



AVALIAÇÃO E REMOÇÃO DE NITRATO NAS ÁGUAS PROVENIENTES DE FONTES SUBTERRÂNEAS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRÃO BORBA GATO, MARINGÁ - PR

Nilton Carlos Valim Junior¹, Driano Rezende², Daniel Mantovani³, Rosângela Bergamasco⁴, Herman Vargas Silva⁵, Natália Ueda Yamaguchi⁶

RESUMO: O objetivo do presente trabalho foi avaliar a presença de nitrato, verificar o padrão hidroquímico e avaliar a remoção do íon nitrato por carvão ativado de águas provenientes de fontes subterrâneas da bacia hidrográfica do Ribeirão Borba Gato (BHBG). As amostras foram coletadas entre 08/2014 a 08/2015, em 19 poços tubulares e submetidas à análises físico-químicas e estudado a remoção do íon nitrato por meio de filtro de carvão ativado comercial. Com os resultados laboratoriais foi possível conhecer o padrão hidroquímico da água coletada na área de estudo, verificar possíveis riscos de contaminação antrópica, por meio das concentrações de nitrato e, também, a eficiência de remoção de nitrato da água utilizando filtro comercial de carvão ativado. Os resultados demonstram que as águas captadas em alguns poços no aquífero Serra Geral, possuem influência do aquífero Guarani. A maior parte das amostras demonstraram concentrações de nitrato acima dos valores naturais de águas subterrâneas. Assim, é possível verificar que as fontes subterrâneas da BHBG vem sofrendo contaminação, e pode apresentar outros poluentes de igual ou superior periculosidade à saúde humana e ambiental.

PALAVRAS-CHAVE: Poços tubulares profundos; contaminação; nitrato; água subterrânea.

1 INTRODUÇÃO

A qualidade da água subterrânea está relacionada com suas características físicas, químicas e microbiológicas, consequência da capacidade de dissolução de ampla gama de substâncias, oriundas do escoamento superficial e subterrâneo que traduz uma série de informações e processos na dinâmica de todo o ecossistema relacionado (DI BERNARDO e PAZ, 2008; LIBÂNIO, 2008). As características das águas para o consumo humano são estabelecidas por regulamentações, conforme critérios definidos em cada federação. Por isso, a Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda critérios máximos e mínimos para fins potáveis (WHO, 2011). No Brasil estes critérios são estabelecidos pela Portaria do Ministério da Saúde nº 2914/2011 (BRASIL, 2011).

Entre os parâmetros de qualidade da água para o consumo humano, o nitrato é o ânion em destaque em várias pesquisas científicas e está relacionada à uma ampla variedade de fontes de contaminação, como industrial, agrícola e urbana. Este composto, presente em concentrações superiores a 50 mg L⁻¹ de NO₃⁻, na água de consumo, está associada à doenças como a metahemoglobinemia e alterações carcinogênicas (WEYER et al., 2001; DE ROOS, 2003; DI BERNARDO E PAZ, 2008; LIBÂNIO, 2008). Concentrações de nitrato superiores ao padrão de potabilidade, foram constatados nos EUA, Bélgica, Espanha, Israel e no Brasil (ORBAN et al., 2010; GODOY et al., 2013; KURTZMAN et al., 2013; LOCKHART, et al., 2013; RODRIGUEZ-GALIANO et al., 2014). Os autores relatam que a contaminação está ligada às condições hidrodinâmicas predominantes, locais de mistura, idade da água no aquífero, zona de vulnerabilidade e uso do solo em cada região (industrial, urbano e agrícola) e principalmente com efluentes domésticos que possuem elevadas concentrações de nitrogênio.

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo monitorar, no período de um ano, a concentração de nitrato (NO₃⁻) de fontes de águas subterrâneas da bacia hidrográfica do Ribeirão Borba Gato (BHBG), Maringá-PR e verificar a remoção do nitrato por meio de filtro de carvão ativado comercial.

¹ Acadêmico do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária do Centro Universitário Cesumar – UNICESUMAR, Maringá – PR. Bolsista PIBIC/CNPq-UniCesumar. nilton.valim@hotmail.com.

² Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá – PR. Bolsista CAPES. drizend@gmail.com.

³ Pós-doutorando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá – PR. Bolsista CNPq. danielmantovani26@gmail.com.

⁴ Docente do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá – PR. rosangela@deq.uem.br.

⁵ Docente do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária do Centro Universitário Cesumar – UNICESUMAR, Maringá – PR. hermam.vargas@unicesumar.edu.br

⁶ Docente do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária do Centro Universitário Cesumar – UNICESUMAR, Maringá – PR e Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá – PR. nataliaueda@hotmail.com



2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo é a bacia hidrográfica do Ribeirão Borba Gato (BHBG), localizada no norte do estado do Paraná, pertencente ao território do município de Maringá.

A BHBG possui área de 22 Km² que, segundo o método de hierarquia fluvial estabelecido por Strahler (1952), utilizado até hoje com êxito, é classificada como bacia de terceira ordem. Nesta área, a principal fonte de água subterrânea é o Aquífero Serra Geral (ASG) e abaixo, aproximadamente 600 m de profundidade está presente o Aquífero Guarani (AG). A Figura 1 ilustra a localização da BHBG no município de Maringá – PR.

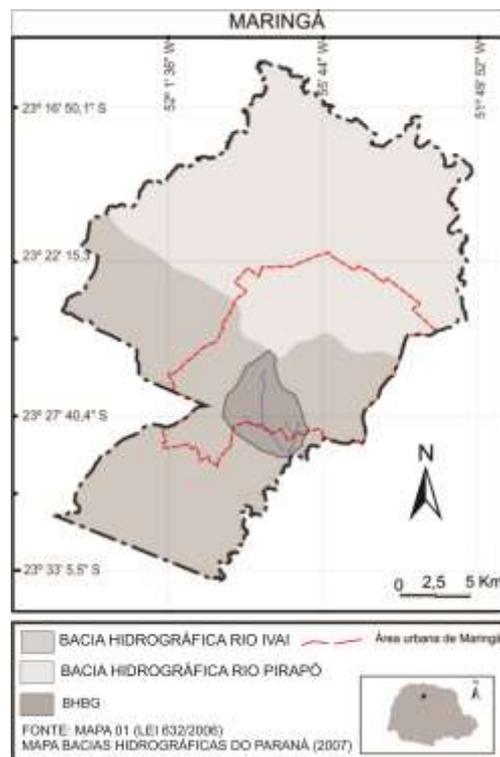


Figura 1: Localização da bacia hidrográfica do Ribeirão Borba Gato.

Fonte: Adaptado de Mapa 01 (LEI 632/2006) e Mapa Bacias Hidrográficas do Paraná (2007).

Nesta área, conforme plano diretor do município de Maringá (MARINGÁ-PR, 2006) estão presentes diferentes usos e ocupação do solo (urbana, industrial, rural e área de ocupação imediata).

A escolha dos poços (19 poços tubulares profundos), em estudo, foi realizada de forma aleatória, visando a melhor distribuição possível na área, mediante autorização dos proprietários dos poços, e de acordo com estudos realizados por Orban et al. (2010) e Lockhart (2013). A Figura 2 a seguir, ilustra os diferentes usos e a distribuição dos pontos de coleta na BHBG.

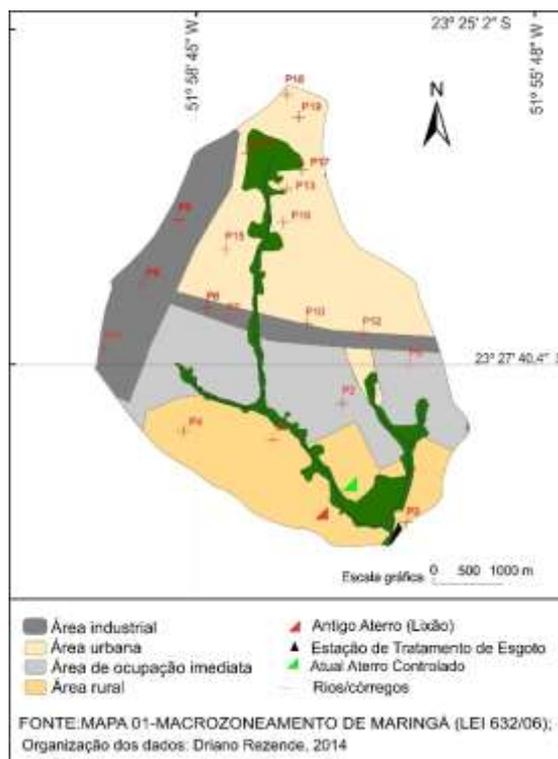


Figura 2: Distribuição dos poços na área de estudo.

Fonte: Adaptado de Mapa 01 (LEI 632/2006).

A área de ocupação imediata, atualmente é caracterizada pela agricultura e alguns loteamentos imobiliários; a área rural predomina a agricultura intensiva (soja, milho, trigo e aveia) e algumas propriedades com a criação de gado; na área industrial estão presentes os mais variados ramos, entre galvanoplastia, indústria têxtil, metalúrgicas, lavanderias industriais, alimentícias entre outras; e na área urbana, a região é caracterizada por residências, associações desportivas, hospitais, clínicas e condomínios horizontais.

2.2 AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DO ÍON NITRATO NAS FONTES DE ÁGUA SUBTERRÂNEA DA BHBG

No período de um ano (08/2014 a 08/2015), foram realizadas amostragens nas fontes de água subterrânea bimestralmente, totalizando 5 amostragens em cada fonte. As amostras foram coletadas e analisadas para o acompanhamento da concentração de nitrato, as coletas foram realizadas conforme recomendações descritas no “Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras” (BRANDÃO, 2011) e encaminhadas ao laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Para a preservação das amostras, os procedimentos utilizados foram do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998).

Conforme Nolan e Stoner (2000), Shrimali e Sing (2001), concentrações de íon nitrato abaixo de 13 mg L^{-1} de NO_3^- em águas subterrâneas fazem parte do ciclo natural do nitrogênio, enquanto, concentrações acima de 13 mg L^{-1} são indícios de poluição antrópica. Deste modo, por meio dos resultados de nitrato, obtidos no período em estudo, foi possível verificar se as águas subterrâneas da BHBG estão sendo influenciadas por ações antrópicas ou não e, ainda, comparar com os valores recomendados pela Portaria do Ministério da Saúde 2914/2011 e Organização Mundial da Saúde, $44,4$ e 50 mg L^{-1} de NO_3^- , respectivamente.

2.3 FILTRO DE CARVÃO ATIVADO

Nesta etapa, foi utilizada água proveniente da fonte que apresentou maior concentração de nitrato, a qual foi submetida ao processo de filtração simples.

O filtro comercial doméstico foi gentilmente cedido pela PURIFIC DO BRASIL. O qual possui carvão ativado de casca de coco de dendê (150 g com granulometrias entre 28 a 32 mesh). Os ensaios foram realizados com base na norma NBR 15176 de 2004 (ABNT, 2004) que regulamenta ensaios para aparelhos destinados à melhoria da qualidade da água de uso doméstico (aparelho por gravidade), e com as recomendações do fabricante (PURIFIC DO BRASIL®).



A vida útil do filtro é estabelecida pelo fabricante (600 L), assim, foram filtrados 600 litros em cada ensaio, sendo realizadas quatro análises de nitrato em três momentos distintos, no início da filtração, após passagem de 300 L de água e no final da vida útil, após filtração de 600 L de água.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DO ÍON NITRATO NAS FONTES DE ÁGUA SUBTERRÂNEA DA BHBG

Em relação ao monitoramento do íon nitrato, foi observado uma grande variação deste composto no período de um ano. Os resultados da média e desvio padrão de cinco amostragem em cada fonte são apresentados na Tabela 3 a seguir.

Tabela 1: Avaliação da presença do íon nitrato em fontes de água subterrânea na BHBG, Maringá-PR, de agosto de 2014 a agosto de 2015.

Nomenclatura*	Nitrato, NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)		Valores recomendados para uso potável (mg L ⁻¹ de NO ₃ ⁻)	
	MÉDIA	DESV. P.	Port. 2914/2011	OMS
Agri. P1	15,57	7,02	44,4	50
Agri. P2	11,61	6,10	44,4	50
Agri. P3	15,33	8,56	44,4	50
Agri. P4	8,06	4,24	44,4	50
Agri. P5	14,70	6,95	44,4	50
Ind. P6	3,73	1,66	44,4	50
Ind. P7	24,04	10,82	44,4	50
Ind. P8	9,28	4,33	44,4	50
Ind. P9	25,58	11,50	44,4	50
Ind. P10	21,13	9,42	44,4	50
Ind. P11	2,32	0,97	44,4	50
Ind. P12	26,81	11,94	44,4	50
Urb. P13	39,34	17,47	44,4	50
Urb. P14	26,82	11,91	44,4	50
Urb. P15	5,08	3,33	44,4	50
Urb. P16	60,73	27,96	44,4	50
Urb. P17	15,60	7,38	44,4	50
Urb. P18	54,70	31,47	44,4	50
Urb. P19	36,60	16,06	44,4	50

*Agri: poço em área agrícola. Ind: poço em área industrial. Urb: poço em área urbana.

Por meio dos resultados presentes na Tabela 3, foi elaborado a Figura 5, a qual ilustra a variação do nitrato entre os poços da pesquisa.

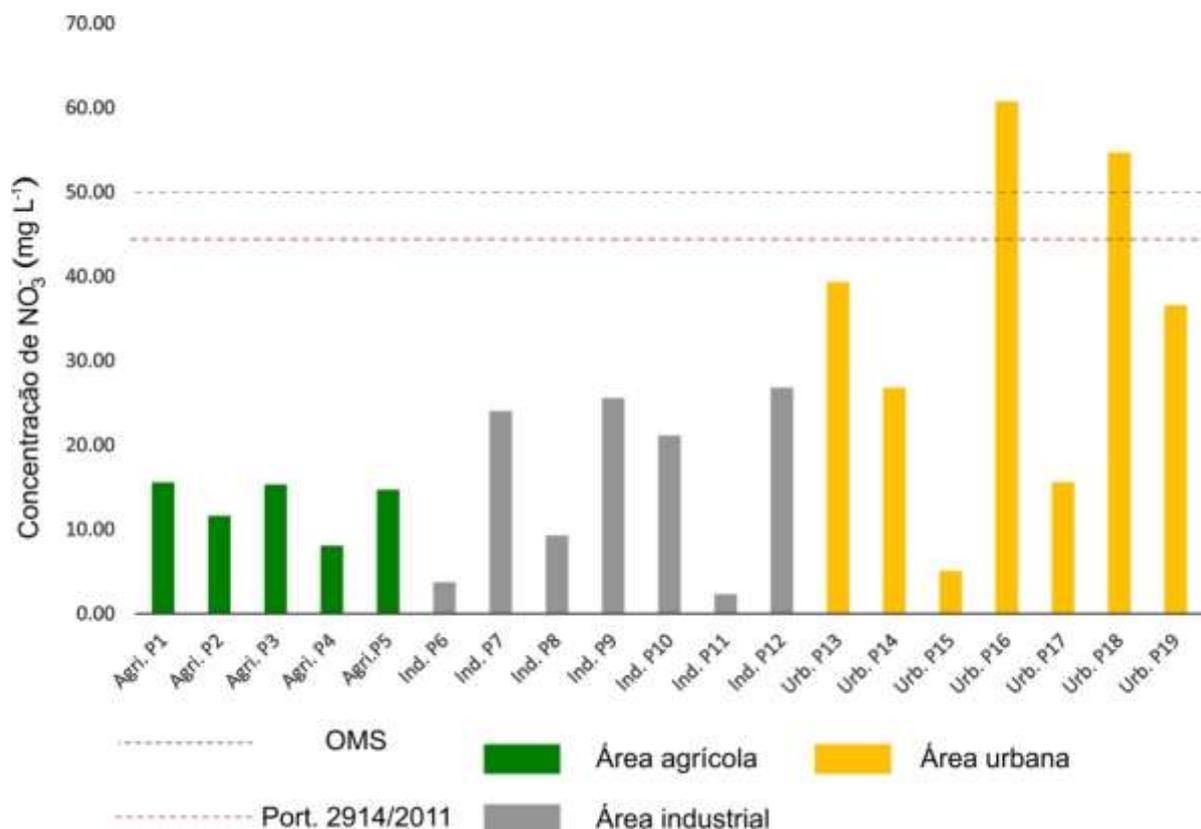


Figura 3: Média do íon nitrato referente a cinco coletas no período de um ano

Conforme Tabela 1 e Figura 3, a menor variação do íon entre os poços, e também durante o ano (desvio padrão), é referente às amostras da área agrícola. No entanto, entre os cinco pontos (P1, P2, P3, P4 e P5), apenas o ponto 4 (P4) apresentou concentrações naturais de nitrato em todas as coletas ($< 13 \text{ mg L}^{-1}$ de NO_3^-).

Os poços na área industrial apresentaram maiores variações do íon entre as fontes e durante o ano (maior desvio padrão), exceto os poços P6, P8 e P11, estes últimos, resultaram em concentrações naturais de NO_3^- .

Entre as três áreas amostradas, a área urbana os poços tiveram as maiores concentrações de nitrato, e também a maior variação deste parâmetro durante o ano (desvio padrão). Entre eles, os poços P16 e P18 resultaram em médias de concentrações acima do padrão de referência (Portaria 2914/2011 e OMS), enquanto os poços P13 e P19, no mínimo uma excedeu o limite recomendado, conforme demonstrado pelos valores do desvio padrão. Nesta área, apenas o P15 resultou em valores coerentes ao padrão natural de nitrato em águas subterrâneas.

Em geral, é possível verificar que a variação de nitrato entre as fontes está relacionada com os diferentes usos. Na área urbana foram encontradas as maiores concentrações de nitrato, sugerindo que o principal, entretanto, foco de contaminação por este íon está relacionado com efluentes domésticos (fossas negras, vazamentos em tubulações da rede coleta de esgoto etc.), o qual, possui concentrações elevadas de nitrogênio.

Enquanto a variação do íon durante o ano, em cada poço, pode estar relacionada com a pluviosidade na região, pois, as maiores concentrações de nitrato encontradas foram obtidas nos períodos chuvosos.

Segundo Lockhart (2013) e Rodriguez-Galiano *et al.* (2014) a presença de nitrato em poços é característica, principalmente, de poços sob influência de efluentes domésticos e efluentes industriais. Os autores mencionam que a contaminação do aquífero, em muitas regiões, está diretamente relacionada com a direção do fluxo das águas subterrâneas e zonas vulneráveis à contaminação.

Contudo, por meio dos resultados apresentados é possível constatar que as águas subterrâneas provenientes da BHBG, entretanto, estão sob influência de contaminação antrópica. Verificado por meio das análises de nitrato em valores acima da concentração natural ($13 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^-$), e principalmente por destacar fontes com valores acima dos limites recomendados para fins potáveis.

No entanto, não é possível afirmar a origem da contaminação, pois, como mencionado anteriormente estes parâmetros são indicativos da ação antrópica sob o meio ambiente subterrâneo. Deste modo, a variação dos valores de nitrato, são provenientes dos diferentes usos da BHBG e seu entorno, com um grande indício de ter a área urbana como a principal fonte de contaminação por nitrato.



3.2. FILTRO DE CARVÃO ATIVADO

Nesta etapa foi utilizado água contendo 60 mg L^{-1} de NO_3^- . Os resultados do ensaio de filtração com carvão ativado são apresentados na Tabela 4 a seguir.

Tabela 2: Avaliação da eficiência de remoção do íon nitrato de água subterrânea utilizando processo de filtração com carvão ativado de casca de dendê.

Vida útil do filtro (L)	Turbidez inicial (NTU)	NO_3^- inicial (mg L^{-1})	Turbidez após filtração (NTU)	NO_3^- após filtração (mg L^{-1})	Remoção NO_3^- (%)
10,0	1,0	60	0,8	10,0	83,0
30,0	1,0	60	1,0	34,0	43,0
300,0	1,0	60	0,6	33,5	44,0
600,0	1,0	60	0,7	35,0	42,0

Conforme a Tabela 2, a remoção de nitrato é maior no início da vida útil do filtro, com 83% de remoção e residual de 10 mg L^{-1} de NO_3^- , devido ao filtro não ter sido usado. Após 30 litros da vida útil do mesmo, a remoção deste íon estabilizou em 43 % com residual de 34 mg L^{-1} , permanecendo nesta faixa de remoção até o final da vida útil.

O presente ensaio demonstrou que o filtro utilizado no estudo melhora a qualidade da água subterrânea, neste caso com ênfase no íon nitrato.

4 CONCLUSÃO

A maior parte das amostras demonstram concentrações de nitrato acima dos valores naturais de água subterrânea, indícios de contaminação antrópica. Assim, é possível que as águas subterrâneas da BHBG apresente outros poluentes de igual ou superior periculosidade a saúde humana e ambiental.

O filtro de carvão ativado comercial apresentou capacidade de remoção de nitrato das águas em estudo, contudo ainda são necessárias pesquisas mais aprofundadas nos processos de tratamento de águas subterrâneas contaminadas com nitrato.

Desta maneira, há a necessidade de continuar os estudos, bem como os incentivos para o desenvolvimento de projetos na região, e a partir dos resultados, fornecer tecnologias para a melhoria da qualidade da água subterrânea e seus potenciais riscos à saúde da população.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e também à Fundação Araucária, fornecedoras de recursos e bolsas para o desenvolvimento da presente pesquisa.

REFERÊNCIAS

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 1998.

ATHAYDE, G. B.; ATHAYDE, C. V. M.; ROSA FILHO, E. F. Compartimentação hidroestrutural e aptidões químicas do Sistema Aquífero Serra Geral no estado do Paraná. **Revista Brasileira de Geociências**, 42, p. 167-185, 2012.

BARROS, A. *et al.* Compartimentação estrutural e conectividade hidráulica dos sistemas aquíferos Serra Geral e Guarani: caracterização hidrogeoquímica na região central do Estado do Paraná. **Brazilian Journal of Geology**, 41(2), p. 319-333, 2011.

BRASIL. **Ministério da Saúde**. Portaria nº. 2914, de 12 de dezembro de 2011.

BRANDÃO, C. J. Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. **São Paulo: CETESB**, 2011.

DI BERNARDO, L.; PAZ, S. L. P. **Seleção de Tecnologias de Tratamento de Água**. São Carlos: LDIBETE LTDA, v. 1, p. 878, 2008.



DE ROOS, A. J. *et al.* Nitrate in Public Water Supplies and the Risk of Colon and Rectum Cancers. **Epidemiology**, 14(6), p. 640-649 2003.

FREIRE, R., *et al.* Sound absorption coefficient in situ: An alternative for estimating soil loss factors. **Ultrasonics Sonochemistry**, 22, p. 100-107. 2014.

GODOY, J. M. *et al.* Groundwater and surface water quality in a coastal bay with negligible fresh groundwater discharge: Arraial do Cabo, Brazil. **Marine Chemistry**, 156, p. 85-97, 2013.

KURTZMAN, D. *et al.* Nitrate fluxes to groundwater under citrus orchards in a Mediterranean climate: Observations, calibrated models, simulations and agro-hydrological conclusions. **Journal of contaminant hydrology**, 151, p. 93-104 2013.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**, Átomo, 2008.

LOCKHART, K.; KING, A. M.; HARTER, T. Identifying sources of groundwater nitrate contamination in a large alluvial groundwater basin with highly diversified intensive agricultural production. **Journal of contaminant hydrology**, 151, p. 140-154, 2013.

LOGAN, J. **Interpretação de análises químicas d'água**. Recife: US. Agency for International Development, 1965.

MARINGÁ-PR, **Lei Complementar nº 632/2006** - instituiu o Plano Diretor de Maringá, 2006.

MOBUS, G., Qualigraf – Software para auxiliar na análise e interpretação gráfica de dados hidroquímicos. **Funceme - Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos**. Disponível para download gratuito em: <<http://www.funceme.br/DEHID/qualigraf/index.htm>>. Acesso em: 10 out. 2014.

NOLAN, B. T.; STONER, J. D. Nutrients in groundwaters of the conterminous United States, 1992-1995. **Environmental Science & Technology**, 34(7), p. 1156-1165, 2000.

ORBAN, P. *et al.* Regional transport modelling for nitrate trend assessment and forecasting in a chalk aquifer. **Journal of contaminant hydrology**, 118(1), p. 79-93, 2010.

PORTELA-FILHO, C. V. P.; FERREIRA, F. J.; FONSECA, E. F. R. Estudo preliminar da conexão entre os Aquíferos Serra Geral e Guarani com base em dados aeromagnetométricos e hidroquímicos. In: XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2002. **Anais**. XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas Cuiabá, p1-16, 2002.

ROSA-FILHO, F. D. R.; ROSTIROLLA, S. P. Compartimentação magnética-estrutural do Sistema Aquífero Serra Geral e sua conectividade com o Sistema Aquífero Guarani na região central do Arco de Ponta Grossa (Bacia do Paraná). **Revista Brasileira de Geociências**, 35, p. 369-381, 2005.

RODRIGUEZ-GALIANO, V.; *et al.* Predictive modeling of groundwater nitrate pollution using Random Forest and multisource variables related to intrinsic and specific vulnerability: A case study in an agricultural setting (Southern Spain). **Science of The Total Environment**, 476, p. 189-206, 2014.

STRAHLER, A. N. Hypsometric analysis of erosional topography. **Geological Society of America Bulletin**, 63(11), p. 1117-1142, 1952.

SHRIMALI, M.; SINGH, K. P. New methods of nitrate removal from water. **Environmental Pollution**, 112 (3), p. 351-359, 2001.

SOUZA, V.; GASPARETTO, V. L. Avaliação da erodibilidade de algumas classes de solos do município de Maringá-PR por meio de análises físicas e geotécnicas. **Boletim de Geografia** 28(2) p. 5-16, 2010.

WEYER, P. J. *et al.* Municipal drinking water nitrate level and cancer risk in older women: the Iowa Women's Health Study. **Epidemiology**, 12 (3), p. 327-338, 2001.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO) Guidelines for drinking-water quality: Fourth edition, 2011.