

## 26º. Encontro Técnico AESABESP

### MONITORAMENTO DOS NÍVEIS DE NITRATO NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM MUNICÍPIO DO OESTE DO PARANÁ

#### **Éder Lisandro de Moraes Flores<sup>1</sup>**

Docente do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais (PPGTAMB), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Câmpus Medianeira, eder@utfpr.edu.br

#### **Rafael Flores de Campos<sup>2</sup>**

Mestrando do PPGTAMB, UTFPR – Câmpus Medianeira, rafaelcampos\_@hotmail.com

#### **Poliana Paula Quitaski<sup>3</sup>**

Acadêmica do Curso de Engenharia Ambiental, UTFPR – Câmpus Medianeira, polyquitaiski@hotmail.com

#### **Cristiane Witcel<sup>4</sup>**

Mestranda do PPGTAMB, UTFPR – Câmpus Medianeira, cristiane\_eng.ambiental@hotmail.com

#### **Eduardo Eyng<sup>5</sup>**

Docente do PPGTAMB, UTFPR – Câmpus Medianeira, eduardoeyng@utfpr.edu.br

#### **Rochele Sogari Picoloto<sup>6</sup>**

Docente do PPGTAMB, UTFPR – Câmpus Medianeira, rspicoloto@gmail.com

#### **Paulo Rodrigo Stival Bittencourt<sup>7</sup>**

Docente do PPGTAMB, UTFPR – Câmpus Medianeira, paulob@utfpr.edu.br

**Endereço<sup>1</sup>:** Av. Brasil,4232, Parque Independência – Medianeira – Paraná – Brasil – CEP: 85884-000 – Tel: +55 (45) 3240 8167 – e-mail: eder@utfpr.edu.br.

#### **RESUMO:**

O município de Medianeira, no estado do Paraná, está situado em reservas de águas subterrâneas pertencentes ao Aquífero Serra Geral (ASG). Estes recursos são largamente utilizados tanto para o abastecimento público quanto consumo industrial. Contudo, o grande crescimento urbano e falta de sistema de saneamento, principalmente na área rural, podem gerar elevada quantidades de carga poluidora que acabam por permear no solo e atingir as águas do aquífero. Este estudo teve como finalidade avaliar as concentrações de nitrato nas águas subterrâneas do Aquífero Serra Geral neste município, onde foram analisados 42 pontos situados na zona rural e urbana da cidade. Este levantamento foi realizado com um monitoramento de duas etapas durante o ano de 2014. Os resultados obtidos indicam contaminação por nitrato em vários pontos, sendo que durante a primeira etapa análises cerca de 38% dos pontos amostrados possuíam valores acima do permitido pela legislação ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ), enquanto que na segunda etapa este percentual era de aproximadamente 43%. Demonstrando que é necessária mais atenção quanto à utilização das águas subterrâneas, uma vez que em muitos locais a qualidade da é inadequada para o consumo humano.

**PALAVRAS-CHAVE:** Águas subterrâneas, nitrato, qualidade das águas.

#### **INTRODUÇÃO**

As fontes de contaminação em águas subterrâneas são em geral diretamente associadas diversas atividades antropogênicas. Estas atividades contaminam estes recursos com microorganismos patogênicos e substâncias tóxicas, dentre elas o nitrato [7].

O nitrogênio é um composto de grande importância para o crescimento das plantas, porém, é transformado em nitrato, e pode ser absorvida pelas plantas ou lixiviado para a água subterrânea após a ocorrência de chuva pesada ou irrigação intensa, a mobilidade do nitrato em solo está relacionada a fatores como a textura e umidade do solo e à sua disponibilidade, sendo assim o nitrato se torna a principal forma de nitrogênio associada à contaminação dos reservatórios de água subterrânea [14][11].

Para Schmoll *et al.* (2006) as formas mais adequadas de evitar a ocorrência de altas concentrações de nitratos, particularmente em águas subterrâneas, é evitar que a contaminação ocorra. Esta medida pode ser adotada ao assumir uma posição mais adequada de gestão das práticas agrícolas, programas de saneamento voltados a implantação e controle do esgotamento sanitário, controle no lançamento de efluentes, bem como maior cuidado com aplicação e armazenamento de adubos.

Diversos estudos reconhecem que a contaminação das águas subterrâneas pode afetar a saúde humana. Dentre estes problemas, os casos de ocorrência de metemoglobinemia em crianças são relatados como resultados da ingestão excessiva de nitrato presente em águas [9][6][10][4].

A organização mundial da saúde (WHO) estabelece limites para nitrato da ordem de 50 mg L<sup>-1</sup> em águas destinada ao consumo humano. Em comparação a agência americana de proteção ambiental (EPA), os valores máximos para este contaminantes são de apenas 10 mg L<sup>-1</sup> [15][16].

No Brasil, quando se trata de águas subterrâneas possuímos duas principais regulamentações que estabelecem diretrizes sobre a qualidade deste recurso, A Resolução CONAMA n° 396 de 2008 e a Portaria do Ministério da Saúde n° 2.914 de 2011. Enquanto a primeira dispõe sobre a classificação e enquadramento das águas subterrâneas a outra abrange procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Ambas estabelecem limites para certos parâmetros presentes na água [2][3].

Assim, o nitrato também é considerado padrão de potabilidade, sendo necessário seu controle em águas destinadas ao consumo. Tanto Portaria do Ministério da Saúde n° 2.914 de 2011 quanto a Resolução CONAMA n° 396 de 2008 delimitam a concentração deste parâmetro em 10 mg L<sup>-1</sup> [2][3].

Ainda, tendo em vista a Resolução CONAMA n° 396, o controle da presença e concentrações deste elemento nas águas subterrâneas deve compor a seleção de parâmetros utilizados para subsidiar a proposta de enquadramento das águas subterrâneas em classes[2]

## **OBJETIVO**

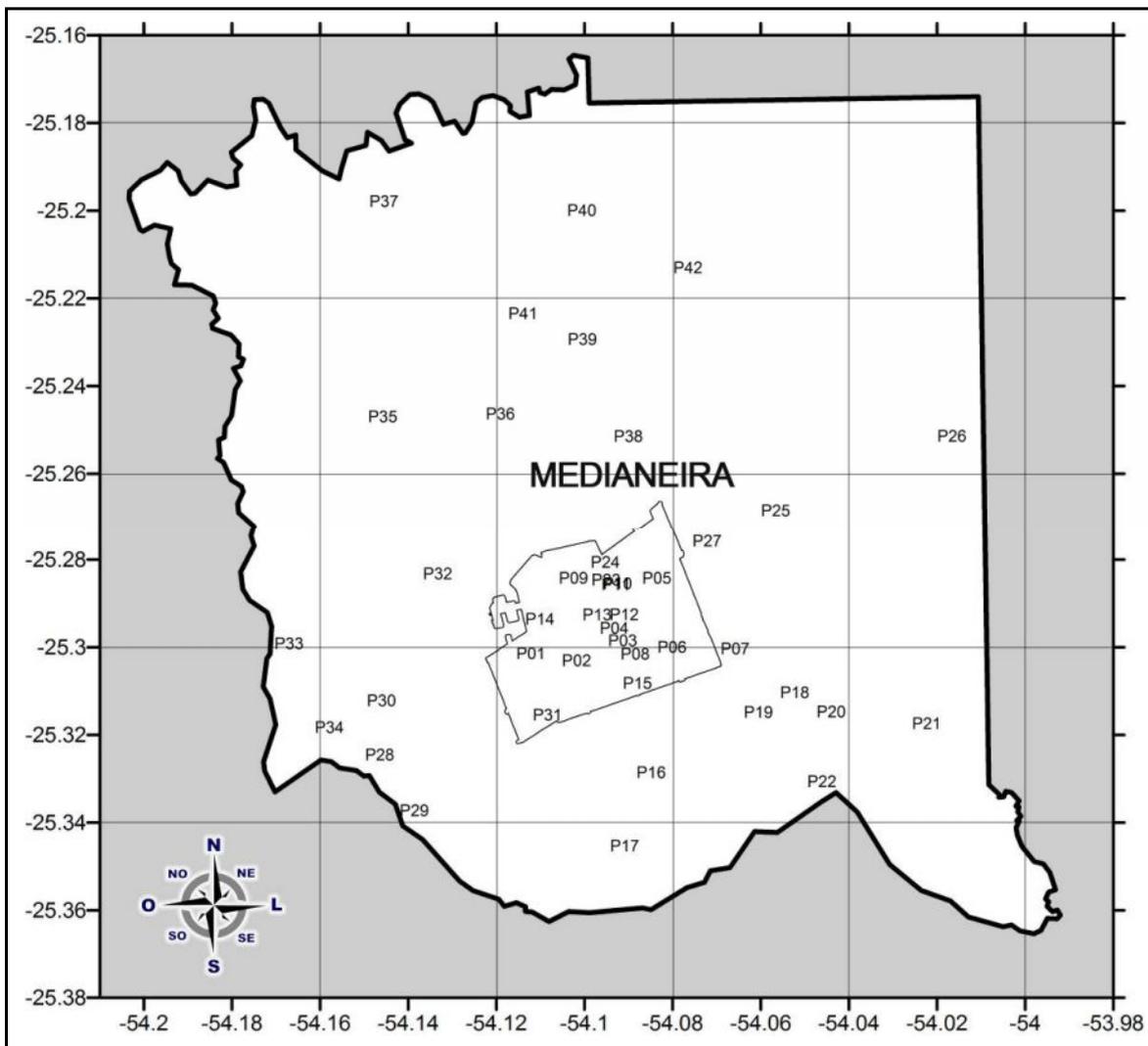
A finalidade deste estudo foi quantificar as concentrações de nitrato para águas subterrâneas no Aquífero Serra Geral (ASG) no município de Medianeira – PR por meio de um monitoramento realizado em duas etapas. Fornecendo dados sobre a qualidade da água presente neste local, de forma a melhorar tomada de decisões em termos de abastecimento público e medidas de proteção ambiental dos recursos hídricos.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

As amostras de água foram coletadas no município de Medianeira, o qual tem 41.817 habitantes e possui área de cerca de 328,732 km<sup>2</sup> [8]. Medianeira está localizada no oeste do estado do Paraná e faz divisa com as cidades de Matelândia, Missal, São Miguel do Iguçu e Serranópolis do Iguçu.

Para o levantamento de informações sobre a existência e distribuição dos poços foi utilizada as bases de dados disponibilizadas pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) por meio do Sistema de Informações de Águas Subterrâneas (SIAGAS) [13] e a lista de Cadastro Usuários de Recursos Hídricos disponibilizada pelo Instituto das Águas do Paraná [1].

Para o monitoramento foram escolhidos 42 poços subterrâneos distribuídos pelo município. A seleção dos pontos levou em consideração as seguintes características: possuir cadastro junto aos órgãos de controle ambiental responsável, homogeneidade na distribuição espacial, maior abrangência possível do município e densidade populacional. Desta forma, neste trabalho foram estudados 28 pontos situados na zona rural e 14 presentes na zona urbana. A Figura 1 contém os pontos utilizados neste estudo, identificando cada local com a letra P seguida de seu número.



**Figura 1 – Localização e identificação dos poços estudados e no centro do mapa a delimitação do perímetro urbano do município de Medianeira – PR.**

Este monitoramento constituiu-se na realização de duas campanhas de coletas que ocorreram em 2014. A primeira etapa de coleta foi realizada em março, na estação definida como verão. Na região deste estudo, este período historicamente possui 11 dias mensais com chuva, média de precipitação com 135 mm e temperaturas de 24,2 °C.

A segunda campanha de coleta ocorreu durante a primavera no mês de Setembro, período o qual também tem em média 11 dias chuvosos, entretanto apresenta maiores níveis de precipitação, média de 228 mm, e temperaturas mais baixas, cerca de 22,3°C [5]. O período de cada campanha de coleta durou aproximadamente 5 dias, sendo que estes dias foram caracterizados por céu com poucas nuvens, forte insolação e sem ocorrência de precipitação atmosférica.

Todas as coletas foram realizadas seguindo o mesmo procedimento de segurança para evitar contaminações e minimizar possibilidade de erro. Para tanto, as coletas das amostras eram realizadas diretamente no ponto mais próximo logo após a saída de água do poço, sendo que o ponto de coleta era previamente limpo de sujidades mais grosseiras e posteriormente higienizado com álcool etílico 70 °GL, logo em seguida era aberta a saída de água mantendo uma vazão média por cerca de 5 minutos de forma a não coletar a água que estava presente dentro das tubulações e também para retirar quaisquer resíduos presentes nos canos.

No momento da coleta o fluxo da água era reduzido para evitar respingos. Antes da coleta os frascos para as análises físico-químicas e de elementos-traço eram enxaguados por três vezes com a própria água a ser analisada. Após isto a amostra era coletada, identificada e armazenada diretamente na caixa térmica.

Os frascos utilizados nas coletas foram higienizados conforme o seguinte procedimento: lavado seis vezes com água destilada e posteriormente armazenados com solução de 3% (v/v) de detergente Detertec (marca Sigma-Aldrich, Estados Unidos) diluído em água ultrapurificada, por 24 horas, após isto os frascos eram lavados mais seis vezes com água ultrapurificada para finalizar a higienização.

Após a coleta todas as amostras eram armazenadas em uma caixa térmica refrigerada com gelo a fim de manter as características do material até o caminho do laboratório.

As amostras permaneciam armazenadas na caixa térmica por no máximo 5 horas e logo após eram transportadas diretamente ao laboratório e os frascos eram arranjados em refrigeradores a uma temperatura de 4 °C, onde continuavam até o momento da análise. As análises foram realizadas em um período de até 48 horas após a coleta da amostra.

Foi utilizado um Cromatógrafo de íons marca Thermo Scientific (Estados Unidos), modelo Dionex ICS-900 com detecção condutimétrica e câmara de supressão de regeneração química em modo DCR (do inglês, Displacement Chemical Regeneration), equipado com coluna de separação modelo AS23, marca Thermo Scientific (Estados Unidos).

A injeção de amostra foi realizada manualmente com seringa de polietileno, sendo que o volume de amostra injetada foi de 10 µL, O tempo de cada corrida cromatográfica foi de 25 minutos. As medidas foram feitas por área integrada.

Em posse dos resultados foram realizadas discussões das informações obtidas, e os dados foram comparados com a Legislação vigente para verificar se os mesmos obedeciam os padrões de potabilidade estabelecidos.

Para a elaboração desses mapas e demais informações geográficas utilizou-se o SIG (Sistema de Informações Geográficas), por meio dos softwares Spring versão 5.2.4, Surfer versão 8 e Excel 2010. Com esses programas foram criados banco de dados, digitalização de dados vetoriais, inserção dos pontos, interpolação de dados, edição de polígonos, geração e cruzamento de mapas.

O software Excel foi utilizado para a confecção de tabelas com os pontos amostrados e seus respectivos valores obtidos para cada um dos índices. Posteriormente os empregado o programa Spring para a conversão dos dados gerenciados em formatos shape. Logo após, estes arquivos foram inseridos no software Surfer para a elaboração do mapa, sendo aplicada a técnica Krigagem ordinária, onde obtém-se linhas de isovalores para cada concentração de nitrato.

## RESULTADOS

Durante as duas coletas foram encontrados valores acima dos Valores Máximos Permitidos (VMP) em muitas amostras analisadas, sendo que a Resolução CONAMA nº 396 de 2008 e Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914 de 2011, que estabelecem limites máximos de 10 mg L<sup>-1</sup> para este ânion.

Conforme os resultados da primeira etapa, este ânion foi encontrado em 41 pontos. Esteve presente em 69% dos poços situados na área urbana e apenas 18 % dos poços situados na área rural. Os resultados para o nitrato revelaram que a média deste elemento nesta etapa foi de 12,8 ± 13,1 mg L<sup>-1</sup>. Ainda, do total das amostras que apresentaram nitrato, 39% possuíam com concentrações acima do VMP.

Registrou-se os maiores índices de concentração em 4 pontos, nos quais os valores estavam cerca de quatro vezes acima do VMP – sendo os poços P05, P10, P11 e P13. Todos os quatro locais estavam situados dentro dos limites urbanos do município, possuindo como características do entorno a presença de atividade industrial e alto nível de adensamento populacional.

O que pode estar relacionado com contaminação da água subterrânea por atividade antrópica, uma vez que a ocorrência de nitrato é normalmente caracterizado por estágios finais de oxidação de matéria orgânica, processos estes presentes em áreas com lançamento de cargas poluidores provenientes principalmente de esgotamento sanitário.

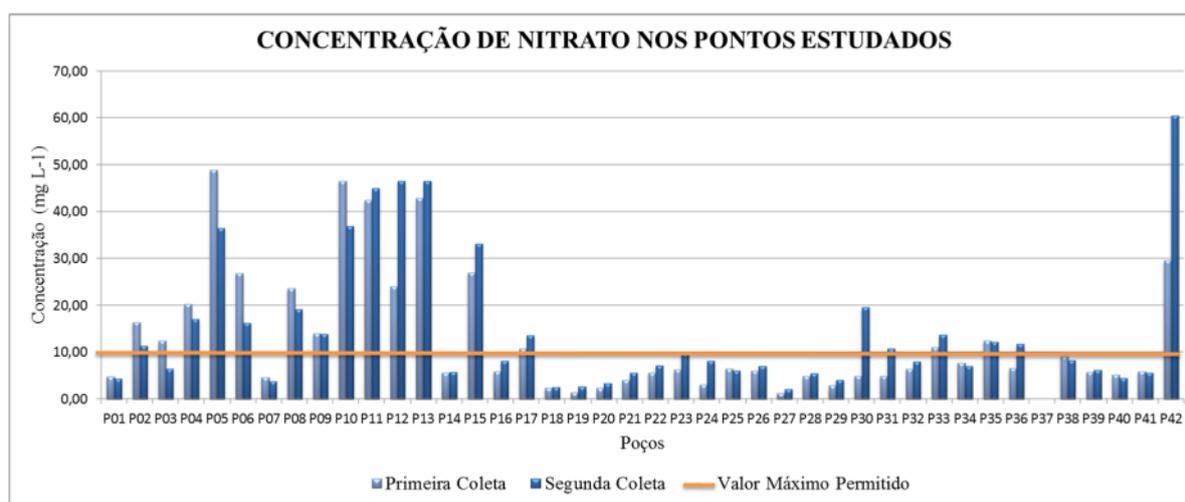
Os resultados da segunda etapa revelaram um aumento das concentrações de nitrato em 25 locais. Novamente este ânion não foi encontrado em somente um local, P37.

No ponto P42 e P30 especificamente, houve um aumento da concentração na ordem de 30,9 mg L<sup>-1</sup> e 14,6 mg L<sup>-1</sup> respectivamente. Enquanto que no local P42 as concentrações já ultrapassavam o permitido durante a primeira etapa, no local P30 permanecia a condição de potabilidade para este parâmetro. Situação também encontrada nos pontos P31 e P36.

Nitrato esteve presente em 71% dos poços situados na área urbana e apenas 29 % dos poços situados na área rural. A média neste segundo momento foi mais elevada, sendo de 14,2 ± 14,5 mg L<sup>-1</sup>. Ainda, do total das amostras que apresentaram nitrato, 43% possuíam com concentrações acima do VMP. Demonstrando diminuição da qualidade das águas no município.

Neste segundo momento em 4 pontos (P11, P12 P13 e P42) os valores para nitrato atingiram concentrações de 4 a 6 vezes o máximo permitido, sendo que o poço P42 obteve concentração de 60,6 mg L<sup>-1</sup>. Destes, três pontos já haviam aparecido durante a primeira coleta como os locais com os maiores valores de nitrato.

Na figura 2 é possível observar a evolução da concentração de nitrato nos pontos analisados durante as duas campanhas de coleta em comparação com o valor máximo permitido pela legislação. Com base nisto, podemos inferir que embora haja pontos estejam enquadrados com grau de potabilidade para este contaminante, é possível observar que os valores chegam muito próximo ao limite em alguns locais.

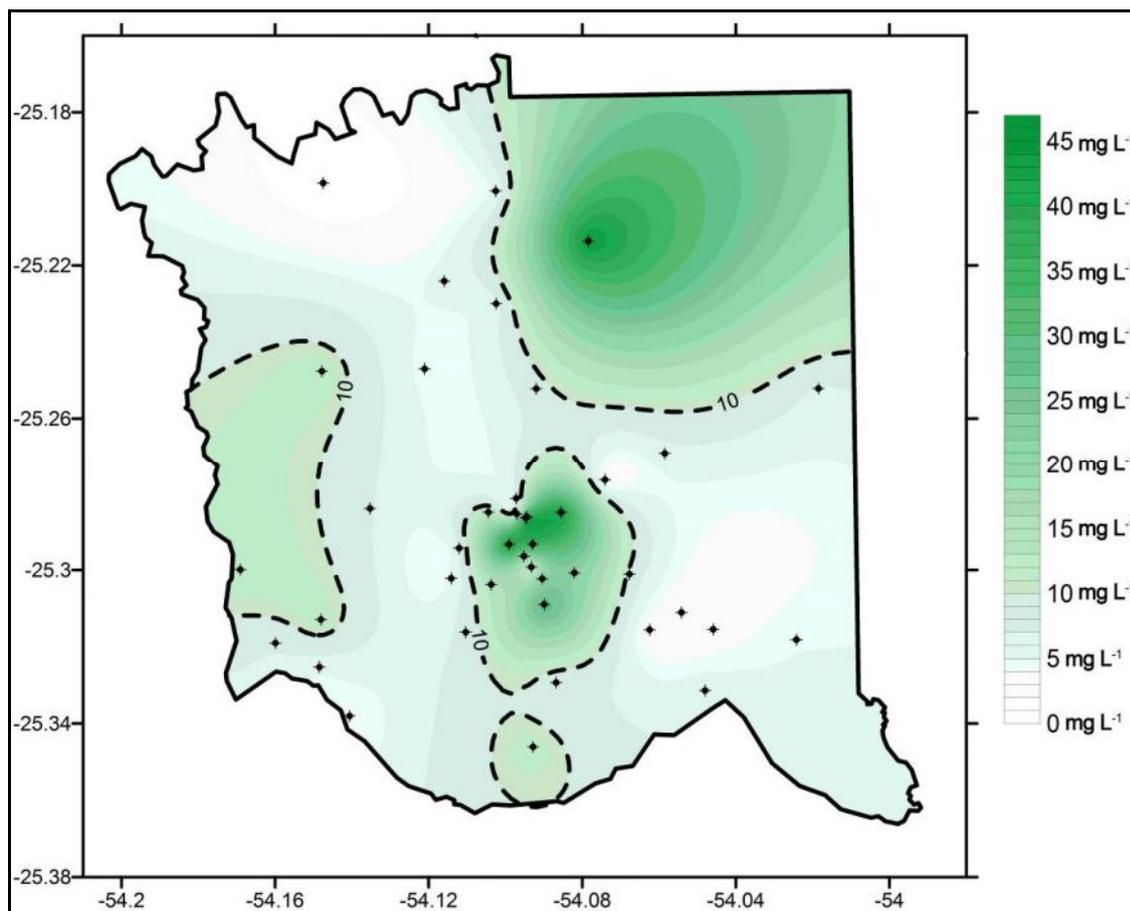


**Figura 2 – Relação do VMP definido com as concentrações de nitrato para cada poço estudado durante as duas campanhas de coleta e análise.**

O poço P42 demonstrou um grande aumento das concentrações de nitrato, dobrando em relação a concentração obtida na primeira etapa. Este ponto está situado na área rural e as águas subterrâneas deste local são distribuídas coletivamente por meio de sistema alternativo de abastecimento de água, servindo ao consumo de propriedades adjacentes.

Ainda, nos pontos P03, P04 e P08, que estão situados na área central do município houve durante as duas coletas valores que destoavam do permitido. Nestas localidades a água subterrânea é disponibilizada abertamente a população. A qual muitos fazem uso regular da água proveniente destes locais para consumo humano.

Utilizando como referência a média das duas coletas, estes parâmetros foram inseridos em mapas georeferenciados para serem visualizados quanto sua distribuição espacial, aplicando parte das técnicas exploradas para definição do índice de vulnerabilidade. Estas representações nos permitem determinar em quais locais do município estas espécies químicas foram encontradas com valores acima do permitido. Estes mapas estão representados na figura 3, onde os locais com concentrações acima do VMP estão delimitados pela linha tracejada.



**Figura 3 – Mapa com delimitação de áreas com concentrações de nitrito acima do permitido.**

Contrastando a Figura 2 com a Figura 1 podemos confirmar grande presença de concentrações anômalas de nitrito nas águas subterrâneas do Aquífero Serra Geral dentro da delimitação urbana da cidade. Além disso, em relação às regiões rurais, estas áreas apresentam menores concentrações e menores números de pontos com valores acima do VMP, quando comparado a zona urbana.

### CONCLUSÃO

A Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914 de 2011 define água potável como toda aquela que atenda aos padrões estabelecidos e ao mesmo tempo não ofereça riscos à saúde, uma vez que outros parâmetros não listados podem causar danos a saúde. Neste sentido, o nitrito é considerado padrão de potabilidade nas águas consumidas e deve apresentar concentrações abaixo de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ .

Junto a isto, pode-se entender que a existência de pontos com alterações constatadas durante alguma etapa deste estudo é um indicativo de que estes recursos hídricos já estão contaminados e que a qualidade da água não é adequada, não se recomendando sua utilização para consumo humano. Devendo assim, pensar ações de monitoramento e controle dos recursos hídricos subterrâneos como prioridade.

Portanto, o atendimento dos padrões estabelecidos pelas normas que asseguram a potabilidade da água, não podem ser somente assegurados em dado momento. Principalmente se os recursos hídricos captados recebem contaminantes, tanto de origem doméstica quanto industrial.

Assim, dos cinco locais com maiores concentrações médias presenciadas, 4 estão na região urbanizada do município onde essas águas são largamente utilizadas para o consumo humano. Quanto ao quinto local, presente na zona rural, os dados demonstram uma rápida evolução nos níveis de concentração, dobrando o valor entre as coletas.

Em alguns pontos da zona rural também houve aumento das concentrações entre as etapas. Nos poços P30, P31 e P36, os valores da primeira etapa estavam dentro do exigido, enquanto que na segunda campanha as concentrações aumentaram, chegando a níveis que não permitem o consumo desta água.

Ainda, os resultados obtidos indicam contaminação por nitrato em vários pontos. Se pegarmos as alterações encontradas na primeira e segunda coleta, do total de 42 poços, 18 apresentaram em algum momento valores que acima do permitido pela legislação. Ainda, 15 dos 18 locais com nitrato acima do VMP foram situações de reincidência, demonstrando que estas contaminações não são de natureza esporádica.

Portanto, é necessário mais atenção quanto à utilização das águas subterrâneas, uma vez que em muitos locais a qualidade da é inadequada para o consumo humano.

Sendo assim, o real conhecimento e monitoramento das características das águas é imprescindível para qualquer exploração racional. Principalmente sob o ponto de vista qualitativo, uma vez que estas águas subterrâneas que abastecem boa parte do município de Medianeira – PR.

## RECOMENDAÇÕES

Com base nas concentrações encontradas e quantidade de pontos com níveis acima do permitido por legislação, recomenda-se a implantação de um sistema de monitoramento da qualidade das águas subterrâneas no município de Medianeira. Tendo em vista a falta de informações mais detalhadas sobre a qualidade e quantidade de águas subterrâneas na região presente no Aquífero Serra Geral no município e ao mesmo tempo o grande volume de recurso hídrico utilizado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

[1] ÁGUAS PARANÁ. Instituto das Águas do Paraná. **Poços Outorgados no Município de Medianeira**. [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <mariokondo@aguasparana.pr.gov.br> em 14 de agosto 2013.

[2] BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 396, de 3 de abril de 2008**. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Diário Oficial da União. 7 de abr. de 2008.

[3] \_\_\_\_\_. Ministério da Saúde. **Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: Ministério da Saúde. Publicada no Diário Oficial da União de 14 de dezembro de 2011.

[4] BRENDER J.D.; WEYER P.J.; ROMITTI P.A.; MOHANTY B.P.; SHINDE M.U.; VUONG A.M.; SHARKEY J.R.; DWIVEDI D.; HOREL S.A.; KANTAMNENI J.; HUBER J.C. JR.; ZHENG Q.; WERLER M.M.; KELLEY K.E.; GRIESENBECK J.S.; ZHAN F.B.; LANGLOIS P.H.; SUAREZ L.; CANFIELD M.A. *Prenatal nitrate intake from drinking water and selected birth defects in offspring of participants in the National Birth Defects Prevention Study*. Environ Health Perspect. vol.121, n.9, p. 1083-1089, 2013

[5] EMBRAPA. **Médias históricas em estações do IAPAR**. Disponível em <<http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=1070>> Acesso em: 02 de janeiro de 2015.

[6] FERNICOLA, N. G. G.; AZEVEDO, F. A. **Metemoglobinemia e nitrato nas águas**. Revista Saúde Pública [online]. vol.15, n.2, p. 242-248, 1981.

[7] FREITAS, M. B.; BRILHANTE, O. M.; ALMEIDA, L. M.. **Importância da análise de água para a saúde pública em duas regiões do Estado do Rio de Janeiro: enfoque para coliformes fecais, nitrato e alumínio**. Cad. Saúde Pública [online]. vol.17, n.3, p. 651-660, 2001.

[8] IBGE. **Cidades@ - Paraná - Medianeira**. Disponível em <<http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=411580&search=parana|Medianeira|infograficos:-informacoes-completas>> Acesso em: 28 de março de 2015.

- [9] KNOBELOCH L.; SALNA B.; HOGAN A.; POSTLE J.; ANDERSON H. *Blue babies and nitrate contaminated well water*. Environmental Health Perspectives, 108 (7), p.675-678, 2000.
- [10] MACILWAIN C. *US report raises fears over nitrate levels in water*. Nature, 377: 4. 1995.
- [11] RICO-GARCÍA, E.; CASANOVA-VILLAREAL, V.E.; MERCADO-LUNA, A.; SOTO-ZARAZÚA, G.M.; GUEVARA-GONZALEZ, R.G.; HERRERA-RUIZ, G.; TORRES-PACHECO, I.; VELAZQUEZ-OCAMPO, R.V. Nitrate content on summer lettuce production using fish culture water. *Trends in Agricultural Economics*, v.2, n.1, p.1-9, 2009.
- [12] SCHMOLL, O.; HOWARD, G.; CHILTON, P.; CHORUS, I. **Protecting Groundwater for health: managing the quality of drinking water sources**. London: WHO/IWA, 2006. p 61-78.
- [13] SIAGAS. Sistema de Informações de Águas Subterrâneas. **Poços no Município de Medianeira**. Disponível em <[http://siagasweb.cprm.gov.br/layout/visualizar\\_mapa.php](http://siagasweb.cprm.gov.br/layout/visualizar_mapa.php)> Acesso em: 08 de fevereiro de 2015.
- [14] SILVA, L. P.; MIRANDA, J. H.; OLIVEIRA, L. A.; JOSE, J. V. *Effect of companion ion on nitrate displacement through transport parameters analysis*. Engenharia. Agrícola. [online]. vol.35, n.1, p. 51-62, 2015.
- [15] USEPA. *Estimated national occurrence and exposure to nitrate and nitrite in public drinking water supplies*. Washington: United States Environmental Protection Agency, Office of Drinking Water. 1987.
- [16] WHO. **Nitrate and Nitrite in Drinkingwater**. WHO/SDE/WSH/07.01/16/Rev/1. Geneva: World Health Organization. 2011.