3.1.1. Geologia Local

No *campus* da UNESP de Rio Claro, a Formação Rio Claro está sobreposta à Formação Corumbataí. A Formação Corumbataí é composta por argilitos, siltitos arroxeados, avermelhados, arenitos com estratificações cruzadas e planoparalelas,

por rochas carbonáticas e heterolíticas. Possui espessura de aproximadamente 90 metros no Estado de São Paulo (Perinotto & Zaine, 2008).

Devido a sua disposição espacial na região de Rio Claro, a Formação Corumbataí funciona como um “substrato impermeável”. Apesar de possuir alguma porosidade, é de baixa permeabilidade, logo, não permite passagem significativa de água.

A Formação Rio Claro é uma cobertura sedimentar, composta por arenitos mal selecionados de coloração amarelo-avermelhada, friáveis, com ocorrências ocasionais de estratificações cruzadas acanaladas e arenitos conglomeráticos, também possui níveis de pelitos (siltitos, argilitos e lamitos), laminados ou maciços, com espessuras centimétricas a decimétricas (Björnberd & Landim, 1966; Zaine, 1994)

Essa formação teria sido influenciada exclusivamente por condições climáticas, envolvendo ciclos de erosão e deposição. A sedimentação ocorreria durante os períodos em que prevaleceria um clima semiárido. Durante esses períodos, o escoamento superficial das águas com detritos seria o principal responsável pela formação de depósitos com pouca seleção (Björnberd & Landim, 1966). Sua espessura pode chegar a 30 metros (Perinotto & Zaine, 2008).

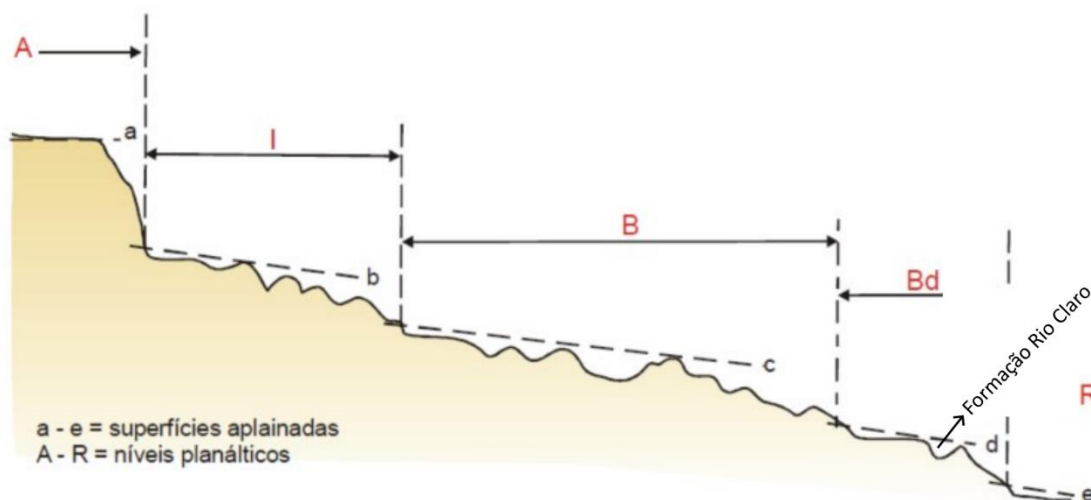
3.1.2. Geomorfologia

O município de Rio Claro abrange as seguintes províncias geomorfológicas: Depressão Periférica, zona do Médio Tietê e Cuestas Basálticas (Almeida, 1964). Na Depressão Periférica é possível observar o escalonamento de relevo em diferentes níveis planálticos (Figura 6). A Formação Rio Claro ocorre em Bd, onde se tem um controle erosivo, relacionado às calhas de drenagens (IPT (1981 a, b), *in* Gonçalves, 2016).

A região de Rio Claro é caracterizada por apresentar planaltos residuais localizadas na margem direita do Rio Corumbataí, bem como a presença de lagoas na área drenada pelo mesmo rio. A topografia do município de Rio Claro exhibe uma inclinação mais acentuada no sentido Norte-Sul. As elevações mais significativas

situam-se entre 800 e 900 metros, região do extremo Norte do município, e entre 400 e 500 metros, região do extremo Sul do município (Ferreira, 2005).

Figura 6. Esquema mostrando as superfícies aplainadas e níveis planálticos.



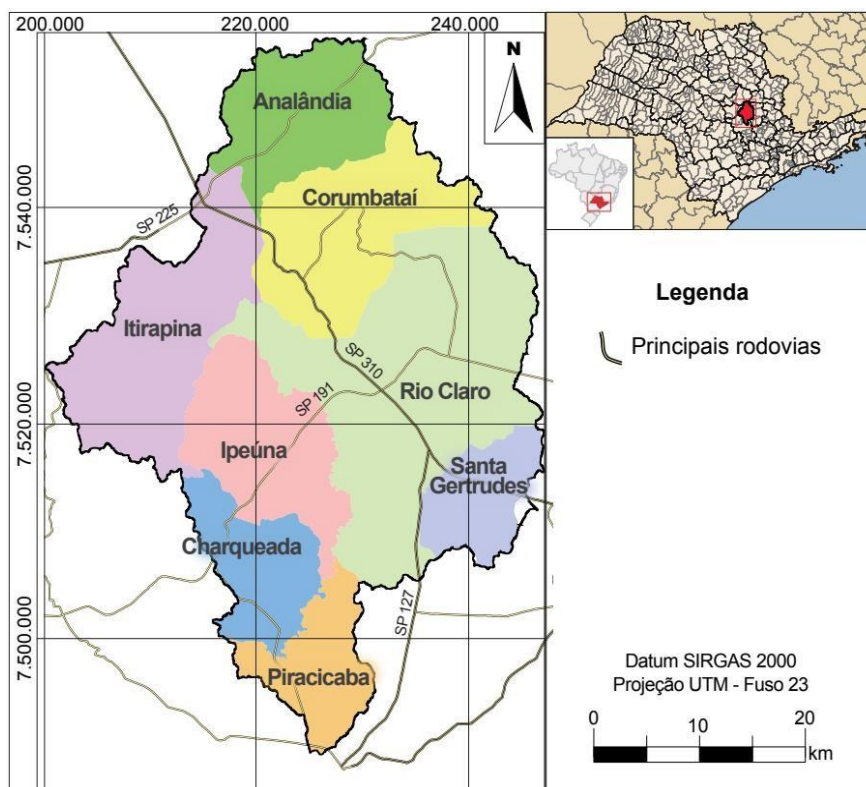
Fonte: Oliva, 2006.

3.1.3. Hidrografia

A região de Rio Claro está inserida na bacia hidrográfica do Rio Corumbataí (Figura 7), compostas pelas bacias dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá, sendo os principais afluentes os rios Passa Cinco, Cabeça e Ribeirão Claro (Zaine, 1994).

O Rio Corumbataí, possui uma extensão de aproximadamente 120 quilômetros e tem suas nascentes localizadas na Serra de Santana, no município de Analândia, a uma altitude de cerca de 800 metros. O canal do rio é influenciado significativamente por fatores tectônicos, pois apresenta um curso fragmentado com mudanças bruscas, que ocorrem de forma não paralela.

Figura 7. Mapa de localização da Bacia do Rio Corumbataí



Fonte: Kolya, 2019.

3.1.4. Clima

Segundo Monteiro (1973; *in* Gonçalves, 2016), o clima da região de Rio Claro é considerado tropical, com características de alternância entre períodos secos e úmidos. É influenciado por massas tropicais e equatoriais, apresentando duas estações bem definidas. De acordo com a classificação de Koeppen, o clima é categorizado como Cwa. Isso significa que a região possui um período seco durante o inverno (indicado pela letra "w") e o mês mais quente tem uma temperatura média superior a 22°C (indicado pela letra "a").

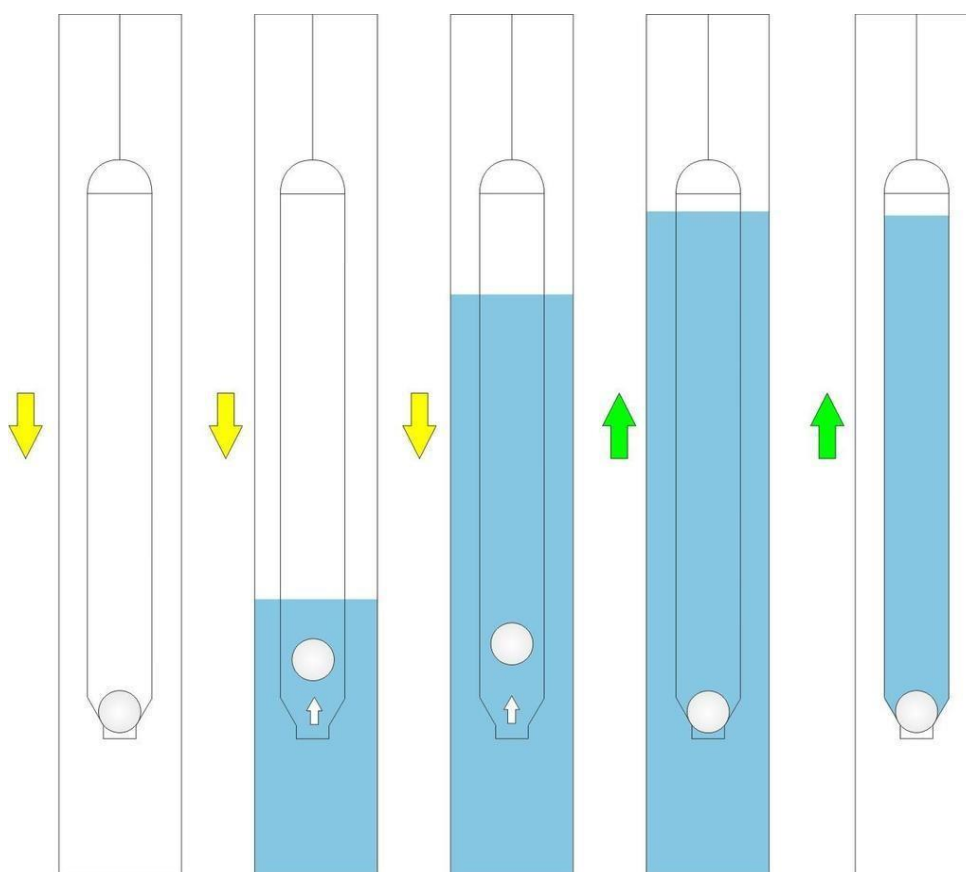
De acordo com Ferrari (2012), em relação à distribuição anual das chuvas em Rio Claro, observam-se duas estações distintas. O período seco ocorre entre abril e setembro, com uma duração de 15 a 20 dias de chuva e uma precipitação média de 180 mm a 200 mm. Já o período chuvoso ocorre de outubro a março, com uma duração de 55 a 60 dias de chuva e uma precipitação média de 1200 mm. Esse período chuvoso responde por mais de 80% das precipitações anuais na região. A média anual de precipitação em Rio Claro é de aproximadamente 1400 mm.

4. METODOLOGIA E MATERIAIS UTILIZADOS

4.1 Amostragens

Foram coletadas, mensalmente, amostras de água de 10 poços de monitoramento distribuídos pelo *campus* da UNESP de Rio Claro no período de janeiro a julho de 2023, para isso foi utilizado o amostrador Bailer (Figura 8), método de volume determinado,

Figura 8. Funcionamento do amostrador descartável.

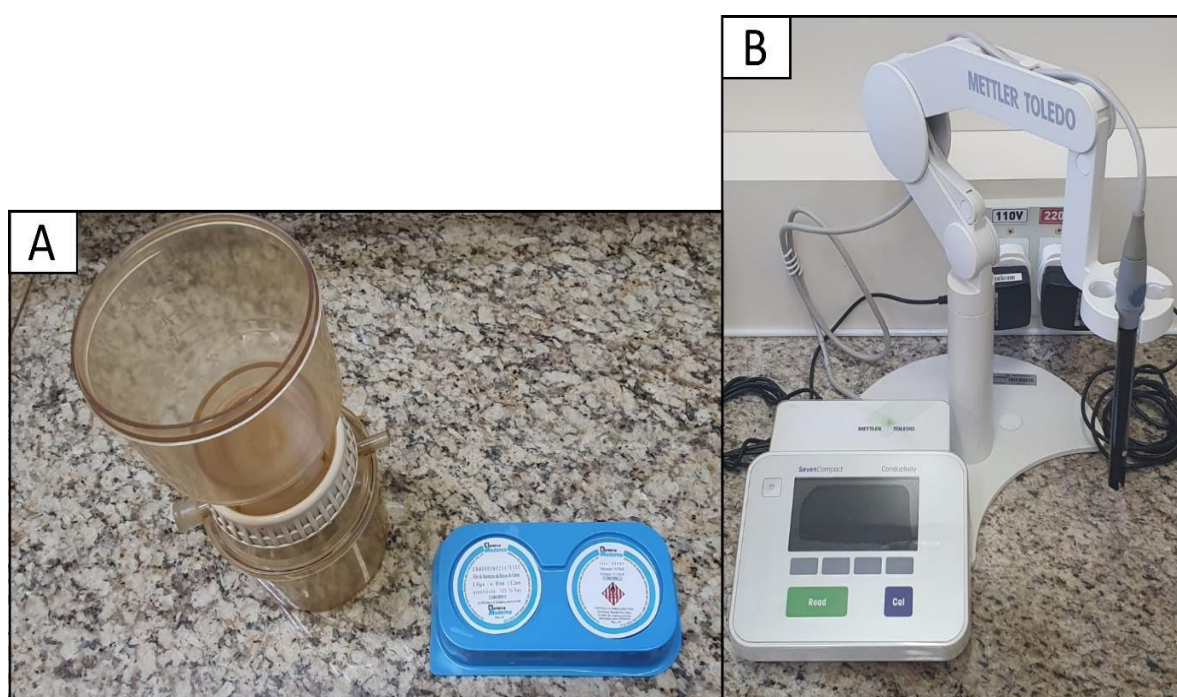


Fonte: GEOESFERA (2007).

Os Bailers, teoricamente, são capazes de coletar amostras sem causar alterações químicas, pois se enchem e esvaziam sem aplicar sucção ou pressão na amostra. Esses coletores foram descartados após as coletas.

Devido à proximidade geográfica, foi possível filtrar e medir a condutividade e pH das amostras dos dez frascos de 60 mL em laboratório, logo após as suas coletas. No Laboratório de Hidrologia e Hidroquímica da UNESP, as 10 amostras foram filtradas a vácuo por um filtro de polissulfona (PSU), com o uso de membrana filtrante (0,45 μ M Ø 47MM) de mistura de ésteres (Figura 9A). Logo após a filtração, é realizada a medição da condutividade com o uso do medidor de condutividade da marca Mettler Toledo (S230) (Figura 9B).

Figura 9. A) Filtro de polissulfona e membrana filtrante; B) medidor de condutividade, marca Mettler Toledo (S230).



Fonte: Acervo Pessoal.

4.2 Análises Laboratoriais

Após a filtragem, foi medida a alcalinidade de cada amostra por titulação de potencial. Posteriormente, as amostras são injetadas no cromatógrafo de íons (IC), marca Metrohm, modelo 761 Compact (Figura 10). A eluição das amostras através da coluna foi feita com solução dissolvente de carbonato-bicarbonato e os ânions são separados de acordo com suas afinidades relativas mediante um trocador iônico de baixa capacidade, fortemente aniônico, coluna de separação e de proteção.

Figura 10. Cromatógrafo de íons (IC), marca Metrohm, modelo 761 Compact.



Fonte: Acervo pessoal.

As amostras separadas são suprimidas e, posteriormente, passam por um detector. A medição dos ânions em forma ácida foi feita por condutividade com base em quanto tempo houve retenção.

A medição quantitativa foi realizada medindo-se a altura dos picos de NO_3^- . No cromatograma, o limite de detecção do equipamento está calibrado em $<0,040$ para NO_3^- (mg/L).

Os cátions e ânions das 10 amostras coletadas são determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio indutivo (ICP-OES). Os métodos empregados seguiram a referência *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2012).

A tabela 1 mostra os parâmetros e métodos analíticos utilizados nas análises realizadas pelo Laboratório de Hidrologia e Hidroquímica da UNESP.

Tabela 1. Parâmetros analíticos e métodos analíticos utilizados nas amostras.

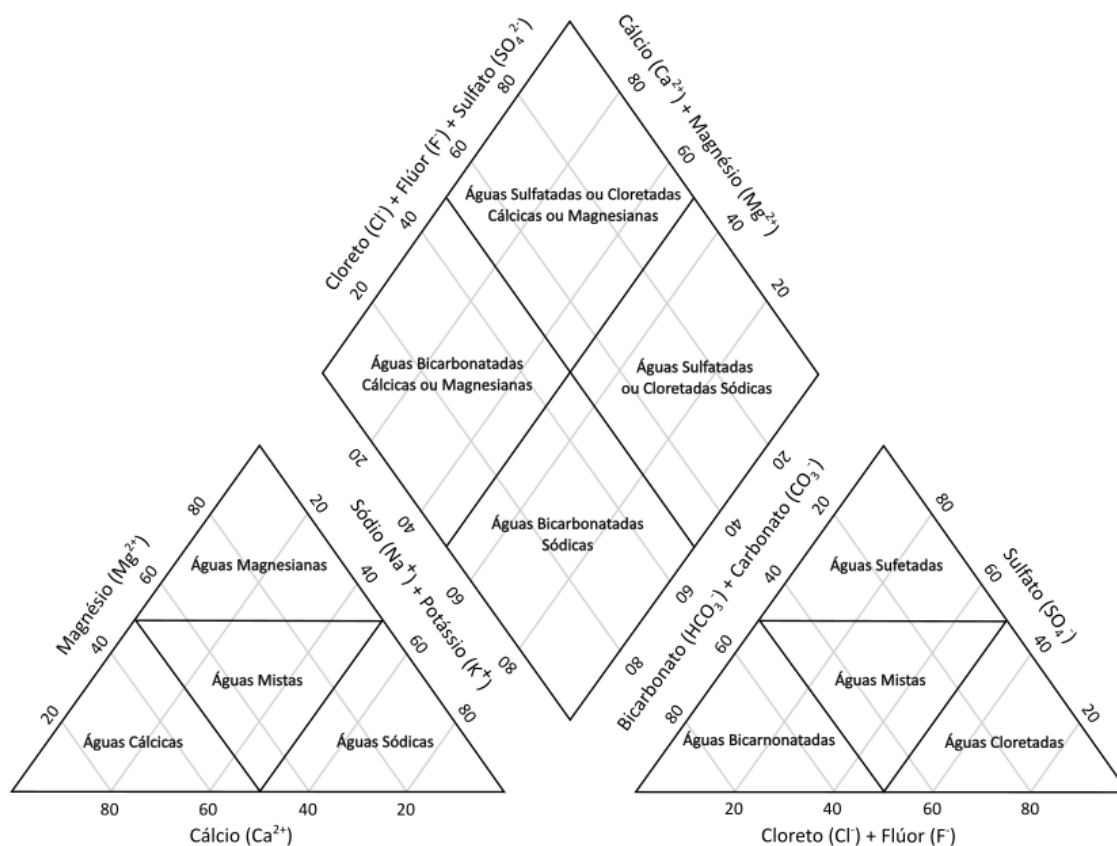
Parâmetro Analítico	Método Analítico
Alumínio, Bário, Berílio, Cálcio, Cádmiio, Cobalto, Crômio, Cobre, Ferro, Magnésio, Manganês, Molibdênio, Níquel, Fósforo, Chumbo, Silício, Estanho, Estrôncio, Vanádio, Zinco.	SMEWW 3120B
Fluoreto, Cloreto, Nitrito, Nitrato, Fosfato, Sulfato, Brometo	EPA 300.0 – 300.1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

Com os dados obtidos através da resposta do cromatógrafo e da titulação foram confeccionados mapas de zoneamento da concentração do contaminante nitrato com o *software* QGIS versão 3.22.14. Enquanto que os dados obtidos pelo espectômetro permitiram a construção dos diagramas de Piper pelo programa QualiGraf, e os diagramas de Stiff com o *software* OriginLab.

4.4 Princípios de Classificação das Águas - Técnicas Gráficas

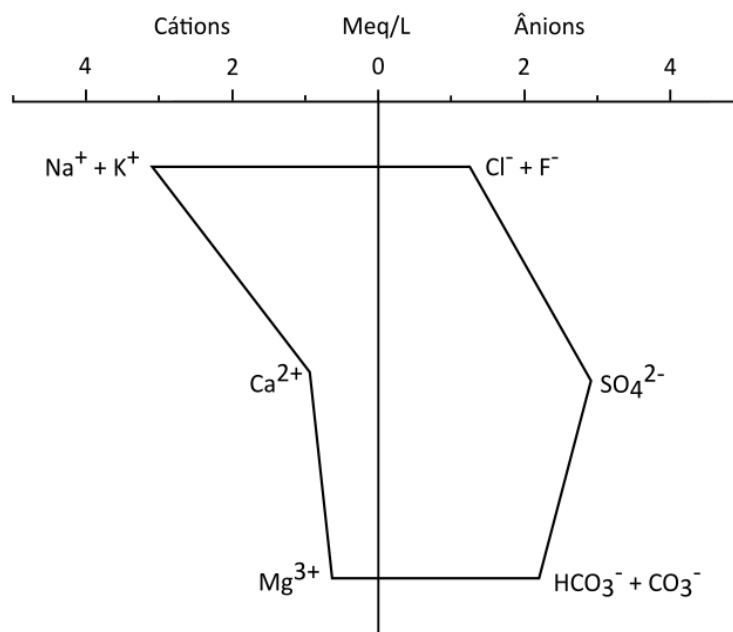
A partir dos dados das concentrações de HCO_3^- , CO_3^- , SO_4^- , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- e K^+ obtidas nos meses de janeiro e julho de 2023, foi classificar as águas através de um diagrama de Piper semelhante a figura 11.

Figura 11. Diagrama de Piper



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os diagramas de Stiff oferecem uma representação gráfica dos resultados da análise química da água (Figura 12). Na porção direita da imagem, são apresentadas as concentrações dos ânions $\text{Cl}^- + \text{F}^-$, $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ e SO_4^{2-} . À esquerda, são destacadas as concentrações dos cátions $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, Ca^{2+} e Mg^{2+} . Essa disposição permite a construção de um polígono que representa as características iônicas da água.

Figura 12. Exemplo de diagrama de Stiff.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Enquanto que o diagrama de Piper destaca a relação entre os íons majoritários das amostras e permite a classificação das águas subterrâneas com base na composição química predominante, o diagrama de Stiff enfatiza as concentrações absolutas dos íons.

4.5 Mann-Kendall

O teste de Mann-Kendall, criado por Mann (1945) e posteriormente refinado por Kendall (1975), é uma ferramenta estatísticas não-paramétrica empregada para analisar tendências em conjuntos de dados temporais relacionadas a dados ambientais (YUE *et al.*, 2002). O teste pode confirmar a existência de uma tendência positiva ou negativa para um determinado nível de confiança (Longobardi & Villano, 2009).

Para um conjunto de dados composto por $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$, onde $n > 4$, sendo que n representa o número de pontos de dados para a comprovação da hipótese nula H_0 (ausência de tendência na série, seja ela positiva ou negativa) ou a hipótese alternativa H_1 (onde há tendência positiva ou negativa na série). As equações matemáticas para calcular as estatísticas do teste de Mann-Kendall (Equação 1), $V(S)$

(Equação 2) e padronização a estatística do teste Z (Equação 3), de acordo com Santos *et. al.* (2016) são as seguintes:

Sendo a hipótese nula (H_0), há a somatória de x_j e x_k que são séries de observações temporais em ordem cronológica onde n é o comprimento da série temporal:

$$S = \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{j=k+1}^n \text{sign}(x_j - x_k) \quad (1)$$

Onde,

$$\text{sgn}(x_j - x_k) = \begin{cases} 1 & \text{se } x_j - x_k > 0 \\ 0 & \text{se } x_j - x_k = 0 \\ -1 & \text{se } x_j - x_k < 0 \end{cases}$$

Partindo da premissa de que a hipótese H_0 seja verdadeira, é possível mostrar que S é normalmente distribuída usando a variância de S :

$$V(S) = \frac{1}{18} [n(n-1)(2n+5) - \sum_{p=1}^g t_p(t_p-1)(2t_p+5)] \quad (2)$$

Onde n é número de observações, g é o número de grupos vinculados (um grupo amarrado é um conjunto de dados de amostra com o mesmo valor) e t_p é o número de observações iguais no grupo p . Logo, a estatística Z do teste de Mann-Kendall foi então calculada:

$$Z(MK) = \begin{cases} \frac{S-1}{\sqrt{VAR(S)}} & \text{se } S > 0 \\ 0 & \text{se } S = 0 \\ \frac{S+1}{\sqrt{VAR(S)}} & \text{se } S < 0 \end{cases} \quad (3)$$

Onde Z positivo indica tendência ascendente, enquanto que Z negativo indica tendência descendente. O nível de significância α adotado é de $\alpha = 0,05 = 5\%$ (há uma aceitação de 5% de probabilidade de rejeitar a hipótese nula, mesmo que ela seja verdadeira) para o teste de Mann-Kendall. Se $p\text{-valor} < \alpha$, há uma tendência estatisticamente significativa existe, enquanto, que se $p\text{-valor} > \alpha$, confirma uma tendência insignificante.

A partir da análise estatística de Mann-Kendall e da construção dos diagramas de Piper e de Stiff foi possível identificar as tendências de crescimento, estabilidade ou decréscimo das concentrações dos íons Cl^- , F^- , HCO_3^- , CO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} e NO_3^- (por Piper e Stiff) e NO_3^- (por Mann-Kendall) nos diferentes poços de monitoramento amostrados ao longo do ano de 2023, bem como análises conduzidas anteriormente nos anos de 2014, 2015 e 2016.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Classificação das águas

A classificação química das águas analisadas foi realizada a partir da análise do diagrama de Piper e as tendências dessas águas pelo diagrama de Stiff.

O diagrama de Piper, apresentado na Figura 13, revela que dentre as vinte amostras analisadas (10 em janeiro e 10 em julho), onze foram classificadas como sódicas cloretadas e oito como sódicas bicarbonatadas. Isso aponta o predomínio do cátion sódio e do ânion cloreto como os principais constituintes dissolvidos.

O Diagrama de Piper ilustra a distribuição das concentrações de nitrato em março e julho. O destaque é feito para o poço 9, por servir também como abastecimento para a Unesp. Houve uma diminuição na concentração de nitrato no mês mais seco (julho), em relação ao mais chuvoso (janeiro), de 2,79 mg/L para 1,79 mg/L.

Águas classificadas como Cloretadas Sódicas apresentaram maior concentração de nitrato se comparadas com as águas classificadas como Bicarbonatadas Sódicas. O íon Cl^- é amplamente reconhecido como um indicador confiável de contaminação por esgoto. Logo, a observação de um enriquecimento em cloreto na água subterrânea de um poço é um indicativo de que há contaminação significativa por resíduos líquidos domésticos e/ou indústrias contaminados.

Figura 14. Diagramas de Stiff para o mês de janeiro de 2023.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 15. Diagramas de Stiff para o mês de julho de 2023.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma possível fonte pode ser os vazamentos de esgoto que ocorre próxima a avenida 24A. Este argumento se torna válido devido à notável concentração de cloreto (Cl⁻) e nitrato nos poços PM-02 e PM-03 como ilustrado nas figuras 15 e 16. A água que é descartada no esgoto pode ser contaminada com produtos de limpeza e de higiene pessoal que contém em sua composição sais solúveis de cloreto, essa água pode se infiltrar no solo e com o tempo ocorre o acúmulo desse íon.

Por não sofrer sorção pelos argilominerais presentes no aquífero, os íons de Cl^- se tornam um indicador eficaz de contaminação por esgoto doméstico.

Mesmo estando próximos aos poços PM-02 e PM-03, os poços PM-04 e PM-39 não apresentaram altas concentrações de NO_3^- , uma explicação pode ser devido heterogeneidades faciológicas existentes podem dificultar a infiltração de nitrato nos poços 4 e 39 em relação aos outros dois, pois, o nitrato diferente do cloreto sofre sorção por argilominerais.

5.2 Análise de tendência da concentração de NO_3^-

Através da figura 16 é possível observar os resultados obtidos pelo teste de Mann-Kendall para os poços 2, 4, 6, 7 e 9. Foram escolhidos esses poços, pois, apresentam uma série histórica mais detalhada. Esses testes foram feitos utilizando os dados de concentração de NO_3^- nos anos de 2014, 2015, 2016 e 2023.

Figura 16. Testes estatísticos para identificação e avaliação de tendências em uma série histórica para dados de concentração de NO_3^- .

PM-02		PM-04	
TESTE NÃO PARAMÉTRICO		TESTE NÃO PARAMÉTRICO	
Teste de Mann-Kendall		Teste de Mann-Kendall	
Tau de Kendall	-0.1274591	Tau de Kendall	-0.2808914
S	-94	S	-208
Z	-1.1256	Z	-2.5042
Var(S)	6826	Var(S)	6832.667
p-valor (bilateral)	0.2603	p-valor (bilateral)	0.01227
alfa	0.05	alfa	0.05

PM-06		PM-07	
TESTE NÃO PARAMÉTRICO		TESTE NÃO PARAMÉTRICO	
Teste de Mann-Kendall		Teste de Mann-Kendall	
Tau de Kendall	-0.7086853	Tau de Kendall	0.7651763
S	-551	S	562
Z	-6.4102	Z	6.7945
Var(S)	7361.667	Var(S)	6817.333
p-valor (bilateral)	1.45E-10	p-valor (bilateral)	1.09E-11
alfa	0.05	alfa	0.05

PM-09	
TESTE NÃO PARAMÉTRICO	
Teste de Mann-Kendall	
Tau de Kendall	-0.4782415
S	-39
Z	-0.42707
Var(S)	7917
p-valor (bilateral)	0.6693
alfa	0.05

Fonte: Elaborado pelo autor.

O resultado de p-valor para o teste de Mann-Kendall do PM-02 (0,2603), é maior que o nível de significância $\alpha=0,05$. Logo, não se rejeita a hipótese nula, portanto, pode-se sugerir que não há uma tendência significativa na série temporal. Porém, embora o p-valor seja maior que α , observa-se Z negativo (-1.1256), sugerindo uma tendência descendente que não atinge significância estatística.

H_0 : Ausência de tendência na série, seja ela positiva ou negativa;

H_1 : Tendência descendente, sem significância estatística.

O teste de Mann-Kendall dos poços PM-04 e PM-06, resultaram em p-valor calculado, 0,01227 e $1,45e^{-10}$, respectivamente, são menores que o nível de significância $\alpha=0,05$. Portanto, deve-se rejeitar a hipótese nula H_0 em favor da hipótese alternativa H_1 . Por Z ser negativo em ambos os casos, -2,5042 para o poço 4 e -6,4102 para o poço 6, pode-se sugerir que há uma tendência descendente significativa na série temporal.

Isso indica que pode ser estatisticamente provado que os poços 4 e 6 tiveram diminuição na concentração de nitrato nos anos analisados.

Por ter um p-valor menor que o de α ($1,09e^{-9}$), rejeita-se fortemente a hipótese nula H_0 para as concentrações de PM-07. O valor de Z positivo e grande como 6,7945 sugere que há tendência ascendente estatisticamente significativa.

Logo, é provado, estatisticamente, que ocorreu um aumento na concentração de nitrato no poço 7. Porém ao se observar a atual concentração de nitrato na tabela 2, os resultados estão bem abaixo do limite de potabilidade.

O poço PM-09 possui p-valor de 0,6693, por ser maior que o nível de significância α (0,05), não se rejeita H_0 . Assim, pode-se sugerir que não existe tendência significativa na série temporal. Porém, embora o p-valor seja maior que α , observa-se Z negativo, -0,42707 para PM-09, sugerindo uma tendência descendente que não atinge significância estatística.

H_0 : Ausência de tendência na série;

H_1 : Tendência descendente, sem significância estatística.

5.3 Variações na concentração de NO_3^- no *campus* da UNESP em 2023.

O nitrato nas águas subterrâneas do *campus* da UNESP de Rio Claro ocorre em diversas concentrações, variando de 0,85 a 79,9 mg/L durante os meses de janeiro a julho de 2023, como pode ser observado na tabela 2.

A partir dos dados da tabela 2 foi possível elaborar os mapas de zoneamento de concentração de NO_3^- (Figuras 17, 18, 19, 20, 21, 22 e 23).

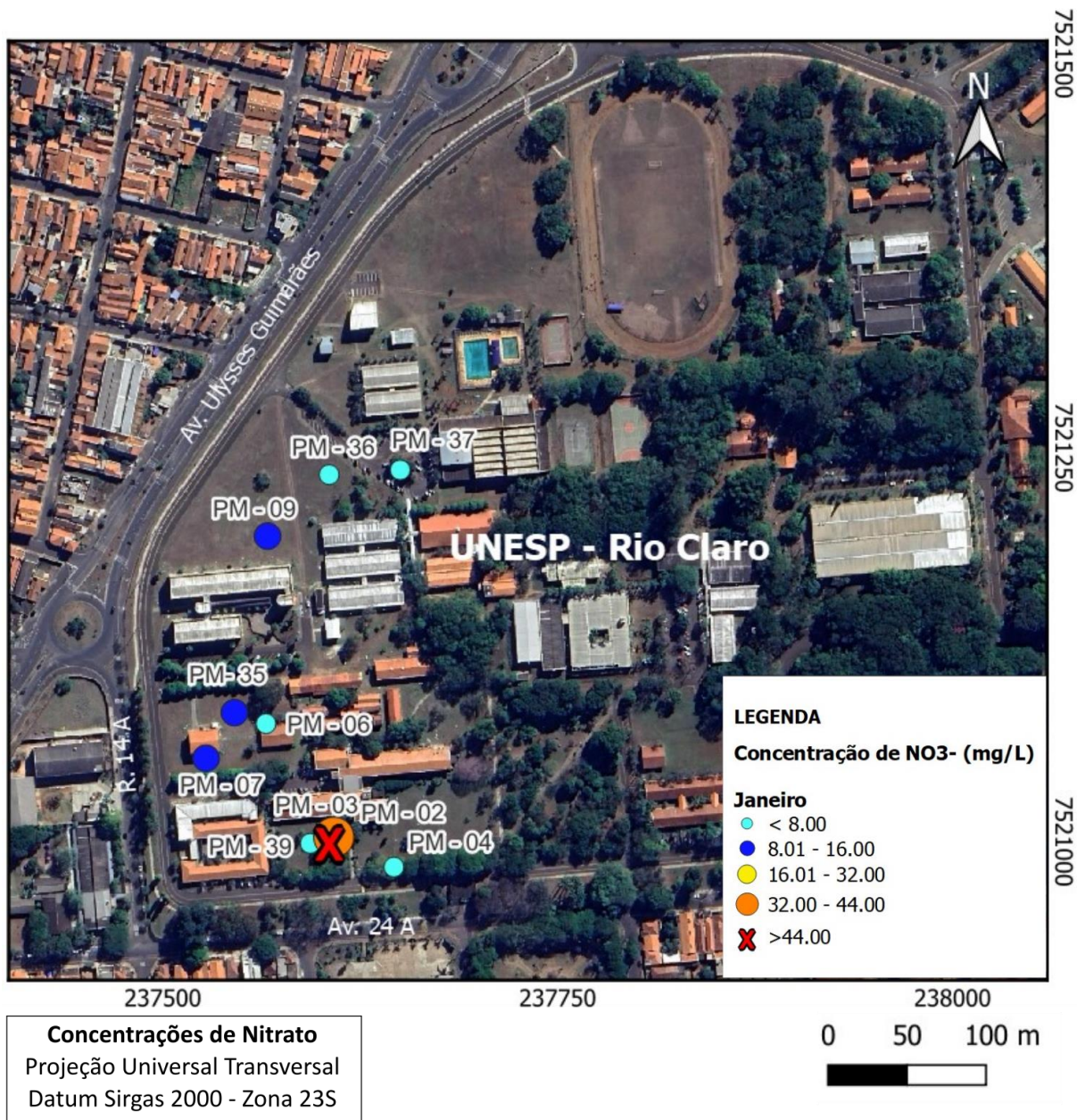
Tabela 2: Concentrações de NO_3^- no *campus* da UNESP de Rio Claro nos meses de janeiro a julho de 2023.

Poços	Concentrações de NO_3^- (mg/L)						
	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maior	Junho	Julho
PM-02	41.7	40.9	33.1	20.6	20.7	21.6	25.1
PM-03	51.4	48.7	79.9	33.1	27.1	26.3	36.6
PM-04	7.81	7.51	6.2	8.06	8.95	8.66	8.59
PM-06	5.16	6.5	6.82	7.48	7.97	8.1	10.7
PM-07	11.2	11.3	10.8	12.8	12.5	11.4	8.15
PM-09	8.5	4.8	2.79	2.76	2.72	1.88	1.79
PM-35	14.3	12.1	8.53	6.58	6.68	6.73	5.55
PM-36	1.28	0.96	1.03	1.15	1.01	1	0.85
PM-37	4.41	4.21	4.35	3.92	3.82	3.57	3.06
PM-39	7.58	7.29	7.11	9.82	12.6	12.8	12.9

Fonte: Elaborado pelo autor.

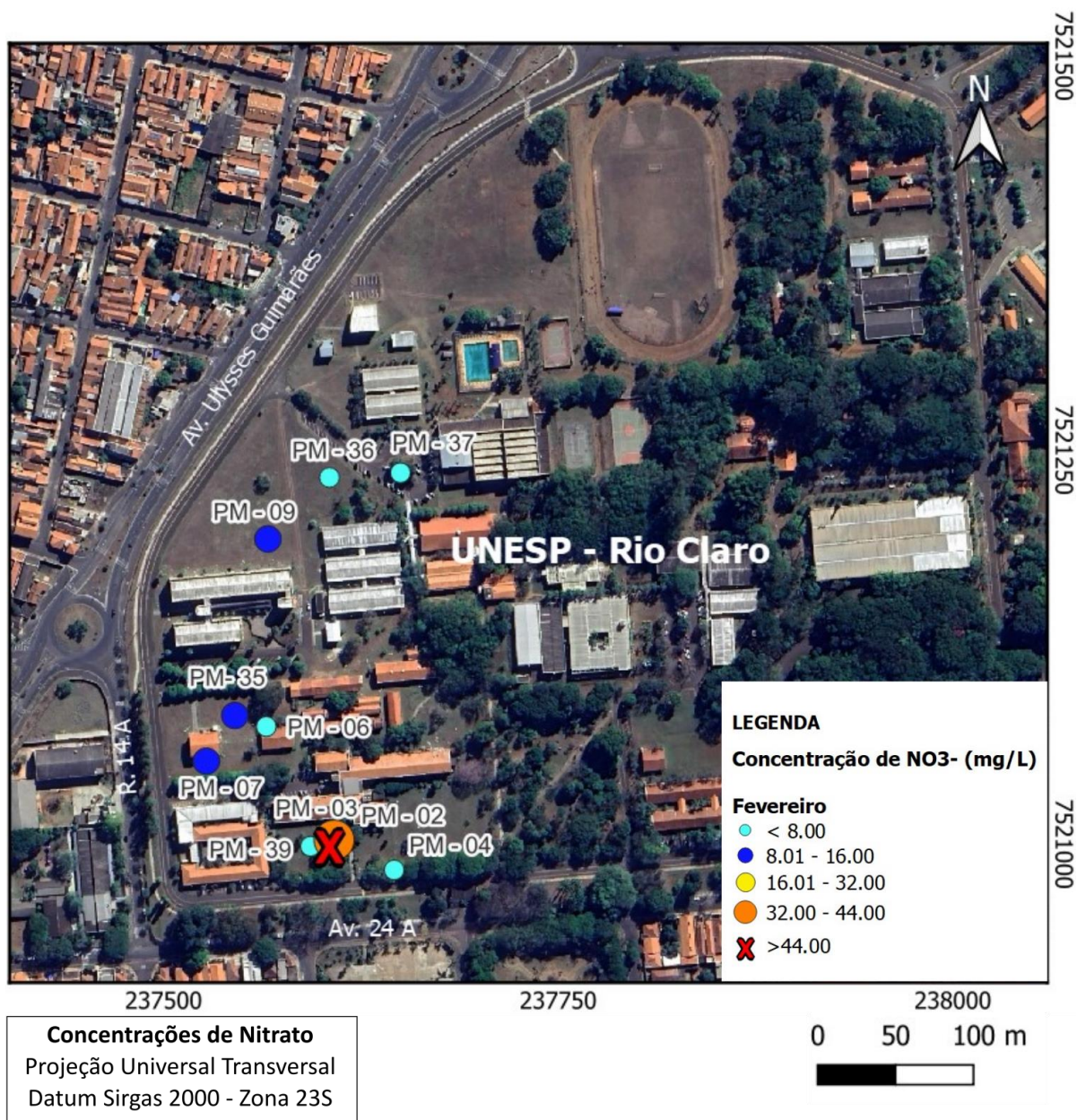
As figuras 17, 18, 19, ilustram que nos períodos mais chuvosos, de janeiro a março, há aumento notável na concentração de NO_3^- . É possível observar que no poço PM-03, essa concentração ultrapassa o padrão de potabilidade (acima de 44 mg/L de NO_3^-) nesses meses.

Figura 17. Mapa de zoneamento de concentração de nitrato correspondente ao mês de janeiro.



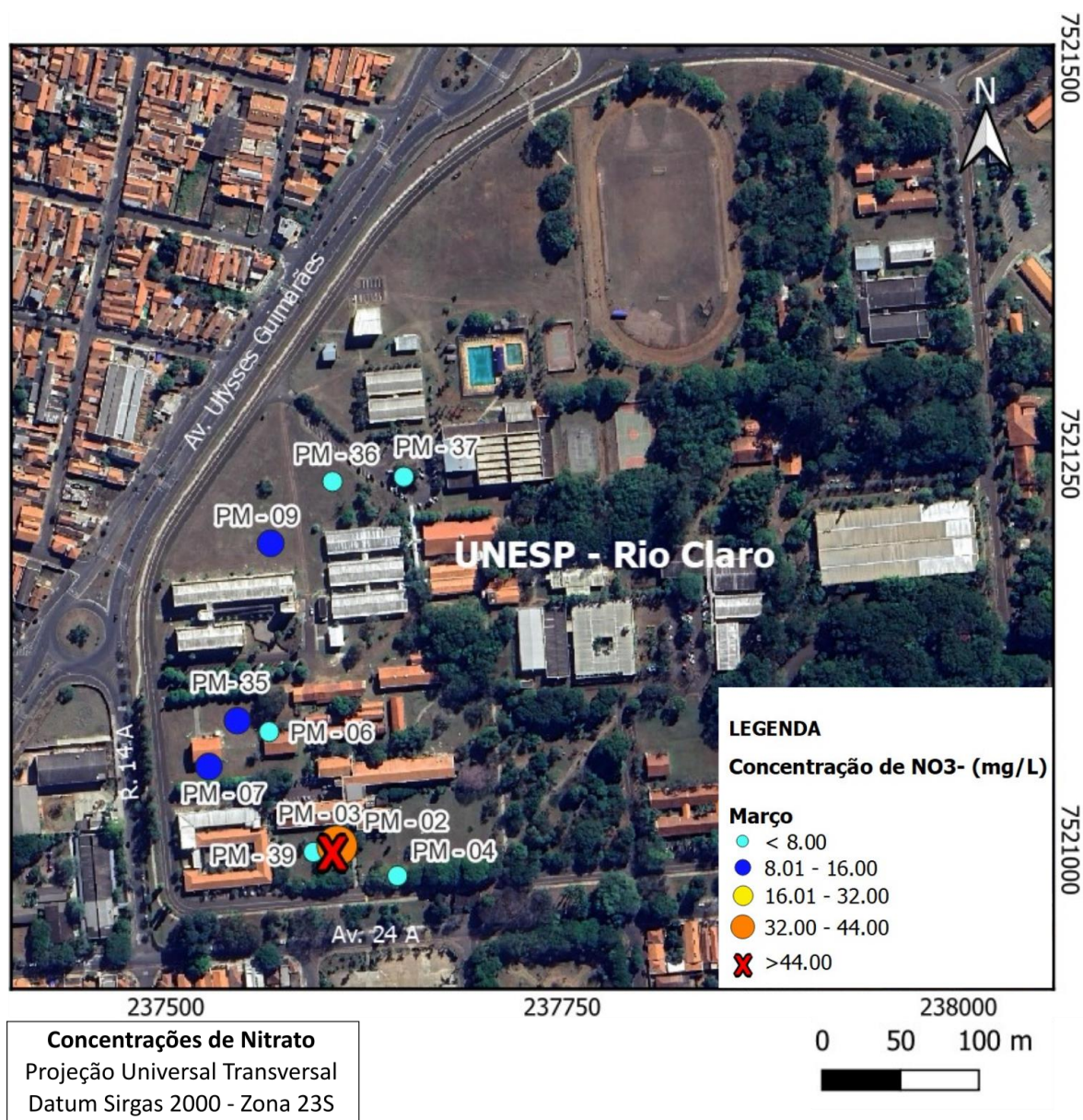
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 18. Mapa de zoneamento de concentração de nitrato correspondente ao mês de fevereiro.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 19. Mapa de zoneamento de concentração de nitrato correspondente ao mês de março.



Fonte: Elaborado pelo autor.

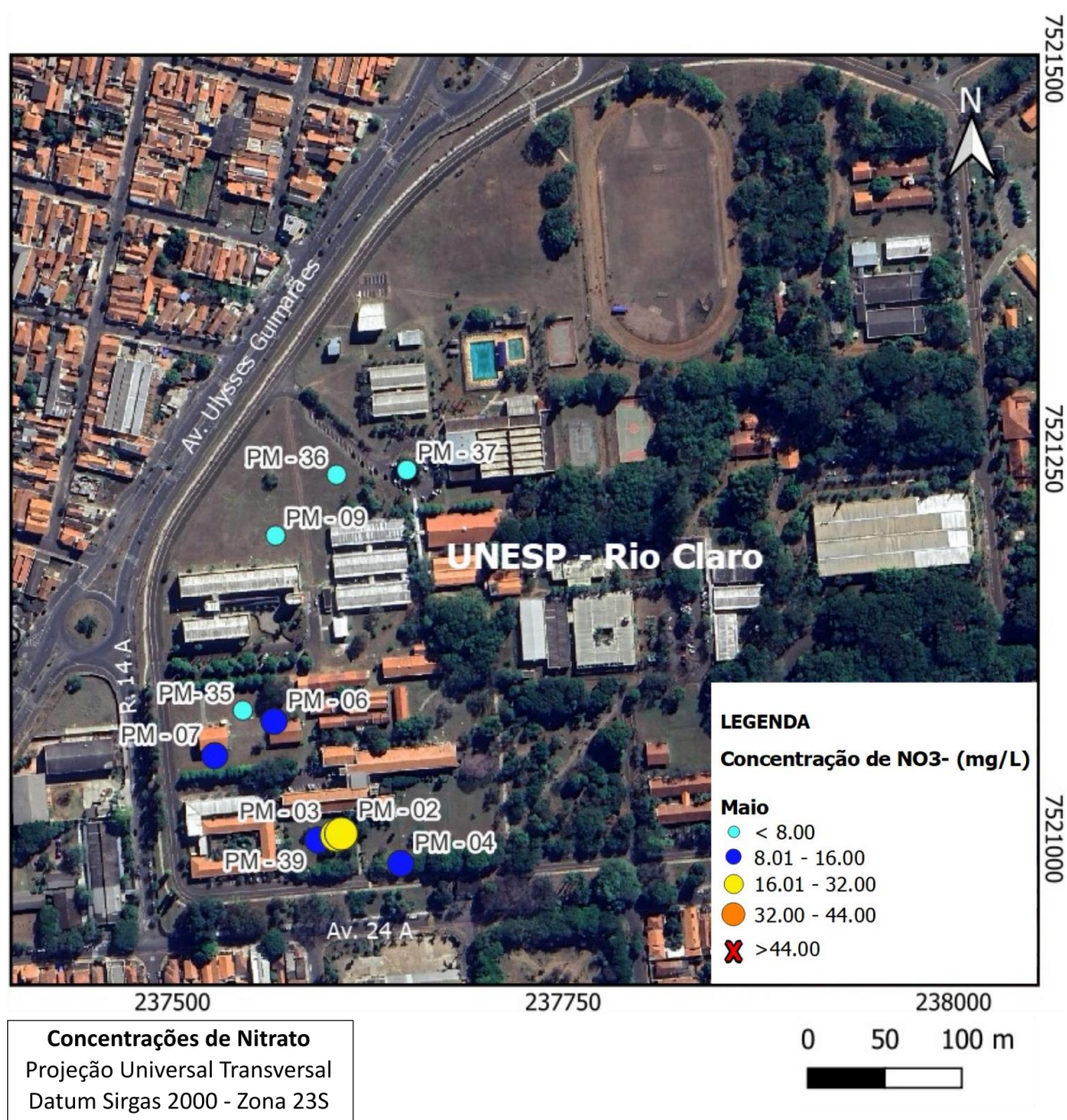
As figuras 20, 21, 22 e 23, mostram as concentrações de nitrato nos diferentes poços nos meses mais secos, de abril a julho.

Figura 20. Mapa de zoneamento de concentração de nitrato correspondente ao mês de abril.



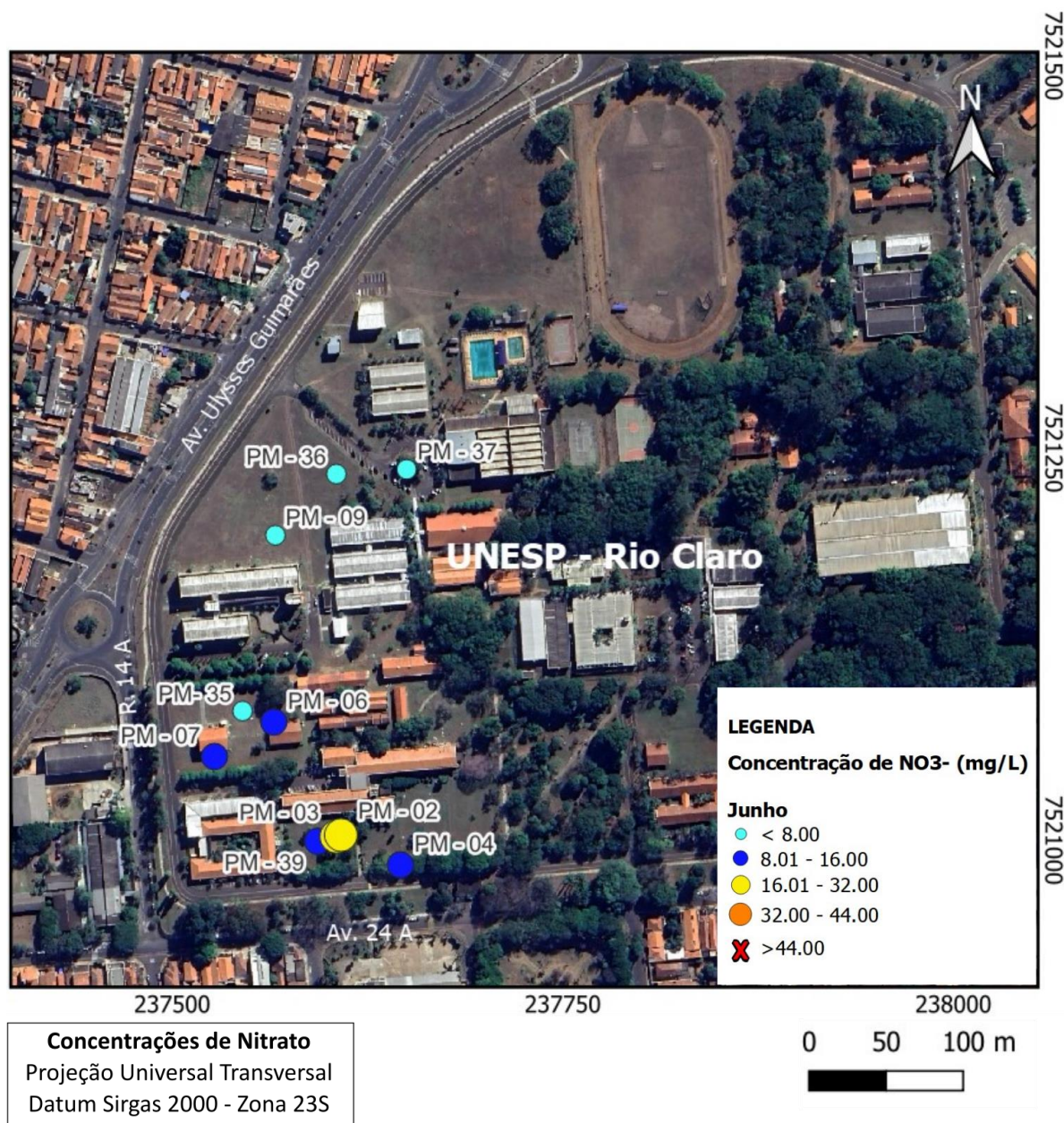
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 21. Mapa de zoneamento de concentração de nitrato correspondente ao mês de maio.



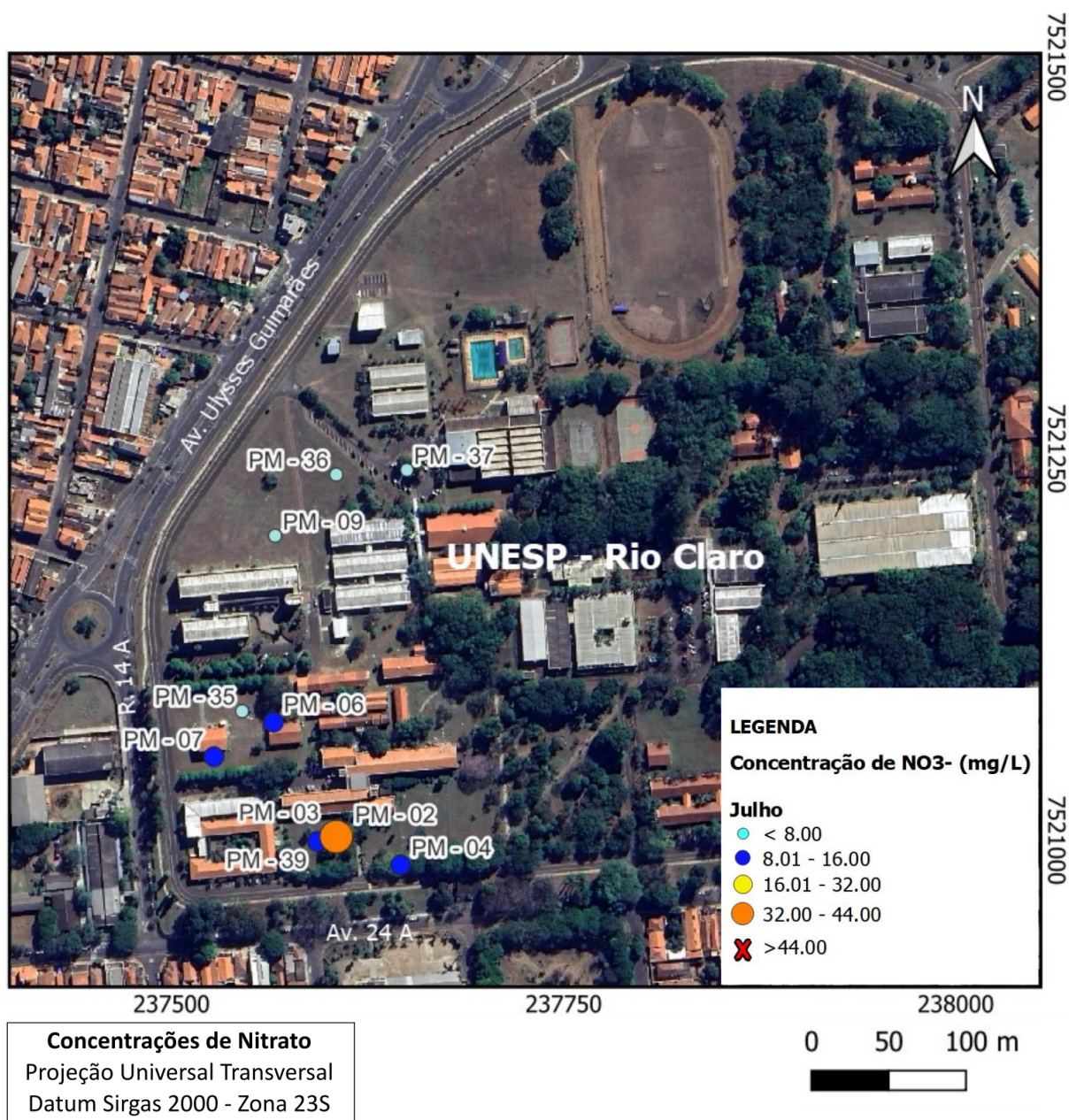
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 22. Mapa de zoneamento de concentração de nitrato correspondente ao mês de junho.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 23. Mapa de zoneamento de concentração de nitrato correspondente ao mês de julho.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em março foi observado o maior valor de concentração de nitrato como pode ser visto na tabela 3, o maior valor foi de 79,9 mg/L no poço 3. Nos períodos mais chuvosos os poços apresentam os menores valor de carga hidráulica, enquanto que nos períodos mais secos (abril a julho) o nível de nitrato era menor e carga hidráulica maior. Essa relação existe, pois, a infiltração da água da chuva não é instantânea no aquífero, por isso, mesmo que esteja chovendo o nível da água dos poços está relativamente baixo, fazendo com que o nitrato tenha menor diluição.

Tabela 3: Dados de concentração de NO_3^- em mg/L para os meses de março e julho de 2023.

Poços	Concentrações de NO_3^- (mg/L)	
	Março	Julho
PM 02	33.1	25.1
PM 03	79.9	36.6
PM 04	6.20	8.59
PM 06	6.82	10.7
PM 07	10.8	8.15
PM 09	2.79	1.79
PM 35	8.53	5.55
PM 36	1.03	0.85
PM 37	4.35	3.06
PM 39	7.11	12.9

Fonte: Elaborado pelo autor.

6. CONCLUSÃO

O monitoramento da qualidade de água subterrânea revelou variações notáveis nos níveis de nitrato em diferentes poços, indicando que as fossas sépticas não eram a única fonte de contaminação. No ano de 2023, em relação aos anos de 2014, 2015 e 2016, os poços PM-02 e PM-03 registram um aumento significativo na concentração de nitrato, próxima ao limite de potabilidade e acima dele, respectivamente. Este dado somado as altas concentrações de Cl^- levantam a possibilidade de novos vazamentos de resíduos de esgoto ou de efluentes contendo nitrato.

A diminuição na concentração de nitrato no poço 9, de 33,6 mg/L de NO_3^- em 2017, para cerca de 3 mg/L em 2023, é fundamental para a comunidade universitária, pois este poço é uma fonte de abastecimento de água no *campus*. A redução observada sugere que a água atende aos padrões de qualidade para o consumo, analisando-se o nitrato. Porém, seria interessante que em estudos futuros, além do nitrato monitorasse-se TDS (Totais de Sólidos Dissolvidos), para saber se existem outros tipos de contaminação.

Neste contexto, é crucial dar continuidade a este estudo para aprofundar a compreensão do comportamento dos níveis de nitrato na água subterrânea e os outros sólidos dissolvidos, para assim identificar potenciais fontes de contaminação, ajudando a avaliar a extensão da contaminação e seus impactos na qualidade da água subterrânea, sendo um importante fornecedor de informações que auxiliam na correção dos vazamentos de esgoto.

O monitoramento dos poços desempenha um papel essencial e deve ser conduzido anualmente, essa abordagem permitiria a construção de uma série histórica mais significativa estatisticamente, o que é fundamental para uma avaliação mais precisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, F. F. M. Fundamentos geológicos do relevo paulista. **Boletim Instituto Geográfico e Geológico**, n. 41, p. 169-263, 1964.

BJÖRNBERG A.J.S & LANDIM P. M. B. Contribuição ao estudo da Formação Rio Claro; Neocenoico. **Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia**, São Paulo, n. 15, v. 4, p. 43-67, 1966.

BRASIL. **Portaria GM/MS nº 888, de 04 de maio de 2021 do Ministério da Saúde**. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade

BÖHLKE, J. K. Groundwater recharge and agricultural contamination. **Hydrogeology Journal**, v. 10, n. 1, p. 153-179, 2002.

BOUCHARD, D. C.; WILLIAMS, M. D. & SURAMPALLI, R. Y. Nitrate contamination of ground water sources and potential health effects. **Journal of the American Water Works Association**, v. 84, p. 85-90, 1992.

CAGNON F. A. Origem e hidroquímica do nitrato nas águas subterrâneas do aquífero Adamantina em Urânia, SP. **Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo**, p. 148, 2003.

CAPRI, M. D. R. Dissolução química parcial “on line” de aço inoxidável seguida de determinação de Cr, Mn e Ni por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). **Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo**, p. 65, 2001.

CARDOSO, E. J.; TSAI, S. M. & NEVES, M. C. P. Microbiologia do solo. Campinas: **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, p. 360, 1992.

CARDOSO, S. B. Avaliação de influências antrópicas na qualidade das águas do Aquífero Rio Claro, Rio Claro/SP. **Trabalho de Conclusão de Curso - Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Unesp, Campus de Rio Claro**, p. 101, 2022.

CANTER, L. W. Nitrates in groundwater. Primeira Edição. **Boca Raton: CRC Lewis**, p. 263, 1997.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 20, de 18 de junho de 1986.

COSTA, P. P. B. D. Modelagem geológica e análise hidroquímica sobre ocorrências de nitrato nas águas subterrâneas no aquífero Rio Claro (SP). **Trabalho de Conclusão de Curso - Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Unesp, Campus de Rio Claro**, p. 61, 2018.

DAEE - Estudo de Águas Subterrâneas, Região Administrativa 5 (Campinas), SP. São Paulo, v. 2, 1981.

DIAS, A. C. F. Transformações do nitrogênio no solo. EJ Cardoso & FD Andreote, **Microbiologia do solo**, p. 99-109, 2016.

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

FERRARI, A. L. Variabilidade e tendência da temperatura e pluviosidade nos municípios de Pirassununga, Rio Claro, São Carlos e São Simão (SP): estudo sobre mudança climática de curto prazo em escala local. **Tese de doutorado - Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Engenharia Ambiental, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo**, p. 156, 2012.

FERREIRA, S. R. Análise pedoestratigráfica das formações Rio Claro e Piraçununga no centro-leste do estado de São Paulo. Rio Claro. **Tese de Doutorado - Instituto**

de **Geociências e Ciências Exatas/Unesp - Rio Claro**, IBGE, Censo Demográfico 2010, p. 157, 2005.

GEOESFERA AMBIENTAL. Amostrador Descartável Geobailer, 2007. Disponível em: www.geoesfera.com.br. Acesso em: 12, maio de 2023.

GORMLY, J. R. & SPALDING, R. F. Sources and concentrations of nitrate- nitrogen in ground water of the central Platte region, Nebraska. **Ground Water**, n. 17, v.3, p. 291-301, 1979.

GONÇALVES, R. D. 2016. Modelagem Numérica e Avaliação Hidrogeológica do Aquífero Rio Claro. Rio Claro. **Dissertação de Mestrado em Geociências e Meio Ambiente - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”**, p. 105, 2016.

GRIMMEISEN, F.; LEHMANN, M. F.; LIESCH, T.; GOEPPERT, N.; KLINGER, J.; ZOPFI, J. & GOLDSCHIEDER, N. Isotopic constraints on water source mixing, network leakage and contamination in an urban groundwater system. **Science of the Total Environment**, v. 583, p. 202-213, 2017.

HIRATA, R.; CAGNON F.; BERNICE, A.; MALDANER C. H.; GALVÃO P.; MARQUES C.; TERADA, R.; VARNIER C.; RYAN, M. C. & BERTOLO R. Nitrate contamination in brazilian urban aquifers: A tenacious problem. **Water**, v. 12, n. 10, p. 2709, 2020.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Panorama Rio Claro, 2022. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/rio-claro/panorama>. Acesso em: 12, agosto de 2023.

KENDALL M. **Rank Correlation Measures**. Charles Griffin: London, U.K, p. 220, 1975.

KOLYA, A. D. A. Inventário, quantificação e valorização do geopatrimônio na Bacia do Rio Corumbataí (SP): subsídios ao projeto Geoparque Corumbataí. **Dissertação de**

Mestrado - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, p. 134, 2019.

LONGOBARDI A. & VILLANI P. Trend analysis of annual and seasonal rainfall time series in the Mediterranean area. **International Journal of Climatology**, v. 30, n. 10, 2009.

MANN H. Nonparametric tests against trend. **Econometrica**, v. 13, p. 245 – 259, 1945.

MARQUES, C. H. G.; TERADA, R.; GALVÃO, P.; HIRATA, R. Evolução espacial e temporal da contaminação por nitrato no aquífero urbano de Urânia (SP). **Águas Subterrâneas**, v. 33, n. 3, p. 258-269, 2019.

MILANI, E. J. & RAMOS V. A. Orogenias paleozóicas no domínio sul-ocidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná. **Revista Brasileira de Geociências**, n. 4, v. 28, p. 473-484, 1998.

MILANI, E. J.; MELO, J. H. G.; SOUZA, P. A.; FERNANDES, L. A. & FRANÇA, A. B. Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências – Petrobras**, n. 2, v. 15, p. 265-287, 2007.

MILANI, E. J.; FRANÇA, A. B. & MEDEIROS, R. A. Roteiros Geológicos: Rochas geradoras e rochas-reservatório da Bacia do Paraná, faixa oriental de afloramentos, Estado do Paraná. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 15, p. 135-162, 2007b.

MONTANHEIRO, F. Contaminação por nitrato no Aquífero Adamantina: o caso do município de Monte Azul Paulista - SP. **Dissertação de mestrado – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas**, p. 93, 2014.

MONTANHEIRO, F. & CHANG, H. K. Nitrato no Aquífero Adamantina: O caso do município de Monte Azul Paulista. **Revista do Instituto Geológico**. v. 37, n. 2, p. 25-44, 2016.

MOURA, C. C.; GASTMANS, D.; CHANG, H. K.; MODESTO, R. P.; RODRIGUES, P. F.; RUBY, E.C. Avaliação das concentrações de nitrato no aquífero Bauru em áreas rurais. *In: III CONGRESSO INTERNACIONAL DE MEIO AMBIENTE SUBTERRÂNEO, São Paulo*. Anais do III Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo, 2013.

OLIVA, A. Estudo hidrogeológico da Formação Rio Claro no município de Rio Claro – SP. **Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Unesp**, Campus de Rio Claro. p. 71, 2002.

OLIVA, A. Estudo hidrofaciológico do aquífero Rio Claro no município de Rio ClaroSP. **Tese de Doutorado - Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Unesp, Campus de Rio Claro**, p. 196, 2006.

OLIVEIRA, J. J. V.; VALILO, M. I.; PEDRO, N. A. R. & ZENEBON, O. Estudo comparativo de métodos para determinação de nitrato em águas naturais. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 47, p. 25-30, 1987.

PERES, T. B. Noções básicas de cromatografia. **Biológico**, São Paulo, v. 64, n. 2, p. 227-229, 2002.

PERINOTTO, J. A. J. & ZAINÉ, M. F. Patrimônios naturais e história geológica da região de Rio Claro-SP. **Revista Arquivo Público História do Município de Rio Claro**, v. 1, 2008.

SANTOS, C. A.; LIMA, A. M. M.; FARIAS, M. H. C. S.; AIRES, U. R. V. & SERRÃO E. A. O. Análise estatística da não estacionariedade de séries temporais de vazão máxima anual diária na bacia hidrográfica do rio Pardo. **Holos**, v. 7, p. 179-193, 2016.

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, p. 128, 2019.

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**, v. 220, p. 128-135, 2019.

Standard Methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 20th ed. Washington.

STRADIOTO, M. R.; CHANG, H. K.; PAULA E SILVA, F.; SILVA, S. R. Nitrato nas águas subterrâneas dos sistemas Aquíferos Bauru e Guarani, área urbana de Bauru – SP. *In: II CONGRESSO INTERNACIONAL DE MEIO AMBIENTE SUBTERRÂNEO, São Paulo*, Anais, Abas. (CD-ROM). 2011.

STRADIOTO, M. R.; TERAMOTO, E. H. & CHANG, H. K. Nitrato em águas subterrâneas do estado de São Paulo. **Revista do Instituto Geológico (Descontinuada)**, v. 40, n. 3, p. 1-12, 2019.

TERAMOTO, E. H.; ENGELBRECHT, B. Z.; GONÇALVES, R. D., & CHANG, H. K. Probabilistic backward location for the identification of multi-source nitrate contamination. **Stochastic Environmental Research and Risk Assessment**, v. 35, n. 4, p. 941-954, 2021.

VARNIER, C. L.; IRITANI, M. A.; VIOTTI, M.; ODA, G. H.; FERREIRA, L. M. R. Nitrato nas águas subterrâneas do Sistema Aquífero Bauru, área urbana do município de Marília (SP). **Revista do Instituto Geológico**, v. 31, n. 1-2, p. 1-21, 2010.

VICENTE, G. Z.; LIMA, C. G. R.; MARQUES, S. M. Variabilidade espacial e temporal do Nitrato e Cloreto no Sistema Aquífero Bauru, estado de São Paulo. **Revista Águas Subterrâneas**, v. 32, n. 3, p. 295-306, 2018.

VYSTAVNA, Y. DIADIN, D.; YAKOVLEV, V.; HEJZLAR, J.; VADILLO, I.; HUNEAU, F. & LEHMANN, M. Nitrate contamination in a shallow urban aquifer in East Ukraine:

evidence from hydrochemical, stable isotopes of nitrate and land use analysis. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, n. 13, p. 1-13, 2017.

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**, v. 542, p. 694-705, 2016.

WEITZBERG, E. & LUNDBERG, J. O. Novel aspects of dietary nitrate and human health. **Annual Review of Nutrition**, v. 33, p. 129-159, 2013.

YUE S., PILON P., CAVADIAS G. Power of the Mann-Kendall and Spearman'S rho tests for detecting monotonic trends in hydrological series. **Journal of Hydrology**, v. 259, p. 254 – 271, 2002.

ZAINE, J. E. Geologia da Formação Rio Claro na Folha Rio Claro – SP. **Dissertação de Mestrado- Instituto de Geociências e Ciências Exatas /Unesp - Rio Claro**, p. 90, 1994.

ZHANG, Q.; SUN, J.; LIU, J.; HUANG, G. & LU, C. Driving mechanism and sources of groundwater nitrate contamination in the rapidly urbanized region of South China. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 182, p. 221-230, 2015.