

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**“INFLUÊNCIA DA INFRAESTRUTURA URBANA DE
ÁGUA E ESGOTO NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NA
CIDADE DE URÂNIA (SP)”**

RAFAEL KENJI TERADA

Orientador: Prof. Ricardo César Aoki Hirata

Coorientador: Prof. Paulo Galvão

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Recursos
Minerais e Hidrogeologia para
obtenção do título de Doutor em
Ciências

Área de concentração Recursos
Minerais e Hidrogeologia

São Paulo
2022

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**"INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA URBANA DE ÁGUA E
ESGOTO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NA CIDADE DE
URÂNIA (SP)"**

RAFAEL KENJI TERADA

Orientador: Prof. Ricardo César Aoki Hirata

Coorientador: Prof. Paulo Galvão

Tese de Doutorado

Nº 650

COMISSÃO JULGADORA

Dr. Ricardo César Aoki Hirata

Dr. Osvaldo Aly Junior

Dra. Claudia Luciana Varnier

Dra. Tatiana Luiz Tavares

Dra. Juliana Freitas

SÃO PAULO

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Serviço de Biblioteca e Documentação do IGc/USP

Ficha catalográfica gerada automaticamente com dados fornecidos pelo(a) autor(a)
via programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de catalogação da publicação:
Sonia Regina Yole Guerra - CRB-8/4208 | Anderson de Santana - CRB-8/6658

Terada, Rafael

Influência da infraestrutura urbana de água e esgoto nas águas na cidade de Urânia (SP) / Rafael Terada; orientador Ricardo Hirata; coorientador Paulo Galvão. -- São Paulo, 2022. 132 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2022.

1. Hidrogeologia Urbana. 2. Hidrogeoquímica. 3. Nitrato. 4. Recarga Urbana. 5. Águas Subterrâneas. I. Hirata, Ricardo, orient. II. Galvão, Paulo, coorient. III. Título.

Agradecimentos

Este trabalho é o resultado de ajudas de muitas pessoas.

Primeiro, gostaria de agradecer ao Professor Ricardo Hirata pela oportunidade, amizade, paciência, visões científicas e orientação.

Ao Instituto de Geociências da USP e funcionários pelo suporte e convívio.

Ao Departamento de Hidráulica e Saneamento e Laboratório de Saneamento São Carlos (LABSAN/USP São Carlos) da Escola de Engenharia de São Carlos pelas análises químicas.

Ao Departamento de Geociências e Laboratório de Isótopos Estáveis da Universidade de Calgary, em nome da Professora Cathryn Ryan.

À Prefeitura de Urânia: Prefeito Marcio e equipe: Anderson e Dentinho.

À Sabesp Urânia pelo suporte logístico, dados, manutenção: Superintendente DaLua, Gerentes: César e Dito; e equipe técnica: Édson e Luis.

À CAPES/CNPq pela bolsa de estudos e auxílio financeiro nº 422501/2016-6.

Aos moradores de Urânia que permitiram gentilmente o acesso aos seus poços. Um em especial merece o reconhecimento e agradecimento de toda a equipe do projeto que é o Sr. Antônio e a Dona Orminda, proprietários do Hotel Jarina em Urânia, pois, além de tratar nossa equipe como se fossem da família, permitiram que montássemos toda a central de operações do projeto dentro do hotel ao ceder espaço, energia elétrica, água, armazenamento de amostras, suporte para instalação de equipamentos e espaço para preparação das amostras. Tudo de graça.

Aos companheiros de viagens e ideias, não necessariamente nesta ordem: Paulinho Lima e Fernando Saraiva.

Aos amigos do LAMO (que são muitos entre a velha e a nova guarda) com quem tive o privilégio de aprender e conviver todos esses anos; e aos Professores que tive a honra de conhecer, admirar e me inspirar durante minha jornada.

Aos grandes irmãos que o LAMO me presenteou: Paulo Galvão, Bruno Conicelli, Dani Barbati e Osvaldo Aly pelas conversas e pelas aventuras malucas da vida.

Um especial agradecimento ao meu amigo Carlos Gil Marques por segurar a barra durante essa jornada. Foi uma honra e um privilégio trabalhar contigo!

Por último, para as pessoas mais importantes: À minha família e ao ciclo da vida que se renova: Minha avó se despede trazendo meu sobrinho.

Resumo

A presença de nitrato nas águas subterrâneas da cidade de Urânia tem sido reportada desde o final da década de 1990, e, desde então, tem-se mantido em níveis altos (>422 mg/l- NO_3) mesmo com as instalações da rede de saneamento. Este cenário é comum nos centros urbanos e de difícil quantificação. Assim, esta pesquisa identificou e relacionou os padrões urbanos de crescimento aos de vazamentos de água e esgoto para a área urbana de Urânia (SP), utilizando-se dos métodos de balanço de água de abastecimento e águas residuais; balanço de massa isotópico ($\delta^{18}\text{O}$ e δD da água); e caracterizações geológica, hidrogeológica e hidrogeoquímica focada no nitrogênio. Os resultados mostraram que o processo de desnitrificação não é relevante no aquífero, uma vez que são encontradas: (1) concentrações abaixo do limite de detecção de carbono orgânico dissolvido (COD) e carbono total (CT), baixo enriquecimento de $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ (entre 8 e 12‰), presença de oxigênio dissolvido (OD) (acima de 2 mg/l O_2) e condições intermediárias de potencial redox; e (2) uma camada, abaixo de 50 m de profundidade, de arenitos lamíticos com cimentação carbonática de menor condutividade hidráulica, o que impõe fluxo mais superficial e, preferencialmente, horizontal. A ausência de uma pluma em profundidade maiores que 70 m se deve mais a fatores hidráulicos que biogeoquímicos com impacto restrito às zonas mais rasa (ZR, até 30 m) e intermediária (ZI, 30 m - 70 m). Ainda assim, $r\text{NO}_3/\text{Cl}$ apresenta padrões diferentes nos três setores e podem ser relacionados ao histórico da ocupação urbana. O coeficiente de fuga de esgoto foi estimado entre 8% e 12%. O valor médio para a recarga urbana foi de aproximadamente 129.000 m^3/ano (0,044 mm/a); 66.000 m^3/ano referente à rede de abastecimento de água e 63.000 m^3/ano ao esgoto. Recargas naturais acrescentam outros 48.000 m^3/ano , portanto, a recarga urbana antrópica é estimada em 3 vezes a recarga natural. O vazamento do sistema de esgoto gerou uma carga de 7,3 a 19,3 ton./ano de nitrato, o que se mostra suficiente para manter a pluma contaminante de nitrato. A comparação das assinaturas isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ e δD da água da rede pública e do esgoto indicou ademais que o uso dos poços privados que extraem água do Aquífero Adamantina é ainda significativa para o atendimento de 30% da demanda.

Palavras-chave: Hidrogeologia urbana, Nitrato, Recarga urbana, Hidrogeoquímica

Abstract

Detections of nitrate in the groundwater in the city of Urania has been reported since the late 1990s, still showing high levels of concentrations ($>422\text{mg/l-NO}_3$) even after installing sanitation system. This interaction is commonly found in urban settlements, and it is difficult to quantify. Thus, this work identified and related the urban growth patterns of water and sewage leakages in the municipality of Urânia (SP), applying different methods such as supply water and wastewater mass balance; isotopic mass balance ($\delta^{18}\text{O}$ and δD); hydrogeological and hydrogeochemical characterization focused on nitrogen. Results showed that the denitrification is not a relevant process in the aquifer. (1) concentrations below the detection limit of dissolved organic carbon (DOC) and total carbon (TC), low levels of $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ enrichment, (between 8 and 12‰), presence of dissolved oxygen (DO) (more than 2 mg/l O_2) and intermediate redox conditions; and (2) a presence of a sandstones layer with mud and carbonate cementation below 50m of depth gives it low hydraulic conductivity that imposes preferably horizontal, superficial flow. Therefore, the absence of a plume at depth more than 70 m is rather due to hydraulic than biogeochemical factors with an impact restricted to the shallower (ZR, up to 30 m) and intermediate (ZI, 30 m - 70 m) zones. Additionally, rNO_3/Cl shows different pattern of nitrate concentrations in each sector and can be related to the history of urban occupation. The sewage leakage coefficient was estimated to be between 8% and 12%. The average value for urban recharge was approximately $129,000\text{ m}^3/\text{year}$ (0.044 m/a); $66,000\text{ m}^3/\text{year}$ for the water supply network and $63,000\text{ m}^3/\text{year}$ for sewage. Natural recharges add another $48,000\text{ m}^3/\text{year}$, so human urban recharge is estimated at three times the natural recharge. The sewage system leak generated a load of 7.3 to 19.3 ton/year of nitrate. This contaminant load has been sufficient to keep the nitrate contaminant plume stable. The comparison of the isotopic signatures of $\delta^{18}\text{O}$ and δD of the water from the public network and the sewage indicated, in addition, that the use of private wells that extract water from the Adamantine Aquifer is still significant to meet the demand.

Keywords: Urban hydrogeology, Nitrate, Urban Recharge, Hydrogeochemistry

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	2
3. EMBASAMENTO TEÓRICO	2
3.1. Geoquímica urbana.....	2
3.2. Recarga Urbana e suas fontes.....	4
3.3. Vazamento do sistema de abastecimento de água	4
3.4. Vazamento da rede de esgoto	9
3.5. Ocorrência da contaminação por nitrato em águas subterrâneas	12
3.6. Composição química típica do esgoto sanitário	14
3.7. Geoquímica do nitrogênio	17
3.7.1. Nitrificação	17
3.7.2. Desnitrificação.....	18
3.7.3. Anammox	21
3.8. Isótopos de Nitrogênio 15	22
3.9. Contexto dos doadores de elétrons	24
3.10. As semirreações.....	25
3.11. Interpretação do Ambiente geoquímico	28
3.12. Isótopos estáveis de ² H, ¹⁸ O.....	29
4. ESTUDOS PRÉVIOS DA CIDADE DE URÂNIA	31
4.1. Localização.....	31
4.2. Clima local	31
4.3. Histórico de ocupação urbana: abastecimento de água e saneamento.....	32
4.4. Geologia local.....	34
4.5. Hidrogeologia.....	36
4.5.1. Zona não saturada do Aquífero Adamantina.....	36
4.5.2. Zona saturada do Aquífero Adamantina.....	39
4.6. Evolução espacial e temporal da contaminação por nitrato na zona saturada do Aquífero Adamantina	44
4.7. Espacialização da recarga natural com ferramentas SIG.....	46
5. MATERIAIS E MÉTODOS	49
5.1. Linhas de ações.....	49
5.2. Estimativa de recarga urbana.....	49
5.2.1. Estimativa da recarga urbana por vazamentos da rede pública de água.....	50

5.2.2.	Estimativa da recarga urbana por vazamentos das redes de coleta de esgoto.....	50
5.2.3.	Isótopos estáveis de ¹⁸ O e D da água.	53
5.2.4.	Métodos para determinar o vazamento de esgoto	54
5.3.	Avaliação e organização de dados históricos.....	54
5.4.	Perfuração de poço de monitoramento.....	56
5.5.	Amostragem de água subterrânea e análises químicas	57
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
6.1.	Parte I: Recarga urbana do aquífero.....	59
6.1.1.	Resultado do cadastro de poços	59
6.1.2.	Urbanização e saneamento.....	61
6.1.3.	Perda de água da rede de abastecimento.....	62
6.1.4.	Perda de esgoto da rede de coleta.	63
6.1.4.1.	Q medido e o Coeficiente de Retorno (R).....	63
6.1.4.2.	Método do balanço hídrico da rede de esgoto: Cálculo do Qd_med.....	65
6.1.4.3.	Método da estimativa de perda pelo balanço de massa isotópico	67
6.1.5.	Comparação entre os métodos	69
6.2.	A Recarga Urbana artificial	70
6.3.	Estimativa do nitrogênio disponível a partir do vazamento de esgoto.....	72
6.4.	Parte II: modelo conceitual de circulação das águas subterrâneas.....	74
6.4.1.	Contexto geológico e geomorfológico	74
6.4.2.	Mapa de superfície potenciométrica	76
6.4.3.	Monitoramento de pressão	77
6.5.	Parte III: Modelo conceitual geoquímico e a contaminação do aquífero.....	81
7.	CONCLUSÃO	101
8.	REFERÊNCIAS	103
1.	Anexos	115

Lista de figuras

Figura 1: Cidades com taxa de vazamentos dos sistema de abastecimento de água abaixo e acima de 20%. (Figuras adaptada de Smart Water Network (SWAN) 2011, in Rahman et al (2018).	9
Figura 2: Tendências nos $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}$: a) durante a desnitrificação; b) mistura de água com esgoto e esterco; c) mistura de água com fertilizante (Gebus e Halas, 2011).....	23
Figura 3: Localização da área de estudos	31
Figura 4: Pluviometria de Urânia (esquerda) e Climatograma de Jales (direita).....	32
Figura 5: Crescimento da malha urbana do município ao longo das décadas de 1960 até 2000 e localização de fossas (baseado em dados de Cagnon, 2003).....	34
Figura 6: Formações geológicas do Grupo Bauru no centro oeste paulista (Fonte: Paula e Silva et al. 2005).....	36
Figura 7: Variações sazonais e em profundidade na composição química da água nas zonas não saturada e saturada (Adaptado de Varnier 2007).....	38
Figura 8: Superfície potenciométrica do Aquífero Adamantina na região urbana de Urânia, baseada em dados de outubro de 2001 (adaptado de Cagnon, 2003).	40
Figura 9: Pluma de contaminação de nitrato sob a malha urbana de Urânia (em Hirata et al., 2020, baseada em Cagnon, 2003).....	41
Figura 10: Modelo hidrogeológico e hidrogeoquímico conceitual do Aquífero Adamantina em Urânia (SP) (Bourotte et al., 2009).....	41
Figura 11: Perfis construtivos, indicação da localização e informações da hidroquímica da água dos poços PM1, PM2, PM3A, PM3B e PM3C (Bertolo et al 2009).	42
Figura 12: Relação entre a precipitação mensal na cidade e as concentrações médias de nitrato e cloreto.	44
Figura 13: Diagrama Grupo A (Marques <i>et al.</i> 2019) :	44
Figura 14: Diagrama de Piper Grupo B (Marques <i>et al.</i> 2019)	45
Figura 15: Diagrama Grupo C (Marques <i>et al.</i> 2019)	46
Figura 16: Recarga do Aquífero Adamantina na área de estudo, pelo método do balanço hídrico do solo	48
Figura 17: Variação anual e diária da vazão de esgoto.	52
Figura 18. Calha Parshall instalada na entrada do sistema de esgoto da cidade (ETE).....	53
Figura 19: O poço PT-37 foi recuperado e utilizado para instalação de transdutor de pressão.....	55
Figura 20: Instalações dos poços (foto 1); PM-1 (foto 2b) e PM-2 (foto 2a), antes (fotos 3) e depois (foto 4) do trabalho de nivelamento do terreno da Prefeitura.	56
Figura 21: Imagens do PM4. Amostragens e testemunho.	57
Figura 22: Localização de poços.	60
Figura 23: Setores com diferentes idades de ocupação na área urbana de Urânia	62
Figura 24: Balanço hídrico da rede de abastecimento entre 2005 e 2018.	63
Figura 25: Perfil da vazão de esgoto de um dia típico que passa pela calha Parshall. Vazão mínima de $5\text{m}^3/\text{h}$ que ocorre entre 3:00 e 6:00 horas e vazão máxima que alcança $58\text{m}^3/\text{h}$ aproximadamente às 12:00 horas.	65
Figura 26: Perfil da vazão de esgoto de um mês que passa pela calha Parshall entre setembro/2019 e agosto/2020. Vazão máxima ocorre no mês de janeiro, e a vazão mínima em agosto.	66
Figura 27: Seções geológicas: A-A'; B-B'; C-C'; D-D'	76
Figura 28: Superfície potenciométrica e o modelo conceitual de circulação das águas subterrâneas (coluna à esquerda, representada pelas seções A e B).....	77
Figura 29: Variação do nível d'água dos poços PT23 (Z.Rasa), PT27(Z.Rasa) e PM3C(Z.Prof) de julho a dezembro de 2018.....	79

Figura 30: Comparação entre precipitação e variação de nível d'água durante os meses de julho e dezembro de 2018. O Poço PM4C apresentou problema no equipamento instalado e teve sua série interrompida.	80
Figura 31: Variação histórica média das concentrações de nitrato e cloreto.	83
Figura 32: Mapa de distribuição das concentrações de nitrato (mg/L NO_3^-) nas zonas rasa, intermediária e profunda do Aquífero Adamantina da cidade de Urânia	84
Figura 33: Diagrama de Piper de 2000/2001 e 2008/2009	85
Figura 34: Diagrama de Piper de 2018 incluindo águas de abastecimento e saneamento	86
Figura 35: Concentração dos parâmetros físico-químicos na zona saturada e sua distribuição em profundidade mostra que a parte rasa do aquífero reflete as atividades da superfície com valores mais altos dos parâmetros físico-químicos em comparação com as concentrações em profundidade.	88
Figura 36: Caracterização do aquífero mediante a espécie de nitrogênio dominante. NO_3^- vs NH_4^+ vs NO_2^-	89
Figura 37: Comparação entre N_{total} e cloreto separado por setores da cidade.	91
Figura 38: Relação entre $\delta^{15}\text{N}$ VS $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ mostra que ^{15}N não ultrapassa 12‰, indicando que não há evidências suficientes para sugerir que está ocorrendo processo de desnitrificação nas amostras tanto na porção rasa como nas porções intermediárias e profundas.	95
Figura 39: OD vs $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ mostrando as condições do meio para a desnitrificação.	96
Figura 40. Seções hidrogeológicas. A descrição da seção A-A'.....	97
Figura 41: Modelo concentral da pluma de contaminação utilizando a seção A-A' em corte Leste-Oeste.	98
Figura 42: Modelo conceitual hidráulico do Aquífero Adamantina. Corte feito priorizando a região urbanizada	100
Figura 43: Modelo conceitual hidrogeoquímico do Aquífero Adamantina . Corte feito priorizando a região urbanizada	100

Lista de tabelas

Tabela 1: Comparação de balanços hídricos em Baltimore (EUA), Lulea (Suécia), San Luis Potosi (México) (Chambers et al. 2011).....	6
Tabela 2: Indicadores referentes às perdas totais de água por estados brasileiros (ABES, 2015)....	7
Tabela 3: Resumo de publicações sobre estimativa de recarga urbana e respectivos métodos.....	11
Tabela 4: Estimativa de exfiltrações de esgoto e valores	11
Tabela 5: Composição química de esgoto em ALEXANDRIA e GIZA, EGYPT. (FAO, 1985). (www.fao.org/3/t0551e/t0551e03.htm em acesso: 23/03/2022)	15
Tabela 6: Valores de coeficiente de retorno utilizados por diferentes autores (em Tatsuya e Sobrinho, 1999)	16
Tabela 7: Composição isotópica do nitrogênio e oxigênio em compostos nitrogenados (Gebus e Halas, 2015).....	23
Tabela 8: Valores de fracionamento isotópicos (ϵ s/p) em diferentes processos biológicos (Casciotti, 2009).	23
Tabela 9: Log K's das reações redox entre as espécies de nitrogênio.	29
Tabela 10: Classificação segundo escoamento e recarga	47
Tabela 11: Recarga em diferentes uso e ocupação do solo	48
Tabela 12: Consumo médio de água QPC (L/hab.dia) - relação com renda, número de habitantes (IBGE, 2020).	51
Tabela 13: Critérios de estabilização (EPA, 2000).....	58
Tabela 14. Quantidade de poços identificados (Marques et al. 2019).	59
Tabela 15: Poços disponíveis para a pesquisa na área urbana de Urânia.	59
Tabela 16: Dados da expansão urbana cidade de Urânia 1960-2020.(IBGE, 2020).	61
Tabela 17: Balanço hídrico da rede de distribuição de água	62
Tabela 18: Valores das vazões medidas na calha Parshall instalada na entrada da estação de tratamento de esgoto.....	64
Tabela 19: Comparativo entre o coeficiente de retorno estimado e medido	64
Tabela 20: Valores de vazão de esgoto comparado ao coeficiente de retorno (80%): Água tratada e medição direta na calha Parshall.....	64
Tabela 21: Resultado do cálculo do Q infiltração	66
Tabela 22: Fluxo de água para mudança da assinatura isotópica	68
Tabela 23: Cenários de vazamento pelo método de balanço isotópico extrapolado para o período de 2005 – 2019	69
Tabela 24: Tabela comparativa entre os métodos propostos para avaliar o vazamento de esgoto. 70	
Tabela 25: Comparação da recarga urbana de acordo com a combinação de 4 cenários de vazamento de esgoto e de água da rede (perdas físicas).....	70
Tabela 26: Comparação recarga urbana com a recarga natural Nunes (2020)	71
Tabela 27: Resumo dos valores de recarga urbana para Urânia (*incluindo resultados deste trabalho).....	72
Tabela 28: Concentração de espécie de nitrogênio no esgoto de 2018.	72
Tabela 29: Valores obtidos para massa de NH ₄ , NO ₃ e NO ₂ de origem do esgoto.	73
Tabela 30: Descrição dos testemunhos dos poços de monitoramento PM4 e PM3. A descrição geológica detalhada encontra-se no ANEXO.	74
Tabela 31: Valores de condutividade hidráulica.	75
Tabela 32: Poços utilizados para a construções das seções hidrogeológicas. A descrição do cadastro SIAGAS encontra-se no Anexo.	75
Tabela 33: Concentrações dos parâmetros da chuva local (Bertolo 2001) e das águas a diferentes profundidades	81
Tabela 34: Resumo dos processos identificados nos três diferentes tipos de zonas do aquífero ...	82
Tabela 35: Tratamento estatístico para as concentrações de nitrato por campanha.	82

Tabela 36: Análises químicas das amostras das águas subterrâneas da área de estudos..... 93

1. INTRODUÇÃO

A cidade é onde as relações humanas atingem seu maior grau e onde os resíduos sólidos e o esgoto são gerados em grandes quantidades. Consequentemente, ocorre uma imposição da ação antrópica sobre o ambiente natural, uma vez que as competições por recursos e pela destinação de resíduos da cidade se agrava, podendo modificar a geoquímica do ambiente. Assim, a geoquímica urbana se coloca como uma das áreas emergentes de maior importância para as ciências da Terra, quando se pensa em cidades sustentáveis.

Entre as várias alterações que uma cidade causa em subsuperfície inclui a modificação do fluxo de água. A cidade impermeabiliza o solo, reduzindo a recarga direta da chuva no aquífero pelo aumento da interceptação. Em contrapartida, as várias estruturas urbanas do sistema de esgotamento sanitário vazam, incluindo as redes pluviais, causando um aumento da recarga. Fortes chuvas, que seriam transformadas em escoamentos superficiais, direcionando-se aos rios, e acabam sobrecarregando as redes de drenagem da cidade que, por sua vez, tornam-se bolsões de infiltrações intensos no tempo e concentrados no espaço.

As fugas das redes de esgoto ou a infiltração direta na ausência, juntamente com as infiltrações de sistemas de saneamento *in situ* (fossas), recarregam o aquífero com água de baixa qualidade, com excesso de carbono, nutrientes, produtos sintéticos, entre outros contaminantes. Se por um lado elas aumentam a disponibilidade de água, por outro, podem contribuir com plumas de possíveis contaminantes, opostamente ao criado pelo bombeamento de poços rasos e tubulares (Foster *et al.* 1998, Hirata *et al.* 2015).

Nesse contexto, e tendo em vista a complexa alteração causada pela cidade no meio subterrâneo e, particularmente nas águas subterrâneas, uma avaliação mais profunda foi realizada na cidade de Urânia (SP) por Cagnon (2003), a qual trouxe à tona um problema crônico de contaminação do aquífero do município, evidenciado que, nas porções mais rasas, as águas subterrâneas estavam extensivamente contaminadas por nitrato, com concentrações acima de 140 mg/L N-NO₃⁻ e também poluídas por amônio e cloreto, que, por sua vez, atinge uma das unidades do Sistema Aquífero Bauru, que é o Aquífero Adamantina, até profundidades de 60 m sob o nível do solo.

O nitrato é o produto da transformação de compostos nitrogenados, como presentes em fertilizantes agrícolas, efluentes industriais e esgotos, sendo considerado um contaminante em concentrações acima de 10 mg/L N-NO₃⁻ ou 45 mg/L NO₃⁻ pela antiga Portaria GMS 888/2021 do Ministério da Saúde e Resolução CONAMA nº 396 (BRASIL, 2008). Acima desta concentração, ele pode causar doenças como metahemoglobinemia em recém-nascidos e suspeitas de alguns tipos de câncer em adultos (WHO, 2011). Quando presente em águas subterrâneas oxidantes torna-se estável, podendo ganhar mobilidade e comprometer os recursos hídricos.

Após Cagnon (2003), vieram outros como Varnier et al. (2007), Marcolan (2009), Bourrotte et al. (2009), Maldaner (2010), Berenice (2010), Marques (2019) e Hirata et al (2020), este último confirmando que, embora ocorra uma sistemática desativação de poços cacimbas, tubulares, profundo e de fossas negras, as concentrações de nitrato ainda apresentam valores compatíveis com os trabalhos conduzidos na área, quando espera-se que o aumento da eficiência do sistema sanitário promova reduções no aporte de efluentes no aquífero. Apesar do reconhecimento da existência da contaminação abaixo da malha urbana, os mecanismos que a mantem não estavam claros. Assim, este doutorado se baseou nas seguintes perguntas científicas: 1) Quais os processos que causam a manutenção das concentrações de nitrato num ambiente urbano mesmo após a diminuição das fontes primárias; 2) Como a pluma se mantém? Quais os processos que dominam a sua manutenção e quais os mais importantes?

A hipótese norteadora da pesquisa é: se a cidade é a responsável por fornecer nitrogênio, então a concentração ou a quantidade transformada em nitrato condiz com o tamanho da pluma. Assim, este doutorado apresenta o papel do centro urbano no aporte de nitrogênio e capacidade de atenuação do aquífero e os motivos hidrogeológicos na manutenção da pluma.

2. OBJETIVO

O objetivo geral é entender como as cidades e suas infraestruturas alteram os fluxos de água e de substâncias, com ênfase no nitrogênio, gerando uma perspectiva integrada da degradação de aquíferos devido a atividades urbanas. Objetivos específicos são:

- 1) Melhorar o conhecimento do transporte e do comportamento de nutrientes (ênfase no nitrogênio) na zona saturada de aquíferos livres em uma região onde a água subterrânea é um recurso fundamental para o abastecimento público;
- 2) Determinar os mecanismos controladores da dinâmica da contaminação de nitrato no Aquífero Adamantina, identificando os motivos para a estabilidade em volume e concentrações observadas na pluma contaminante sob a cidade.

3. EMBASAMENTO TEÓRICO

3.1. Geoquímica urbana

A geoquímica urbana é uma área dentro da geoquímica que estuda as interações químicas dada às modificações geradas pela densa infraestrutura e intensa atividade humana associadas aos centros populacionais, bem como seus impactos/efeitos nos parâmetros geoquímicos em áreas urbanas e nos seres vivos. De maneira geral, a geoquímica urbana procura: 1) elucidar e quantificar as fontes, o

transporte, as transformações e os destinos dos elementos e substâncias químicas do ambiente urbano; 2) reconhecer as variações espaciais e temporais de matéria e energia da cidade, incluindo as consequências e os legados destes processos; e 3) integrar os estudos urbanos às perspectivas globais de mudanças climáticas, ciclos biogeoquímicos e saúde humana e ambiental (Lyons e Harmon, 2012).

As áreas urbanas possuem características diferentes do meio natural, assim como entre si, por conta de distintas histórias de desenvolvimento. Para se entender as transformações e o destino dos elementos e substâncias químicas, é necessário desenvolver uma abordagem integrada, visando investigar características naturais do local e, posteriormente, associadas às atividades humanas que lá existiram no tempo e no espaço. Com isso, a característica geoquímica é estabelecida a partir do entendimento dos componentes maiores do ambiente construído, que passa a ser associado às atividades humanas que geraram deposições de substâncias químicas, e que dão os aspectos únicos da identidade do local.

O termo *assinatura* (Clark and Friz, 1997) é usado num sentido mais amplo, abrangendo a investigação das misturas dos legados deixados por fontes sintéticas, biológicas e geológicas com intuito de se estabelecer uma linha de base para entender as áreas urbanas. Ela é influenciada por distúrbios da paisagem e, por uma série de materiais de origem não local, introduzidos no desenvolvimento e erosão da infraestrutura urbana.

Ainda assim, a assinatura geoquímica urbana contém características da litosfera em que predominam os silicatos e carbonatos, mas diferencia-se destas em alguns pontos-chaves que, segundo Chambers *et al.* (2016) são: 1) os materiais naturais são alterados química e fisicamente para obedecerem às necessidades urbanas de infraestrutura ou processos; 2) misturas heterogêneas de materiais naturais e sintéticos coexistem dentro de áreas confinadas; 3) materiais ficam disponíveis em ambientes novos (ex. subterrâneo), onde são expostos a processos de degradação antrópica (ex. combustão) e natural (ex. agentes de intemperismo – água, vento ou luz ultravioleta); e 4) muitos elementos e compostos químicos (incluindo nutrientes) são introduzidos no ambiente urbano em concentrações com ordens de magnitudes muito acima de sua abundância natural (ex. metais pesados e nutrientes em águas subterrâneas), enquanto outros não apresentam “concentração natural” (ex. bifenilpolicloreto - PCBs). Como resultado, os ciclos biogeoquímicos são impactados por materiais não nativos que contêm substâncias de origem antropogênica que, por sua vez, acabam alterando composições do ar, do solo e da água, com maior intensidade dentro do sistema urbano.

A interpretação geoquímica voltada ao cenário urbano é uma necessidade identificada desde Wolman (1965) e intensificada a partir dos anos 2000, muito pelo desenvolvimento de métodos de detecções que passaram a analisar concentrações cada vez menores, proporcionando o entendimento do tema sob um espectro mais variado, e com interesses de diversas áreas. Pode-se citar alguns trabalhos na literatura que focam em nutrientes que afetam o ecossistema urbano como C, N ou P (Varnier e Hirata, 2002; Cagnon, 2003; Divers *et al.*, 2013; Potter *et al.*, 2014; Wu *et al.*, 2018); compostos que afetam diretamente a saúde humana como metais pesados (Garcia-Gila *et al.*, 2016;

Postma *et al.*, 2016; Kazimoto *et al.*, 2018; Unda-Calvo, 2019), solventes orgânicos em águas subterrâneas resultado de atividades antrópicas (Yu, S. *et al.*, 2015; Baudic, *et al.*, 2016; Lapworth *et al.*, 2018), poluentes emergentes encontrados em efluentes como fármacos, produtos de cuidados pessoais, substâncias sintéticas (Nakada, 2008; Barnes, 2008; Lapworth *et al.*, 2018).

3.2. Recarga Urbana e suas fontes

O manejo de águas subterrâneas em áreas urbanas requer o entendimento do sistema hidrogeológico em que a recarga é muitas vezes o fator de mais difícil quantificação, pois, mesmo que haja diminuição direta, novas fontes surgem a partir de instalações de redes de água e esgoto, como consequência de defeitos estruturais e degradação associados ao envelhecimento, à falta de manutenção e perturbações na superfície (Chisala e Lerner, 2008).

A recarga proveniente de um ambiente urbano pode ser caracterizada pela soma da contribuição dos vazamentos das redes de abastecimento de água e da de coleta de esgoto, assim como do sistema de drenagem. Mesmo que as componentes de água e esgoto sejam calculadas separadamente, seu efeito final aparece no aquífero como uma soma dos efeitos da contaminação e do aumento da recarga.

A identificação dessas fontes de recarga urbana é feita normalmente através do monitoramento de piezômetros, assinaturas químicas e balanço hídrico. Lerner (2002) recomenda que as três abordagens sejam feitas em conjunto para reunir a maior quantidade de dados necessária e integrar vários parâmetros oriundos de fontes diversas para estudos deste tipo. Com isso, é possível analisar a contribuição de cada fonte individual que compõe a recarga urbana (Vázquez-Suñé *et al.*, 2010).

3.3. Vazamento do sistema de abastecimento de água

A recarga advinda das perdas físicas da rede pública de água é menos complexa de se calcular, pois as medições são tomadas em vários pontos da cidade, e os cálculos de balanço da rede de água geralmente são mais frequentes pela abundância de dados.

Hoogsteen (1999) diz que, em um sistema de distribuição, as tubulações geralmente são as principais causas dos problemas de deficiência, e as mais frequentemente são: 1) redução do diâmetro efetivo devido ao aumento das incrustações no interior das tubulações; 2) excessiva flutuação da pressão ao longo do dia nos dispositivos de controle; 3) deterioração da qualidade física, química e biológica da água distribuída devido à degradação da rede; e 4) altos índices de ruptura e reparos nas redes e adutoras, os quais impedem a continuidade no abastecimento e a estanqueidade da sua estrutura, aumentando a perda física de água com o passar dos anos.

Lambert e Hirner (2000) constataram que o controle de pressão é a ferramenta ideal para monitoramento da rede de abastecimento, por ser simples e ao mesmo tempo poder apresentar uma série de cenários propositivos de ações, como: 1) reduzir o volume perdido em vazamentos,

economizando recursos de água e custos associados; 2) reduz a frequência de estouros às tubulações e consequentes danos que têm reparos onerosos, minimizando também as interrupções de fornecimento e os perigos causados ao público usuário de ruas e estradas; 3) provê ao consumidor um serviço com pressões mais estabilizadas, diminuindo a ocorrência de danos às instalações internas dos usuários até a caixa d'água (tubulações, registros e boias); e 4) reduzir os consumos relacionados com as altas pressões da rede.

Segundo Metcalf e Eddie (1991), as perdas em um abastecimento se diferenciam em perdas reais ou físicas e perdas aparentes ou comerciais. As perdas físicas são fugas de água tratada no sistema e decorrem do estado geral da infraestrutura do sistema. As aparentes decorrem de erros de medições (macro e micro), fraudes e ligações clandestinas, falhas no sistema de cadastro, entre outras.

As águas não faturadas são classificadas em dois tipos, as aparentes e as reais. As aparentes são as águas consumidas, mas que não são faturadas pela companhia de saneamento decorrentes, principalmente, de submedição nos hidrômetros e de fraudes, que são: Consumos não autorizados; Submissão dos hidrômetros; e Falhas do sistema comercial.

As reais estão mais relacionadas às deficiências operacionais da companhia de saneamento e que não são faturadas: Vazamentos nas adutoras e redes de distribuição; Vazamentos nos ramais prediais; e Vazamentos e extravasamentos nos reservatórios setoriais e aquedutos. A medição em termos de volumes acontece em dois níveis: (1) Macromedição: é a referência do balanço hídrico, pois é referente ao volume produzido e disponibilizado pela estação de tratamento de água (ETA) para distribuição e por outros subsetores para distribuição com poços. (2) Micromedição: é medição dos volumes na entrada dos consumidores finais (residência, comércio, indústrias), cujas leituras periódicas são somadas e confrontadas com a macromedição. Juntamente, deve-se seguir com o acompanhamento das pressões em pontos críticos da rede de distribuição e medição de níveis em reservatórios setoriais.

A medição, ou estimativa dos volumes do balanço hídrico, permite chegar até a quantificação das perdas, mas não é suficiente para expressar as diferenças entre perdas reais e aparentes. Para isso, há que se efetuar medições ou mesmo estimativas mais específicas para se chegar aos quantitativos (ABES, 2015).

Autores vêm estudando vazamentos dos sistemas urbanos de abastecimento e de esgoto, mostrando que a recarga de um aquífero abaixo de cidades apresenta uma grande variação (Lerner, 2002; Maldaner, 2010). Em cidades que tenham o solo impermeabilizado, mas com redes e galerias pluviais, é esperado que uma parte considerável da água de chuva acabe infiltrando e se torne recarga do aquífero livre subjacente (Hirata *et al.*, 2015). Essas instalações provocam impactos de ordem sistêmica, contribuindo muito para alteração do ciclo da água e para poluição das águas subterrâneas.

Linhas de drenagem e de condução de água criam uma rede conectada de caminhos de fluxo (Wong, 2012) para atender demandas e, portanto, deve-se entender a complexa logística de transporte

de água e de retirada de efluentes para um real gerenciamento dos recursos (IANAS e UNESCO, 2015).

Em cidades com baixa pluviosidade, importam-se águas de outras bacias, que é o caso de diversas cidades europeias de clima temperado; ou até mesmo a cidade de São Paulo, que é um exemplo de centro urbano com alta demanda por água. O que faz com que a disponibilidade hídrica devesse ser entendida em termos de volume por habitante.

Grandes centros urbanos aparentemente possuem demandas por águas importadas bastante semelhantes entre elas, em taxas perto de 650 – 700 mm/ano (Lerner, 1990). Em cidades densamente povoadas, como Hong Kong, a demanda por água chega ser até uma ordem de magnitude maior que as águas da chuva. No entanto, alguns pesquisadores afirmam que as fugas de águas importadas podem representar de 15% até mais de 50% dos vazamentos das redes (Lerner 1990, Mitchell *et al.* 2003).

Chambers *et al.* (2016) compararam balanços hídricos de três cidades: Baltimore, EUA (Bhaskar e Welty, 2012); Lulea, Suécia (Semádeni-Davies e Bengtsson, 1999) e San Luis Potosi, México (Martinez *et al.*, 2011). O autor considerou vazamentos nas tubulações de sistemas de abastecimentos de água, infiltrações de água de chuva nos sistemas de esgoto e a adição ou extração de águas subterrâneas em tubulações de esgotos. Alguns aspectos da urbanização já eram esperados como a diminuição da infiltração e aumento do escoamento superficial, mas o efeito da urbanização na quantidade de água é fortemente dependente da geologia e clima local, assim como as características da população humana, como a densidade e o tamanho da cobertura, assim como o desenho e as idades das estruturas construídas.

Uma característica em comum entre as três cidades é que o fluxo das águas encanadas que deixavam a cidade é quase igual ou até maior que o fluxo das águas superficiais. Outro aspecto observado é que climas de alta pluviosidade estão associados a níveis d'água mais rasos e promove a infiltração de águas subterrâneas no sistema de esgoto, o que preserva o aquífero, como ocorre em Baltimore. Por outro lado, em Potosi, a rede de água e esgoto vazam, atingindo as águas subterrâneas, que têm seu nível aumentado (Tabela 1).

Tabela 1: Comparação de balanços hídricos em Baltimore (EUA), Lulea (Suécia), San Luis Potosi (México) (Chambers et al. 2011).

Cidade	Precip (mm)	Importada (mm)	Infiltração (+) / exfiltração (-) (mm)	Neve	ETR (mm)	Recarga (mm)	Fluxo água encanada (mm)	Fluxo águas superficiais (mm)
Baltimore (EUA)	1160	25 (agricult.)	+159 (entra para dentro da rede água)	0	360	-	465	565
Lulea (Suécia)	524	266 (água superf.)	+62 (entra para rede de esgoto)	3	136	18	358	337
San Luis Potosi (México)	345	626 (água subterrânea) + 44 (água superf.)	-227 (vaza para água subterrânea)	0	140	306	508 (+água superf. + chuva – infiltração)	61 (escoamento superf.)

Tabau *et al.* (2017) citam que a maior parte dos trabalhos sobre recarga urbana apresentam valores superiores em relação a recarga nas áreas rurais (Martinez *et al.* 2011; Bhaskar e Welty, 2012). Wakida e Lerner (2005) revisaram diversos estudos de recarga urbana e apontaram que vazamentos de rede de esgoto e de abastecimento de água são quase inevitáveis, e fornecem a maior porcentagem de recarga para aquíferos urbanos ao redor do mundo. Como parâmetro, foi calculado que a cidade de Liverpool (UK) apresenta vazamento de 36,5 Mm³/ano, equivalente a uma recarga de 180 mm/ano (Price e Reed, 1989). Segundo Mitchell *et al.* (2003), tubos novos dos sistemas de abastecimento, que distribuem água sob alta pressão, apresentam cerca de 4% de vazamento, ao passo que estruturas mais antigas é comum uma taxa entre 10% e 40%.

O "Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos" (ABES, 2015; SNIS, 2017) avaliou as perdas de água do serviço público de distribuição em diferentes estados brasileiros (Tabela 2), mostrando que as perdas físicas praticadas são superiores a 35%, e que em muitas dessas superam a 50%.

Tabela 2: Indicadores referentes às perdas totais de água por estados brasileiros (ABES, 2015).

Companhia	IN013 – Perdas de Faturamento (%)			IN049 – Perdas na Distribuição (%)			IN051 – Perdas por Ligação (L/lig.dia)		
	2004	2012	2013	2004	2012	2013	2004	2012	2013
AGESPISA – Piauí	52,6	47,0	44,4	63,7	56,5	51,9	634,6	487,2	445,0
CAEMA – Maranhão	62,0	51,1	68,5	57,7	41,7	36,6	801,6	687,8	594,2
CAER – Roraima	57,5	64,5	62,3	52,2	57,0	59,7	717,0	823,3	848,6
CAERD – Rondônia	70,8	59,6	57,0	70,8	59,6	59,4	1527,0	877,8	838,9
CAERN – R. G. do Norte	40,5	49,3	47,3	54,9	58,6	57,4	508,8	595,0	566,7
CAESA – Amapá	72,8	73,5	76,4	72,8	71,9	76,5	2190,0	2184,0	2756,0
CAESB – Distrito Federal	23,1	22,0	26,9	27,2	23,9	27,3	368,9	261,5	314,2
CAGECE – Ceará	33,4	27,7	23,5	36,7	39,8	37,7	291,3	281,8	248,8
CAGEPA – Paraíba	32,9	41,8	37,3	33,0	39,4	36,4	250,5	334,1	284,8
CASAL – Alagoas	52,1	46,2	66,2	57,9	35,6	48,1	620,6	407,8	658,8
CASAN – Santa Catarina	37,7	25,6	25,8	49,7	37,2	36,1	473,1	330,2	325,7
CEDAE – Rio de Janeiro	49,7	49,7	51,2	49,7	30,5	30,4	1586,0	651,6	659,6
CESAN – Espírito Santo	33,0	24,7	22,0	45,8	36,0	33,7	680,9	451,9	409,5
COMPESA – Pernambuco	57,5	43,4	40,5	65,9	55,0	53,8	732,6	480,0	443,1
COPANOR – Minas Gerais		30,5	25,4		23,9	23,4		116,0	90,3
COPASA – Minas Gerais	23,9	29,3	29,3	35,4	33,2	33,7	276,6	231,7	233,4
CORSAN – R. G. do Sul	52,9	44,9	52,5	52,6	45,0	38,9	507,6	356,3	349,4
COSAMA – Amazonas		78,1	76,7		62,3	62,4		1233,0	1232,0
COSANPA – Pará	47,1	42,4	42,1	47,5	47,8	47,9	525,2	501,4	506,0
DEPASA – Acre	67,4	76,7	55,9	67,4	60,2	55,9	1140,0	1193,0	827,5
DESO – Sergipe	42,4	52,5	51,7	49,4	59,9	59,5	472,1	645,0	616,6
EMBASA – Bahia	34,1	26,3	33,0	38,5	39,4	43,0	339,6	274,9	317,9
SABESP – São Paulo	35,8	26,7	25,7	43,1	33,5	32,8	557,2	384,5	368,5
SANEAGO – Goiás	34,5	33,8	33,1	34,5	29,5	28,7	236,1	190,6	178,8
SANEATINS – Tocantins	27,0	24,1	23,9	27,0	35,5	34,6	186,5	223,3	202,7
SANEPAR – Paraná	26,2	21,3	20,8	37,7	33,1	33,4	283,7	236,3	233,4
SANESUL – Mato Grosso do Sul	37,8	28,8	27,8	45,8	36,6	37,1	369,8	258,3	253,1
COMPANHIAS ESTADUAIS	40,1	35,4	36,5	45,6	37,4	37,0	524,1	370,6	364,4
BRASIL	40,4	35,5	36,7		36,9	37,0		368,2	366,9

Nota: IN013: Índice de Perdas de Faturamento (%) considera os volumes faturados na rede de distribuição (depende da política tarifária da companhia de saneamento); IN049: Índice de Perdas na Distribuição (%) considera os volumes micromedidos na rede de distribuição; IN051: Índice de Perdas por Ligação (L/ligação.dia) considera os volumes micromedidos na rede de distribuição e as ligações

ativas de água. A tabela 2 mostra os indicadores citados observados nas companhias estaduais de saneamento do Brasil (em ordem alfabética), evolutivamente, referentes aos anos de 2004 (SNIS, 2005), 2012 (SNIS, 2014) e 2013 (SNIS, 2015).

Finalmente, a recarga por galerias de água pluvial é a que tem menor número de registros na literatura. Até recentemente, essa componente não era considerada na recarga urbana, e sua contribuição foi inicialmente descrita na literatura nacional por Dias (2005) e Viviani-Lima (2007). Em muitas áreas urbanas em São Paulo, onde o pavimento impermeabilizado representa 80-90% da cobertura, as assinaturas de isótopos estáveis de $\delta^{18}\text{OH}_2\text{O}$ e $\delta\text{DH}_2\text{O}$ mostraram que as recargas das águas de chuva representavam de 40-60%, e o restante pode ser atribuído às perdas da água e esgoto da rede pública (Dias, 2005).

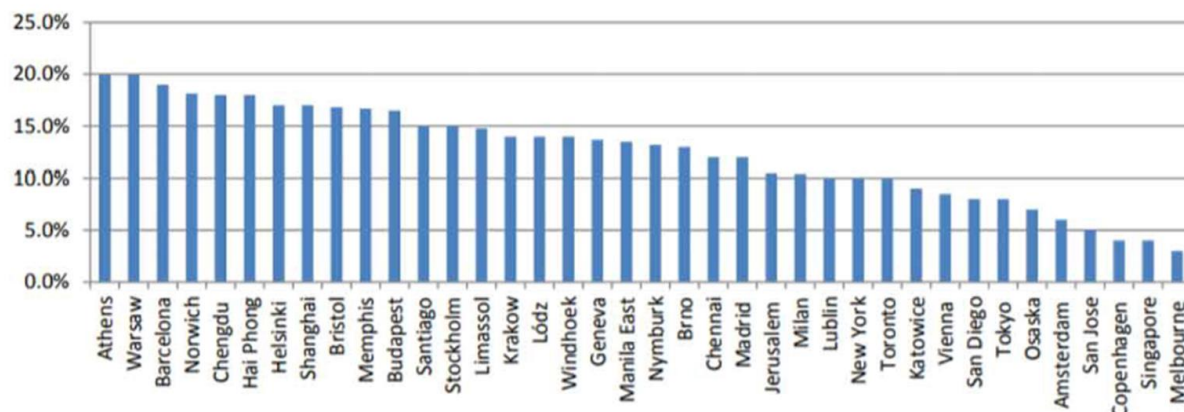
As soluções para as perdas não são triviais e a detecção delas atualmente estão centradas em avaliação de balanço de massa por macro e micromedições apoiados por medições de pressões em ramais (ABES, 2015). Também podem ser realizadas por modelos matemáticos como EPANET, desenvolvido pelo Laboratório de Eficiência Hidráulica em Saneamento da Universidade Federal da Paraíba. O programa avalia as variáveis de pressão VS vazão, podendo ajustar-se a soluções complementares de acordo com o problema (disponível em http://www.lenhs.ct.ufpb.br/?page_id=34).

Soares *et al.* (2004) modelaram as perdas físicas de um setor da rede de abastecimento de água, através de informações de medidas de pressão nos ramais de um bairro de Campo Grande (MS), utilizando o simulador hidráulico EPANET 2 (Rossman, 2000 apud Moraes, 2010) que considera perdas por vazamentos e a dependência das demandas com a pressão. Em casos mais avançados, são elaboradas matrizes de risco que englobam mais variáveis como idade da tubulação, históricos de interferências e manutenções, tipos de usos (industrial, comercial ou doméstico), qualidade da água e população abastecida (Moraes, 2010).

Poucos países conseguiram controlar o vazamento de água, sendo o Japão e Singapura dois exemplos que conseguiram diminuir suas perdas para menos de 10% em 2009. O sucesso está na substituição de tubulações que apresentam problemas por uma com material de aço inoxidável e manutenções constantes (Ueda e Benouahi, 2009).

Rahman *et al.* (2018) concluiu que a instalação de controles de pressão ao longo da linha junto com a flexibilidade de fazer ajustes de acordo com as pressões necessárias para ajustar o fluxo d'água trazem benefícios para a redução das perdas efetivas de água e na economia com resultados imediatos. A ineficiência na performance das conexões dos tubos pode ser reparada, mas isso leva tempo para se detectar exatamente o local do vazamento, reparos de tubos são mais vantajosos para sistemas menores, mas envolve mais custo se envolver reconstrução dos tubos. Assim, às vezes, as operadoras optam apenas pela reabilitação, embora isso possa envolver investimentos maiores se a frequência de reparos aumentar.

Vazamento de água da rede abaixo de 20%



Vazamento de água da rede acima de 20%

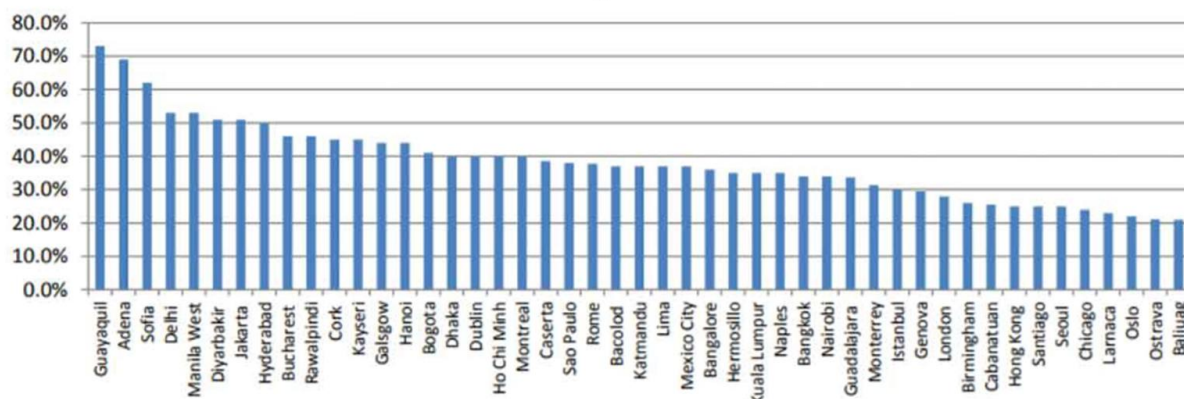


Figura 1: Cidades com taxa de vazamentos dos sistema de abastecimento de água abaixo e acima de 20%. (Figuras adaptada de Smart Water Network (SWAN) 2011, in Rahman et al (2018)).

3.4. Vazamento da rede de esgoto

As redes de coleta de esgoto apresentam diferenças já na concepção, podendo ter configurações unitárias ou separadoras absolutas. A primeira caracteriza-se por juntar as redes de esgoto com a pluvial, então a água de chuva e o esgoto são canalizados juntos para a estação de tratamento de esgoto (ETE). Já no segundo, não há mistura e o esgoto vai para a ETE e a rede pluvial vai para a drenagem. A unitária é mais propensa a colapsos em episódios de sobrecargas, gerando mais vazamentos e maiores manutenções (Knapik, 2015). O Estado de São Paulo geralmente adota a segunda alternativa.

Como visto em Chambers *et al.* (2018), o sistema de água e esgoto pode ser instalado na zona não saturada, onde a tubulação está em contato apenas com o solo, que pode estar saturado em períodos chuvosos ou seco na estiagem; ou na zona saturada, em locais onde o nível d'água é mais alto e a tubulação pode estar afogada. Com isso, infiltrações e exfiltrações (vazamentos) da rede de coleta

de esgoto acontecem a partir de variáveis que aparecem com o desgaste de materiais ao longo dos anos, sendo difíceis de serem quantificadas.

No entanto, no caso da exfiltração, que é basicamente a componente da recarga proveniente do sistema de esgoto, foram encontrados na literatura dois métodos para estimar o vazamento: o indireto e o direto. O primeiro utiliza informações a respeito de exfiltração como parte da recarga urbana, a partir do monitoramento de água e/ou balanço de massa de soluto de uma determinada área de captação para avaliar seus efeitos na qualidade da água. O método direto, por sua vez, utiliza testes de pressão ou medidas de perdas de tubulações com defeitos, onde se correlacionam taxas de exfiltração com tipos específicos de danos (Rutsch *et al.*, 2006).

Aplicando-se do método indireto mais utilizado, Chisala e Lerner (2008) estudaram o sistema sanitário de Nottingham (Inglaterra), mostrando que, de 34 km² de rede de esgoto instalada, 22,8 km² é suscetível a vazamentos, cujo valor estimado é de 10 mm/ano. Comparativamente, Rueedi *et al.* (2009) estimaram a taxa de recarga urbana de Doncaster (Inglaterra) entre 150 e 200 mm/ano, e cerca de 5-10% equivalem a perdas por vazamentos de esgoto. Nas cidades de Liverpool e porções de Birmingham (Inglaterra), a infiltração das chuvas diminuiu aproximadamente 125 mm/ano como resultado da urbanização; porém, a recarga aumentou para 180 mm/ano devido a vazamentos da rede de água e esgoto. Essa diferença de 55 mm/ano causa elevação do nível de água de 0,35 m/ano.

Minning *et al.* (2018) analisaram o município de Dübendorf (Suíça), cujos registros das mudanças nas componentes do balanço hídrico datam desde 1880 até 2009, mostrando aumento de 44% de superfícies impermeabilizadas, diminuição da evapotranspiração de 676,8 mm/ano para 491,1 mm/ano e aumento do escoamento superficial de 29,1 para 121 mm/ano, combinadas com a água adicional do vazamento da rede de abastecimento e de esgoto de 0 mm/ano para 42 mm/ano. O resultado foi um aumento de recarga de 241,5 mm/ano para 372,9 mm/ano em 2009. Desse aumento de 53%, 11% equivalem a vazamentos de água e de esgoto, o que levou os autores a concluir que o aumento da recarga se deve a impermeabilização causada pela urbanização e a consequente diminuição da evapotranspiração, não significando, porém, mais água disponível.

Minning *et al.* (2018) também trazem que, em 2009, a taxa de vazamento dos sistemas de água e de esgoto em Dübendorf era de 94,7 mm/ano, na área urbana da cidade com 26.700 habitantes, mas em 2015, com uma área de 13,6 km², que representavam 7% e 10% dos volumes totais de cada um, respectivamente. Os autores apontam forte correlação linear (0,97) entre a recarga de água subterrânea e a extensão de áreas urbanas, assumindo-se a existência de solos homogêneos, nos quais bacias hidrográficas que são altamente urbanizadas exibem significativo aumento na recarga.

Na cidade de Hyderabad (Índia), a recarga urbana calculada a partir de vazamentos de rede de água e esgoto resultou em 568 mm/ano (Wakode *et al.*, 2018). Foram utilizados métodos indiretos de balanço hídrico das respectivas redes, cujos cálculos foram baseados nos dados fornecidos pelo Conselho Municipal de Abastecimento de Água e Esgoto de Hyderabad e na estimativa do consumo de água *per capita* por dia e de volumes de esgoto potenciais produzidos (Tabela 3).

Tabela 3: Resumo de publicações sobre estimativa de recarga urbana e respectivos métodos

Cidade	Pop. (hab)	Área de cobertura (km ²)	extensão da rede (km)	instalação / manutenção (anos)	Método	Recarga urbana (mm/ano)	Referência
Liubliana (Eslovênia)	279.631 (2016)	57,9	800,9	<1975. 1975-1995 e >1995	Indireto	91,2 (somente por rede de esgoto)	Janža <i>et al.</i> (2020)
Rastatt (Alemanha)	50.000 (2004)	10,4	165,0	Manutenção periódica (esgoto)	Direto (defeitos da rede de esgoto)	1-10 (somente por rede de esgoto)	Wolf <i>et al.</i> (2006)
Mérida (México)	525.000 (1993)	--	--	--	Indireto	600	Foster <i>et al.</i> (1994)
Santa Cruz (Bolívia)	650.000 (1989)	145,0	--	--	Indireto	260-290	Foster <i>et al.</i> (1994)
Hat Yai (Tailândia)	140.000 (1990)	10,0	--	--	Indireto	240	Foster <i>et al.</i> (1994)
Lima (Peru)	15.000 (1984)	5,5 ²	--	--	Indireto	840	Foster <i>et al.</i> (1994)
Hyderabad (Índia)	6.809,970 (2011)	671,6	--	--	Indireto	568	Wakode <i>et al.</i> (2018)
Nottingham (Reino Unido)	275.000 (2001)	34,0	756,0	>1945	Indireto	10 (somente por rede de esgoto)	Yang <i>et al.</i> (1999)
Dübendorf (Suíça)	26.700 (2015)	6,0	--	Majoritariamente e >1970	Indireto	94,7	Minning <i>et al.</i> (2018)

Reynolds e Barret (2003) apontam que, ao tentar justificar que não havia risco de contaminação, os órgãos gestores ingleses, por um tempo, partiam da premissa que parte dos patógenos são atenuados antes de chegar ao aquífero e que o esgoto ficava fisicamente restrito às imediações do vazamento. No entanto, outras substâncias que compõe o esgoto foram frequentemente reportados em inúmeros locais na Alemanha e no UK. Os autores apontam que esse fato tem levantado questões em ambientes urbanos, trazendo a importância do estudo de recarga especialmente em países com alto grau de cobertura de sistema de esgoto e que dependem de águas subterrâneas. que os materiais utilizados nas construções dos sistemas de esgoto influenciaram nas infiltrações e exfiltrações do sistema de coleta de esgoto da Inglaterra e de Wales.

Tabela 4: Estimativa de exfiltrações de esgoto e valores

Cidade	Ano	Extensão da tubulação	Exfiltração	Outros métodos	Referências
Hanover	1991		5-8 milhões de m ³ /ano, equivalente a 18 e 45% do fluxo de base	-	Mull <i>et al.</i> (1994)
West Germany	1991	280.000 Km do Sistema público + 600.000 km sistema privado	300 milhões de m ³ /ano, equivalente a 6% do fluxo de base	-	Scheyer <i>et al.</i> (1991)
West Germany	Antes 1991	620.000	64-74%	6 avarias/km de tubulação de esgoto	Decker e Risse (1994)
Munich	-	-	5% do fluxo de base do esgoto	Traçador de Boro	Merkle <i>et al.</i> (1988)

Existem quatro tipos diferentes de materiais utilizados durante a história de implantação e cada material tem suas falhas características que permitem o fluxo de esgoto para as águas subterrâneas ou a infiltração das águas do entorno na tubulação. (Tabela 4).

3.5. Ocorrência da contaminação por nitrato em águas subterrâneas

Entre as substâncias de interesse está o nitrato, foco deste doutorado. Ele é produto da transformação de compostos nitrogenados (esgotos, efluentes industriais e fertilizantes) e é muito estável em águas com características oxidantes e, devido à sua grande solubilidade, é móvel, podendo espalhar-se por grandes volumes e áreas

No Reino Unido, é o principal agente de contaminação das águas subterrâneas com muitos casos que excedem os padrões de potabilidade, tanto no campo como em cidades, e com expectativas de aumento para as décadas seguintes (Rivett *et al.* 2007).

Com isso, a presença de nitrato em aquíferos abaixo de centros urbanos pode ser relacionada à gestão de seus sistemas de coleta de efluentes, aterros sanitários, estruturas industriais, entre outras infraestruturas construídas para o desenvolvimento da malha urbana. Quando está vinculado à um sistema urbano, a correlação da presença de nitrato com a rede de coleta de esgoto é muito forte.

Em Liverpool, por meio de análises de isótopos de nitrogênio, identificou-se que a rede de esgoto, cuja implantação data no século XVIII, é a fonte predominante da contaminação do aquífero abaixo da cidade (Whitehead *et al.* 1999), técnica semelhantemente utilizada por Zilberbrand *et al.* (2001) em Tel Aviv, Israel, na avaliação de antigas fossas sanitárias. Wakida e Lerner (2005) estimaram uma carga total de nitrogênio de $21 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ provenientes de vazamentos de rede de esgoto (37%) e terrenos contaminados (38%) no aquífero urbano de Nottingham.

No Brasil, a poluição por nitrato atinge quase a totalidade de suas cidades, quando estas estão sobre aquíferos freáticos (Hirata *et al.* 2015), representando a maior fonte de contaminação das águas subterrâneas com injeções de mais de $4.329 \text{ Mm}^3/\text{ano}$ em subsuperfície (Hirata *et al.* 2019).

Estudando contaminação por fossas sépticas, Varnier e Hirata (2002) identificaram três diferentes zonas com características geoquímicas diferentes das espécies de nitrogênio (amônio, nitrato e nitrogênio orgânico), com predominância das formas reduzidas, dentro do Parque Ecológico do Tietê (São Paulo, Brasil). Todos os parâmetros analisados apresentaram concentrações que variaram em função de tempo e espaço, obedecendo aos efeitos do processo de recarga do aquífero e da alteração do traçado dos tubos de fluxos de água subterrânea. Uma conclusão adicional é que as reações de nitrificação, a partir de nitrogênio orgânico, é extremamente rápida em aquíferos rasos e oxidantes, mesmo em locais com solos férteis e com uma grande quantidade de matéria orgânica e constantemente úmido.

Procel-Guerra (2011) dividiu a área urbana do município de Presidente Prudente (SP) em três zonas sensíveis à contaminação por nitrato. A primeira corresponde às áreas de altas concentrações de nitrato ($> 45 \text{ mg/L NO}_3^-$), relacionada às porções mais antigas da área urbana com rede de esgoto instalada a partir da década de 1980, juntamente à presença de rápido crescimento populacional. A segunda zona se refere às áreas com possíveis problemas de nitrato, onde a densidade urbana (84 hab./ha) é menor que a primeira zona (120 hab./ha), com concentrações entre 23 mg/L e 45 mg/L de NO_3^- e rede de esgoto instalada a partir do ano 2000. A terceira zona compreende áreas não contaminadas, com baixa densidade urbana (20 hab./ha) e concentrações inferiores a 23 mg/L de NO_3^- , tais bairros foram implantados a partir de 2000, já com rede coletora de esgoto.

Hosono *et al.* (2013) utilizaram isótopos estáveis de $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}$ como traçadores para entender a dinâmica de fluxo das águas subterrâneas e avaliar as origens e mecanismos de atenuação da poluição por nitrato em uma área de 10^3 km^2 , na região sul do Japão. Como resultado, os autores identificaram dejetos animais como a principal fonte, e a desnitrificação e diluição como processos de atenuação. Os autores adicionam que a pluma sofre diluição pela entrada de um fluxo lateral ao aquífero. No mesmo sentido, Matiatos (2016) aplicou métodos de análises estatísticas multivariadas combinada com isótopos estáveis ambientais ($\delta^{15}\text{N-NO}_3$ e $\delta^{18}\text{O-NO}_3$) a fim de localizar fontes de contaminação de nitrato em águas subterrâneas, levando a um planejamento mais eficiente de medidas ambientais e estratégias de remediação em drenagens e bacias.

Jakóbczyk-Karpierz (2017) utilizaram uma abordagem multi isotópica ($\delta^{15}\text{N-NO}_3$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3$, $\delta^{34}\text{S-SO}_4$, $\delta^{18}\text{O-SO}_4$, $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ e $\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$), juntamente com traçadores ambientais (Ar, Ne, CFC-11 e CFC-12) e modelação geoquímica para caracterizar as fontes e processos que controlam as concentrações de NO_3^- e SO_4^{2-} nas águas subterrâneas do aquífero carbonático de Gliwice (sul da Polônia), uma área que passou por uma grande transformação antrópica durante sua história, compreendendo uma série de atividades humanas. Com isso, um grande problema enfrentado pelo autor foi identificar qual a fonte de contaminação que ocorre na área, dado os múltiplos tipos de atividades humanas da área, como por exemplo, áreas industriais e residências ao lado de atividades agrícolas. Assim, existe uma mistura de fontes correspondentes à fertilizantes orgânicos e artificiais, esgoto municipal e infiltração a partir do solo contaminado de uma antiga indústria química.

Aproveitando uma base de dados químicos de um total de 618.258 análises químicas de 3.477 poços de monitoramento na área urbana de Milão, Itália, do período de 2003-2014, Azzelino *et al.* (2018) aplicaram análise estatística multifatorial com objetivo de identificar as diferentes fontes de contaminações antrópicas difusas derivadas de diversas atividades. Esse trabalho identificou cinco clusters principais que indicaram características hidrogeológicas específicas, com diferentes perfis temporais e níveis de concentrações do *background* do poluente que se mostraram diferentes de acordo com mudanças meteorológicas e de clima.

3.6. Composição química típica do esgoto sanitário

Pode ser considerado esgoto sanitário aquele proveniente de residências, estabelecimentos comerciais ou qualquer outra edificação que possua instalações sanitárias, cozinhas e lavanderias, rurais ou urbanas (Bueno, 2011). É composto basicamente por água de banho, excretas, sabão, detergentes e águas de lavagens. Urinas e fezes, juntamente com outros compostos.

Outras entradas em menores proporções também existem, como drenagem de águas pluviais por locais e pontos singulares do sistema que não podem ser perfeitamente estanques, como: tampas e paredes de caixas de passagem, inspeção e bueiros, conexões entre tubulações e até mesmo conexões clandestinas. Também fazem parte do volume total os resíduos industriais tratados e lançados na rede pública de acordo com as normas de descarte na rede pública, e as parcelas de água resultantes das chuvas e lençóis subterrâneos que conseguem entrar na rede pública de coleta.

Devido a essa grande diversificação de usuários e possíveis pontos de contribuição, as características qualitativas e quantitativas do esgoto sanitário gerado em uma comunidade podem sofrer grandes variações de carga orgânica (kg DBO5/hab.dia), vazões médias unitárias (L/hab.dia) e vazões instantâneas (L/s), também em função das variações sazonais do clima; dos hábitos e renda "per capita" da população; da diversificação das atividades comerciais e industriais do município; do número de habitantes fixos e flutuantes do município; além de outros fatores, também influentes, como: topografia, existência de micromedida do consumo de água, custo unitário da água etc.

No Brasil, o teor de sólidos no esgoto corresponde a 0,1%, sendo que os 99,9% restante é essencialmente água. Nas fezes e urinas estão cerca de 25% e 2,5% da matéria orgânica, respectivamente (FUNASA, 2006). A composição do material orgânico depende da origem dos esgotos e são medidos, de certa maneira, pela demanda química de oxigênio (DBO e DQO).

As impurezas de natureza física são causadas por substâncias cuja presença afeta as características da água, independentemente de sua natureza química ou biológica. Partículas sólidas em suspensão ou em estado coloidal (orgânico ou inorgânico) alteram a transparência (turbidez) e a cor da água. Além disso, outras substâncias dissolvidas também podem conferir alterações de cor, manifestação de odor e variações de temperatura.

As impurezas químicas consistem em substâncias orgânicas e inorgânicas solúveis. A fração orgânica é representada por proteínas, gorduras, carboidratos, fenóis e uma série de substâncias artificiais, como detergentes e pesticidas. As substâncias minerais mais importantes são os nutrientes (nitrogênio e fósforo), enxofre, metais pesados e compostos tóxicos. Já, as impurezas de natureza biológica são representadas por seres vivos liberados junto com dejetos humanos: bactérias, vírus, fungos, helmintos e protozoários. Alguns desses seres habitam normalmente o trato intestinal do

homem e não prejudicam sua saúde; outros podem causar doenças e são chamados de organismos patogênicos (CETESB, 1988).

Como mencionado por SPERLING (1996), no projeto de uma estação de tratamento de esgoto (ETE), geralmente não há interesse em determinar os diversos compostos dos quais é feito o efluente, tendo em vista a complexidade de análises laboratoriais que seriam necessárias e o pouco uso prático desses resultados como elementos de apoio ao projeto e sua operação. Assim, é preferível utilizar parâmetros indiretos que reflitam o caráter ou potencial poluidor do efluente em questão. Esses parâmetros são divididos em três categorias: físicos, químicos e biológicos. No entanto, o autor apresenta o ponto de vista da construção de uma planta de tratamento de esgoto, o que não contempla os impactos nas águas subterrâneas.

Com isso, a determinação detalhada dos constituintes do esgoto é importante uma vez que os vazamentos constituem exatamente a recarga direta do aquífero logo abaixo. Para ilustrar essa importância, a composição do esgoto de Alexandria e Giza estão na tabela 5.

Potencialmente, altas concentrações de Na^+ , SO_4^{3-} , Cl^- e Ca^{2+} ficam disponíveis na zona não saturada. A quantidade de carbono e nitrogênio, representadas como HCO_3^- , NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- apresentam baixas concentrações, pois no esgoto eles estão em suas fases orgânicas, e a análise química não contempla a forma orgânica. Mas quando analisados o lodo de esgoto, percebe-se que muito carbono e nitrogênio estão presente nos materiais particulados e orgânicos.

Tabela 5: Composição química de esgoto em ALEXANDRIA e GIZA, EGYPT. (FAO, 1985).

(www.fao.org/3/t0551e/t0551e03.htm em acesso: 23/03/2022)

	*Alexandria	*Giza		*Alexandria	*Giza
EC (dS/m)	3.10	1.7	HCO_3^- (mg/L)	6.60	
pH	7.80	7.10	NH_4^+ (mg/L)	2.50	
SAR	9.30	2.80	NO_3^- (mg/L)	10.10	
Na^+ (mg/L)	24.60	2	P (mg/L)	8.50	
Ca^{2+} (mg/L)	1.50	128	Mn (mg/L)	0.20	0.7
Mg^{2+} (mg/L)	3.20	96	Cu (mg/L)	1.10	
K^+ (mg/L)	1.80	35	Zn (mg/L)	0.80	1.4
Cl^- (mg/L)	62.00	320	CO_3^{2-} (mg/L)	1.10	
SO_4^{2-} (mg/L)	35	138			

Segundo Metcalf e Eddie (1991), as concentrações de nitrogênio total no esgoto estão entre 20 e 85 mg/L-N , sendo que a forma orgânica apresenta concentrações entre 8 e 35 mg/L-NOrg e a forma amoniacal 12-50 mg/L-amoniacal.

Dos Santos (2020) analisou os componentes químicos de lodos de esgoto da ETE Andirá, Assis, Paraná, Brasil, chegando em um lodo rico em macronutrientes 21,97g/Kg de N, 6,79g/Kg de P,

59,04g/Kg de Ca, 0,08g/Kg de Mg e micronutrientes com 27592 mg/Kg de Fe e 110 mg/Kg de Mn, mostrando que a quantidade de nitrogênio nas águas residuais são altas e que são fontes que contribuem muito com a contaminação de nitrogênio nas águas subterrâneas quando ocorre vazamento da rede de coleta.

Para entender o volume de esgoto produzido, a NBR 9649 (ABNT) estabelece um coeficiente de retorno (R) a ser aplicado no valor da micromedida a fim de se obter o volume teórico produzido por uma cidade. Este valor é tido como igual a 80%; no entanto, diferentes autores já identificaram valores diferentes após monitoramento. Abaixo os diferentes valores do coeficiente de retorno (Tabela 6).

Tabela 6: Valores de coeficiente de retorno utilizados por diferentes autores (em Tatsuya e Sobrinho, 1999)

Autor	Local	Ano	Coeficiente de retorno	Condição de obtenção dos valores
José A. Martins	São Paulo	1977	0,7 a 0,9	Recomendações para o projeto
Azevedo Neto	São Paulo	1981	0,7 a 0,8	Recomendações para o projeto
NBR 9649 - ABNT	Brasil	1986	0,8	Recomendações para o projeto
Luis P. Almeida Neto Gilberto O. Gaspar João B. Comparini e Nelson L. Silva	Cardoso, Guarani D'Oeste e Valentim Gentil (Estado de São Paulo)	1989	0,35 a 0,68	Medições em sistemas operando há vários anos
SABESP	São Paulo	1990	0,85	Recomendações para projeto "Plano Diretor de Esgoto da Região Metropolitana de São Paulo"
João B. Comparini	Cardoso, Pedranópolis, Guarani D'Oeste e Indiaporã (Estado de São Paulo)	1990	0,42 a 0,73	Medições em sistemas operando há vários anos
Milton T. Tsutiya e Orlando Z. Casserati	Tatui (Estado de São Paulo)	1995	0,52 a 0,84	Medições em sistemas operando há vários anos
Steel	EUA	1960	0,7 a 1,3	Para as condições norte-americanas
Fair, Geyer & Okun	EUA	1968	0,6 a 0,7	Recomendações para projeto
Metcalf & Eddy Inc.	EUA	1981	0,7	Recomendações para projeto
Sobrinho & Tsutiya	Brasil	2000	0,5 a 0,9	Para as condições brasileiras
Fernandes	Brasil	1997	0,6 a 1,3	Para as condições brasileiras

3.7. Geoquímica do nitrogênio

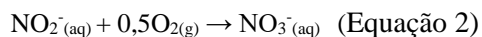
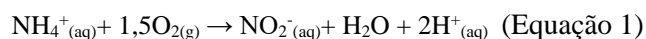
O nitrogênio é um elemento biologicamente ativo e participa de diversos tipos de reações que são importantes para a vida. Ele é fixado a partir da atmosfera de maneira artificial e natural. Artificialmente, ele é capturado pelo processo industrial Haber-Bosch ao reagir sob elevada pressão e temperatura com o hidrogênio, transformando-se em amônia e depois reagido com gás carbônico para transformação em ureia. Já, naturalmente, o nitrogênio atmosférico pode reagir por intermédio de relâmpagos formando NOx, e por interação com o vapor d'água, transformando-se em ácido nítrico. Mas o processo de maior expressão é o realizado por alguns grupos de microrganismos que se associam simbioticamente com raízes de leguminosas. Assim, o N_{2(g)} atmosférico é assimilado transformando se em NH₄⁺ que é posteriormente utilizado como fonte de nitrogênio para a nutrição das plantas (Embrapa, 2022).

Assim, nitrogênio orgânico é liberado a partir do decaimento da biomassa e oxidado a nitrato (NO₃⁻), que em concentrações acima de 10 mg-N/L, NO₃⁻ interfere na capacidade da hemoglobina transportar O₂, especialmente crítico em crianças, causando a doença chamada de methemoglobinemia. O consumo de nitrato também pode implicar na formação de compostos carcinogênicos de nitrosaminas em humanos. Como amônio (NH₄⁺), o nitrogênio é tóxico à vida aquática e contribui para aumentar a demanda por oxigênio.

3.7.1. Nitrificação

A mineralização de matéria orgânica (amionificação) é um processo que leva a conversão de nitrogênio orgânico para amônia e amônio. Ocorre sob condições oxidantes e é efetuado pela maioria dos microrganismos decompositores. A amônia produzida é liberada como gás ou dissolvida na água do solo, onde se combina a prótons formando o íon amônio. A biodegradação de amônio ocorre durante os processos de nitrificação e *anammox*.

Na presença de O₂, amônio é oxidado para nitrito e depois para nitrato por um grupo específico de microrganismos. Neste caminho, conhecido como nitrificação, os elétrons derivados da oxidação de amônio e nitrito são utilizados por microrganismos para fixar carbono inorgânico na ausência de luz, conforme equações abaixo (Brook, 2005):



A nitrificação é um processo sensível às condições ambientais e inibidores. Em termos de temperatura, o processo ocorre na faixa de 4-45°C, sendo em torno de 35-42°C as melhores condições para as bactérias nitrificantes *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* (USEPA 1993).

A presença de oxigênio é essencial para o crescimento das bactérias e para o aumento das taxas de nitrificação, sendo que esse processo é menos eficiente para valores de oxigênio dissolvido entre 0,5-2,5 mg/L (USEPA 1993), uma vez que os elétrons passam a ser adquiridos de outras espécies químicas, obedecendo uma sequência de níveis energéticos.

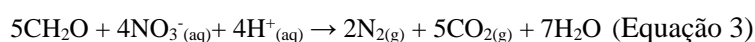
O efeito do pH é também bastante significativo durante a nitrificação, a própria reação gera acidez e a diminuição do pH resulta em sua própria inibição e gera queda das taxas de oxidação de amônio, levando à consequente diminuição das taxas de nitrificação. A faixa ideal é de 6,5 a 8 (USEPA 1993).

Em termos de inibidores, tanto metais pesados (Zn, Cu, Hg, Ni entre outros) como algumas formas de nitrogênio (amônia, ácido nitroso) inibem a atuação de bactérias nitrificantes acima de determinadas concentrações (USEPA 1993).

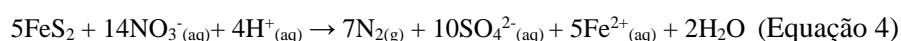
3.7.2. Desnitrificação

Desnitrificação é a redução anaeróbica respiratória de nitrato a nitrito, óxido nítrico, óxido nitroso até nitrogênio gás (N₂), atrelado à oxidação de matéria orgânica, hidrogênio, ferro reduzido ou espécies de enxofre reduzidas, que atuam como doadores de elétron (Thamdrup 2012). Os microrganismos desnitrificantes são em sua maioria anaeróbicos, facultativos, heterotróficos e, portanto, obtêm energia e carbono da oxidação de compostos orgânicos (*Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Alcaligenes*, *Flavobacterium*, *Bacillus*, *Achromobacter*). Por outro lado, algumas bactérias desnitrificantes são autotróficas e obtêm energia de substâncias inorgânicas (*Thiobacillus denitrificans*). Em geral, a ausência de oxigênio e presença de carbono orgânico, ferro ou enxofre em sua forma reduzida facilita a ocorrências da desnitrificação.

As bactérias heterotróficas obtêm energia a partir da oxidação da compostos orgânicos, por exemplo:



E bactérias autotróficas, da oxidação de espécies inorgânicas:



Segundo Stevenson (1982), existem alguns fatores para ocorrência da desnitrificação:

- Existência de microrganismos desnitrificantes com capacidades metabólicas;
- Doadores de elétrons como compostos de carbono orgânico (bactérias heterotróficas) ou inorgânico (bactérias autotróficas), compostos de enxofre reduzidos ou H₂;

- Condições anaeróbias ou de conteúdo de O₂ restritos; e
- Óxidos de N, NO₃⁻, NO₂⁻, NO ou N₂O, como aceptores finais de elétrons.

A desnitrificação é considerada o processo principal de atenuação de nitrato em condições anaeróbicas na água subterrânea (Nikolenko *et al.* 2017), podendo ser reduzido a nitrito ou em N₂O por reações abióticas, mas em subsuperfície, estas reações são muito menores quando comparadas às reações microbiológicas (Rivett, 2007).

Os organismos capazes de realizar desnitrificação tendem a estar presentes nas águas superficiais, solo e águas subterrâneas (Beauchamo *et al.*, 1989), e são encontrados em grandes profundidades em aquíferos, como por exemplo à 289 m de profundidade em aquífero composto por arenito e argila (Francis *et al.*, 1989); a 185 m em aquífero cástico (Morris *et al.*, 1988); e em granito a 450 m (Nielsen *et al.*, 2006).

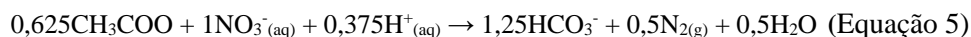
Esse processo, nas águas subterrâneas, pode estar relacionado em parte ao carbono orgânico dissolvido que é lixiviado para zona saturada junto ao nitrato, mas na maioria dos aquíferos com altos fluxos de nitrato, a maior parte da desnitrificação está atrelada direta ou indiretamente à oxidação de fases sólidas (carbono orgânico, minerais de ferro e enxofre, manganês) (Seitzinger *et al.* 2006).

A desnitrificação pode ser inibida por altas concentrações de nitrato. Alguns estudos apontam que a inibição é decorrente da toxicidade do nitrito acumulado, especificamente às espécies de óxidos nitrosos não ionizados. No entanto, o nitrito é significativamente mais reativo que o nitrato e é estável somente em condições redox limitadas. Além disso, a redução do nitrito entrega mais energia à bactéria do que a reação com o nitrato; portanto, o nitrito geralmente encontra-se em quantidades muito menores.

Segundo Firestone (1982), a temperatura e o pH também são fatores limitantes a atividade microbiana. A faixa de pH para ocorrência da desnitrificação está entre 5,5 a 8,0 (Rust *et al.*, 2000), mas o pH ótimo é específico do local, pois depende da aclimação e da adaptação dos microrganismos locais (Robertson *et al.*, 1998). Em ambientes muito ácidos, (pH abaixo de 5), há a tendência de se inibir o processo e arrastar a cadeia da desnitrificação para a formação de nitrito ou N₂O, mas em aquíferos cársticos, que podem estar tamponados, a acidificação não ocorre facilmente (Robertson *et al.*, 1998). A desnitrificação em si pode aumentar o pH pela formação de bicarbonato e consumo de H⁺, até pH de 8,3, quando o processo cessa. Concentrações de nitrito de 30 a 250 mg/L NO₂-N respectivamente, poderiam inibir a desnitrificação.

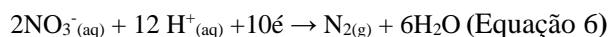
Com relação à temperatura, o ponto ótimo está entre 25 e 35°C, embora possa ocorrer normalmente dentro de uma faixa de 2-50°C (Brady e Weil, 2002), entre o ponto de congelamento e a desnaturação das proteínas. Acima de 60°C, é possível a ação das bactérias termodesnitrificantes (Stevenson *et al.*, 1982).

Uma estequiometria simplificada para a parte de produção de energia da reação de desnitrificação, usando acetato como o doador de elétrons, mostra o efeito na acidez (Glass e Silverstein 1998):



Nota-se que 0,375 moles equivalentes de acidez são consumidos para cada mol de nitrato reduzido para gás nitrogênio, por tanto, o pH aumenta durante a desnitrificação.

Uma equação geral que poderia descrever a redução do nitrato em forma de semi-equação, sem distinguir o doador de elétrons segundo (Tesoriero *et al.*, 2000):



Durante o metabolismo dos microorganismos, o oxigênio dissolvido compete com o nitrato como acceptor de elétrons, influenciando na desnitrificação, com isso, ambientes anaeróbicos ou semi-anaeróbicos são propícios para a desnitrificação. Gillham and Cherry (1978) entenderam que o limite de OD para desnitrificação é 2,0 mg/L-O₂. Desimore e Howes (1998) encontraram que valores na faixa de 2-6 mg/L-O₂ de OD, a desnitrificação ocorre em taxas baixas e a desnitrificação é ideal quando OD é menor que 0,2 mg/L-O₂.

De acordo com Desimore e Howes (1998), nas transformações e no desenvolvimento de uma pluma de contaminação, amonificação, nitrificação e sorção de amônio são predominantes na zona não saturada, sendo o maior efeito do transporte a transformação da descarga orgânica e inorgânica em nitrato, que é a forma dominante em trânsito para a zona saturada. No entanto, no ensaio realizado pelos autores, do total da massa de nitrogênio lançado do solo, 16-19% e 50-70% foi transformado a amônio e nitrato, respectivamente. A nitrificação na zona não saturada também contribuiu para diminuir o pH para 2 e aumentar concentrações de N₂O. Já na zona saturada, o centro da zona anóxica na água subterrânea apresentou OD menor que 0,05 mg/L-O₂, o que se expandiu de acordo com a velocidade da água subterrânea. Embora nitrato fosse dominante no lençol freático, a baixa quantidade de carbono limitou a desnitrificação na zona anóxica.

Robertson e Kuenen (1984), baseados em trabalhos próprios sobre culturas aeróbicas de *Thiosphaera pantotropha*, hoje conhecida como *Paracoccus denitrificans*, perceberam que esses microorganismos conseguiam conduzir simultaneamente nitrificação e desnitrificação em seus experimentos de medição de respiração. Dessa maneira, as desnitrificantes aeróbicas conseguiam converter gradualmente NO₃ em N₂, usando Nitrate Reductase (Nar ou Nao), Nitrito Reductase (Nir), Nitric Oxide Reductase (Nor), e Nitrous Oxide Reductase (Nos).

Assim, determinando que a enzima *nitrato periplasmática reductase* é vital para as desnitrificantes aeróbicas e o gene *NapA* pode ser a prova da desnitrificação aeróbia. Análises filogenéticas revelaram que as desnitrificantes aeróbicas pertencem ao alfa-, beta- e gama-Proteobactéria. Tendem a trabalhar eficientemente em 25~37°C, pH7~8, OD entre 3~5mg/L e relação C/N entre 5~10.

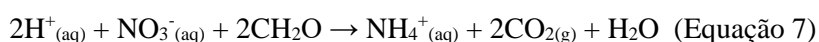
As desnitrificantes aeróbicas são esperadas em ambientes onde ocorre a flutuação do OD e carbono dissolvido. Com isso, os microorganismos que conseguem realizar desnitrificação aeróbica e anaeróbica tem vantagem nesse tipo de meio.

Ji et al. (2015) concluíram que o processo de desnitrificação aeróbica contradiz à teoria convencional de remoção de nitrogênio de que a desnitrificação é conduzida pelos heterotróficos sob condições anaeróbicas. Os autores propõem que a co-respiração utilizando nitrato e oxigênio é resultado da adaptação microbiana que permite a degradação do nitrogênio tóxico, possibilitando que as anaeróbicas desnitrificantes sobrevivam em qualquer ambiente do ecossistema.

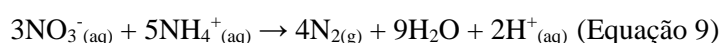
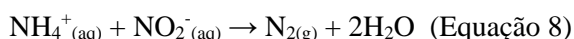
3.7.3. *Anammox*

Oxidação anaeróbica do amônio é um processo biológico autotrófico que ocorre sob condição anaeróbica na qual há conversão completa de NH_4^+ a N_2 (sem suplemento de carbono orgânico externo; nesta reação, íons de NO_2^- são aceptores de elétrons no processo de oxidação biológica a N_2). Os microorganismos responsáveis pela *anammox* pertencem a três grupos de bactérias: Brocadia (*B. anammoxidans* e *B. fulgida*), Kuenenia (*K. Stuttgartiensis*) e Scalindua (*S. wagneri*, *S. brodae*, *S. sorokinii*).

Ao invés de efetuar a desnitrificação, alguns microorganismos empregam um diferente caminho de redução, conhecido como redução dissimilatória de nitrato para amônio (DNRA), que retém nitrogênio fixado no sistema (Thamdrup, 2012). A redução de nitrato é acoplada à oxidação anaeróbica de carbono orgânico, produzindo amônio (Canfield *et al.*, 2010), segundo a reação:



A *anammox* ocorre na presença de nitrito ou nitrato, que são os receptores de elétrons, e leva a conversão de amônio para N_2 e água (Nikolenko *et al.* 2017). O amônio presente em ambientes pobres em O_2 é oxidado anaerobicamente por bactérias altamente especializadas (Thamdrup 2012), de acordo com as reações:



3.8. Isótopos de Nitrogênio 15

A composição isotópica de nitrogênio em seus compostos varia numa grande faixa (Russell *et al.* 1998). Cada um dos reservatórios é caracterizado por uma faixa de valor típico de $\delta^{15}\text{N}$, mas parte deles podem se sobrepor. Microrganismos preferem os isótopos mais leves ^{14}N , então os reservatórios biológicos normalmente são empobrecidos em isótopos pesados de ^{15}N e ^{18}O . Por outro lado, o reservatório restante, incluindo nitrogênio orgânico e inorgânico, são enriquecidos em ^{15}N , o que sugere que eles são resíduos após a remoção do ^{14}N (Joo *et al.*, 2013). Com isso, a desnitrificação, como a maioria das reações biogeoquímicas, também discrimina entre os isótopos estáveis de O e N do nitrato, deixando a reserva de nitratos residual enriquecida em ^{15}N , ou maior em $\delta^{15}\text{N}$, de acordo com a fórmula abaixo, sendo a referência isotópica N_2 atmosférica:

$$\delta^{15}\text{N} = \left(\frac{\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}_{\text{amostra}}}}{\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}_{\text{referência}}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (\text{Equação 10})$$

O grau de discriminação durante a desnitrificação é expresso pelo seu efeito isotópico (ϵ), que é aproximadamente o valor de $\delta^{15}\text{N}$, que corresponde à diferença entre local de onde o nitrato está sendo retirado e o nitrato que está sendo consumido (Sigman *et al.* 2003).

Outro processo que altera a composição isotópica é a sorção e dessorção. É um processo sem a mediação de microrganismos, e trata-se da preferência dos sítios ativos pelos isótopos mais leves de NO_3^- , ambos de nitrogênio e de oxigênio (Delwiche e Stein, 1970), enquanto sítios ativos de cátions preferem os isótopos mais pesados de ^{15}N do amônio (NH_4^+) adsorvido. Outro processo em que os isótopos leves evaporam preferencialmente e a pluma fica enriquecida é a volatilização da amônia na superfície do solo para a atmosfera, que são observados especialmente em solos de características alcalinas.

A razão isotópica do $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3} / \delta^{16}\text{O}_{\text{NO}_3}$ tem servido também na determinação da origem do nitrato. O nitrato de origem biológica apresenta apenas um oxigênio de origem atmosférica enquanto outros dois vem da água, diferindo do nitrato de origem sintética, que recebe os oxigênios do ar (Clark e Fritz, 1997). Böttcher *et al.* (1990, apud Clark e Fritz, 1997) identificam um enriquecimento descrito pela destilação Rayleigh $\epsilon^{18}\text{O}_{\text{NO}_3} = -8\text{‰}$ que juntamente com o enriquecimento $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ (que também pode ser observado pela destilação Rayleigh) compõe uma ferramenta para identificação de processos de desnitrificação em águas subterrâneas (Clark e Fritz, 1997). Caso a desnitrificação ocorra via oxidação de carbono orgânico, deve-se observar um empobrecimento do $\delta^{13}\text{C}$ no carbono inorgânico dissolvido (CID) também (Tabela 6 e 7).

Tabela 7: Composição isotópica do nitrogênio e oxigênio em compostos nitrogenados (Gebus e Halas, 2015).

Reservatório	Compostos nitrogenados	Composição isotópica [‰]
atmosfera	N_2 , NH_3 , NH_4^+ , NO_3^- , N_2O	$-15 < \delta^{15}N < +15$
		$+20 < \delta^{18}O_{NO_3^-} < +70$
pedosfera	N-org	$\Delta^{15}N < 0$
	NH_4^+	$-10 < \delta^{15}N < +5$
	NO_2^-	$-20 < \delta^{15}N < +5$
	NO_3^-	$5 < \delta^{15}N < +15$ $-5 < \delta^{18}O_{NO_3^-} < +15$

Tabela 8: Valores de fracionamento isotópicos (ϵ s/p) em diferentes processos biológicos (Casciotti, 2009).

Processos	Reação	ϵ s/p [‰]
N_2 fixação	$N_2 \rightarrow N_{org}$	-2 a +2 ‰
NH_4^+ assimilação	$NH_4^+ \rightarrow N_{org}$	+14 a +27 ‰
Nitrificação	$NH_4^+ \rightarrow NO_2^-$	+14 a 38 ‰
	$NO_2^- \rightarrow NO_3^-$	-12.8 ‰
Desnitrificação	$NO_3^- \rightarrow NO_2^-$	+13 a +30 ‰
	$NO_2^- \rightarrow NO$	+5 a +25 ‰
	$N_2O \rightarrow N_2$	+4 a +13 ‰
Assimilação de nitrato	$NO_3^- \rightarrow NO_2^-$	+5 a +10 ‰

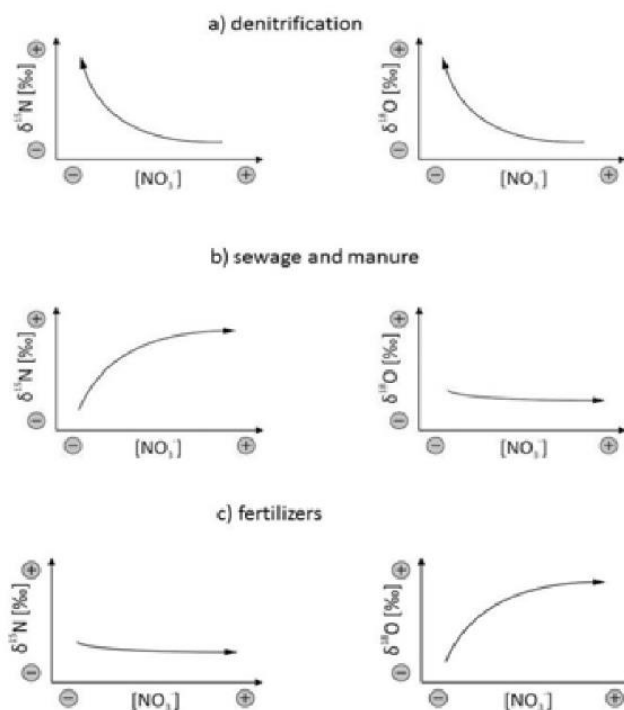


Figura 2: Tendências nos $\delta^{15}N$ e $\delta^{18}O$: a) durante a desnitrificação; b) mistura de água com esgoto e esterco; c) mistura de água com fertilizante (Gebus e Halas, 2011).

Cagnon (2003) observou valores de $\delta^{15}N$ nas águas subterrâneas de Urânia, detalhados a seguir:

- Área urbana sob influência de fossas: $\delta^{15}N$ de +8,75 a +11,63‰
- Área agrícola com utilização de fertilizantes orgânicos: $\delta^{15}N$ de + 10,49 a + 10,86‰

- Área agrícola com utilização de fertilizantes inorgânicos: $\delta^{15}\text{N}$ de +8,60 a +11,93‰
- Mata natural: $\delta^{15}\text{N}$ de + 7,75 a + 9,28‰

A distribuição destas assinaturas de acordo com a zona rasa (ZR) e intermediária (ZI) do aquífero local (Aquífero Adamantina):

- ZR: $\delta^{15}\text{N}$ de +8,74 a +11,13‰
- ZI: $\delta^{15}\text{N}$ de +7,75 a +11,93‰

A autora afirma que os resultados das assinaturas, quando analisados em conjunto com os resultados da caracterização das fontes de contaminação e, ainda com o estudo da hidroquímica, oferecem correlações positivas de nitrato com cloreto, sódio e fluoreto, confirmando a origem do nitrato como sendo orgânica, provavelmente de sistemas de saneamento *in situ* (fossas). Mas não analisa a possibilidade e ocorrência de desnitrificação.

A utilização desta técnica para o entendimento da dinâmica do nitrogênio, no entanto, depende da estabilidade da fonte de nitrogênio no tempo, uma vez que significantes buracos no tempo podem ocorrer ao longo do caminho de fluxo, o que dificulta relacionar a medição da assinatura isotópica à assinatura da fonte certa. Adicionalmente, uma análise isotópica confiável requer uma massa suficiente de nitrato presente na amostra, a qual é um desafio para águas subterrâneas de ambientes muito redutores, que frequentemente apresentam baixas quantidades residuais de NO_3^- (Clague *et al.* 2015; Stenger *et al.* 2018).

Ainda assim, inferências podem ser feitas em relação à ocorrência da desnitrificação em amostras de águas subterrâneas, a partir de relações hidrogeoquímicas como por exemplo as concentrações relativas de OD e NO_3^- . Os valores de $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ residuais em amostras de águas subterrâneas desnitrificadas mostrarão um perfil enriquecido uma vez que microorganismos usam preferencialmente isótopos mais leves, assim, uma vez que o caminho de fluxo seja bem determinado, a desnitrificação poderá ser facilmente identificada (Kendall, 1998).

3.9. Contexto dos doadores de elétrons

O metabolismo anaeróbico é realizado unicamente pelos seres procariontes, sendo realizado por uma diversidade de microorganismos. Esse processo é uma forma de respiração que se utiliza de receptores de elétrons diferentes do oxigênio, como nitrato e sulfato, além de metais como ferro e manganês.

A redução do nitrato é comum em organismos aeróbicos devido à presença de enzimas nitrato-redutase que participa da redução assimilatória de nitrato e utilização de nitrogênio inorgânico na síntese de aminoácidos. No entanto, a ausência de oxigênio transforma esta via no principal caminho para produção de energia, a incorporação de nitrato atual como acceptor de elétrons e reduz para nitrogênio gás. A enzima que inicia a redução do nitrato é a nitrato-redutase, uma enzima

transmembrana cuja síntese é ativada pelo nitrato e inibida pela presença de oxigênio molecular (Vivian *et al.* 1999).

A bactéria obtém energia da oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos. As que usam carbono orgânico como fontes de energia, também tendem a utilizar este mesmo carbono para construção celular (heterotrofismo), enquanto aquelas que utilizam compostos inorgânicos, usam carbono inorgânico (HCO_3^-) para a construção celular (autorofismo). As bactérias obtêm energia pela mediação de reação químicas que tipicamente envolvem transferência de elétrons entre os compostos (Brock, 2015).

O carbono orgânico tende a ser oxidado preferencialmente pelo acceptor de elétrons que fornece a maior parte da energia para os microrganismos, o oxigênio livre ($\text{O}_{2(g)}$). Com excesso de carbono orgânico, a bactéria aeróbica utiliza o oxigênio dissolvido até o limite da concentração, quando a utilização de outro acceptor de elétron torna-se energeticamente favorável. Uma vez que o oxigênio é consumido, as bactérias anaeróbicas facultativas (as capazes de viver sem presença de oxigênios) começam a utilizar o NO_3^- como acceptor de elétrons. E, à medida que a concentração de oxigênio diminui, as bactérias anaeróbicas obrigatória (as que vivem na ausência de oxigênio) começam a utilizar os aceptores de elétrons remanescentes.

À medida que a concentração de nitrato começa a cair, a reação de redução vai na direção do consumo de manganês e óxidos de ferro, então sulfato, hidrogênio e dióxido de carbono, até que o metano começa a ser gerado. Esta sequência de reações redox é frequentemente observada ao longo da linha de fluxo das águas subterrâneas e plumas de aterros sanitários (Christensen *et al.*, 2004; EPA, 2004), porém não é comum encontrar um aquífero em condições de equilíbrio químico redox, uma vez que existe muitas situações geologicamente complexas espacialmente distribuídas (Christensen *et al.*, 2000). Ademais, comunidades de microrganismos podem constituir biofilmes nas porosidades e controlar localmente as condições redox, gerando características geoquímicas que só se observaria localmente (Bishop e Yu, 1999).

Alguns fatores afetam a reatividade da oxidação da matéria orgânica (pH, temperatura e concentração dos oxidantes), sorção física e composição química. No entanto, a desnitrificação está mais ligada à quantidade de carbono orgânico dissolvido (COD) ou ao solúvel, do que com o total da fração sólida (foc) presente no estrato geológico. No caso dos aquíferos, Rivett *et al.* (2007) afirmam que esta concentração é relativamente baixa, em níveis de concentrações abaixo de 5mg/L, o que pode limitar estequiometricamente a desnitrificação pela competição do nitrato com o oxigênio dissolvido.

3.10. As semirreações

Reações redox são escritas como semi-reações que são apresentadas nas formas de reduções para menores estados de oxidações:



Onde a espécie oxidada está no lado esquerdo e a reduzida no lado direito. “n” é o número de elétrons transferidos. Pode-se escrever a constante de equilíbrio para esta reação:

$$K = \frac{(Red)}{(Oxi) (e^-)^n} \quad (e^-) = \left[\frac{Red}{K(Ox)} \right]^{1/n} \quad (\text{Equação 12})$$

Atividades de elétrons são usualmente expressas em escalas de pe ou Eh. Assim aplicando log em ambos os lados, tem-se:

$$pE = -\log(e^-) = \frac{1}{n} [\log K - \log \frac{(Red)}{(Ox)}] \quad (\text{Equação 13})$$

$$pe \equiv pE = \frac{F}{2,3RT} Eh \quad \text{or} \quad Eh = 2,3RTpe/F \quad (\text{Equação 14})$$

O pe fornece uma escala não dimensional, como pH que expressa a atividade de elétrons em um fator de 10. Eh, chamado de potencial redox, é medido em volts; F é a constante de Faraday, que representa a carga elétrica de um mol de elétrons (96500 coulombs). F tem um valor de 0,059V a 25°C. Com essas equações é possível expressar a energia disponível da reação em termos de ΔG, Eh ou pe. Resumidamente: pe = 16,903. Eh, pe é adimensional e varia de -12 a +25.

O potencial padrão do eletrodo (Eh°) é um ponto de referência conveniente para medição e comparação das afinidades relativas das substâncias químicas para os elétrons sob condições específicas. As convenções para Eh são:

- Valores de Eh° (volts) são comparados nas bases das semi reações, as quais, por convenção são escritas como redução;
- Assume-se que todas as substâncias possuem uma unidade de atividade;
- Todos os valores de Eh° são determinados em relação ao potencial de redução do eletrodo padrão de hidrogênio (SHE).

Assim, sob as condições padrões, se 1) o Eh° de uma dada semi reação for menor que zero, esse par tem o potencial de oxidar o SHE; 2) Eh° negativo indica que o par pode reduzir o SHE; e 3) As tabelas de valores de Eh são encontradas na literatura.

A relação básica entre Eh° e energia livre é:

$$\Delta G_r^\circ = -nFE_h^\circ \quad (\text{Equação 15})$$

Onde: ΔG_r⁰= energia livre da reação em joules; F = constante de Faraday (96.500Coulombs / mol) = mudança da carga de 1 mol de elétrons; n = número de mols de elétrons transferidos

Ligando a equação acima à equação geral de energia livre, tem-se:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{[P]^a}{[R]^b} \quad (\text{Equação 16})$$

$$\frac{\Delta G_r}{nF} = \frac{\Delta G_r^\circ}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[P]^a}{[R]^b} \quad (\text{Equação 17})$$

$$E_h = E_h^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[P]^a}{[R]^b} \quad (\text{Equação 18})$$

A 25°C e em logaritmo base 10, com R = 8,314 J/mol:

$$E_h = E_h^\circ - \frac{0,0592}{n} \log_{10} \frac{[\text{espécie reduzida}]^a}{[\text{espécie oxidada}]^b} \quad (\text{Equação 19})$$

No equilíbrio, $E_h = 0$, tem-se:

$$E_h^\circ = \frac{0,0592}{n} \log_{10} K \quad (\text{Equação 20})$$

A constante de equilíbrio pode ser calculada com os valores da energia de Gibbs de formação padrão:

$$\Delta G_r^0 = \Sigma \Delta G_f \text{ Produtos} - \Sigma \Delta G_r^0 \text{ Reagentes} \quad (\text{Equação 21})$$

$$\Delta G_R^0 = 3\Delta G_f^0_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_f^0_{\text{NO}_3^-}$$

Semi reação: $\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \rightarrow 1/5 \text{N}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$ (

$$\Delta G_R^0 = 3(-237,1) - (-110,8) = -600,5$$

$$\Delta G_R^0 = -600,5 \text{ kJ.}$$

Como ΔG_R^0 é negativo, quer dizer que esta semirreação é uma reação espontânea.

$$\log K_{eq} = \frac{-\Delta G_R^0}{2,303 RT} = \frac{+600,5}{5,708} \quad (\text{Equação 22})$$

Portanto, a constante de equilíbrio da semi-reação de redução do nitrato é $K_{eq} = 10^{+105,2}$.

Reação: $5\text{CH}_2\text{O}_{(l)} + 4\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 2\text{N}_{2(\text{g})} + 5\text{CO}_{2(\text{g})} + 7\text{H}_2\text{O}$ (Equação 23)

$$\Delta G_R^0 = [5(-394,36) + 7(-237,10)] - [5(-102,53) + 4(-110,80)]$$

$$\Delta G_R^0 = -1.492,57 \text{ kJ}$$

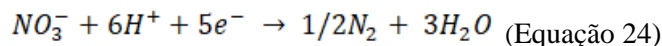
Como ΔG_R^0 é negativo, quer dizer que é uma reação espontânea.

Como esta é uma reação é espontânea e irreversível, ela se desloca automaticamente na direção dos produtos, onde o sistema aberto não gera possibilidade para o estabelecimento do equilíbrio, assim o escape de $\text{N}_{2(\text{g})}$ e $\text{CO}_{2(\text{g})}$ impõe uma condição cinética que faz com que a equação acelere irreversivelmente em direção aos produtos, seguindo o Princípio de Le Chatelier, até o consumo total de um ou de todos os reagentes. Esta dinâmica pode ser reconhecida em todas as amostras com baixa concentração de carbono ou que não obedecem a estequiometria da reação.

A relação entre as espécies redox pode ser mostrada em diagramas pe-pH que apresentam os campos de estabilidades para espécies em função do pe ou Eh e do pH. É útil como uma ferramenta genérica para prever se uma espécie oxidada ou reduzida vai ocorrer em um ambiente em particular.

Os diagramas pe-pH são construídos a partir de meias reações cujos limites delineiam as fronteiras dos campos de estabilidade das espécies em estudo. A estabilidade do nitrato é definida pelo

limite superior da água e pelo limite com o gás nitrogênio, sendo que a equação da desnitrificação é a seguinte:



Note que esta equação não é reversível e desta maneira, o gás nitrogênio não pode ser oxidado a nitrato. A equação para o limite é o seguinte:

$$K_{eq} = \frac{p_{N_2}^{1/2}}{a_{NO_3^-} a_{H^+}^6 a_{e^-}^5} \text{ (Equação 25)}$$

$$\log K_{eq} = \frac{1}{2} \log p_{N_2} - \log a_{NO_3^-} + 6pH + 5pe$$

Rearranjando, tem-se:

$$pe = \frac{1}{5} \log K_{eq} - \frac{1}{10} \log p_{N_2} + \frac{1}{5} \log a_{NO_3^-} + \frac{6}{5} pH$$

As transformações entre as espécies de nitrogênio são essencialmente facilitadas por microorganismos. Assim, a relação de equilíbrio deve ser entendida como sendo controlado pelos fatores da cinética microbiana. A desnitrificação é considerada como uma reação de primeira ordem (Cheng et al., 2010; Boisson et al., 2013), então obedece a seguinte equação:

$$C(T) = C_0 \cdot e^{-kT} \text{ (Equação 26)}$$

Onde C é a concentração de NO₃-N no momento t, C₀ é a concentração de NO₃-N, e k é a constante de velocidade de desnitrificação.

Cheng et al. (2010) a interpolaram os valores das variações da concentração de Cl⁻ como parâmetro para entender a transformação do nitrato, utilizando o fato da cinética ser de primeira ordem. Assim, o decaimento linear permite a relação direta entre a diminuição da concentração de NO₃⁻ e a do Cl⁻. Então C₀ pode ser calculado como uma interpolação com a concentração de Cl⁻ no momento t e a concentração inicial de Cl⁻:

$$C_0 = [C_0(N) \cdot C(CL)] / C_0(CL) \text{ (Equação 27)}$$

Onde C(CL) é a concentração de Cl⁻ no tempo t; C₀(Cl) é a concentração inicial de Cl⁻; C₀(N) é a concentração inicial de NO₃-N observada.

3.11. Interpretação do Ambiente geoquímico

O ambiente geoquímico estabelecido a partir da influência da cidade foi entendido com foco nas espécies nitrogenadas NO₃, NO₂ e NH₄⁺, mas observando o comportamento do meio através das outras espécies inorgânicas. Intermediários entre NO₂⁻ e N₂(g), como NO(g) e N₂O(g) são conhecidos

por ocorrer nos aquíferos, embora raramente em concentrações significantes. Microorganismos são partes essenciais na catálise das reações do nitrogênio na natureza, e a relação de estabilidade entre as espécies de nitrogênio são traçadores do que esperar em vários ambientes (Tabela 9).

TABELA 9: Log K's das reações redox entre as espécies de nitrogênio.

Reação	Log K	Equação
N(5)/N(3) $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-28,57	1
N(5)/N(0) $\frac{1}{2} \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^-$	-103,54	2
N(0)/N(-3) $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	-15,54	3

Em primeiro lugar, calcula-se as extremidades de N_2 com NO_3^- como a espécie mais oxidada e com NH_4^+ como a mais reduzida. Para NO_3^- e N_2 , a equação da ação das massas para a reação (2) é:

$$\text{Log K} = \log[\text{NO}_3^-] - 6\text{pH} - 5\text{pe} - \frac{1}{2} \log[\text{P}_{\text{N}_2}] = -103,54$$

E para a N_2 e NH_4^+ , a equação da ação das massas para a equação (3) é:

$$\text{Log K} = \frac{1}{2} \log[\text{P}_{\text{N}_2}] - 4\text{pH} - 3\text{pe} - \log[\text{NH}_4^+] = -15,54$$

Para plotar estas relações em um diagrama redox, é necessário substituir valores das atividades de NO_3^- , N_2 , NH_4^+ . A pressão do N_2 na atmosfera é de 0,77 atm.

Ao definir o potencial redox tanto como valor medido de Eh (como valor de pE) ou via par redox, verifica-se a capacidade do ambiente redox suportar o processo de desnitrificação, podendo avaliar ocorrência de reações de desnitrificação com doadores de elétrons.

3.12. Isótopos estáveis de ^2H , ^{18}O

O oxigênio possui três isótopos estáveis ^{16}O , ^{17}O e ^{18}O , sendo que os mais comuns são o ^{16}O (99,76%) e ^{18}O (0,201%) (Clark e Fritz, 1997). A razão entre esses dois isótopos é de aproximadamente 0,002. Já o hidrogênio possui dois isótopos estáveis ^1H (99,98) e ^2H (0,015%). A razão entre esses dois isótopos é de aproximadamente 0,00015 (Mook e Rosanski, 2000), sendo que a razão entre esses dois isótopos pode chegar a 250% devido a grande diferença de massa entre eles.

O padrão utilizado para a medida da razão aparente dos isótopos de H e O foi criado por Craig (1961) com o nome de Standard Mean Ocean Water (SMOW), calibrada a partir de uma água hipotética baseada na amostra NBS-1. Em 1976, a IAEA (Mook e Rosanski, 2000) apresentou o novo padrão para razão aparente de H e O, denominada Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW). Possui composição similar ao SMOW, porém com diferenças em relação aos isótopos de O e nenhuma diferença significativa no H.

Em 1961, Craig notou uma relação linear entre $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ de precipitações de diferentes climas em todo mundo, conhecida por Global Meteoric Water Line (GMWL), que foi equacionada como:

$$\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10\text{‰} \text{ (Craig, 1961) (Equação 28)}$$

Com ela é possível entender que águas empobrecidas são relacionadas a climas frios e as enriquecidas à climas quentes.

Rosanski *et al.* (1993) basearam-se nas precipitações de 219 estações meteorológicas espalhadas pelo mundo pertencente à rede de monitoramento GNIP (Global Network of Isotopes in Precipitation) da IAEA (International Atomic Energy Agency) e WMO (World Meteorological Organization) para obtenção da equação:

$$\delta^2\text{H} = 8,17 (\pm 0,07)\delta^{18}\text{O} + 11,27(\pm 0,65)\text{‰} \text{ (Rosanski et al., 1993) (Equação 29)}$$

Em clima temperado e úmido, a composição isotópica da água subterrânea condiz com a precipitação na área de recarga (Gat (1971). A variação sazonal de toda água da precipitação é fortemente atenuada durante sua infiltração e acumulação no solo, mas em geral as águas subterrâneas que chegam em profundidade não demonstram variações sazonais nos valores de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ (Hefs, 1997). Apresentam composição isotópica próxima à média anual de chuva, podendo servir como traçador natural de sua proveniência (Clark e Fritz, 1997). De acordo com Mazor (1991), se ao plotar os dados dos isótopos de O e H eles ficarem próximos à reta meteórica global (GMWL), pode-se desconsiderar possibilidade de processos secundários de fracionamento, como evaporação antes de infiltrar ou troca de aquífero. Caso os pontos localizem-se abaixo da reta, pode considerar que houve fracionamento, ou é de outra origem.

Já em climas tropicais com períodos secos e úmidos bem definidos, a composição isotópica tem uma influência maior de chuvas do período úmido, um perfil com valores mais negativos é observado como nos trabalhos de Terada (2015).

Tendo em vista as águas subterrâneas em locais sob influência de centros urbanos, a recarga não é somente natural, o que pode alterar seu perfil isotópico, uma vez que vazamentos oriundos da rede de abastecimento de água e esgoto ocorrem.

A técnica isotópica ajudou definir a relação entre uma lagoa e o aquífero do fluxo da água subterrânea na Formação Rio Claro (SP), no trabalho de Terada (2015). Os dados de δD e $\delta^{18}\text{O}$ apresentaram uma tendência sequencial nas posições relativas dos poços no gráfico de comparação com a reta meteórica, em que poços mais próximos da lagoa tinham águas isotopicamente enriquecidas em comparação às águas distantes da lagoa. O autor entendeu que os lagos funcionam como área de recarga do aquífero local, sendo que a descarga ocorre nas drenagens da região.

A reta meteórica local de Urânia foi estabelecida a partir de dados de coleta de água de chuva do período de outubro de 2007 a março de 2010 por Maldaner (2010) com formulação.

$$\delta^2H = 8,5\delta^{18}O + 17\text{‰} \text{ (Maldaner, 2010) (Equação 30)}$$

Os valores de $\delta^{18}O$ e δ^2H observados neste período variaram entre -13,9 a -0,3‰ e de -100 a 11‰, respectivamente, com valores mais negativos referentes aos meses de maior precipitação.

4. ESTUDOS PRÉVIOS DA CIDADE DE URÂNIA

4.1. Localização

Urânia localiza-se a noroeste do Estado de São Paulo, entre as coordenadas UTM 7.760,140 e 7.762,300 km e 536,430 e 537,800 km e possui uma área de 208 km² e uma população aproximada de 9000 habitantes (IBGE, 2017). O município se limita a norte com Paranapuã, a sul com São Francisco, leste com Jales e oeste com Aspásia. Urânia está a uma distância aproximada de 600 km da cidade de São Paulo, com acesso pela Rodovia dos Bandeirantes, Washington Luiz e Euclides da Cunha.



Figura 3: Localização da área de estudos

4.2. Clima local

O clima é definido como tropical úmido até subtropical úmido (DAEE, 1976), segundo a classificação Köppen de Aw (clima tropical com estação seca de inverno) até Cwa (clima subtropical com inverno seco), com duas estações bem definidas: uma quente, verão, com médias mensais acima de 20°C (outubro/março) e outra abaixo de 19°C (abril/setembro), inverno. Entre 1976 e 2018, o posto pluviométrico de Urânia (B7-006, DAEE) registrou pluviometria média anual de 1.328,60 mm. Os meses de dezembro, janeiro, fevereiro e março são predominantemente úmidos, com precipitações médias de 214,92 mm, 261,41 mm, 174,25 mm e 164,36 mm respectivamente; enquanto os meses de junho, julho e agosto são relativamente mais secos, com precipitações médias de 29,17 mm, 17,87 mm

e 19,06 mm, respectivamente. Com base nos dados meteorológicos da Estação pluviométrica de Urânia (B7-006) e da Estação automática de Jales, o perfil de chuva anual de Urânia e o clima de Jales estão nas Figura 4.

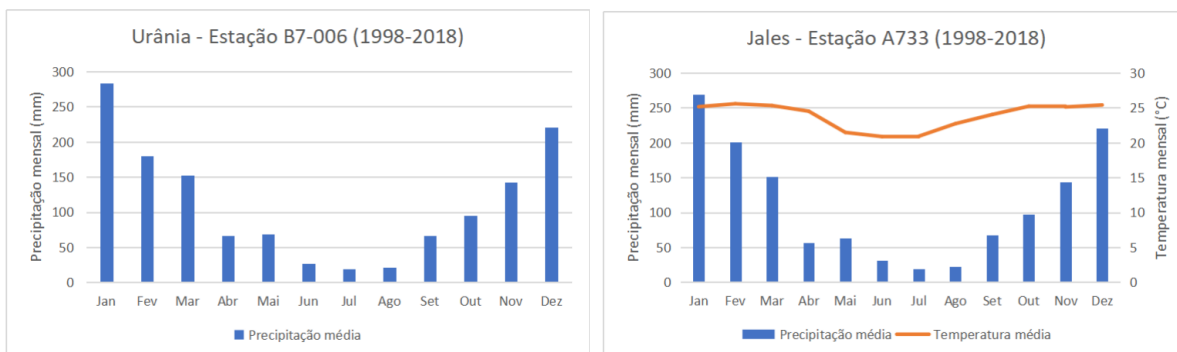


Figura 4: Pluviometria de Urânia (esquerda) e Climatograma de Jales (direita).

4.3. Histórico de ocupação urbana: abastecimento de água e saneamento

As primeiras edificações começaram a surgir na região de Urânia após a queda dos preços do café em 1929, com a consequente diversificação agrícola nas zonas de cultivo mais antigas onde a produção do café era baixa, por meio de cultivos de algodão, cana-de-açúcar, produtos alimentares e pecuária. Na década de 1940 se instalou a agroindústria do algodão e a partir de 1950 começam os plantios de cana-de-açúcar e laranja na região (Cagnon, 2003).

A cidade de Urânia foi inaugurada em 1950, criada como distrito em 1953 e elevada a município em 1959. Até a década de 1970 foi um pequeno núcleo urbano sem rede coletora de esgoto, com efluentes e esgotos lançados diretamente no solo ou em fossas. Estimativas de Cagnon e Hirata (2004) para a época era que a cidade possuía uma densidade de fossas de cerca de 1.250 fossas/km² com uma densidade populacional de 5.000 hab/km², apontando que as águas subterrâneas eram vulneráveis à carga de contaminantes introduzidas pelas fossas.

A urbanização na cidade iniciou-se pelas áreas norte e nordeste anteriormente ao sistema de saneamento público, tal qual ocorreu em muitos outros municípios paulistas. Na década de 1960 o abastecimento era feito por poços privados e o sistema de saneamento *in situ* era constituído por fossas negras (Cagnon, 2003).

Com o desenvolvimento de Urânia, entre 1971 e 1980, a operadora de água local instalou poços profundos de abastecimento que captavam de água do Aquífero Adamantina sob a cidade. Na década de 1970, Urânia era abastecida por um poço profundo e se iniciou a implementação de asfalto e sistemas de drenagens pluviais. A coleta de esgoto começou em 1974 nas regiões norte e noroeste da cidade e nas outras regiões em 1980. Na década de 1990 foi implementado o sistema de saneamento

público e a cidade era abastecida pelos poços PP01, PP02, PP03, PP04, PP05, PP06 e PP08. Nos anos 2000, a área urbana possuía ruas asfaltadas, sistema de drenagem de águas pluviais e sistema de saneamento público (Cagnon, 2003) (Tabela 10).

A partir do estudo de Cagnon (2003), que utilizou fotografias entre 1960 a 2000 e de imagens de satélite do Google Earth dos anos 2000 a 2020 foi elaborado o mapa de evolução da malha urbana de Urânia 1960-2020 (Figura 5). Desde a década de 1960 até 2020 a área urbana passou de 0,69 Km² para 2,26 km², resultando em acréscimo de 227%.

Em 1977, inicia-se a implantação da rede coletora de esgoto na porção noroeste/norte da cidade e, somente em 1985 e 1992, ocorre a expansão para a porção sudoeste e sudeste, respectivamente. A porção nordeste da cidade, nas proximidades do córrego Comprido, foi a última a receber rede de esgoto, em 1996.

Por volta da década de 1990, concentrações de cromo hexavalente foram detectadas em poços de captação profundas do Aquífero Adamantina, sendo confirmado pelos estudos realizados por Almodovar (2000) e, posteriormente, por Bourotte (2009). As autoras descartaram atividades antrópicas ao apontar para uma interação rocha-água antiga, que dissolve o mineral contendo cromo que, por sua vez, libera o cromo III para a água, onde é oxidado a cromo VI e permanece estável em meio alcalino. Esta pesquisa influenciou a interdição e o fechamento dos poços profundos de abastecimento de água do Aquífero Adamantina pela segunda metade dos anos 90, restando apenas três poços em operações para situações de emergenciais. Esta situação levou à construção do duto de 8 km que leva água do município vizinho de Jales para Urânia, o qual capta água do aquífero Guarani a cerca de 1,5km de profundidade. Portanto, desde a primeira metade dos anos 2000, Urânia recebe água encanada de um aquífero diferente.

Durante o estudo da hidrogeoquímica do cromo hexavalente, foram detectadas concentrações anômalas médias de nitrato em porções superficiais, intermediárias e profundas do Aquífero Adamantina e, por vezes, acima do padrão de potabilidade (10 mg/L N-NO₃⁻, ou 44 mg/L NO₃⁻ estabelecido pela Portaria GMS 888/2021 do Ministério de Saúde, respectivamente: 78,79 mg/L NO₃⁻; 34,73 mg/L NO₃⁻; 15,14 mg/L NO₃. Estas concentrações anômalas de nitrato do Aquífero Adamantina impulsionaram uma série de outros trabalhos conduzidos exclusivamente para entender as causas e consequências do nitrato.

Desde 1991, a rede coletora de esgoto cobre quase a totalidade da cidade (97,8%), mas o mapa de isoconcentrações construído por Cagnon (2003) ilustra a contaminação de nitrato e cloreto nas águas subterrâneas de na porção sob o centro urbano de Urânia. Esse mapa mostra que o aquífero está extensivamente contaminado por nitrato e poluído por cloreto até a Zona Intermediária com concentrações que pode chegar até a 70 mg/L – NO₃ principalmente no setor B, a nordeste da cidade, aonde a infraestrutura chegou por último.

Em 2010, a cobertura da rede de coleta de esgoto da zona urbana era de 89,5%, ainda assim, Bourotte (2009) e Maldaner, (2010) detectaram concentrações elevadas de nitrato, principalmente na

parte urbanizada. Em 2020, a cobertura está em 98,8% e a contaminação das águas subterrâneas por nitrato ainda persiste, como mostrado por Marques et al. (2019).

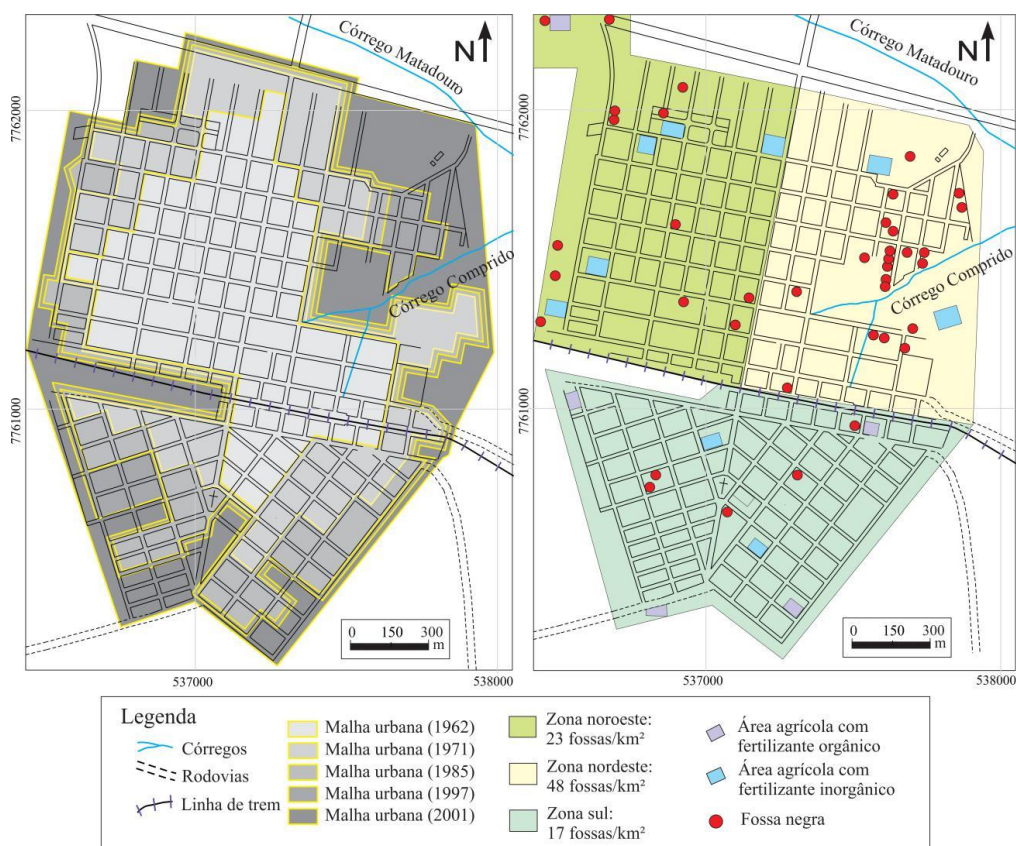


Figura 5: Crescimento da malha urbana do município ao longo das décadas de 1960 até 2000 e localização de fossas (baseado em dados de Cagnon, 2003).

Estes e outros autores concordam que a contaminação por nitrato se deve ao processo de urbanização, já no início da ocupação urbana, com efluentes lançados a partir de fossas negras de maneira não homogênea, visto que há registro de fossas negras concentradas em algumas porções da cidade anteriormente à implantação de rede de esgoto.

4.4. Geologia local

A área situa-se na unidade geomorfológica denominada Planalto Ocidental Paulista, que abrange cerca de 50% do Estado de São Paulo. Este planalto corresponde aos derrames basálticos da Formação Serra Geral (Grupo São Bento) e às coberturas sedimentares que foram depositadas na Bacia Bauru, sobrepostas a esses basaltos.

A Bacia Bauru formou-se no Neocretáceo, centro-sul da Plataforma Sul-Americana, em evento de compensação isostática posterior ao acúmulo de quase 2000 m de lavas basálticas, ocorrido no Cretáceo Inferior. Essa bacia desenvolveu-se como bacia continental interior, pós-ruptura do

continente gondwânico, acumulando uma sequência sedimentar essencialmente arenosa de espessura máxima de cerca de 300 m e de área de 370.000 km² (Fernandes e Coimbra 2000).

A proposta elaborada por Fernandes e Coimbra (2000) entende que a estratigrafia da porção nordeste da Bacia Bauru possui duas unidades geológicas cronocorrelatas identificadas como formadoras desta bacia: grupos Caiuá e Bauru.

O Grupo Caiuá ocorre no extremo oeste do Estado de São Paulo, enquanto o Grupo Bauru aflora na porção oriental da bacia e predomina no Estado (incluindo a área de estudo), sendo subdividido nas formações Vale do Rio do Peixe, São José do Rio Preto, Presidente Prudente, Araçatuba e Marília e analcimitos Taiúva. As três primeiras formações correspondem à antiga Formação Adamantina, designada por Soares *et al.* (1980) e fragmentada pela proposta de Fernandes (1998).

No município de Urânia, afloram as rochas sedimentares da Formação Vale do Rio do Peixe, constituída por arenitos muito finos a finos, marrom-claro rosado a alaranjados, de seleção moderada a boa, com intercalações de siltitos e cimentação carbonática localizada. A geometria dos arenitos é predominantemente tabular submétrica de aspecto maciço com zonas de estratificação plano-paralela e estratos também tabulares com estratificação cruzada tabular e acanalada de pequeno a médio porte. Os arenitos argilo-siltosos avermelhados foram encontrados com espessuras de até 160 m (Almodovar 2000).

O contato inferior desta formação é discordante e diretamente sobre os basaltos da Formação Serra Geral (Fernandes e Coimbra 2000).

Estudos realizados por Paula e Silva (2003) e Paula e Silva *et al.* (2003) retomam a designação de Formação Adamantina por entenderem que a característica principal desta unidade é a variabilidade litofaciológica lateral e vertical, e atribuem a ela um paleoambiente sugestivo de sedimentação fluvial em canais meandantes, utilizando perfis geofísicos para apoiar suas interpretações.

Paula e Silva *et al.* (2005) retomam trazendo que o Aquífero Adamantina é representado por depósitos arenosos em ciclos com refinamento no sentido para cima e terminação em pelitos, que são indicativos de sedimentação em canais fluviais meandantes, mostrando uma sucessão com padrão indicativo de sistema fluvial sobre um nível de base lacustre, podendo representar depósitos associados a pequenos deltas, onde processos de progradação e regressão são controlados, respectivamente pela retração e expansão do sistema lacustre (Figura 5).

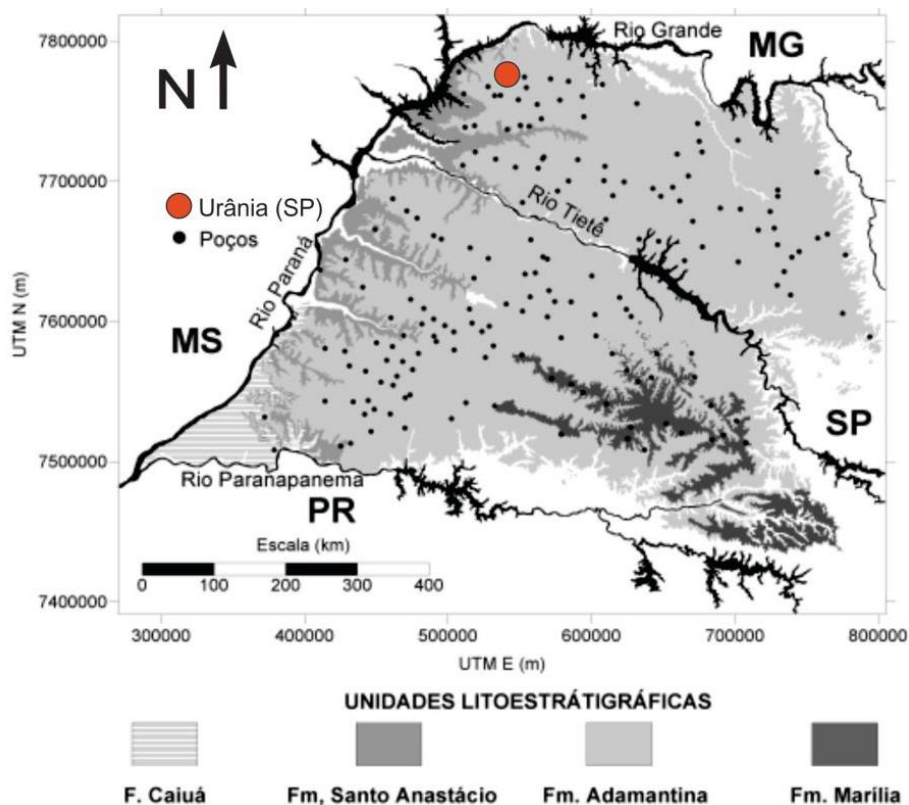


Figura 6: Formações geológicas do Grupo Bauru no centro oeste paulista (Fonte: Paula e Silva et al. 2005).

4.5. Hidrogeologia

4.5.1. Zona não saturada do Aquífero Adamantina

A zona não saturada do Aquífero Adamantina foi estudada por Bertolo (2001) e Bertolo *et al.* (2006), a partir da construção de uma estação de monitoramento, e por Varnier (2007) e Varnier *et al.* (2017) em outra estação experimental para monitorar uma fossa negra desativada.

Bertolo (2001) e Bertolo *et al.* (2006) estudaram a hidráulica da infiltração da água na zona não saturada e de sua evolução hidrogeoquímica até o aquífero freático. Segundo esses autores, de forma geral, ocorre a predominância de areias finas argilo-siltosas em praticamente todo o perfil. A zona não saturada possui em média 12m, com características arenosas fina a média, com pequenas modificações a partir de 7m de profundidade, com queda na porcentagem de argila e ligeiro aumento na fração areia (Bertolo et al., 2006). A partir de 9 m, a porcentagem da fração fina diminui e há um aumento da porcentagem da fração arenosa, com distribuição heterogênea entre frações fina, média e grossa. Os valores médios de condutividade hidráulica saturada vertical (K_z) e horizontal (K_y), obtida em amostras de solo indeformado, oscilaram entre $1,26 \times 10^{-4}$ a $3,76 \times 10^{-3}$ cm/s e $3,36 \times 10^{-4}$ a $2,87 \times 10^{-3}$ cm/s, respectivamente.

A mineralogia foi identificada por difração de raios-X, revelando um estágio avançado geral de intemperismo, sendo as amostras de solo total compostas principalmente por quartzo e caulinita; a presença de quartzo foi preponderante nas frações finas, enquanto as frações grossas continham ilmenita, goethita, rutilo e hematita. Feldspato (microclínio) e esmectita foram encontrados apenas nas partes mais profundas.

Foram identificados os seguintes processos hidrogeoquímicos na zona não-saturada:

- 1) ações antropogênicas, com elevadas concentrações de nitrato;
- 2) ação de evaporação até 2 m, com elevadas concentrações de NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} e SiO_2 e maior sensibilidade à variação das concentrações destas espécies químicas;
- 3) ação de respiração vegetal e degradação da matéria orgânica até 7m;
- 4) condições propícias à dissolução de minerais primários, como os carbonatos, e formação de caulinita e de formas secundárias de sílica; e
- 5) condições propícias para a ocorrência de fenômenos de adsorção e troca iônica é a principal fonte de cátions, cuja abundância muito mais favorecida para cálcio e magnésio, seguido de sódio e potássio. A principal capacidade de adsorção está ligada a óxidos férricos e hidróxidos no solo.

A água da zona não-saturada é de baixa mineralização (condutividade elétrica média de 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$) e valores de pH em torno de 6,5 e ocorre uma estratificação da composição química das águas em três zonas que coincidem com as hidráulicas descritas (Bertolo, 2001).

A química da água do solo evolui a partir da composição química da precipitação da chuva; o Eh indica condições oxidantes +400 até +600 mV, também evidenciadas por concentrações de NH_4^+ e NO_2^- abaixo ou próximas do limite de detecção, com possibilidade de microssítios mais redutores (zonas com alto conteúdo de matéria orgânica) (Bertolo *et al.*, 2006).

Com isso, o autor dividiu a zona não saturada em três zonas hidráulicas e hidrogeoquímicas:

- *Rasa*, de até 2 m de profundidade, zona mais rapidamente influenciada pela variação do clima com respostas rápidas às chuvas sazonais e à evaporação, e a eventos de recarga ou secagem; apresenta águas mais mineralizadas, bicarbonatadas cálcicas, com fortes variações temporais na composição e elevado conteúdo de nitrato, principalmente durante a estiagem.

- *Intermediária*, de 2 a 7 m, região de dissipação de pequenas frentes de molhamento e apenas eventos longos de recarga ou secagem são distinguidos; apresenta águas bicarbonatadas cálcicas magnesianas com menor teor de íons dissolvidos comparado à primeira, principalmente Ca^{2+} e NO_3^- .

- *Profunda*, de 7 m até o nível de água, onde valores potenciais hidráulicos são muito próximos e acompanham as variações de carga hidráulica do aquífero, indicando que o fluxo vertical descendente neste intervalo é desprezível, e que a circulação da água tem componente horizontal; apresenta águas bicarbonatadas cloretadas cálcicas magnesianas, com pH próximo a 5,0, e as concentrações de nitrato voltam a aumentar (Bertolo 2001).

Varnier (2007) estudou a zona não-saturada sob a perspectiva de uma fossa negra desativada a fim de entender os impactos e processos que controlam o comportamento do nitrato na zona não-saturada do Aquífero Adamantina. A autora acompanhou a hidrogeoquímica dos íons maiores (incluindo a série nitrogenada), menores, isótopos estáveis ($^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$, $^{15}\text{N}_{\text{N}_2\text{O}}$, $^{18}\text{O}_{\text{N}_2\text{O}}$, $^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$, $^{18}\text{O}_{\text{O}_2}$, $^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$), e gases (O_2 , CO_2 , N_2O e CH_4). Coletando amostras de água com auxílio de tensiômetros e lisímetros de sucção, Varnier (2007) determinou a condutividade hidráulica vertical média entre $3,1 \times 10^{-6}$ a $1,4 \times 10^{-5}$ m/s. As diferenças das tensões capilares indicaram variações laterais e em profundidade relacionadas às heterogeneidades do material geológico, permitindo a classificação em três diferentes zonas hidráulicas: a primeira entre 0,5 e 2,0m; a segunda entre 2,0 e 7,0 m, e a terceira, a partir de 7,0m até o nível d'água. A taxa de recarga foi de 170 mm, correspondente a 13% da precipitação anual, com frente de molhamento levando 90 dias para se deslocar 9,0 m, ou seja, a velocidade vertical em que água recarrega o aquífero pode ser estimada em de 0,1m/dia.

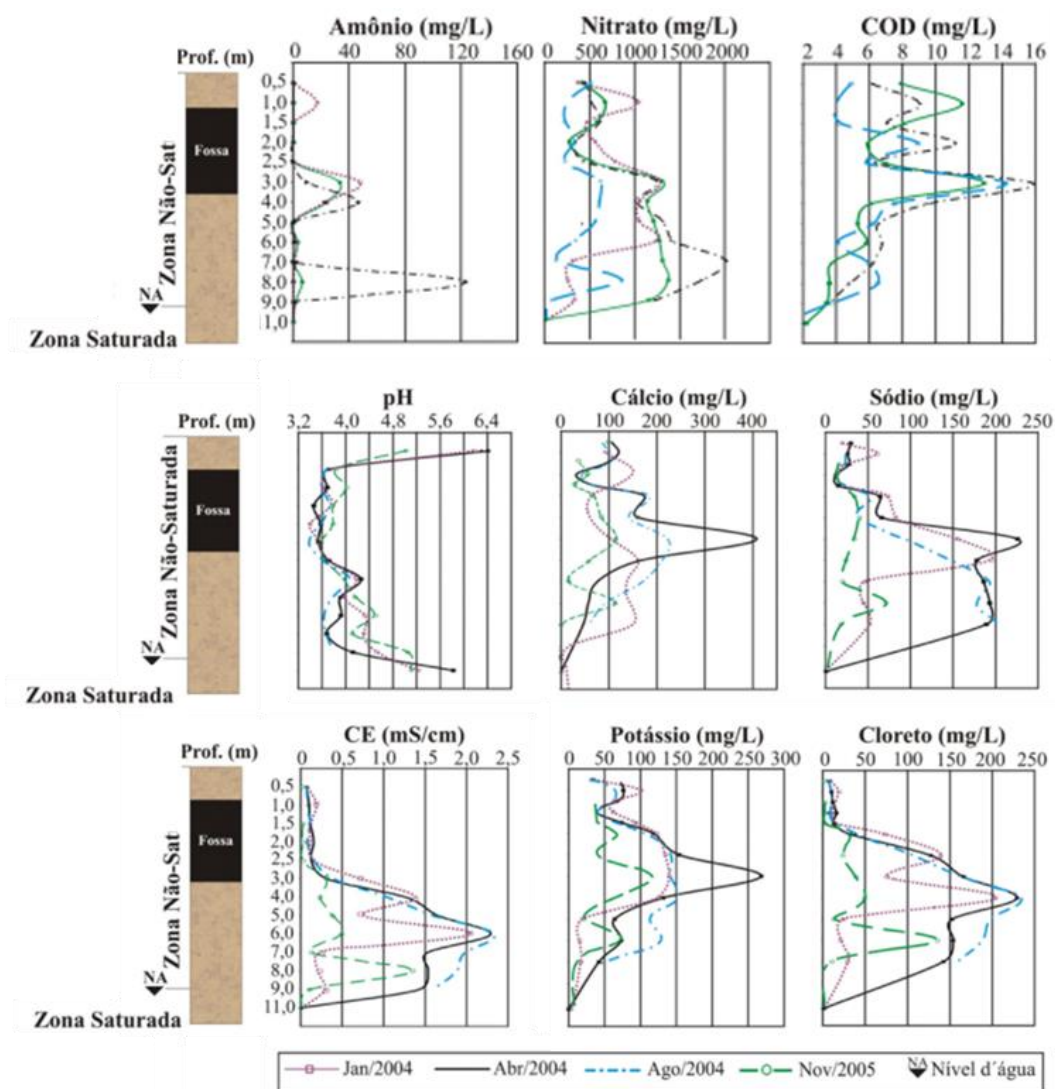


Figura 7: Variações sazonais e em profundidade na composição química da água nas zonas não saturada e saturada (Adaptado de Varnier 2007).

Com relação às características hidrogeoquímicas, esse trabalho trouxe a informação sobre a solução disponível que potencialmente chega ao Aquífero Adamantina a partir de uma fossa como origem das concentrações de nitrogênio. É notório que as concentrações de todos os parâmetros analisados tendem a zero imediatamente ao passar pela zona capilar e adentrar a zona saturada, sugerindo a ocorrência de diluição já na parte mais rasa. O pH por sua vez, vai de 3,5 a 5,7, aproximadamente. Nesta faixa de pH, é esperado que ocorra uma troca catiônica forte e lixiviação dos íons encontrados no arcabouço geológico, juntamente com os originários da fossa que são carregados pela água no movimento vertical, refletindo nas altas concentrações logo acima da zona saturada. Bertolo et al. (2006) apontou que a capacidade de troca catiônica (CTC) foram 4 meq/100 g até 6m, atingindo 22 meq/100 a 11m. Os autores apontaram que análises da fase sólida sugerem que os óxidos de hidróxidos de ferro constituem as principais superfícies de adsorção. Já, a partir dos dados de isótopos de $^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ e $^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$, a autora identificou uma simultaneidade entre os processos de nitrificação e desnitrificação na zona não saturada (Figura 7).

4.5.2. Zona saturada do Aquífero Adamantina

O Aquífero Adamantina apresenta comportamento livre a semiconfinado, com extensão regional, respondendo por 50% do volume armazenado em todo Sistema Aquífero Bauru devido a sua grande área de ocorrência (DAEE 1976; 1979), e com suas superfícies potenciométricas fortemente influenciadas pela geomorfologia da área, onde os divisores de água subterrânea coincidem com os divisores das bacias hidrográficas e os rios efluentes locais correspondem às zonas de descarga do aquífero (Hirata *et al.* 1997).

No local estudado, a área urbana localiza-se no topo de morro suave, que corresponde à um divisor de água da microbacia local. As linhas de fluxo da zona rasa do aquífero convergem em direção ao córrego Comprido, mostrando a influência dos corpos d'água superficiais. A recarga na microbacia é predominantemente proveniente da água da chuva, porém a presença de uma zona urbana influência e adiciona novas fontes, gerando uma recarga diferenciada. A dinâmica dos fluxos de águas subterrâneas é também modificada pela instalação de redes de distribuição de água, coleta de esgoto e de drenagem urbana, juntamente com a impermeabilização do terreno e demais obras de engenharia (Foster *et al.* 1998; Lerner 2002).

A descarga local se dá no córrego Comprido, afluente do córrego Matadouro, o qual atravessa a cidade de Urânia na região nordeste. De acordo com o mapa potenciométrico confeccionado por Cagnon (2003) (Figura 8), com as cotas dos níveis de água estáticos medidas em poços cacimbas, a direção preferencial de fluxo das águas subterrâneas, na porção norte da cidade, é para sudeste e na porção sul da cidade, para nordeste, ambas em direção ao córrego Comprido.

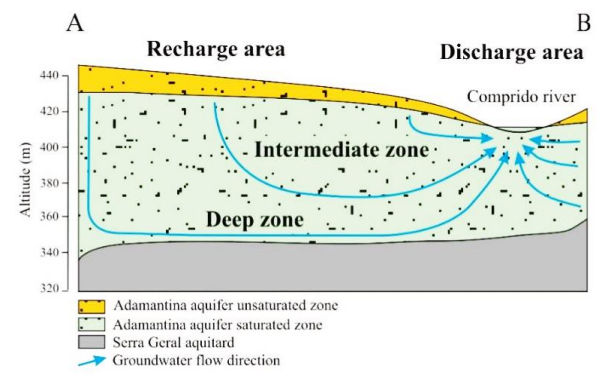
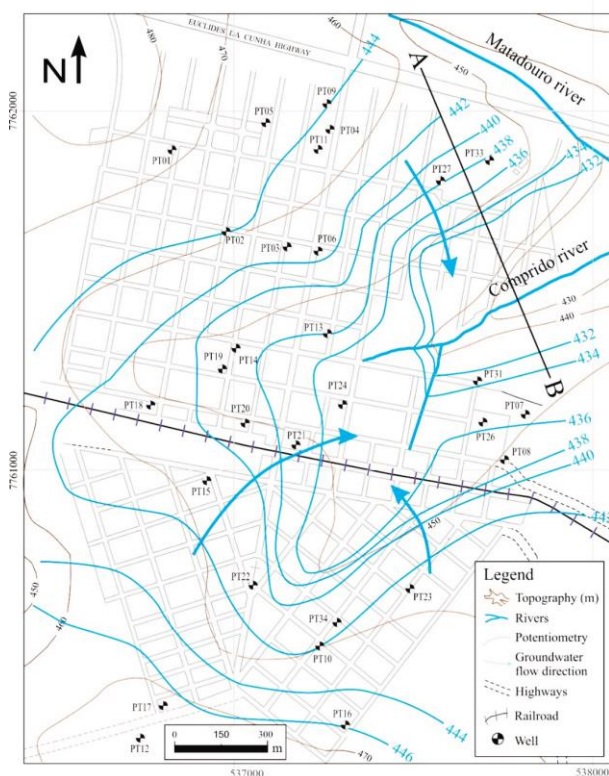


Figura 8: Superfície potenciométrica do Aquífero Adamantina na região urbana de Urânia, baseada em dados de outubro de 2001 (adaptado de Cagnon, 2003).

A separação entre zona rasa (ZR), intermediária (ZI) e profunda (ZP) foi definida por Almodovar (2000), de acordo com a diferença entre as características físico-química das águas em relação à profundidade. As águas mais rasas são representadas por poços cacimbas e predominam águas que variam de cloretada-nitratada-cálcica a cloretada-nitratada-sódica, com grande variação de CE (entre 100 até 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$) e pH entre 4,4 e 6,5, com grande concentração de nitrato chegando a 422 mg/L NO_3 . A ZI é representada por poços tubulares com profundidades entre 20 a 70 m, com águas bicarbonatadas cálcicas magnesianas, com pH próximo a 7 e CE entre 100 a 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$, com decrescentes concentrações de nitrato. A ZP é representada por poços com até 100 m, caracterizados por águas bicarbonatadas-sódicas, pH entre 8,5 a 11,0 e com redução de concentrações de cálcio e magnésio com aumento de sódio (Figura 8).

Ensaio de bombeamento foram efetuados por Cagnon (2003) em dois poços tubulares (PT-23A e PT-26). Os resultados de condutividade hidráulica calculada foram de $7,17 \times 10^{-5}$ e $8,54 \times 10^{-6}$ m/s e de transmissividade foram de $7,1 \times 10^{-3}$ e $9,2 \times 10^{-4}$ m²/s (solução de Neuman). O gradiente hidráulico variou de 0,011 a 0,025 e a velocidade de fluxo das águas subterrâneas, de $1,2 \times 10^{-5}$ e $6,26 \times 10^{-7}$ m/s.

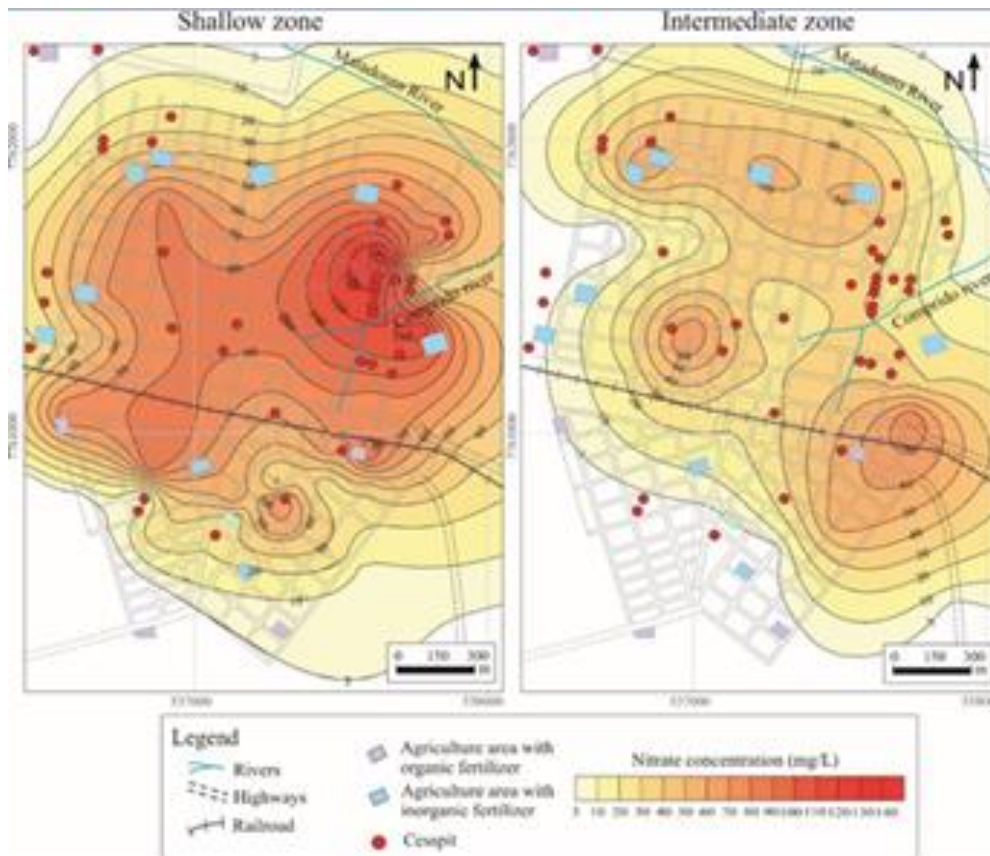


Figura 9: Pluma de contaminação de nitrato sob a malha urbana de Urânia (em Hirata et al., 2020, baseada em Cagnon, 2003).

Bourotte *et al.* (2009) detalharam a evolução hidrogeológica das águas e o processo geoquímico envolvido em cada uma das zonas citadas acima (Figura 10)

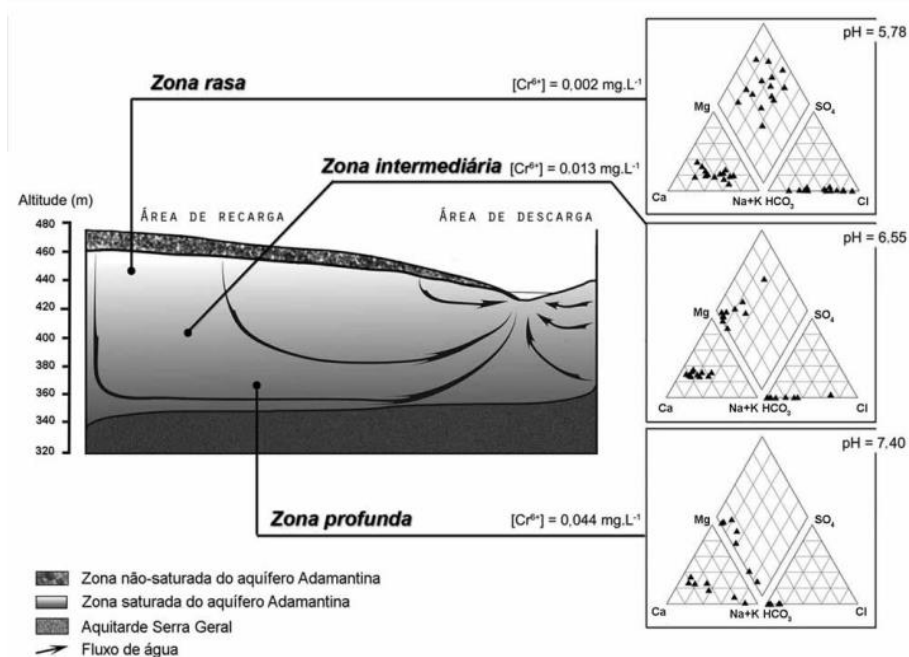


Figura 10: Modelo hidrogeológico e hidrogeoquímico conceitual do Aquífero Adamantina em Urânia (SP) (Bourotte et al., 2009)

Bertolo et al (2009) estudou teores anômalos e naturais de cromo nas zonas profundas das águas subterrâneas do Aquífero Adamantina no município de Urânia (SP). Os autores identificaram ocorrência de uma anomalia geoquímica de cromo, sendo o diopsídio cromífero provavelmente o mineral geoquimicamente mais reativo que contribui para esta anomalia, apresentando concentrações de cromo de 1.000 a 6.000 ppm. Amostras de água indicaram uma estratificação hidroquímica do aquífero: águas na base do aquífero apresentam pH superior a 10, enquanto águas mais rasas possuem pH neutro a ligeiramente ácido. O cromo ocorre predominantemente na forma hexavalente e alcança concentrações máximas de 0,13 mg/L. As reações geoquímicas que explicam a passagem do cromo da fase sólida para a água provavelmente envolvem a dissolução de minerais contendo Cr^{3+} (diopsídios), seguida de uma reação redox que oxida o Cr^{3+} para o Cr^{6+} , provavelmente relacionada com a redução de óxidos de manganês presentes no aquífero. Adicionalmente, devem também ocorrer reações de adsorção, sendo que os ambientes de pH elevados favorecem a dessorção e mobilização do Cr^{6+} para a água (Figura 11).

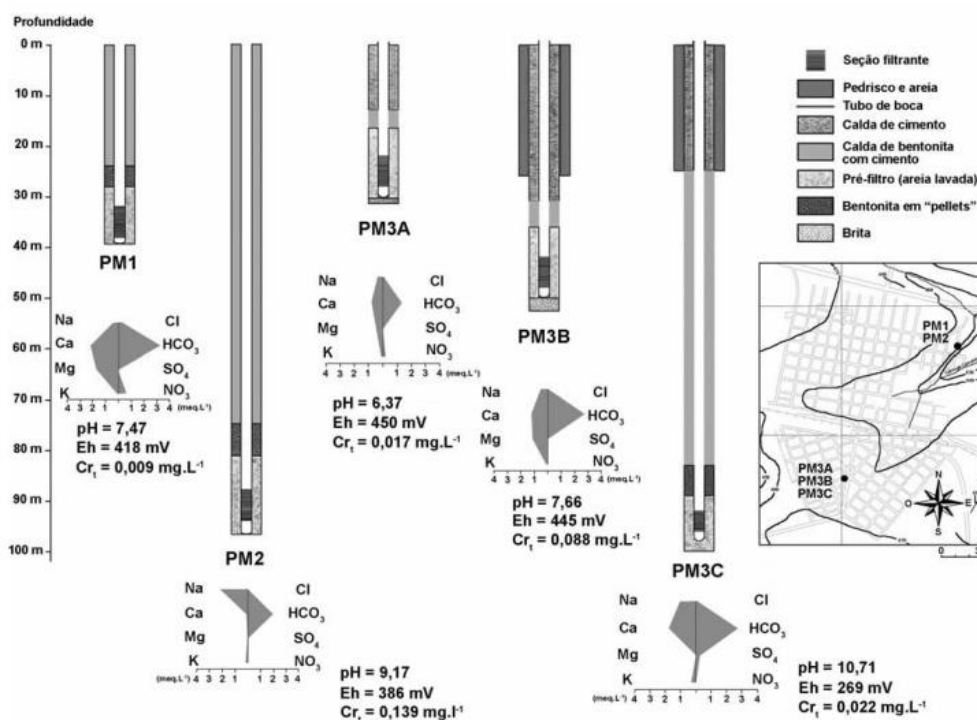


Figura 11: Perfis construtivos, indicação da localização e informações da hidroquímica da água dos poços PM1, PM2, PM3A, PM3B e PM3C (Bertolo et al 2009).

Maldaner (2010) estimou a recarga na área de estudo em Urânia a partir dos métodos de variação piezométrica e balanço hídrico, obtendo recarga média anual de 272 mm e recarga potencial anual de 252 mm, concluindo que, para haver recarga, é necessário que o volume médio mensal de chuva durante o ano hidrológico seja superior a 100 mm. As contribuições de fugas da rede de água e esgoto são significativamente menores. Também determinou que os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e δD das chuvas

variaram de -13,9 a -0,3% e de -100 a 11%, respectivamente, com valores mais negativos nos meses de maior volume de chuva. A reta meteórica obtida no período monitorado foi escrita como: $\delta D = 8,5 \delta^{18}O + 17$ (‰ VSMOV). O autor também analisou a hidrogeoquímica mostrando que na ZR, representada por poços cacimbas ou rasos (até 20 m de profundidade), predominam águas que variam de cloretada-nitratada-cálcica magnesianas a cloretada-nitratada-sódicas, com grande variação na condutividade elétrica (de 100 até 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$) e pH entre 4,4 e 6,5, destacando-se a alta concentração de nitrato neste nível, chegando a 422 mg/L. O nitrato e o pH baixos são atribuídos à contaminação originada pelo antigo sistema de fossas e por vazamentos da atual rede de coleta de esgoto. A ZI é representada pelos poços tubulares medianamente profundos (de 20 a 70 m), caracterizada por águas bicarbonatada-nitratada-cálcica-magnesianas, com pH próximo a neutro e condutividade elétrica de 100 a 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ocorrendo diminuição da concentração de nitrato com a profundidade. A ZP é representada pelos poços tubulares de maior profundidade (mais de 100 m), caracterizada por águas bicarbonatada-sódicas, com pH entre 8,5 e 11 e redução da concentração de cálcio e magnésio, com incremento de sódio.

Marques et al. (2019) avaliaram o conjunto de dados temporais ao reunir todos os dados de concentrações médias de nitrato obtidos em Almodovar (2000), nas campanhas de 1998 e 1999, Cagnon (2003), nas campanhas de 2000 e 2001, Maldaner (2010), nas campanhas de 2007, 2008 e 2009 e na campanha de atualização dos dados em julho/2018 efetuado pelos próprios autores. Os valores médios são em torno de 75 mg/L NO_3^- na parte rasa e em torno de 35 mg/L NO_3^- na parte intermediária, com máximo de 186 mg/L NO_3^- em águas de poços cacimbas. Além disso, os autores relacionaram o crescimento urbano com a pluma de contaminação e determinaram que o maior grau de contaminação está historicamente na porção rasa do aquífero, nas proximidades do córrego Comprido e na região noroeste da cidade (>150 e 100 mg/L NO_3^- , respectivamente). Isso se deve à alta densidade de fossas negras previamente existentes (48 fossas/km² e 23 fossas/km², respectivamente) e, no caso da área noroeste, devido à ocupação urbana mais antiga e por vazamentos de uma rede de esgoto instalada ainda em 1977 e sem manutenção. Essas duas áreas também apresentaram elevadas concentrações (50 a 100 mg/L NO_3^-) na porção intermediária do aquífero, indicando que a contaminação atinge profundidades maiores. A porção sul da cidade é historicamente a de menor contaminação, devido à urbanização tardia, em parte concomitante com a chegada da rede de esgoto (em 1985), além da menor densidade de fossas negras (17 fossas/km²), apresentando, na maioria das análises, valores de até 50 mg/L NO_3^- (Figura 11).

Na figura 12, nota-se que o padrão de concentração de nitrato está relacionado com a profundidade dos poços e com os períodos de chuva e estiagem da área de estudo. Esse comportamento sugere um equilíbrio entre a entrada de substâncias nitrogenadas no aquífero e os mecanismos de diluição da contaminação

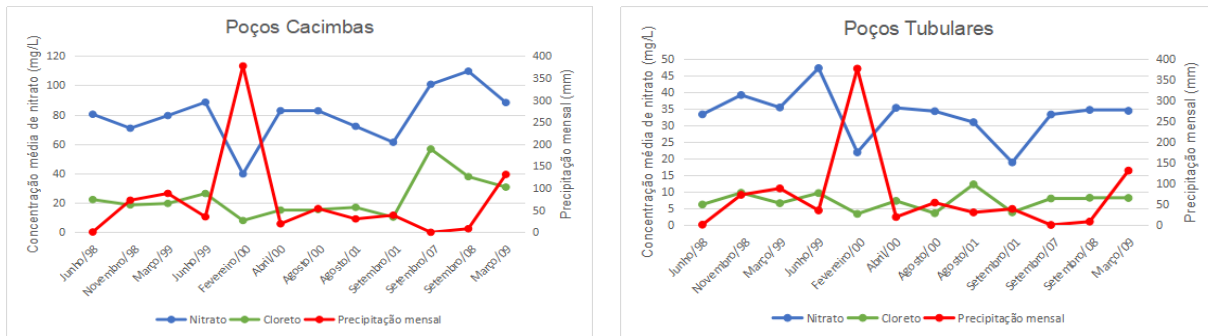


Figura 12: Relação entre a precipitação mensal na cidade e as concentrações médias de nitrato e cloreto.

Para verificar o efeito da diluição, o cloreto foi utilizado como íon traçador na construção de um gráfico de variação de concentração no tempo sob influência de eventos de precipitação. Com isso, pode-se observar o mesmo efeito de diluição para o cloreto quanto para o nitrato em poços cacimbas e tubulares, ao obter fatores de diluições perto de 1/3 da concentração original na passagem de um período de estiagem para chuvoso. Apesar disso, a desnitrificação também pode ocorrer conjuntamente.

4.6. Evolução espacial e temporal da contaminação por nitrato na zona saturada do Aquífero Adamantina

Marques *et al.* (2019) também estudou a variação hidroquímica, frente aos padrões de urbanização, possíveis evoluções hidroquímica utilizando diagramas de Piper de poços cacimbas e tubulares, seguindo a evolução da ocupação urbana, separando a cidade nos grupos A (Nordeste/periférico), B (Sul/mais recente) e C (Noroeste/mais antigo).

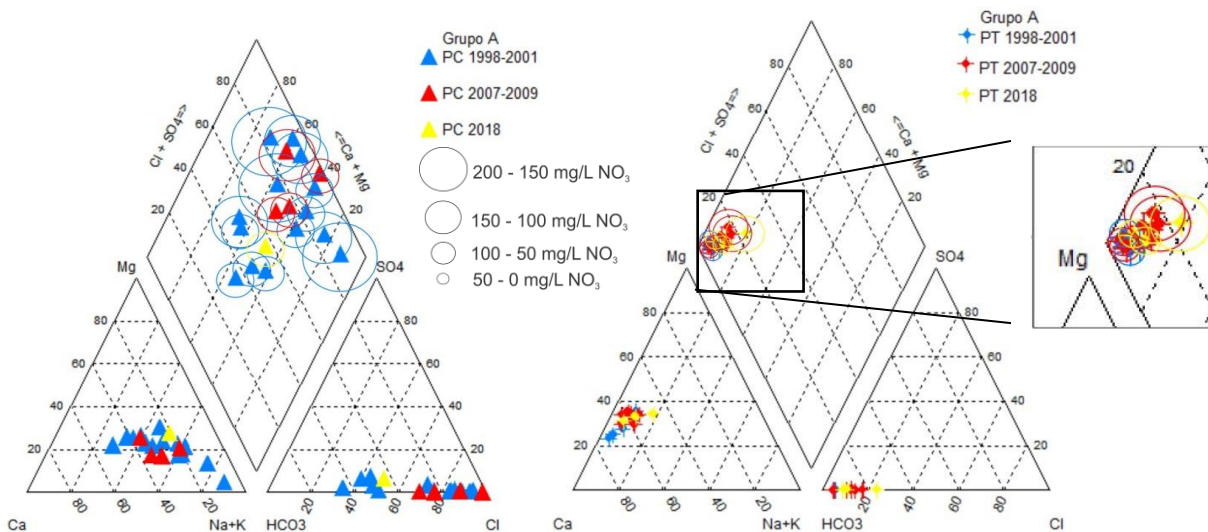


Figura 13: Diagrama Grupo A (Marques *et al.* 2019) :

Grupo A: as águas rasas dos poços cacimbas apresentaram evolução hidroquímica com o tempo, partindo de um grupo de águas bicarbonatadas cálcicas a sódicas (1998-2001) para águas cloretadas cálcicas a sódicas (2007-2018), enquanto as concentrações de nitrato permaneceram altas e relativamente estáveis no tempo (50-100 mg/L, principalmente). Nos poços tubulares particulares, há tanto grupos de águas bicarbonatadas cálcicas quanto cloretadas cálcicas, notando-se que as maiores concentrações de nitrato (50-100 mg/L) estão associadas ao cloreto, quando este prevaleceu em relação ao bicarbonato (Figura 13).

Grupo B: Os poços cacimbas, apresentaram águas principalmente bicarbonatadas sódicas com altas concentrações de nitrato (150-200 mg/l-NO₃ nas análises de 1998-2001), em quase todas as campanhas. No entanto, estes patamares não foram mais atingidos após as campanhas de 1998 e 1999. Por sua vez, os poços tubulares, apresentaram águas bicarbonatadas cálcicas, com concentrações de nitrato menores que os poços cacimbas, na faixa de até 50 mg/l-NO₃. Nota-se que as altas concentrações de nitrato já alcançavam as profundidades de poços tubulares (atingindo a faixa de até 100 mg/-NO₃ em algumas análises de 2007-2018), representantes da porção intermediária do aquífero (20 a 70 m de profundidade) (Figura 14).

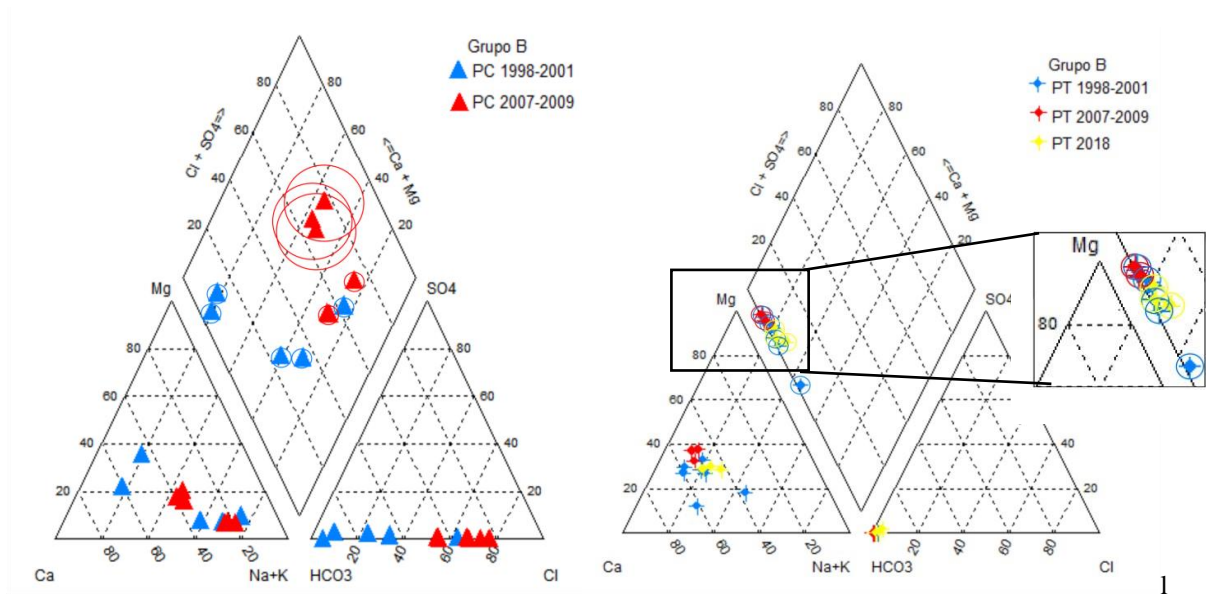


Figura 14: Diagrama de Piper Grupo B (Marques *et al.* 2019)

Grupo C: em poços cacimbas, as águas são principalmente bicarbonatadas cálcicas a sódicas. Em algumas análises de 2007-2009, o cloreto predomina em relação ao bicarbonato, representando fontes de contaminação pontuais do tipo fossas negras. Nos poços tubulares, predominam águas bicarbonatadas cálcicas com as menores concentrações de nitrato vistas historicamente na área de estudo (não ultrapassando 50 mg/L em todas as campanhas) (Figura 15).

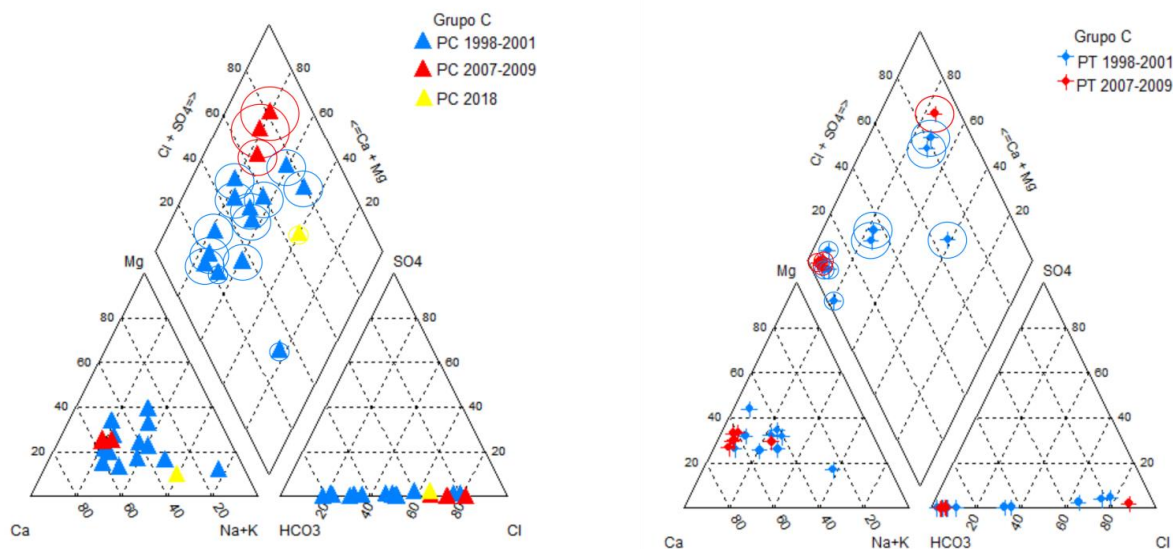


Figura 15: Diagrama Grupo C (Marques *et al.* 2019)

A partir do histórico de dados acumulados, Hirata *et al.* (2020) confirmou a permanência da pluma com altas concentrações de nitrato, com concentrações médias de 63 mg/L- NO_3^- na zona rasa (<20m de profundidade), 30 mg/L- NO_3^- na zona intermediária (20-60 m de profundidade); e 17 mg/L- NO_3^- na zona profunda (>60 m de profundidade). Os autores utilizaram modelo numérico para suportar a hipótese de que a contaminação por nitrato ocorreu por infiltrações de nitrogênio de fossas sépticas até a década de 70, mas depois de 1990, os vazamentos da rede de esgoto foram os principais agentes para manter as altas concentrações de nitrato no aquífero.

4.7. Espacialização da recarga natural com ferramentas SIG

Nunes (2020) estimou a recarga do Aquífero Adamantina na microbacia do Córrego Comprido onde está localizada a cidade de Urânia, aplicando-se o método de Thornthwaite e Matter (1955) para balanço hídrico do solo combinado com ferramentas de sistema de informação geográfica (SIG) e estimativas da recarga urbana por quantificações de fugas das redes de abastecimento e de esgoto.

Os resultados foram discretizados de acordo com o uso e ocupação do solo, indicando que a recarga potencial média total observada foi de 100-150 mm/ano nas áreas com cobertura herbácea arbustiva, solo arenoso e declividade de 2-7%, correspondente a escoamento superficial de 0,1, mas com máximos de 189,6 mm/ano em regiões planas (declividades <2%).

As áreas mais elevadas da microbacia do Córrego Comprido são as menos propícias à recarga natural. A combinação de altas declividades, solo argiloso, áreas urbanas ou com solo exposto aumentam o coeficiente de escoamento superficial (0,5 ou 0,6) e diminuem as taxas de infiltração das águas pluviais. Foi possível também determinar diferentes recargas naturais potenciais dentro da cidade de Urânia, onde as áreas verdes apresentaram valores de 100-150 mm/ano e as áreas

pavimentadas tiveram valores menores do que 50 mm/ano. As perdas da rede de abastecimento (43,23 mm/ano) e de esgoto (15,1 mm/ano) para o ano de 2018 somam 58,33 mm/ano, considerando toda a área urbana da cidade de Urânia.

Esses valores encontram-se na mesma ordem de magnitude de outros autores (Yang *et al.*, 1999; Wolf *et al.*, 2006; Chisala e Lerner, 2008; Rueed *et al.*, 2009; Minning *et al.*, 2018). Desse modo, a recarga dentro da área urbana chega a dobrar o seu valor total quando somadas as fontes de vazamentos da rede pública aos resultados de infiltração direta nas áreas com pavimentação, pois de 46,9 mm/ano passa a 105,23 mm/ano e se for considerada a contribuição somente das áreas de atuação das redes mais antigas (anteriores à década de 1990), o valor passa a ser de 139,03 mm/ano. Tais resultados mostram o papel fundamental dos vazamentos das redes de água e esgoto na quantidade de água que recarrega o Aquífero Adamantina em Urânia.

Portanto, a recarga urbana é a soma das porções e pode ser comparada em volume bruto ao multiplicar pelas respectivas áreas estimadas:

De acordo com as classes de recarga (Tabela 12), predomina na microbacia do Córrego Comprido recarga potencial de 100-150 mm/ano nas áreas com cobertura herbácea arbustiva, solo arenoso e declividade de 2-7%, (representando uma parcela estimada de 3% da área). O valor máximo de recarga de 189,6 mm/ano foi obtido nas áreas planas (declividade <2%) e com solos arenosos (representando uma parcela estimada de 2% da área). Já os valores mínimos de recarga foram observados em áreas com declividade >7%, solo arenoso ou argiloso, cobertos com área urbana ou com solo exposto. Dentro da área urbana observa-se valores de 11 mm nas áreas pavimentadas ((representando uma parcela estimada de 85% da área), com solo arenoso e de declividades de 2-7% e 35,9 mm para áreas pavimentadas, com solo arenoso e declividades <2% (representando uma parcela estimada de 10% da área).

Tabela 10: Classificação segundo escoamento e recarga

Coefficiente de escoamento	Recarga (mm)	Intervalo (mm)
0	189,6	>150
0,1	131,9	100-150
0,2	74,2	50-100
0,3	35,9	25-50
0,4	11	>0-25
0,5	0	0
0,6	0	0

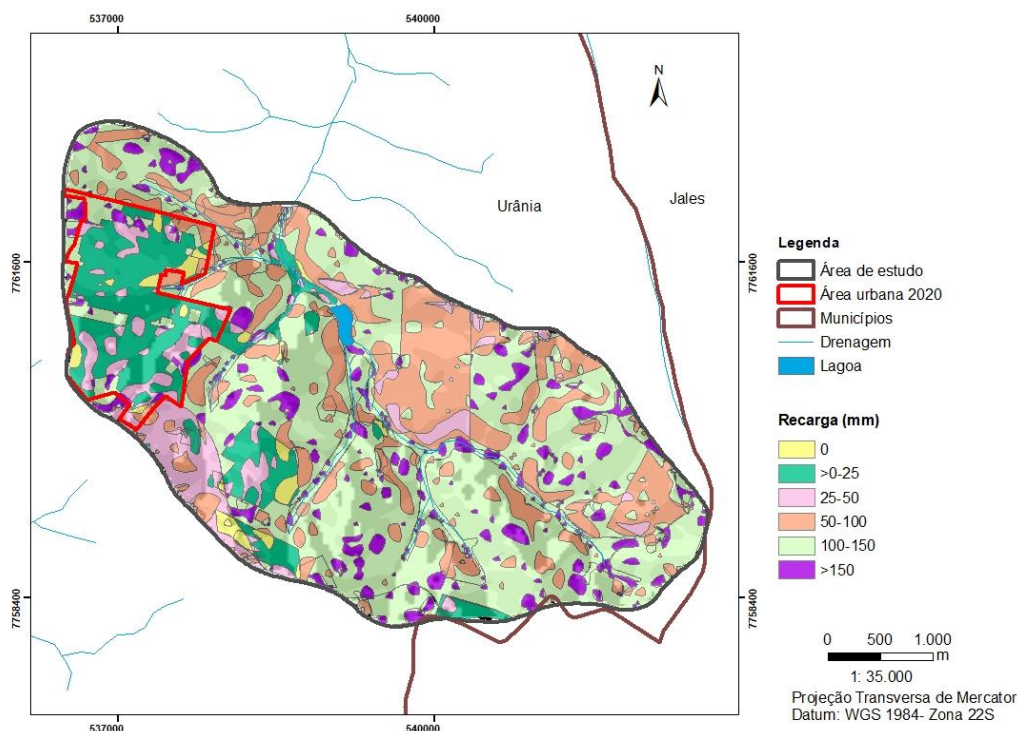


FIGURA 16: Recarga do Aquífero Adamantina na área de estudo, pelo método do balanço hídrico do solo

Dados coletados entre janeiro de 2010 e dezembro de 2019 na região de Urânia mostram que a precipitação anual média medida pela estação meteorológica da Jales foi de 1270,74 mm. Para o coeficiente de 0,1 o escoamento superficial resultou em 127,1 mm, a evapotranspiração real em 1068,7 mm e a recarga potencial 131,9 mm.

Tabela 11: Recarga em diferentes uso e ocupação do solo

	Recarga (mm/ano)	Área estimada da cobertura	Área aprox. (m ²)	Volume estimado máx para área
Balanço hídrico do solo Cobertura herbácea arbustiva, solo arenoso e declividade de 2-7%, escoamento superficial de 0,1 a <2%	0,150	3%	67.800	10.170
Balanço hídrico áreas verdes dentro da cidade	0,189	2%	45.200	8.543
Áreas pavimentadas	0,011	85%	1.921.000	21.131
Balanço hídrico áreas pavimentadas solo arenoso	0,0359	10%	226.000	8.113
Perdas da rede de abastecimento antes de 1990	0,043	1,43 km ²	-	-
Perdas da rede de esgoto antes de 1990	0,015	1,43 km ²	-	-
Perdas da rede de abastecimento depois de 1990	0,092	2,26 km ²	-	97.700
Perdas da rede de esgoto depois de 1990	0,024	2,26 km ²	-	34.054

Nunes 2020; área urbana = 2,9km²; Recarga natural potencial alcançaria cerca de 47.957 m³/ano e a recarga urbana 131.757m³/ano, ou seja, a recarga urbana pode ser até 3x a recarga natural.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Linhas de ações

Em aquíferos urbanos, a correlação entre vazamentos da rede de esgoto e concentração de nitrato nas águas subterrâneas é muito forte, gerando problemas complicados de serem resolvidos. As identificações pontuais de estruturas antigas, como fossas sépticas desativadas, são praticamente impossibilitadas devido à constante sobreposição de infraestruturas da própria evolução da cidade, assim como as extensas malhas de coleta de esgoto que vazam, tanto por suas conexões, como pelos desgastes do material. Dada a interação entre o ambiente superficial e subterrâneo, representado pela cidade e pelas águas subterrâneas, respectivamente, a análise é conduzida a partir de duas óticas:

Parte A: superficial, que corresponde ao entendimento da água disponível para recarga no aquífero, que contempla os vazamentos de água da rede de abastecimento, esgoto da rede coletora, vazamento da rede de drenagem, além da própria água de infiltração da chuva. Esta parte é caracterizada pelo balanço de massa a partir da determinação de estimativas de quantitativos dessas entradas de água. Assim, será possível também determinar um índice de concentração de compostos nitrogenados que atingem a zona saturada e comparar com a atual concentração. As técnicas usadas nessa etapa são: monitoramento de nível d'água em poços de monitoramento, análises de isótopos estáveis de δD e $\delta^{18}O$ da água, cálculo de estimativas de perdas de água de abastecimento e vazamento de esgoto, cálculo de estimativa de recarga e cálculo de estimativa de aporte de nitrogênio.

São propostos 4 tipos de métodos de cálculos de estimativas de vazamentos de esgoto baseados nos balanços de massas entre a água de abastecimento e a vazão de águas residuais medida na saída da ETE.

Parte B: subterrânea, que corresponde às alterações do ambiente geoquímico da zona saturada do aquífero a partir da chegada de águas novas e substâncias químicas diferentes em volumes diferentes do natural. Essa parte corresponde ao entendimento das alterações hidrogeoquímicas submetidas ao aquífero a partir da introdução de águas de baixa qualidade, advindo dos vazamentos de esgoto e de antigas fossas sépticas. As técnicas usadas nessa etapa foram: identificação e seleção de poços de monitoramento, reabilitação de poços antigos, perfuração de poços de monitoramento, amostragem de água subterrânea e superficial para análises hidroquímicas.

5.2. Estimativa de recarga urbana

A recarga urbana em Urânia é composta da soma da recarga natural, mais os vazamentos de água e esgoto. Assim, os métodos de balanço hídrico de solo; balanço hídrico da rede de abastecimento e de coleta de esgoto foram estimados.

Adicionalmente, são sugeridos novos métodos de estimativa de vazamento de esgoto a partir da diferença entre a vazão de esgoto estimada aplicando o coeficiente de retorno e a vazão de entrada na ETE medida na calha Parshall; balanço hídrico do esgoto; e de isótopos estáveis de ^{18}O e D.

5.2.1. *Estimativa da recarga urbana por vazamentos da rede pública de água*

O balanço hídrico da rede de distribuição de água é o método mais comum de avaliação de perdas das empresas de saneamento (Ghidetti, 2013). Ele consiste em analisar o equilíbrio entre a água disponibilizada pela empresa a partir da estação de tratamento de água (ETA) e as águas que circulam no sistema, até a chegada nas economias (residências), e são as chamadas faturadas e não faturadas.

$$\begin{aligned}[\text{águas fornecidas}] &= [\text{consumo autorizado}] + [\text{perdas}] \\[\text{águas fornecidas}] &= [\text{autorizado faturado} + \text{autorizado não faturado}] + [\text{aparentes} + \text{reais}] \\[\text{águas fornecidas}] - [\text{autorizado não faturado}] &= [\text{autorizado faturada}] + [\text{aparentes} + \text{reais}]\end{aligned}$$

(Equação 31)

Neste trabalho, as perdas aparentes e reais foram consideradas como “perdas da rede de abastecimento”, e não é objetivo determiná-las. Ademais, ambas as perdas são fatores que compõe a recarga urbana juntamente com o vazamento de esgoto, pois a água “perdida” retorna ao ciclo d’água diretamente na zona não saturada, uma vez que seus vazamentos ocorrem pelas tubulações que se encontram abaixo do nível do solo. Assim, temos que:

$$[\text{macromedição}] - [\text{autorizado não faturado}] - [\text{micromedição}] = \text{Perdas (Equação 32)}$$

Sabendo do enorme erro associado, Lerner (1988) sugere realizar uma abordagem global do balanço e estimar a recarga de acordo com o equacionamento a seguir:

$$\begin{aligned}\text{Recarga} &= (\text{águas importadas} + \text{retiradas localmente da água subterrânea}) - (\text{usos} + \text{efluente que sai da} \\ &\quad \text{área}) + (\text{aumento do nível d’água})\end{aligned}$$

(Equação 33)

5.2.2. *Estimativa da recarga urbana por vazamentos das redes de coleta de esgoto*

Como há micromedições em todas as casas da cidade, e estas são computadas pela SABESP, foi possível definir a vazão total estimada do esgoto gerado, que é comparada aos dados medidos junto à estação de tratamento de esgoto, onde está o vertedouro de medição. A diferença gerada por este balanço de carga pode ser entendida como um volume que não retorna à estação de tratamento e, portanto, é perdido em algum ponto da rede, considerando um coeficiente de retorno.

Para conhecer a vazão de entrada de efluentes na estação de tratamento de esgoto, foi utilizado um sensor (sonar), cujo sistema operacional é baseado em código de programação Arduino. Ele foi instalado na saída do vertedouro da calha Parshall da estação de tratamento de esgoto, juntamente com uma régua de conferência. Esse sensor monitorou as variações das vazões de entrada de efluentes, a fim de detectar os máximos e mínimos diário e anual (este último se possível), para estimar a vazão da infiltração.

A vazão de esgoto doméstico foi calculada com base no consumo de água da respectiva cidade, que é função do número de habitantes e do consumo médio de água per capita ou quota per capita (QPC). Com isso, o estudo populacional compreende:

- O índice de atendimento ou cobertura, que corresponde a fração da população servida/população total;
- A determinação da projeção populacional, que compreende o crescimento aritmético ou geométrico da população, a caracterização da taxa decrescente ou crescente, Curva logística, previsão com base nos empregos, entre outros;
- População flutuante a fim de determinar capacidade de respostas do sistema frente sobrecarga em determinadas épocas (férias e feriados) alguns sistemas podem suportar as variações (tratamento com longo tempo de detenção); Férias: dimensionamento para uma carga mais elevada e por maior tempo (1 a 2 meses).

Tabela 12: Consumo médio de água QPC (L/hab.dia) - relação com renda, número de habitantes (IBGE, 2020).

Porte da comunidade	Faixa da população (hab)	Consumo per capita (QPC) (L/hab.dia)
Povoado rural	< 5.000	90 – 140
Vila	5.000 – 10.000	100 -160
Pequena localidade	10.000 - 50.000	110 – 180
Cidade média	50.000 - 250.000	120 - 220
Cidade grande	>250.000	150 -300

Do total de água consumida, nem tudo “retorna” à rede coletora de esgotos, sendo que uma parcela é incorporada à rede pluvial por atividades como irrigação de jardins, lavagem de carros, ligações clandestinas diretas na rede pluvial, e devido às Infiltração.

O coeficiente de retorno (R) é a razão entre vazão de esgotos e vazão de água, que geralmente varia de 40 a 100%, mas o usual é de 80%. Para pequenas comunidades $R \approx 40\%$ (Knapik, 2015). Assim, a vazão de esgoto doméstico médio pode ser calculada pelas seguintes fórmulas:

$$Q_{Dmed} = \frac{pop.QPC.R}{1000} \left(\frac{m^3}{d}\right) \quad Q_{Dmed} = \frac{pop.QPC.R}{86400} \left(\frac{L}{s}\right) \quad (\text{Equação 34})$$

Onde: Q_{D_MED} = vazão média de esgotos (m^3/d ou L/s); QPC = cota per capita ($L/hab.d$); e R = coeficiente de retorno.

Variações horárias/diárias/sazonais correspondem às medições das vazões nas entradas da estação de tratamento de esgoto, determinando os máximos e mínimos do dia e do ano.

$K1 = 1,2 \rightarrow$ coeficiente do DIA de MAIOR consumo

$K2 = 1,5 \rightarrow$ coeficiente da HORA de MAIOR consumo

$K3 = 0,5 \rightarrow$ coeficiente da HORA de MENOR consumo

Os valores das vazões obtidos a partir do monitoramento da estação de tratamento será aplicado nas equações seguintes a fim de obter a vazão média (Q_{Med}).

$$\text{Vazão máxima } Q_{Max} = Q_{Med} \cdot K1 \cdot K2 = 1,88 Q_{Med}$$

$$\text{Vazão mínima } Q_{Min} = Q_{Med} \cdot K3 = 0,5 Q_{Med}$$

(Equação 35)

As flutuações da rede de esgoto são amortecidas ao longo da rede coletora, e grandes variações podem ser devidas à entrada irregular de águas de chuva na rede de coleta de esgotos. Assim, a vazão de esgoto total média é o somatório das parcelas de esgoto doméstico, industrial e de infiltração.

$$Q_{Med} = Q_{D Med} + Q_{Ind med} + Q_{Infiltração} \quad (\text{Equação 36})$$

Como não existe contribuição de atividade industrial, o termo $Q_{Ind med}$ será considerado igual a zero. Então, para o balanço final da vazão do esgoto é:

$$Q_{Med} = Q_{D Med} + 0 + Q_{Infiltração} \quad (\text{Equação 37})$$

Para o monitoramento, foi instalado um sistema físico comandado por arduino de modo que o sensor teve acesso seção volumétrica da calha Parshall, onde o valor é conhecido. Desta maneira, a altura é determinada pelo sonar e a vazão foi calculada.

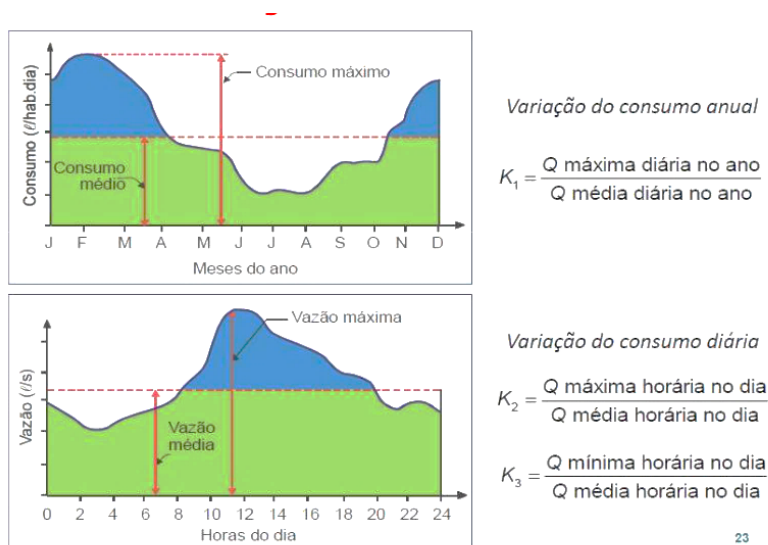


Figura 17: Variação anual e diária da vazão de esgoto.



Figura 18. Calha Parshall instalada na entrada do sistema de esgoto da cidade (ETE)

O valor da vazão obtida na calha Parshall foi utilizado como parâmetro para o cálculo retroativo de produção do esgoto desde o início do monitoramento da série histórica da micromedição. Para o entendimento desta dinâmica no tempo, foi feita uma extrapolação utilizando o cálculo de média aritmética entre os anos de 2005 e 2019. O fato da cidade apresentar índices relativamente constantes no tempo, como crescimento populacional, renda per capita, perímetro da zona urbana, ausência de crescimento de maneira geral. Assim, foi possível estimar o vazamento desde o começo da série histórica da macromedição.

5.2.3. Isótopos estáveis de ^{18}O e D da água.

A água de abastecimento é uma mistura entre a água captada em Jales (Aquífero Guarani) e dos poços tubulares Urânia (Aquífero Adamantina), e como estes são os únicos “end members”, pode-se estabelecer uma relação percentual utilizando os valores das razões isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ e δD .

O poço de Jales capta água do aquífero Guarani, a aproximadamente 1.5 km de profundidade, e sua assinatura isotópica é caracteristicamente mais negativa (valores médios de Maldaner (2010) $\delta^{18}\text{O}$: -8.4; δD : -56.5). Já, as águas do Aquífero Adamantina possuem assinatura menos negativas (valores médios de Maldaner (2010) $\delta^{18}\text{O}$: -7.16 e δD : -46.25). Portanto, como a água de abastecimento é a mistura entre eles, é possível determinar a composição da vazão a partir da assinatura isotópica dos “end members”, segundo a equação de balanço de massa descrita a seguir:

$$\delta\text{D}_{\text{abst}} * \text{Q}_{\text{Abst}} = \delta\text{D}_{\text{PT}} * \text{Q}_{\text{PT}} + \delta\text{D}_{\text{J}} * \text{Q}_{\text{J}} ; \text{(Equação 38)}$$

$$\text{Q}_{\text{abst}} = \text{Q}_{\text{PP}} + \text{Q}_{\text{J}} ; \text{(Equação 39)}$$

Onde: $\delta\text{D}_{\text{abst}}$ = média da razão isotópica do deutério da amostra de água de abastecimento; $\delta\text{D}_{\text{PP}}$ = média da razão isotópica do deutério da amostra de poços de produção de Urânia; $\delta\text{D}_{\text{J}}$ = média da razão isotópica do deutério da amostra de Jales; Q_{abst} = Vazão da água de abastecimento (%); Q_{PP} = Vazão da água de poços de produção (%); e Q_{J} = Vazão da água de Jales (%).

Os resultados das análises das razões isotópicas $\delta^{18}\text{O}$ e δD das amostras de água do esgoto foram comparados às assinaturas de outras águas e depois aplicados na equação de balanço de massa, permitindo identificar a diferença de vazões entre água de abastecimento e águas residuais.

5.2.4. Métodos para determinar o vazamento de esgoto

Para determinação do vazamento de esgoto, foram comparados quatro métodos: (1) Diferença do Coeficiente de Retorno (R); (2) Balanço de Massa da rede abastecimento e esgoto; (3) Diferença isotópica 1; e (4) Diferença Isotópica 2.

O primeiro método, Diferença do Coeficiente de Retorno (R), levou em conta a diferença entre o volume total declarado pela micromedicação e o volume medido na calha Parshall instalada na entrada da estação de tratamento de esgoto (ETE). Assim, a diferença no volume é reconhecida como sendo o vazamento.

No segundo, Balanço de Massa da rede de abastecimento e esgoto, considerou-se que a diferença entre o valor calculado pela estimativa de consumo médio de água (QPC) e a medição da calha Parshall corresponde ao vazamento.

O terceiro, o método “isótopos 1”, considera que existe um volume de água que infiltra no sistema com assinatura isotópica das águas do Aquífero Adamantina que é suficiente para alterar a proporção das águas de 70/30 para 50/50 (v/v | Guarani / Adamantina). Como a vazão de entrada e saída do sistema de abastecimento são conhecidos, então o volume que possivelmente infiltra no sistema de coleta tem que ser o mesmo volume que exfiltra, sendo esse o volume referente ao vazamento. Este método considera apenas o volume responsável pela mudança da assinatura isotópica.

O cenário “isótopos 2” é derivado do “isótopo 1”, no qual se considera que a exfiltração (vazamento) é sempre uma mistura, e que essa mistura ainda é 70/30 (Guarani e Adamantina). Assim, a vazão de exfiltração leva em conta esta proporção, sendo esse o valor da considerado o vazamento.

5.3. Avaliação e organização de dados históricos

Dados dos poços tubulares, profundos e cacimbas como suas localizações, perfis construtivos e histórico de análises químicas foram consultados em teses e dissertações de Almodovar (2000), Cagnon (2003), Marcolan (2009), Bertolo et al (2009) e Maldaner (2010) complementado por os poços tubulares profundos constantes nos bancos de dados da SABESP, do Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE) e do Sistema de Informações de Águas Subterrâneas do Serviço Geológico do Brasil (SIAGAS - SGB). Os poços foram georeferenciados com auxílio do software ArcGis, encontrando-se compilados no trabalho de Marques et al. (2019).

O histórico de ocupação em mapa foi construído por Marques et al. (2019) baseando-se em informações de Cagnon (2003) e complementado com dados atuais de bases cartográficas, disponíveis na página do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), imagens de satélite disponíveis no Google Earth, e da Fundação SEADE (s/a), disponível na minuta de contrato de serviços Sabesp - Prefeitura Urânia.

Com isso, foi construída uma lista de poços baseados em trabalhos anteriores contendo alguns perfis construtivos, sequência de análises químicas históricas e localização. Dentro desta organização, foram separados alguns poços para averiguação presencial, contendo poços cacimbas, tubulares e profundos, além dos 5 poços multiníveis de monitoramento utilizados por Bertolo et al. (2009).

Em maio de 2018, realizou-se uma etapa de reconhecimento em campo na qual foram selecionados os poços com bom histórico de dados e aptos para coleta de dados. Foram considerados aptos apenas cinco poços cacimbam do total que constavam no cadastro geral. Destes, quatro (PC-52, PC-15, PC-53, PC-13) estão concentrados na parte centro leste (Setor A) da cidade, muito próximo ao córrego Comprido e da parte menos espessa da zona não saturada; e o quinto (PC-09), afastado a oeste.

Com relação aos poços de monitoramento PM-1, PM-2 e PM-3A, B e C (figura 21), foram realizadas manutenções para sua utilização. O terreno onde estão perfurados os poços PM-1 e PM-2 apresentou erosão avançada e, devido à instabilidade do entorno, a Prefeitura realizou o aplainamento do terreno. Posteriormente, os cinco poços foram purgados completamente com auxílio de um compressor, limpos e purgados novamente.

Foram instalados 1 barologger e 3 transdutores de pressão e temperatura da marca Solinst em quatro poços: PM-4, PM-3C, PT-23 e PT-27 (Figura 16). O início da leitura se deu no mês de julho 2018 e os transdutores foram ajustados para ciclos de 6 horas. Os dados de pressão da coluna de água foram compensados com os valores da variação barométrica registrada pelo barologger.



Figura 19: O poço PT-37 foi recuperado e utilizado para instalação de transdutor de pressão.



Figura 20: Instalações dos poços (foto 1); PM-1 (foto 2b) e PM-2 (foto 2a), antes (fotos 3) e depois (foto 4) do trabalho de nivelamento do terreno da Prefeitura.

5.4. Perfuração de poço de monitoramento

Devido à falta de informações no setor A da cidade, perfurou-se um novo poço de monitoramento multinível, denominado PM4A, B e C (figura 21) no Setor A da cidade. O poço foi perfurando com diâmetro de 12 polegadas e revestido com tubulação de aço nos primeiros 10 m. Depois, procedeu-se com a instalação de tubos geomecânicos com diâmetros de 4 polegadas aninhados em três níveis 30, 50 e 70 m, com filtros de 6, 4 e 4 m na porção final de cada poço.

Foi recuperado testemunho até 70 m de profundidade para classificação litoestratigráfica e coleta de amostras de solo para identificação de atividade de bactérias desnitrificante. A descrição litológica foi realizada no local de maneira visual comparativa.

Foram feitos slug tests nos três níveis do novo poço PM4 para obtenção de mais dados de condutividade hidráulica.

Esse procedimento foi realizado introduzindo ou retirando um cilindro de volume conhecido (2 m de comprimento, 2'' de diâmetro) no interior do poço de monitoramento, provocando um deslocamento instantâneo do nível de água, que é proporcional ao volume do cilindro.

Os ensaios foram realizados com auxílios de dataloggers (Heron Instruments, dipperLog), executando medições a cada 1 em 1 segundo durante o tempo de recuperação do nível d'água a partir do instante de equilíbrio ($t=0$ após inserção do cilindro e estabilização). Os níveis estáticos foram medidos previamente aos ensaios.

O acompanhamento do rebaixamento do nível d'água foi feito até recuperação de 90% do valor. Com a retirada do cilindro foi acompanhada a recuperação dos níveis de no mínimo 30 minutos de ensaio ou recuperação de 90% do valor.

A interpretação dos resultados baseou-se no método de Bower e Rice (1967) e os dados dos ensaios foram importados para o software AquiferTest 2016.1 para realização da análise do cálculo de condutividade hidráulica.

No método utilizado o aquífero pode ser livre ou confinado, infinito, homogêneo e isotrópico, com nível de água horizontal e mudança de carga instantânea, o poço pode ser total ou parcialmente penetrante.



Figura 21: Imagens do PM4. Amostragens e testemunho.

5.5. Amostragem de água subterrânea e análises químicas

Como forma de avaliação preliminar, foi realizada uma campanha de amostragem de águas dos pontos selecionados na cidade (tabela 17). O procedimento para amostragem de água subterrânea de poços de monitoramento seguiu o método de baixa vazão (USEPA 1995; CETESB, 2000). Poços tubulares e profundos possuíam bombas, que auxiliaram na purga e na coleta; o volume de purga foi de pelo menos 3 volumes do poço. Antes da amostragem, foram medidos os parâmetros pH, CE, OD, temperatura e ORP (nas medidas de ORP, acrescentou-se 200 mV para obtenção do Eh estimado) com auxílio de eletrodos da célula de fluxo e multiparâmetro marca Hanna, até a estabilização de seus valores (tabela 18).

Tabela 13: Critérios de estabilização (EPA, 2000).

Parâmetro	Varição permitida
pH	0,1 unidades
Condutividade elétrica	3%
Potencial oxi-redução (Eh)	10 milivolts
Turbidez	10% (quando a turbidez for maior que 10 UTN)
Oxigênio dissolvido	0,3 mg/L

Os seguintes parâmetros químicos de laboratório foram analisados pelo laboratório de Saneamento da USP São Carlos (Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) coletadas em frascos de polipropileno de 250 mL para análises de ânions; série nitrogenada (NO_3^- , NO_2^- , N-org, N-amoniacal, Nkjeldahl, Ntotal) (preservante H_2SO_4) em frascos de polipropileno de 250ml; COT e COD (com preservantes H_2SO_4) em frascos âmbar de 500 ml; Fe^{2+} e Fe_{total} (com preservantes HCl) em frascos de 40 ml. As amostras para série nitrogenada e COD foram filtradas com filtros de 0,45 μm .

As análises para cátions maiores (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) foram realizadas no laboratório do Departamento de Geologia da Universidade de Ouro Preto (UFOP) e foram coletadas em frascos de polipropileno de 180 ml, filtradas com filtro de 0,45 μm e acidificadas com HNO_3 durante a atividade de campo. Já para as análises de isótopos de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ da água foram coletadas em frasco âmbar de 10 ml com ausência de bolhas.

Para determinação das características dos isótopos estáveis de $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}$ do nitrato, amostras de água dos poços foram filtrados e armazenadas em tubos falcon 25ml e congeladas. As amostras foram analisadas pelo laboratório de isótopos ambiental do departamento de geociências da Universidade de Calgary, Canada. Já, as amostras para $\delta^{18}\text{O}$ e δD da água foram coletas em frasco de vidro fosco e 10 mL, tampado com ajuda de um tampa suplementar e uma externa e encaminhadas para o Laboratório de Isótopos Estáveis do CEPAS|USP.

A alcalinidade foi determinada no laboratório do CEPAS|USP a partir de amostras coletadas em frascos de polipropileno de 500 ml. O ensaio de alcalinidade total foi feito por titulação, utilizando 100 ml de amostra, indicador misto, ácido sulfúrico padronizado e bureta. Nas amostras com $\text{pH} > 8$, a alcalinidade parcial foi determinada via fenofaleína, o volume de ácido gasto na titulação foi anotado para o cálculo da alcalinidade parcial, assim como o volume total gasto para a alcalinidade total.

Após as coletas, as amostras foram armazenadas e refrigeradas em temperatura 4°C durante todo o período até a chegada no laboratório em São Carlos, obedecendo os requisitos de preservação e holding-time pré-estabelecidos. O controle de qualidade se deu pelo cálculo do balanço iônico calculado para cátions e ânions maiores analisados a partir das concentrações transformadas em miliequivalentes, de modo a se rastrear o erro de análise em termos de limite permitido, adotado como $\pm 10\%$ (Custodio e Llamas, 1976).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção está dividida em três partes, sendo a Parte I relativa à recarga urbana do aquífero urbano; Parte II ao modelo conceitual de circulação das águas subterrâneas; e a Parte III, ao modelo conceitual geoquímico e a contaminação por nitrogênio no aquífero.

6.1. Parte I: Recarga urbana do aquífero

6.1.1. Resultado do cadastro de poços

Foram listados poços e as análises químicas históricas presentes em trabalhos anteriores. O presente trabalho identificou 52 poços cacimbas, dos quais, 5 foram considerados aptos.

Com relação aos poços tubulares, foram identificados 41 poços tubulares a profundos, dos quais apenas 12 mostraram-se aptos para amostragem. Os poços de monitoramento foram todos utilizados (Tabela 14).

Tabela 14. Quantidade de poços identificados (Marques et al. 2019).

Poços	Almodovar (2000)	Cagnon (2003)	Maldaner (2010)	Presente Estudo (2018)
Cacimbas	28	48	50	52
Análises realizadas	47	55	23	5
Profundos	17	36	38	41
Análises realizadas	33	35	24	12

Com base nesse levantamento, uma campanha de reconhecimento da área foi realizada em maio de 2018 e os poços disponíveis são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15: Poços disponíveis para a pesquisa na área urbana de Urânia.

Poço	Coord. UTM X	Coord. UTM Y	Cota (m) Z	Apto para medir n.a.?	Apto para coleta?	Possui bomba?	Em operação?	Necessita manutenção para coleta?
PM-1	537689	7761559	441	sim	Sim	Não	Não	Não
PM-2	537689	7761559	441	Sim	Sim	Não	Não	Não
PM-3A	537110	7760681	455	Não	Não	Não	Não	Não
PM-3B	537110	7760681	455	Não	Não	Não	Não	Não
PM-3C	537110	7760681	455	Sim	Sim	Não	Não	Não
PP-02	537032	7761779	462	Sim	Sim	Sim	Sim	Esporádico
PP-03	537091	7761874	466	Sim	Sim	Sim	Sim	Esporádico
PP-04	537348	7761281	437	Sim	Sim	Sim	Sim	Esporádico
PT-05	537101	7761996	466	Não	Sim	Sim	Sim	Esporádico

PT-06	537269	7761606	471	Não	Sim	Sim	Sim	Esporádico
PT-12	536731	7760262	462	Não	Sim	Sim	Sim	Esporádico
PT-15	536919	7760918	452	Não	Sim	Sim	Sim	Esporádico
PT-22	537043	7760690		Não	Sim	Sim	Sim	Esporádico
PT-26	537689	7761140	473	Não	Sim	Sim	Sim	Esporádico
PT-34	537272	7760551	465	Não	Sim	Sim	Sim	Esporádico
PT-37	537305	7761620	444	Não	Sim	Sim	Sim	Esporádico
PT-38	537275	7761372	437	Não	Sim	Sim	Sim	Esporádico
PT-39	537952	7761666		Não	Sim	Sim	Sim	Esporádico
PT-40	537284	7761872		Não	Sim	Sim	Sim	Esporádico
PT-41	537270	7761770		Não	Sim	Sim	Sim	Esporádico
PC-09	536760	7761210	448,82	Sim	Sim	Sim	Sim	Esporádico
PC-13	537410	7761250	439,11	Sim	Sim	Sim	Sim	Esporádico
PC-15	537462	7761297	442	Sim	Sim	Sim	Sim	Esporádico
PC-52	537354	7761314		Sim	Sim	Sim	Sim	Esporádico

Obs: As nomenclaturas e suas correspondências: PC – poço cacimba; PT- poço tubular; PP- poço profundo

A localização georreferenciada mostrou que a densidade de poços é maior na zona nordeste, Setor A (Figura 22), justamente onde as obras de saneamento chegaram por último; e menor nos setores B, o mais novo; e C, o mais antigo, corroborando Marques et al. (2019).

Os poços cacimbas foram os que apresentaram maior diminuição em números. Apenas 5 poços cacimbas em 52 encontrados puderam ser utilizados. Com isso, a escassez de poços que representem a zona rasa do aquífero ocorre nos setores B e C.

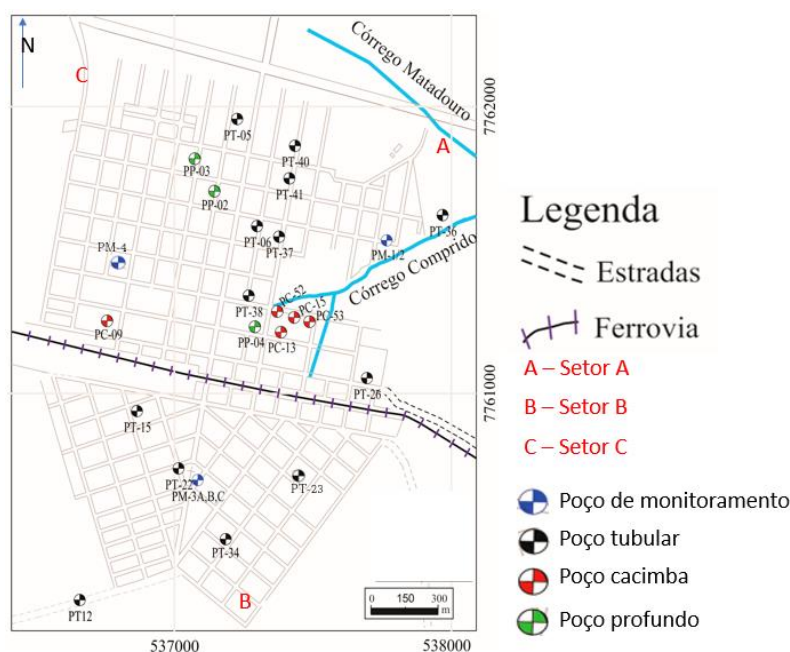


Figura 22: Localização de poços.

O Setor B, onde a urbanização é mais recente, sua cobertura trouxe junto a instalação do sistema de saneamento, e os poços e fossas particulares foram construídos apenas em contexto rural. Durante a inspeção de campo, foram encontrados alguns poços cacimbas e tubulares remanescentes de

pequenas propriedades rurais, porém foram quase todos descartados por não estarem adequados ao estudo e não possuírem série histórica de análises.

No caso do setor C da cidade, a escassez de poços e fossas podem ser explicadas pelas instalações do sistema sanitário e de abastecimento que chegaram na cidade por volta da década de 1970, fazendo com que a necessidade de poços e fossas fossem logo suprimidas pela instalação da rede sanitária. Por outro lado, esse cenário provocou a falta de informações sobre este setor, o que justificou a instalação do poço PM4.

6.1.2. Urbanização e saneamento

Para a caracterização do nitrato no tempo e espaço são necessárias informações sobre o histórico de ocupação territorial do Município, que foi retratado por Hirata et al (2020). Os autores mapearam o avanço da ocupação urbana em diferentes períodos e em diferentes épocas de implantação do saneamento, o que levou ao agrupamento do centro urbano em setores de acordo com seu estágio de evolução urbana, sendo separada em setores A, B e C. A urbanização iniciou-se no setor C (mais antiga), avançando para o A (antiga área peri-urbana) e, por último, o B (avanço mais recente da malha urbana). Desse modo, a instalação das estruturas de saneamento iniciou-se pelo setor C, por volta de 1977, quando a urbanização já havia se iniciado em meados de 1950. Posteriormente, o setor A começou a receber a rede de esgoto somente a partir de 1996, sendo que já existia a ocupação urbana desde 1970. O setor B apresenta uma situação mais recente, onde a urbanização está ocorrendo concomitantemente à chegada da rede de esgoto, que se iniciou por entre os anos de 1985 e 1992. Atualmente, a cidade está se expandindo para o sul com instalação sanitária planejada para cada loteamento.

Tabela 16: Dados da expansão urbana cidade de Urânia 1960-2020.(IBGE, 2020).

Período	População (hab) Censo IBGE (1960-2010)	Área do município (km ²)	Área urbana total (km ²)	Início da implementação da rede de saneamento (material da rede de esgoto)	Cobertura da rede de abastecimento (%) Censo IBGE (1960-2010)	Cobertura da rede de esgoto (%) – Censo IBGE (1960-2010)
1960	17129	357,84	0,69	Utilização de fossas negras	-	-
1970	16829	357,84	1,12	1973– porções norte e noroeste	-	-
1980	13510	357,84	1,43	1985– porção sul	-	-
1991*	8434	209,26	1,52	1993– porção nordeste (PVC)	97,88	79,00
2000	8822	209,26	2,04	Concomitante à expansão urbana (PVC)	98,13	96,30
2010	8836	209,26	2,16	Concomitante à expansão urbana (PVC)	99,26	98,71
2020	9125**	209,26	2,26	Concomitante à expansão urbana (PVC)	98,8**	94**

*Separações municipais: Urânia – Aspásia e Urânia – Santa Salete; **adicionados a posteriori.

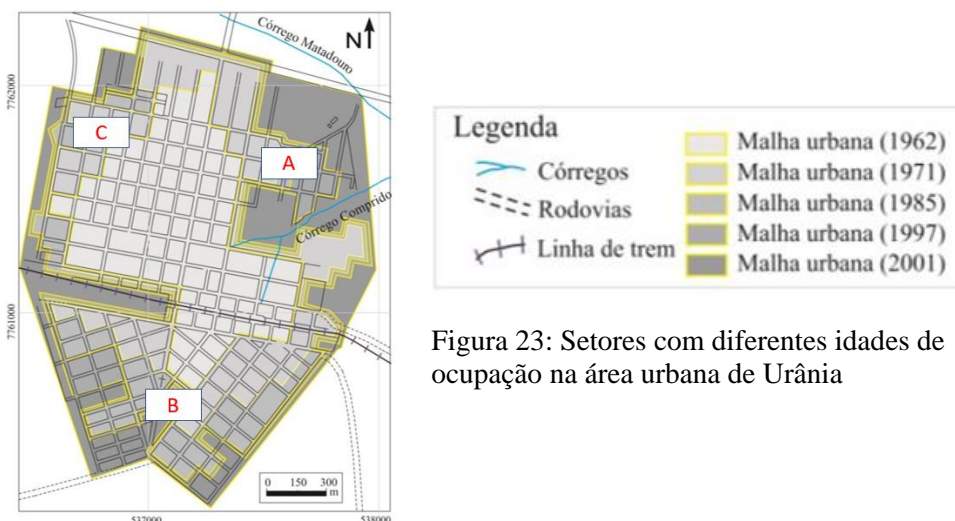


Figura 23: Setores com diferentes idades de ocupação na área urbana de Urânia

Os dados populacionais de Urânia mostram que o número de habitantes diminuiu entre 1980 e 1991, quando Aspársia e Santa Salete se separaram. Após 1991, Urânia tem apresentado baixo crescimento populacional e territorial, com baixa transição de áreas rurais em urbanas nos últimos 30 anos. Outro aspecto é o nível de cobertura da rede de abastecimento de água e coleta de esgoto. A cidade atingiu 97,88% de cobertura de abastecimento de água e 79% de cobertura de coleta de esgoto em 1991. Em 2000, as coberturas de ambas eram acima de 96% e, a partir de 2010, a expansão urbana passou a incluir instalação sanitárias, principalmente no setor mais novo da cidade, o B.

6.1.3. Perda de água da rede de abastecimento

Tabela 17: Balanço hídrico da rede de distribuição de água

Ano	Macromedição *(m ³)	Água Faturada *(m ³)	Micromedição *(m ³)	Autorizada Consumida não *faturada (m ³)	Perdas físicas (vazamento da rede) (m ³)	Perdas totais (m ³)	Índice de atendimento total de água *(%)	extensão da rede *(km)	vazamento (L/s.km rede)	Recarga da área atendida pela rede de água (mm/ano)
2005	476650	443930	389650	32720	54280	87000	83,81	45,7	0,038	54,28
2006	485570	455080	397290	30490	57790	88280	85,83	46,23	0,040	57,79
2007	496140	467910	412400	28230	55510	83740	86,93	46,31	0,038	55,51
2008	97850	473910	414690	23940	59220	83160	85,11	47,04	0,040	59,22
2009	513050	477510	418600	35540	58910	94450	84,9	47,04	0,040	58,91
2010	533800	492300	434800	41500	57500	99000	86,32	47,89	0,038	57,50
2011	541340	530800	472770	10540	58030	68570	86,93	48,47	0,038	58,03
2012	566450	533010	471670	33440	61340	94780	87,23	48,62	0,040	61,34
2013	578680	553350	491000	25330	62350	87680	84,39	48,68	0,041	62,35
2014	590660	556590	489780	34070	66810	100880	87,6	48,7	0,044	66,81
2015	565660	550570	462330	15090	88240	103330	92,78	51,12	0,055	88,24
2016	571670	555180	469820	16490	85360	101850	92,36	51,16	0,053	85,36
2017	599740	578350	496910	21390	81440	102830	92,57	51,16	0,050	81,44
2018	591590	576290	493890	15300	82400	97700	94,21	51,16	0,051	82,40

*Fonte: SABESP

Na tabela 17 encontram-se os valores de macromedições, micromedições, valor faturado e não faturado fornecidos pela SABESP referentes ao período entre 2005 e 2018. A partir desses dados, obtém-se uma estimativa do vazamento de água, denominado perdas físicas do sistema que, por sua vez, é a diferença da água faturada e a micromedição.

A adoção pelo parâmetro “água faturada” em detrimento da “macromedição” se justifica, pois, a água faturada é o montante que realmente foi canalizado para residências, excluindo-se as “não faturadas” que podem ter outros destinos como para bombeiros, irrigação, limpeza de ruas, entre outros. Assim, as perdas físicas representam o vazamento da rede de abastecimento de água. A figura 24 mostra que as perdas físicas não tiveram incrementos significativos no tempo, ficando perto de 50.000 m³/ano de 2005 até 2014, embora ocorra o aumento das macro e micromedições no mesmo período. Em 2015, as perdas físicas apresentaram um aumento a partir de 2015 que ficaram em um platô que não excedeu a 100.000 m³/ano.

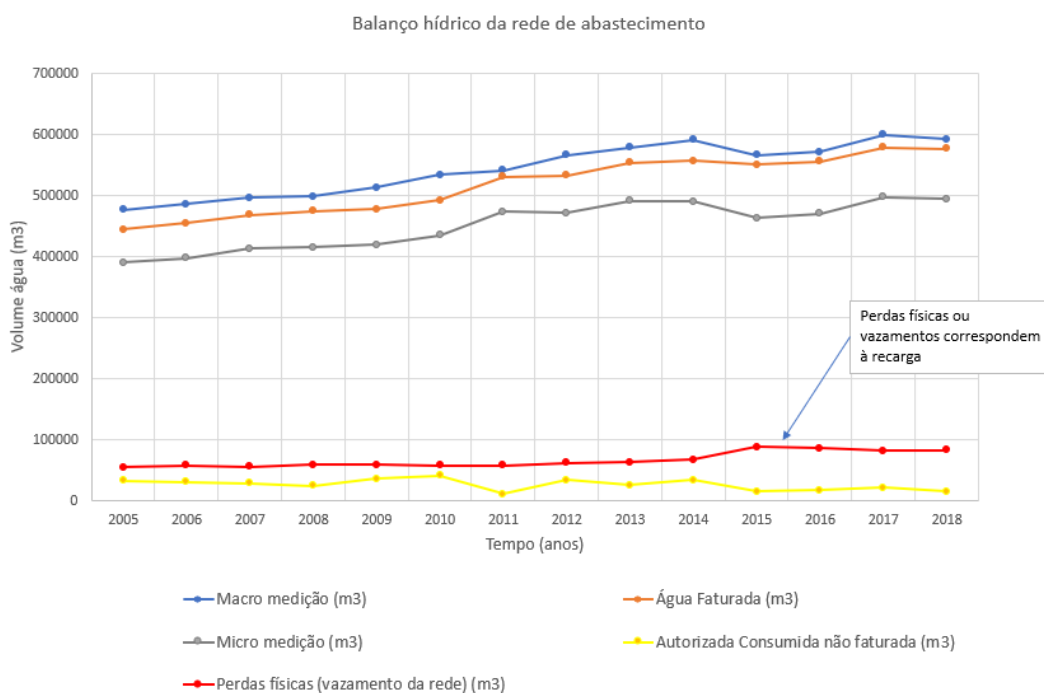


Figura 24: Balanço hídrico da rede de abastecimento entre 2005 e 2018.

6.1.4. Perda de esgoto da rede de coleta.

6.1.4.1. Q_{medido} e o Coeficiente de Retorno (R)

Como a perda de volume do esgoto não é usualmente medida, é necessário chegar a esse valor pela diferença entre a micromedição e o valor da vazão que chega na ETE. Geralmente, essa vazão é estimada utilizando um coeficiente de retorno (R) que tem um valor de 80% (ABNT 9646).

A fim de determinar o volume real, a vazão foi monitorada por 12 meses, com início em setembro de 2019 até agosto de 2020 (Tabela 18).

Tabela 18: Valores das vazões medidas na calha Parshall instalada na entrada da estação de tratamento de esgoto

data	m ³ /h	Vol. mensal (m ³)	data	m ³ /h	Vol. mensal (m ³)
Set / 2019	38,57	27.768	Mar / 2020	42,63	31.718
Out / 2019	41,41	30.807	Abr / 2020	45,32	32.633
Nov / 2019	42,27	30.432	Mai / 2020	43,48	32.353
Dez / 2019	46,29	34.440	Jun / 2020	36,52	26.297
Jan / 2020	48,92	36.397	Jul / 2020	33,76	25.121
Fev / 2020	42,48	29.569	Ago / 2020	32,67	23.522
Média		-		41,19	
Acumulado	-				361.058

O valor da medição do acumulado do período de um ano foi de 361.058 m³/ano, com vazão média de 41,19m³/h. Quando comparado ao volume estimado com o coeficiente de retorno do mesmo período, percebe-se uma diferença da média do período entre 2019 e 2020 de cerca de 8 a 12% com relação ao coeficiente de retorno, ou 71 a 73% em relação à micromedição. Ou seja, o valor da vazão da água que retorna em forma de efluente é menor que o esperado, que é de 80%.

Tabela 19: Comparativo entre o coeficiente de retorno estimado e medido

Ano	Micromedição	R = 80%	Vazão medida na entrada da ETE	Retorno Real
2018	493.890	395.112	361.057	73%
2019	507.830	406.264	361.057	71%

O valor médio do retorno ficou como 72% e a diferença entre vazões do coeficiente de retorno estimado e o real foi estipulado como 10% e considerado como perda física da rede de esgoto.

Tabela 20: Valores de vazão de esgoto comparado ao coeficiente de retorno (80%): Água tratada e medição direta na calha Parshall.

Ano	Retorno (R=80%)	*águas residuais que chega à ETE (extrapolação de R=72% sobre a micromedição)	vazamento da rede de esgoto (m ³ /a) 10% de R
2005	311720	284853	31172
2006	317832	290438	31783
2007	329920	301484	32992
2008	331752	303158	33175
2009	334880	306016	33488
2010	347840	317859	34784
2011	378216	345617	37822
2012	377336	344813	37734
2013	392800	358944	39280
2014	391824	358052	39182

Ano	Retorno (R=80%)	*águas residuais que chega à ETE (extrapolação de R=72% sobre a micromedição)	vazamento da rede de esgoto (m ³ /a) 10% de R
2015	369864	337985	36986
2016	375856	343461	37586
2017	397528	363265	39753
2018	395112	361057	39511
2019	406264	371248	40626

*Uma vez que não existem medições e nem parâmetros para se entender a vazão real de águas residuais que chega na ETE, foi necessário extrapolar retroativamente para estimar a vazão desde 2005. Foi considerado como parâmetro, o valor medido na calha Parshall, de modo que a extrapolação se deu linearmente, tomando por base o crescimento linear da distribuição de água no mesmo período.

6.1.4.2. Método do balanço hídrico da rede de esgoto: Cálculo do Qd_{med}

Seguindo o método de Sobrinho e Contreras (2013), a figura 25 mostra a variação diária de um dia típico em que a mínima acontece entre as 3:00 e 6:00 horas da manhã, e a máxima em torno das 12:00 horas, chegando a aproximadamente 5m³/h e 58 m³/h, respectivamente. O perfil é claramente controlado pela dinâmica das atividades humanas, sendo que a mínima vazão coincide com a mínima atividade humana durante a madrugada, enquanto a máxima coincide com a máxima atividade humana, ao meio-dia.



Figura 25: Perfil da vazão de esgoto de um dia típico que passa pela calha Parshall. Vazão mínima de 5m³/h que ocorre entre 3:00 e 6:00 horas e vazão máxima que alcança 58m³/h aproximadamente às 12:00 horas.

Por outro lado, o perfil mensal mostrou que a vazão de esgoto na entrada da ETE começa a aumentar no mês de setembro, atingindo o pico no mês de janeiro. Entre os meses de maio a agosto, o consumo apresenta queda. Notadamente o consumo está relacionado com as estações verão e inverno, quando o consumo aumenta e diminui, respectivamente.

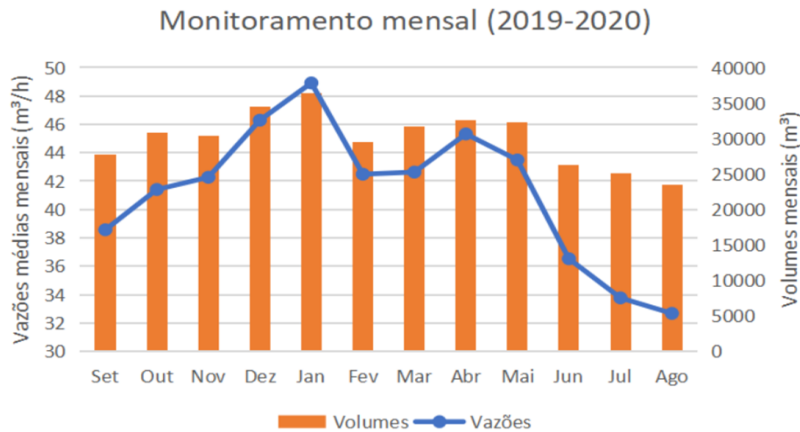


Figura 26: Perfil da vazão de esgoto de um mês que passa pela calha Parshall entre setembro/2019 e agosto/2020. Vazão máxima ocorre no mês de janeiro, e a vazão mínima em agosto.

Assim, Q_{d_med} pode ser calculado como abaixo:

$Q_{dmed} = pop.QPC.R / 1000 \text{ (m}^3\text{/d)}$ Baseado nos dados diários, Q_{dmed} pode ser calculado: $K3 = Q \text{ mínima horária no dia} / Q \text{ média horária do dia}$ $K3 = 5/35 = 0,14$	Considerando a equação para vazão $Vazão \text{ mínima } Q_{min} = Q_{med} \times K3$ $5 = Q_{med} \times 0,14$ $Q_{dmed} = 35,7 \text{ m}^3\text{/h} \Rightarrow 312.857 \text{ m}^3\text{/ano}$
--	--

Aplicando no balanço do volume anual de esgoto foi estimado:

$Q_{med} = Q_{dmed} + Q_{ind \ med} + Q_{inf}$ $312.857 = 379.611 + 0 + Q_{inf}$ $Q_{inf} (2019) = - 66.754 \text{ m}^3\text{/ano}$ $312.857 = 378.777 + 0 + Q_{inf}$ $Q_{inf} (2018) = - 65.920 \text{ m}^3\text{/ano}$	Portanto, como o sinal é negativo, considera-se que o vazamento em 2018 foi de 65.920 m³/ano e 2019 foi de 66.754 m³/ano
--	---

Supondo que o dia típico seja representado pelo gráfico da figura 25, a medida da vazão diária da calha Parshall gerou os dados retroativos:

Na tabela 21 estão os valores calculados de estimativas de Q_{dmed} e Q_{inf} para o período estudado. O consumo médio per capita (QPC) foi fornecido pela operadora de água local.

Tabela 21: Resultado do cálculo do Q infiltração

Ano	Consumo médio per capita de água (L/hab/d)	População*	Q_{dmed} (m³/d)	** Q_{dmed} (m³/ano)	*** Q_{med} (m³/ano)	Q_{inf} (m³/ano)
2005	143,5	8822	911,5	332693,5	312857	-19836
2006	144,5	8842	919,9	335771,4	312857	-22914
2007	148,9	8862	950,1	346778,2	312857	-33921
2008	149,1	8882	953,5	348027,7	312857	-35171
2009	149,9	8902	960,8	350682,9	312857	-37826
2010	156,0	8922	1002,1	365773,4	312857	-52916
2011	169,2	8942	1089,4	397612,8	312857	-84756
2012	167,9	8962	1083,4	395440,4	312857	-82583

Ano	Consumo médio per capita de água (L/hab/d)	População*	Qdmed (m ³ /d)	**Qdmed (m ³ /ano)	***Qmed (m ³ /ano)	Qinf (m ³ /ano)
2013	174,6	8982	1129,1	412138,0	312857	-99281
2014	171,0	9002	1108,3	404539,1	312857	-91682
2015	153,8	9022	999,1	364657,0	312857	-51800
2016	152,2	9042	990,9	361663,4	312857	-48806
2017	161,0	9062	1050,5	383420,5	312857	-70563
2018	158,7	9082	1037,7	378777,2	312857	-65920
2019	158,7	9102	1040,0	379611,3	312857	-66754

*O número de habitantes foi calculado utilizando-se a média entre os anos; **Coeficiente de retorno R=80%; ***O dia típico foi considerado o mesmo para cálculo de Qmed, baseado na medição diária de volume de esgoto da calha Parshall.

6.1.4.3. Método da estimativa de perda pelo balanço de massa isotópico

A água de abastecimento é uma mistura entre a água captada em Jales (Aquífero Guarani) e dos poços tubulares Urânia (Aquífero Adamantina), portanto, pode-se estabelecer uma relação percentual de vazão utilizando-se dos valores das razões isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ e δD .

O poço de Jales capta água do Aquífero Guarani, a aproximadamente 1.5km de profundidade, e sua assinatura isotópica é caracteristicamente mais negativa, com valores $\delta^{18}\text{O}$: -8.4‰; δD : -56.5‰ (Maldaner, 2010). Já, as águas do Aquífero Adamantina possuem assinatura menos negativas (valores médios $\delta^{18}\text{O}$: -7.16‰ e δD : -46.25‰). Com isso, a composição em volume da mistura, que é a água de abastecimento, pode ser determinada. As assinaturas isotópicas consideradas para o cálculo foram amostradas no poço de Jales (Guarani); poço profundo da empresa de abastecimento PP-6; água de torneira residencial; e na calha da entrada da ETE:

	Jales (‰)	PP (‰)	Água de abastecimento (‰)	Esgoto (‰)
$\delta^{18}\text{O}$	-56,5	-46.25	-53.33	-51.50
δD	-8.4	-7.16	-7.97	-7.75

Cálculo da composição da água de abastecimento (água da torneira):

$\delta^{18}\text{O} \times 1 = \delta^{18}\text{O} \times Q_J + \delta^{18}\text{O} \times Q_{PP}$ $-7.97 \times 1 = -8.40 \times (1 - Q_{PP}) + (-7.16) \times Q_{PP}$ $-7.97 + 8.40 = +8.40 Q_{PP} - 7.16 \times Q_{PP}$ $Q_{PP} = 0.43/1.24 = 0.3467$ $Q_{PP(\delta^{18}\text{O})} = 34.7\%$ $Q_{J(\delta^{18}\text{O})} = 65.3\%$	$\delta\text{D} \times 1 = \delta\text{D} \times Q_J + \delta\text{D} \times Q_{PP}$ $-53.33 \times 1 = -56.5 \times (1 - Q_{PP}) + (-46.25) \times Q_{PP}$ $-53.33 + 56.5 = +56.5 \times Q_{PP} - 46.25 \times Q_{PP}$ $Q_{PP} = 3.17/10.25 = 0.309$ $Q_{PP(\delta\text{D})} = 30.9\%$ $Q_{J(\delta\text{D})} = 69.1\%$
---	---

Cálculo da composição da água residual:

$\delta^{18}\text{O} \times 1 = \delta^{18}\text{O} \times Q_J + \delta^{18}\text{O} \times Q_{PP}$ $-7.75 \times 1 = -8.40 \times (1 - Q_{PP}) + (-7.16) \times Q_{PP}$ $-7.75 + 8.40 = +8.40 Q_{PP} - 7.16 \times Q_{PP}$ $Q_{PP} = 0.65/1.24 = 0.524$ $Q_{PP(\delta^{18}\text{O})} = 52.4\%$ $Q_{J(\delta^{18}\text{O})} = 47.5\%$	$\delta\text{D} \times 1 = \delta\text{D} \times Q_J + \delta\text{D} \times Q_{PP}$ $-51.50 \times 1 = -56.5 \times (1 - Q_{PP}) + (-46.25) \times Q_{PP}$ $-51.50 + 56.5 = +56.5 Q_{PP} - 46.25 \times Q_{PP}$ $Q_{PP} = 5.0/10.25 = 0.4878$ $Q_{PP(\delta\text{D})} = 48.8\%$ $Q_{J(\delta\text{D})} = 51.2\%$
--	--

Resultado da proporção das vazões calculadas pelo balanço de massa isotópico:

	$\delta^{18}\text{O}$		δD	
	Água de abastecimento (torneira)	Esgoto	Água de abastecimento (torneira)	Esgoto
Q_{PP}	34.7%	52.4%	30.9%	48.8%
Q_J	65.3%	47.5%	69.1%	51.2%

Onde: δD_{abst} = média da razão isotópica do deutério da amostra de água de abastecimento; δD_{PP} = média da razão isotópica do deutério da amostra de poços de produção de Urânia; δD_J = média da razão isotópica do deutério da amostra de Jales; Q_{abst} = Vazão da água de abastecimento (%); Q_{PP} = Vazão da água de poços de produção (%); e Q_J = Vazão da água de Jales (%).

O balanço de massa isotópico mostra que a água distribuída é composta por 34.67% ($\delta^{18}\text{O}$) e 30.9% (δD) de água dos poços de produção localizados em Urânia (Q_{PP}), e 65.3% ($\delta^{18}\text{O}$) e 69.1% (δD) provenientes dos poços de Jales (Q_J), condizentes com as proporções inicialmente declaradas pela empresa. Por outro lado, a composição isotópica do esgoto atinge a proporção de 52.4% ($\delta^{18}\text{O}$) e 48.8% (δD) para água referente aos poços de produção de Urânia (Q_{PP}), e 47.5% ($\delta^{18}\text{O}$) e 51.2% (δD) da água dos poços de produção da cidade de Jales (Q_J).

Em termos de volume, foi medida uma vazão de 361.058m³/ano na calha Pashal, que representa a vazão de esgoto que chega à ETE. Seria esperado que a proporção final fosse igual à inicial, o que significaria 70% do volume final do Guarani, equivalente a 252.740,6 m³/ano, e 30% seria Adamantina, equivalente a 108.317,4m³/ano. Mas como chega na proporção 50/50, tem-se volumes iguais a 180.529 m³/ano tanto para águas do Guarani e Adamantina.

Então, para que a proporção seja de 50/50, é necessário a entrada de 72.212,6m³/ano de água do Adamantina e perda de 72.212,6m³/ano de esgoto. No entanto, como a perda é sempre na proporção 70/30 e a entrada é 100% Adamantina, tem-se que: (1) O vazamento passa a ser 72.211,6 m³/ano, equivalente a 70% Guarani 30% Adamantina, totalizando: 103.158,57 m³/ano; e (2) Incremento 72.211,6m³/ano, mais 30% perdido do vazamento com a água do Guarani, inteirando o mesmo valor de 103.158,57 m³/ano. Assim, ao separar os fluxos, pode-se verificar que:

Tabela 22: Fluxo de água para mudança da assinatura isotópica

	Esgoto ideal (70/30) (m ³ /ano)	Esgoto medido (50/50) (m ³ /ano)	Saldo (m ³ /ano)
Volume medido	361.058,0	361.058,0	
Guarani	252.740,6	180.529,0	- 72.211,6
Adamantina	108.317,4	180.529,0	+72.212,6
Guarani 50%		252.740,6	
Adamantina 50%		252.740,6	
Esgoto hipotético (50/50) (m ³ /ano)		505.481,2	144.423

Mas como 252.740,6 agora é igual a 50%, teríamos 252.740,6 m³/ano também de Adamantina, que subtraído de 180.529 m³/ano, temos 72.7211,6 m³/ano a mais no sistema, o que corresponde a

20% a mais no sistema responsável pela mudança isotópica. Adicionalmente, como o volume ideal total passa a ser 505.481,2 m³/ano, o vazamento pode ser estimado em 144.423 m³/ano.

Tabela 23: Cenários de vazamento pelo método de balanço isotópico extrapolado para o período de 2005 – 2019

Ano	águas residuais que chega à ETE (extrapolação) (m ³ /ano)	Vazamento isótopos 1 (m ³ /ano)	Vazamento isótopos 2 (m ³ /ano)
2005	284852	56971	81386
2006	290438	58088	82982
2007	301484	60297	86138
2008	303158	60632	86617
2009	306016	61203	87433
2010	317859	63572	90817
2011	345617	69123	98748
2012	344813	68963	98518
2013	358944	71789	102556
2014	358052	71610	102301
2015	337985	67597	96567
2016	343461	68692	98132
2017	363265	72653	103790
2018	361057	72211	103159
2019	361057	72211	103159

6.1.5. Comparação entre os métodos

A partir dos métodos sugeridos para determinar o vazamento de esgoto da rede de coleta, cenários para o vazamento total e individual podem ser construídos:

- **Método 1:** Diferença do coeficiente de retorno estimado e calculado
- **Método 2:** Balanço hídrico da rede de esgoto: determinação de Q_{infiltração}
- **Método 3:** Isótopos 1: Para que a assinatura isotópica mude de 70/30 para 50/50, é necessário que o Adamantina aumente sua vazão em 20%. Assim, a vazão necessária a infiltração (para dentro da tubulação) de um volume de 72.211 m³/ano e a consequente saída (exfiltração) de mesmo valor. Assim o primeiro cenário de vazamento seria de 72.211 m³/ano
- **Método 4:** Isótopos 2: O vazamento de 72.211 m³/ano da água do Guarani implica em levar também 30% do Adamantina, justamente porque a vazão é uma mistura. Assim, a vazão de infiltração teria que ser de 103.158 m³/ano. O mesmo valor teria que exfiltrar da tubulação para manter o volume medido na calha. Assim o segundo cenário seria vazamento de 103.158,57 m³/ano.

Tabela 24: Tabela comparativa entre os métodos propostos para avaliar o vazamento de esgoto.

	Método 1	Método 2	Método 3	Método 4
média	56998,4	36089,1	65957,2	94224,6
desvio padrão	-10%	-43%	4%	49%
Erro	0	-37%	16%	65%

O valores dos vazamentos obtidos pelos métodos apresentam média de $63.317,3\text{m}^3/\text{a} \pm 16.8$.

Ao adotar o método de balanço hídrico de Sobrinho e Contreras (2013) como valor padrão, o método Isótopos 1 apresentou o menor erro

6.2. A Recarga Urbana artificial

A recarga urbana antrópica é composta pela somatória dos volumes de vazamento da rede de água e de esgoto, sendo que a primeira é controlada pela empresa de saneamento, enquanto a segunda é apenas estimada. Assim, determinar a exfiltração do esgoto é a maior dificuldade de se obter um valor adequado para a recarga urbana.

Com isso, diversos cenários podem ser especulados, uma vez que o fluxo interno do sistema de coleta não é controlado nem medido, abrindo a possibilidade de construção de diversos cenários para a recarga urbana. Portanto, 3 métodos deste trabalho foram utilizados para simular o vazamento de águas do esgoto, e método baseado no balanço de massa do consumo per capita de água, proposto por Sobrinho e Contrera (2013), foi utilizado como comparativo.

Tabela 25: Comparação da recarga urbana de acordo com a combinação de 4 cenários de vazamento de esgoto e de água da rede (perdas físicas).

Tipo de infiltração	água de abastecimento	Esgoto				Cenários da Recarga Urbana: Água de abastecimento + Esgoto			
		Balanço de massa	vazamento da rede de esgoto	Isótopos estáveis					
Método	Perdas físicas (vazamento da rede) (m ³)	Qinf (m ³ /ano)	R (m ³ /ano)	isótopo 1 (m ³ /ano)	isótopo 2 (m ³ /ano)	Balanço (m ³ /ano)	R (m ³ /ano)	isótopo 1 (m ³ /ano)	isótopo 2 (m ³ /ano)
Ano	(m ³ /ano)	(m ³ /ano)	(m ³ /ano)	(m ³ /ano)	(m ³ /ano)	(m ³ /ano)	(m ³ /ano)	(m ³ /ano)	(m ³ /ano)
2005	54280	19836	31172	56971	81386	74116	85452	111251	135666
2006	57790	22914	31783	58088	82982	80704	89573	115878	140772
2007	55510	33921	32992	60297	86138	89431	88502	115807	141648
2008	59220	35171	33175	60632	86617	94391	92395	119852	145837
2009	58910	37826	33488	61203	87433	96736	92398	120113	146343
2010	57500	52916	34784	63572	90817	110416	92284	121072	148317
2011	58030	84756	37822	69123	98748	142786	95852	127153	156778
2012	61340	82583	37734	68963	98518	143923	99074	130303	159858
2013	62350	99281	39280	71789	102556	161631	101630	134139	164906
2014	66810	91682	39182	71610	102301	158492	105992	138420	169111
2015	88240	51800	36986	67597	96567	140040	125226	155837	184807
2016	85360	48806	37586	68692	98132	134166	122946	154052	183492

Método	Perdas físicas (vazamentos da rede) (m3)	Qinf (m ³ /ano)	R	isótopo 1	isótopo 2	Balanco	R	isótopo 1	isótopo 2
2017	81440	70563	39753	72653	103790	152003	121193	154093	185230
2018	82400	65920	39511	72211	103159	148320	121911	154611	185559
Soma do período de 14 anos	929180	797977	505248	923401	1319144	1727157	1434428	1852581	2248324
Média (m ³ /ano)	66.370	56998	36.089	65957	94225	123368	102459	132327	160595
Média dos - esgoto		63.317							
Desv. Padrão	10343	21828	2734	4997	7139				
%		-10%	-43%	4%	49%				
Recarga (mm)	22,9	19,7	12,4	22,7	32,5	42,5	35,3	45,6	55,4

Sabendo que os vazamentos possuem variações nas suas composições e lineares obedecendo o contorno das tubulações e pontuais nas fossas negras, faz-se necessário estabelecer condições de contorno para a mistura representar a recarga. Assim, estabelece-se que existe uma uniformidade da vazão e que, ao dividir os volumes pela área urbana, esse processo é tido como uniforme na área urbana.

O volume total disponibilizado pelas perdas físicas da rede de abastecimento de água entre 2005 e 2018 foi de 929.180m³, com uma média de 66.370m³/ano; e o esgoto entre 797.977 e 1.319.144m³, com média de 63.317m³/ano; a somatória das médias das perdas é de 129.687m³/ano.

O cenário que apresenta maior desvio padrão foi o de isótopos estáveis 2; e o menor foi do coeficiente de retorno com 49% e -43, respectivamente. Os que mais se aproximaram da média foram o balanço de massa e o isótopo 1, com -10% e 4%, respectivamente.

A tabela 26 abaixo mostra algumas referências de valores de recarga calculadas para o Município de Urânia de acordo com o uso e ocupação do solo:

Tabela 26: Comparação recarga urbana com a recarga natural Nunes (2020)

	Recarga (m/ano)	Área estimada da cobertura	Área aprox. (m ²)	Volume estimado máx para área (m ³)
Balanco hídrico do solo Cobertura herbácea arbustiva, solo arenoso e declividade de 2-7%, escoamento superficial de 0,1 a <2%	0,150	3%	67.800	10.170
Balanco hídrico áreas verdes dentro da cidade	0,189	2%	45.200	8.543
Áreas pavimentadas	0,011	85%	1.921.000	21.131
Balanco hídrico áreas pavimentadas solo arenoso	0,0359	10%	226.000	8.113
Perdas da rede de abastecimento antes de 1990	0,043	1,43 km2	-	
Perdas da rede de esgoto antes de 1990	0,015	1,43 km2	-	
Perdas da rede de abastecimento depois de 1990	0,092	2,26 km2	-	97.700
Perdas da rede de esgoto depois de 1990	0,024	2,26 km2	-	34.054

Tabela 27: Resumo dos valores de recarga urbana para Urânia (*incluindo resultados deste trabalho).

Período e Referência	Método	Recarga (mm/ano)
Janeiro-dezembro/2000 (Bertolo 2001)	Modelação da zona não saturada	323
Novembro/2004 – Outubro/2005 (Varnier, 2007)	Varição piezométrica	293
Média anual de 18 meses em estação de monitoramento (Maldaner, 2010)	Varição piezométrica	363
Média anual de 18 meses (Estância Nayara – (Maldaner, 2010)	Varição piezométrica	300
Setembro/2007 – Agosto/2009 (Maldaner, 2010)	Balanço hídrico	258
Nunes 2020	Balanço hídrico do solo Cobertura herbácea arbustiva, solo arenoso e declividade de 2-7%, escoamento superficial de 0,1 a <2%	150 – 189,6
Nunes 2020	Balanço hídrico áreas pavimentadas	50
Nunes 2020	Balanço hídrico áreas verdes dentro da cidade	100-150
Nunes 2020	Perdas da rede de abastecimento	43,23
Nunes 2020	Perdas da rede de esgoto	15,1
*Terada 2022	Perdas da rede de abastecimento	22,9
*Terada 2022	Perdas da rede de esgoto – Coeficiente de retorno	12,4
*Terada 2022	Perdas da rede de esgoto – balanço de massa	19,7
*Terada 2022	Perdas da rede de esgoto – Isótopos 1	22,7
*Terada 2022	Perdas da rede de esgoto – Isótopos 2	32,5

(Continuação); *Resultados deste trabalho

6.3. Estimativa do nitrogênio disponível a partir do vazamento de esgoto.

Para o cálculo da estimativa de nitrogênio, foi considerada a concentração do esgoto amostrado em 2018, que tem valor de 46,19mg/L-Ntotal. Outra condição de contorno é que, como o vazamento acontece diretamente na zona não saturada, é considerado que toda a massa de nitrogênio e de água chega ao aquífero durante todo o período entre 2005 e 2019 (14 anos).

TABELA 28: Concentração de espécie de nitrogênio no esgoto de 2018.

NH ₄ N (mg/L)	NO ₃ N (mg/L)	NO ₂ N (mg/L)	NT (mg/L)	NKJ
43,00	3,13	0,06	46,19	<LD

Nota-se que 93% do nitrogênio dissolvido está na forma reduzida NH₄ e 7% na forma oxidada. Já o nitrogênio na forma orgânica não foi detectado, de maneira que o N-org pode ter sido oxidado para NH₄-N. Dependendo da espessura do solo, a nitrificação poderá ocorrer em maior grau em solos mais espessos, como no setor C, o mais antigo; ou pode atingir a zona saturada diretamente ainda na forma orgânica, como no setor A, próximo da drenagem. Com isso, a nitrificação potencialmente consome 43mg/L de NH₄-N obtendo 204,55mg/L de NO₃⁻.

Tabela 29: Valores obtidos para massa de NH₄, NO₃ e NO₂ de origem do esgoto.

Cenários de aporte de NO ₃ (kg/ano) de acordo com o método de determinação do vazamento de esgoto - Conc = 0,000561 (kg/d - NO ₃)				
método	Qinf (kg/d)	R	isótopo 1	isótopo 2
Ano				
2005	11,12	17,47	31,93	45,62
2006	12,84	17,82	32,56	46,51
2007	19,01	18,49	33,80	48,28
2008	19,71	18,60	33,99	48,55
2009	21,20	18,77	34,31	49,01
2010	29,66	19,50	35,63	50,91
2011	47,51	21,20	38,75	55,35
2012	46,29	21,15	38,66	55,22
2013	55,65	22,02	40,24	57,49
2014	51,39	21,96	40,14	57,34
2015	29,04	20,73	37,89	54,13
2016	27,36	21,07	38,50	55,01
2017	39,55	22,28	40,72	58,18
2018	36,95	22,15	40,48	57,82
Média (kg/d)	31,95	20,23	36,97	52,82
Anual (kg/ano)	11.662	7.384	13.497	19.279
Total disponível (kg)	151.602	103.371	188.923	269.891

(Continuação)

Foi potencialmente disponibilizada 7,4 a 19,3 toneladas/ano NO₃, durante o período estudado, com médias diárias de 31,95 a 52,82 kg/dia NO₃, dependendo do método.

6.4. Parte II: modelo conceitual de circulação das águas subterrâneas

6.4.1. Contexto geológico e geomorfológico

Geomorfologicamente, Urânia está no Planalto Centro-Ocidental paulista, caracterizado por relevo levemente ondulado, de colinas leves amplas e baixas, com topos aplanados. No lado noroeste-sul, está uma colina leve de cota topográfica que varia de 480 a 460m, correspondente ao divisor de drenagem da microbacia e onde também está a fronteira da cidade. A topografia diminui a leste, em direção ao Córrego Comprido, onde alcança a cota de 430m.

O sistema de drenagem é pouco denso e organizado em pequenas drenagens (Ross e Moroz 1997). Os principais córregos são o Comprido e o Matadouro, que se caracteriza como a principal área de descarga do aquífero na região de estudo. O Córrego Comprido é o único dentro da área urbana da cidade e pertencentes à bacia do rio Turvo, recebendo assim os efluentes.

O Aquífero Adamantina em Urânia é do tipo livre a semiconfinado, heterogêneo e horizontalmente isotrópico. Ocorre a predominância de areias finas argilo-siltosas em praticamente todo o perfil por uma espessura entre 60 e 160 m, limitado na sua porção inferior pelo Aquífero Serra Geral que, quando aflorante, é do tipo fraturado, livre, anisotrópico e heterogêneo. A recarga natural do Aquífero Adamantina ocorre pela infiltração da chuva. As superfícies potenciométricas são fortemente influenciadas pela geomorfologia da área, onde os divisores de água subterrânea coincidem com os divisores das bacias hidrográficas. Os rios têm caráter efluente ao ter as linhas de fluxo convergindo no sentido preferencial sul para noroeste.

Tabela 30: Descrição dos testemunhos dos poços de monitoramento PM4 e PM3. A descrição geológica detalhada encontra-se no ANEXO.

PM4		PM3 (Bertolo <i>et al.</i> 2011)	
Profundidade	Descrição	Profundidade	Descrição
15-25 m	Arenito muito fino a fino moderadamente selecionado, intercalado com camadas de argila, indícios de óxido de manganês (alterações).	10-30 m	Areia muito fina a fina, bem selecionada sem cimentação carbonática.
25-50 m	Arenito fino moderadamente selecionado com cimentação carbonática incipiente ou disseminada e concreções carbonáticas; estratificação plano paralela; níveis siltsos de pequena espessura (até 1 m) intercalados.	30-100 m	Predominantemente areia fina, moderadamente selecionada, com algumas intercalações de areia muito fina a média. Cimentação carbonática predomina e localmente é observada a presença de concreções dispersas. A cor varia de avermelhada a marrom arroxeada.
50-60 m	Arenito fino e silito com cimentação carbonática ausente ou incipiente; retomada da intercalação entre níveis siltsos e de arenito fino moderadamente selecionado.		
60-70 m	Arenito fino bem selecionado com cimentação carbonática incipiente, concreções carbonáticas dispersas.		

A consulta do cadastro SIAGAS forneceu as informações construtivas dos poços e do arcabouço geológico dos poços: PP1, PP2, PP3, PP4, PP5, PP6, PP7, PP7A, P8. A descrição do material geológico fornecido pelo cadastro de poços do SIAGAS detalhou variações do perfil litoestratigráfico que complementam às obtidas nas perfurações do PM4 e PM3.

A descrição do testemunho do PM4 mostrou a presença de lentes intercaladas que variam de argilas finas, areia fina a média e cimentações carbonáticas ao longo da formação, foram detectadas presença de cimentação carbonática em ambas as amostras, mas a partir da análise visual do testemunho de perfuração do poço PM4 foi possível detectar maior compactação e que a cimentação entre 50-60m dá maior resistência mecânica ao material comparativamente aos níveis anteriores, inclusive promovendo maior dificuldade na perfuração.

Vários estudos hidrogeológicos compilaram ou mesmo mediram as condutividades hidráulicas na região de estudo e caracterizaram o Aquífero Adamantina com valores entre 10^{-7} e 10^{-5} m/s. Os resultados do slug test realizado no PM4 mostraram que as condutividades hidráulicas são diferentes na Zona Rasa (ZR), Zona Intermediária (ZI) e Zona Profunda (ZP), de modo que a zona intermediária apresenta ordem de grandeza 10x menor que as ZR e ZP. Quando comparado às seções geológicas, percebe-se uma relação com a descrição de camadas, sendo mais arenosas na ZR e ZP; e com concreções carbonáticas com variações de argila nos extratos intermediários.

O poço PM4A está localizado na porção inferior da zona rasa do aquífero Adamantina enquanto os PM4B e PM4C estão dispostos na zona intermediária.

Percebe-se que a variação da condutividade na porção intermediária (10 vezes menor) pode estar relacionada com a cimentação carbonática descrita ou também com a presença de níveis mais argilosos ou siltosos na seção filtrante.

Tabela 31: Valores de condutividade hidráulica.

Poço / filtro	K (m/s)	K (m/dia)	Zona	
Solo saturado e	(KX) $1,26 \times 10^{-7}$ a $3,76 \times 10^{-6}$ e (KZ) $3,36 \times 10^{-7}$ a $2,87 \times 10^{-6}$	0,01 a 0,30 0,03 a 0,2	Não Saturada	Bertolo (2006)
PT-23A (~30m)	$7,17 \times 10^{-5}$	6,2	Saturada ZR+ I	Cagnon (2003)
PT-26 (~30m)	$8,54 \times 10^{-6}$	0,7	Saturada ZR+ I	Cagnon 2003
Basalto Serra Geral	10^{-6} a 10^{-5}	0,08 a 0,8	Saturada ZP	Rocha et al. 1982
PM4A (filtro de 26-32 m)	$1,2$ e $3,3 \times 10^{-6}$	0,1 e 0,3	Saturada ZR	Terada (2022)
PM4B (filtro de 46-50 m)	$1,4$ e $3,5 \times 10^{-7}$	0,01 e 0,03	Saturada ZI	Terada (2022)
PM4C (filtro de 66-70 m)	$1,0$ e $4,5 \times 10^{-6}$	0,1 e 0,4	Saturada ZP	Terada (2022)

Tabela 32: Poços utilizados para a construções das seções hidrogeológicas. A descrição do cadastro SIAGAS encontra-se no Anexo.

Seção	Poços
A-A'	PP7A; PP6, PM4, PP4; PP5; PP7
B-B':	PM3, PP4, PP5, PP9
C-C':	PP8, PP1, PM4, PM3
D-D'	PP8, PP1, PP3, PP5, PP7

Seções geológicas foram traçadas a partir da descrição dos testemunhos retirados de poços (Tabela 32) e localizados na Figura 28.

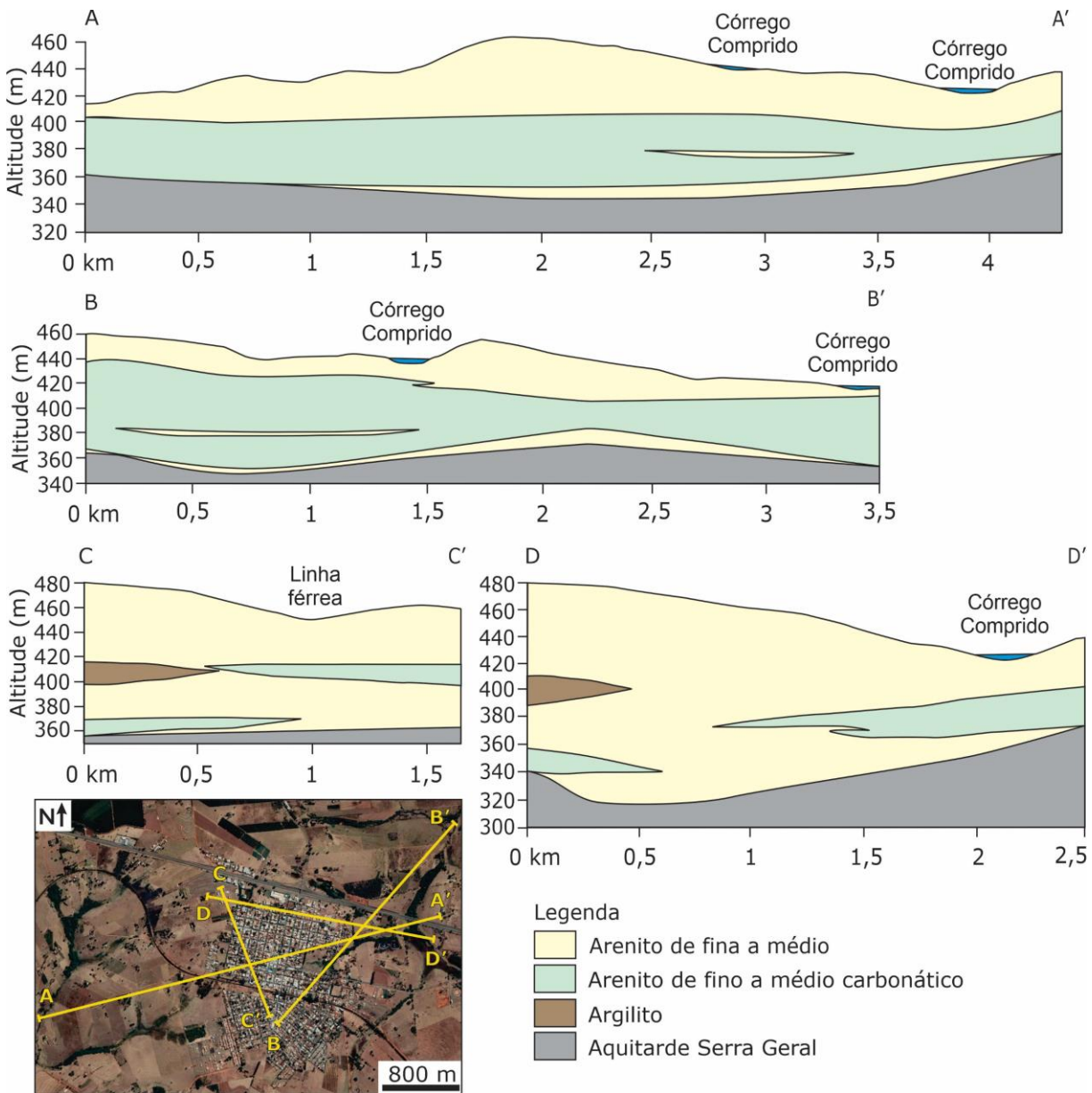


Figura 27: Seções geológicas: A-A'; B-B'; C-C'; D-D'.

6.4.2. Mapa de superfície potenciométrica

Uma compilação dos dados de estudos anteriores e atualizados a partir de medições de campo neste projeto de doutorado permitiram estabelecer a distribuição das cargas hidráulicas representadas na Figura 29. De acordo com este mapa as cargas hidráulicas são mais elevadas a oeste (444msnm), sudoeste (446m) e sul (446m), convergindo para o córrego Comprido (430 m), à nordeste da cidade, a área de descarga local

Foram definidos 3 perfis contemplando os poços de monitoramento, A-A' (NW-NE), B-B' (W-E), C-C' (S-NE) com objetivo de estudar o fluxo das águas subterrâneas.

As diferenças de carga hidráulica entre os poços de monitoramento raso e intermediário do mesmo grupo, respectivamente PM4A e PM4B (451 e 449m); PM3A e PM3B (450 e 450m) apresentam variações mínimas ao serem comparados aos padrões de variações entre poços intermediários e intermediários/profundos, no caso PM4B (449m) e PM4C (428m), quanto nos PM3B (450m) e PM3C (430m). Foi observada uma queda de carga hidráulica acentuada de ~21 m, em ambos os conjuntos PM3 e PM4. O conjunto de poços PM1 (438m), PM2 (427m) e nascente (430m), posicionados a nordeste da cidade mostraram variação de nível d'água mais constantes.

O aquífero local em Urânia tem um comportamento de aquífero livre, mas que apresenta uma camada a 50-70 m de profundidade (440 a 400m em relação ao nível do mar) com condutividade hidráulica 10x menor que as unidades sobre e subjacentes. Esta camada intermediária tem a função de tornar os fluxos de água mais horizontais que verticais, protegendo a porção mais profunda da contaminação rasa. A cimentação carbonática e o maior conteúdo de argila justificam a diferença de condutividade hidráulica.

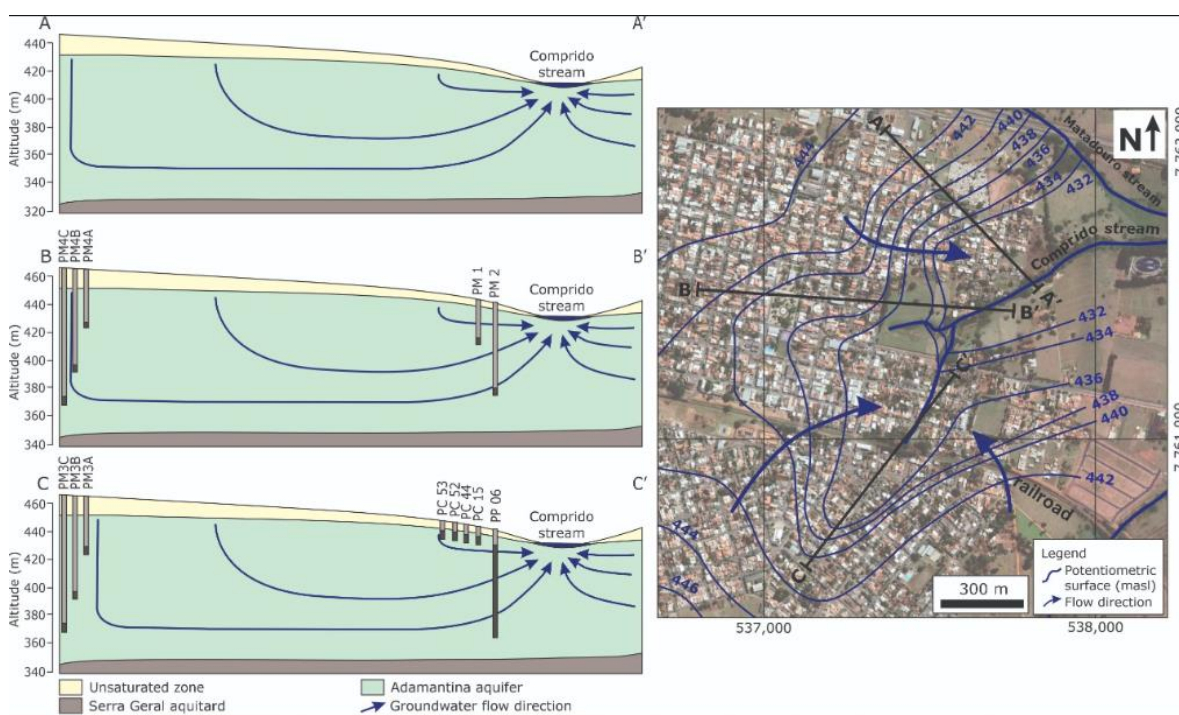


Figura 28: Superfície potenciométrica e o modelo conceitual de circulação das águas subterrâneas (coluna à esquerda, representada pelas seções A e B)

6.4.3. Monitoramento de pressão

A temperatura e a pressão foram registradas pelos transdutores instalados nos poços PT-23, PT-27 e PM-3C, no período de julho a dezembro de 2018. Os PT-23 e PT-27 possuem revestimento somente nos primeiros dez metros na zona não saturada, o que faz com que os registros de nível d'água reproduzam variações de todo perfil.

PT-23 e PT-27 apresentam variações dos perfis do nível d'água, mostrando que a interação da cidade com o aquífero acontece pela retirada de águas do aquífero. Picos de aumento e diminuição e a rápida recuperação também mostra essas interferências causadas por poços próximos aos poços monitorados.

O poço PT-23 localiza-se no centro de lazer (Setor C – fig. 30), onde a utilização de água é condicionada aos finais de semanas e eventos esporádicos. Essa água abastece piscinas, sanitários e é utilizada na irrigação de uma grande área de jardim. O nível d'água apresentou uma variação com frequência semanal correspondente aos finais de semana e, assim que o consumo termina, o nível d'água rapidamente recupera seu nível. O período entre 11/10/18 a 15/10/2018 apresentou uso da água mais prolongada por demanda de um evento que ocorreu na cidade e precisou de um aporte maior de água (<https://www.urania.sp.gov.br/inauguracao-da-feira-do-produtor-rural-de-urania/>).

O poço PT-27, encontra-se dentro da área do cemitério (Setor B). Ele tem 60 m de profundidade, é revestido até 13 m de profundidade. Seu nível d'água em julho estava a 15m. Ao observar a curva de nível d'água, não foi identificada a curva característica de variação natural, além disso, manteve-se relativamente constante. Isso mostra que as influências locais estão encobrindo a variação natural do nível d'água.

Com relação ao PM3C, por ser um poço de monitoramento, ele registra a carga hidráulica de uma profundidade específica (96-100m de profundidade) e a uniformidade da curva de temperatura e nível d'água sugerem que as atividades urbanas ainda não afetam as águas subterrâneas nessa profundidade.

Há que observar que a captação de água subterrâneas nessas situações alteram o padrão natural da curva de variação do nível d'água, quando comparado com o PM3C, que não sofre influência, ou sofre muito pouco. Com isso, a ausência de um perfil que retrata um padrão natural inviabiliza a utilização desses poços para estimativa quantitativa da recarga tanto natural quanto a urbana, embora eles sejam evidências de que isso efetivamente está ocorrendo.

De modo geral, os registros desse monitoramento foram capazes de mostrar que existem poços ativos na cidade sob diferentes regimes e demandas capitando água do Aquífero Adamantina com características locais que alteram as tendências naturais. Isso pode dificultar o avanço da pluma para profundidade é o bombeamento realizado pelos poços tubulares particulares e profundos, cuja dinâmica de funcionamento foi detectada no monitoramento de pressão e temperatura. O bombeamento cria um cone de rebaixamento cuja recuperação do nível d'água pode eventualmente trazer o contaminante no sentido contrário ao fluxo natural.

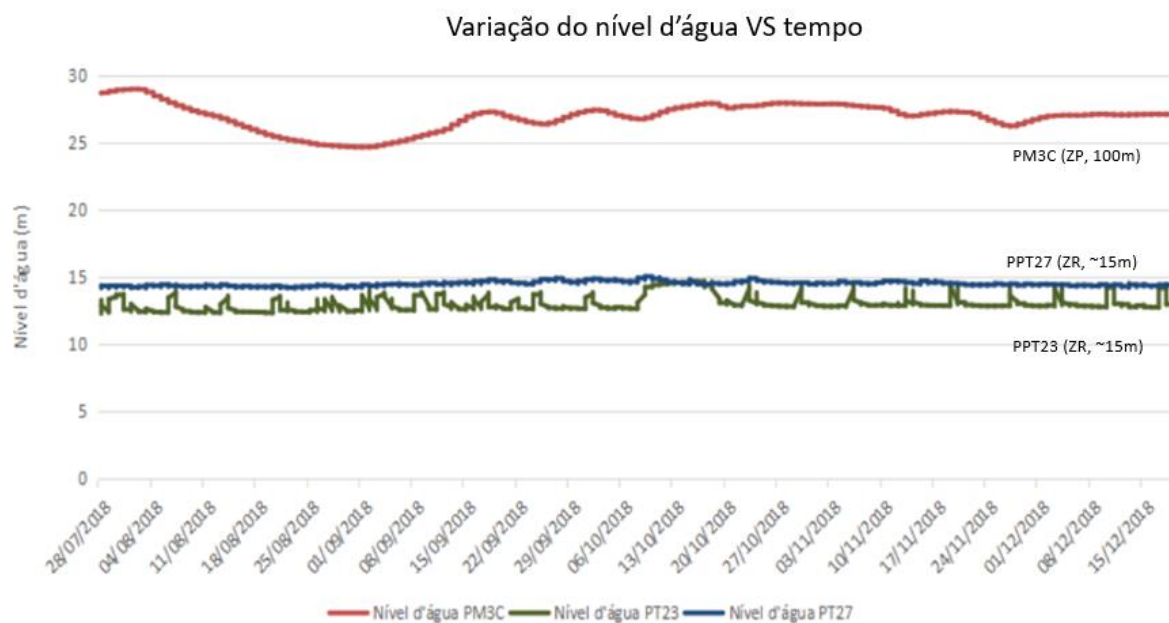
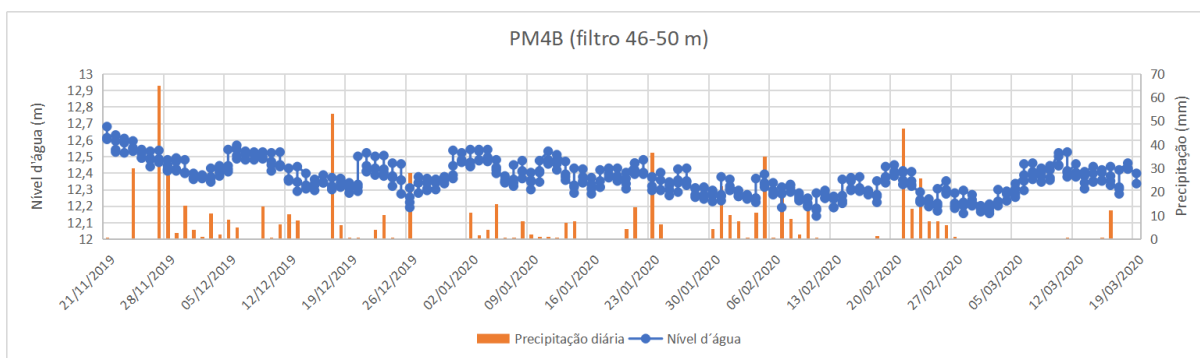
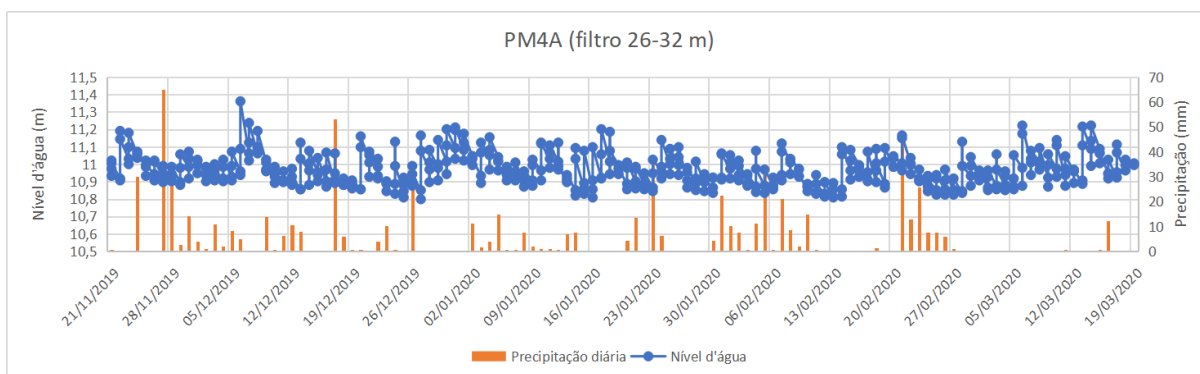


Figura 29: Variação do nível d'água dos poços PT23 (Z.Rasa), PT27(Z.Rasa) e PM3C(Z.Prof) de julho a dezembro de 2018.



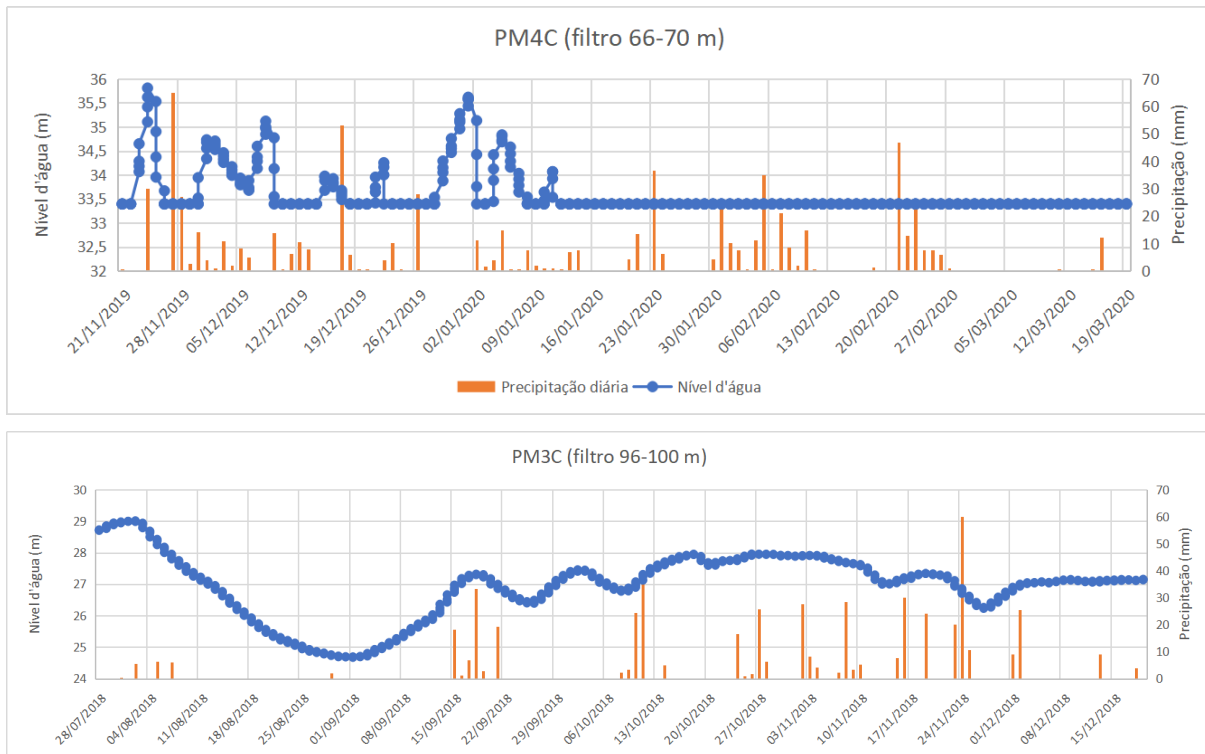


Figura 30: Comparação entre precipitação e variação de nível d'água durante os meses de julho e dezembro de 2018. O Poço PM4C apresentou problema no equipamento instalado e teve sua série interrompida.

A variação do nível d'água no setor C, o mais antigo, foi medida no poço PM4 no período de julho a dezembro de 2018 e comparado com os eventos de chuva. O filtro do poço PM4A encontra-se a 30 m da superfície e seu nível d'água tem variação entre 10 e 11,5m, sendo que esta variação responde rapidamente ao registro de chuva em escalas de dias, como pode ser observado nas chuvas de maior volume como dos dias 28/11 e 19/12/2018. Isso mostra que este poço está mais propício às influências da superfície e então qualquer interferência de vazamentos pode alterar o nível d'água, e que a recarga deve ser rápida neste tipo de solo. Por outro lado, no caso do esgoto e da água, como eles vazam todos os dias em taxas parecidas, o vazamento não é percebido pelos poços de monitoramento como variação de nível no tempo.

No poço PM4B, com filtro entre 46 e 50m, a variações apresentam uma atenuação maior de propagação da recarga devido à maior profundidade monitorada. O que se verifica é que longos e prolongados períodos de chuva refletem na alteração de carga hidráulica nesse intervalo de profundidade. Em qualquer caso, a variação do nível d'água não tem a capacidade de medir os vazamentos das perdas da rede de água e esgoto, pois esses são contínuos no tempo ao contrário dos períodos sazonais de chuva.

O poço PM4C aparenta ter apresentado algum problema técnico e o registro foi feito até janeiro de 2020. No lugar, o PM3C, que também tem seu filtro na zona profunda, mostra a variação natural da carga hidráulica em profundidade. O nível d'água responde aos períodos de estiagem, como entre 04/08 e 01/09 chuva mais devagar, mas de maneira mais consistente, sem pequenas variações como nos poços PM4A e B. Assim, esses são indicativos de que estão relacionados a recarga.

6.5. Parte III: Modelo conceitual geoquímico e a contaminação do aquífero

A recarga natural do Aquífero Adamantina é proveniente da precipitação. Assim, a água de baixa salinidade chega à zona saturada após interagir com a matéria orgânica e entrar em equilíbrio aquoso com minerais e rochas que compõe o meio poroso e, assim, adquire as características do meio.

Tabela 33: Concentrações dos parâmetros da chuva local (Bertolo 2001) e das águas a diferentes profundidades

	Prof. (m)	pH	OD (mg/l)	CE (uS)	Eh (V)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	NO ₂ ⁻ (mg/l)	P total	Na ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)
Chuva Média	0	4,88	8,00	12,3	0,650	0,5	0,4	0,18	0,9	<0,005	0,02	0,05	0,05	0,65	0,03
PM3A*	30	6,97	4,26	243	284	127,9	6,00	5,30	7,32	0,01	0,36	20,0	4,2	24,07	8,84
PM3B*	50	7,86	-	289	207	179,1	<LD	1,00	0,01	<LD	0,40	8,00	4,2	30,16	18,71
PM3C*	100	9,20	0,96	627	370	108	3,00	1,20	<LD	<LD	0,34	9,60	4,9	24,00	2,91

*Campanhas deste trabalho.

Essa evolução natural das águas no aquífero pode ser exemplificado no poço de monitoramento PM3, permitindo corroborar com o zoneamento indicado por Gutierrez (2003) onde ZR representaria as águas das porções mais rasas do Aquífero Adamantina (30 m), seguida da ZI, intermediária (30-70m) e a ZP profunda (a partir de 70m). O oxigênio dissolvido da água da chuva pode participar da oxidação da matéria orgânica em uma reação redox; e o pH < 5 pode dissolver minerais primários como carbonatos, ambos liberando uma série de íons e sobretudo o gás CO_{2(g)}, que também é produzido pela respiração das raízes. O CO_{2(g)} forma um ácido fraco (ácido carbônico) com a água que é capaz de liberar íons H⁺_(aq), mantendo o ciclo de dissolução. A oferta de ácido, no entanto, também promove a dissolução de minerais silicáticos primários, o que pode explicar maiores concentrações também de Na⁺, Mg²⁺ e K⁺ até a zona intermediária do aquífero, representado pelos poços PM3A e PM3B.

Bourrotte et al. (2009) já haviam identificado que o PM3C tem características químicas diferentes dos níveis mais rasos. O pH alcalino é reflexo da interação prolongada entre água e rocha, onde o íon bicarbonato predomina entre os ânions e a calcita torna-se saturada em profundidade. A elevação do conteúdo de sódio e a diminuição do cálcio em poços com filtros posicionados exclusivamente na base do aquífero indicam para a ocorrência do fenômeno de troca iônica entre estas espécies.

Assim, do ponto de vista da estabilidade de espécies químicas oxidadas, as características físico-químicas, com altas concentrações de OD e Eh alto, das águas originais do Aquífero Adamantina apresentam condições que promovem a estabilidade de íons em seus estados oxidados, como é o caso do nitrato. A presença do oxigênio em abundância promove um ganho energético maior para os microorganismos em comparação com o nitrato e, assim, a reação de desnitrificação não avança.

Almodovar (2000) já havia identificado concentrações anômalas de nitrato nas águas subterrâneas de Urânia e Gutierrez (2003) sugeriu três processos que caracterizam diferentes zonas do aquífero (Tabela 34).

Tabela 34: Resumo dos processos identificados nos três diferentes tipos de zonas do aquífero

	Zona de rasa	Zona Intermediária	Zona de profunda
Tipo de água	Nitratada cálcica	Bicarbonatada cálcica	Bicarbonatada cálcica
Cátions	Na ⁺ é dominante, seguido por Ca ²⁺ , Mg ²⁺ e K ⁺	Aumento de Ca ²⁺ e Mg ²⁺ ; decréscimo de Na ⁺ e K ⁺	Aumento de Na ⁺ ; Decréscimo de K ⁺ e Ca ²⁺ e Mg ²⁺
Ânions	Predominância de NO ₃ ⁻ , seguido por HCO ₃ ⁻ e Cl ⁻	Aumento de HCO ₃ ⁻ ; Diminuição de NO ₃ ⁻ e Cl ⁻	Aumento de HCO ₃ ⁻ ; diminuição de NO ₃ ⁻ e Cl ⁻
Processo	Água contaminada por fossas, esgoto e/ou fertilizantes, ocorre dispersão do Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , K ⁺ , Na ⁺ , Dissolução da matriz carbonática liberando Ca ²⁺ e Mg ²⁺ , de aluminossilicatos e troca catiônica de Mg ²⁺ por Na ⁺ , K ⁺ e Ca ²⁺	A água ainda apresenta contaminação por fossas, esgoto e/ou fertilizantes, ocorre dispersão do Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ e K ⁺ e troca catiônica de Ca ²⁺ e Mg ²⁺ por Na ⁺ . Dissolução da matriz carbonática libertando Ca ²⁺ e Mg ²⁺ e de aluminossilicatos	A água apresenta baixa concentração de contaminantes. Ocorre troca catiônica de Ca ²⁺ e Mg ²⁺ por Na ⁺ ; Dissolução da matriz carbonática liberando Ca ²⁺ e Mg ²⁺ e de aluminossilicatos.

O nitrato, foco deste trabalho, vem se apresentando consistência nas amostragens de águas subterrâneas desde os anos 90 em diferentes níveis, mas frequentemente acima do limite de potabilidade. As análises químicas mostram que 81% dos poços cacimbas e 31% dos poços tubulares apresentam concentrações médias de nitrato acima de 45 mg/L NO₃⁻. A tabela 38 apresenta os dados estatísticos para o nitrato de todas as campanhas com ensaios laboratoriais, realizadas entre 1998 e 2018.

Tabela 35: Tratamento estatístico para as concentrações de nitrato por campanha.

NO ₃ ⁻ (mg/L)	Jun/98	Nov/98	Mar/99	Jun/99	Fev/00	Ab/00	Ago/00	Ago/01	Set/01	Set/07	Set/08	Mar/09	Jul/18
Nº poços cacimbas	14	9	11	13	8	11	8	11	11	8	8	7	5
Média	80,3	70,8	79,4	88,5	39,7	82,7	82,7	72,1	61,2	100,7	109,6	88,3	50,7
Máximo	154,8	113,2	163,2	160,5	77,2	172,9	144,8	124,3	111,7	149,0	186,0	157,0	90,8
Mínimo	35,3	27,9	37,4	37,2	10,4	35,0	33,0	28,18	1,74	46,0	33,0	33,0	2,7
Mediana	65,8	78,83	69,41	85,31	37,15	69,4	80,2	65,9	73,4	96,0	94,5	76,0	42,9
Desvio Padrão	37,2	24,7	34,3	34,0	21,7	42,2	34,6	36,3	35,9	34,8	55,4	46,5	36,8
NO ₃ ⁻ (mg/L)	Jun/98	Nov/98	Mar/99	Jun/99	Fev/00	Ab/00	Ago/00	Ago/01	Set/01	Set/07	Set/08	Mar/09	Jul/18
Nº poços tubulares	10	5	10	8	4	9	4	5	6	9	8	7	12
Média	33,4	39,2	35,4	47,3	21,9	35,3	34,3	31,0	18,9	33,3	34,7	34,4	38,3
Máximo	70,4	69,3	69,0	67,1	49,4	71,5	61,4	54,9	52,1	95,0	78,0	79,0	76,2
Mínimo	2,1	20,2	1,5	18,6	0,1	2,8	0,5	0,2	0,1	1,4	1,0	2,0	10,8
Mediana	25,6	35,4	32,0	49,4	19,0	32,6	37,7	26,1	17,4	30,0	31,5	29,0	38,2
Desvio Padrão	25,3	19,6	25,7	20,7	23,1	26,0	25,9	21,5	18,7	27,8	27,2	24,9	21,4

Nos poços cacimbas, as variações das concentrações acompanham períodos úmidos e secos, com nitrato frequentemente passando dos limites de potabilidade na parte rasa do aquífero, com médias máximas em 109,6mg/L em períodos secos, e mínimas em 39,7mg/L em períodos úmidos. Nos poços profundos, as concentrações também apresentaram oscilações semelhantes acompanhando períodos úmidos e de estiagens, no entanto com concentrações totais mais baixas de nitrato e cloreto.

Já as concentrações de cloreto oscilam perto de concentrações muito baixas e seguem muito timidamente as concentrações de nitrato.

De maneira geral, historicamente as concentrações de nitrato são maiores que as de cloreto. A tendência de nitrato vs cloreto foi comparada nas oscilações sazonais de suas concentrações médias detectados nos poços cacimbas e profundos (figura 31).

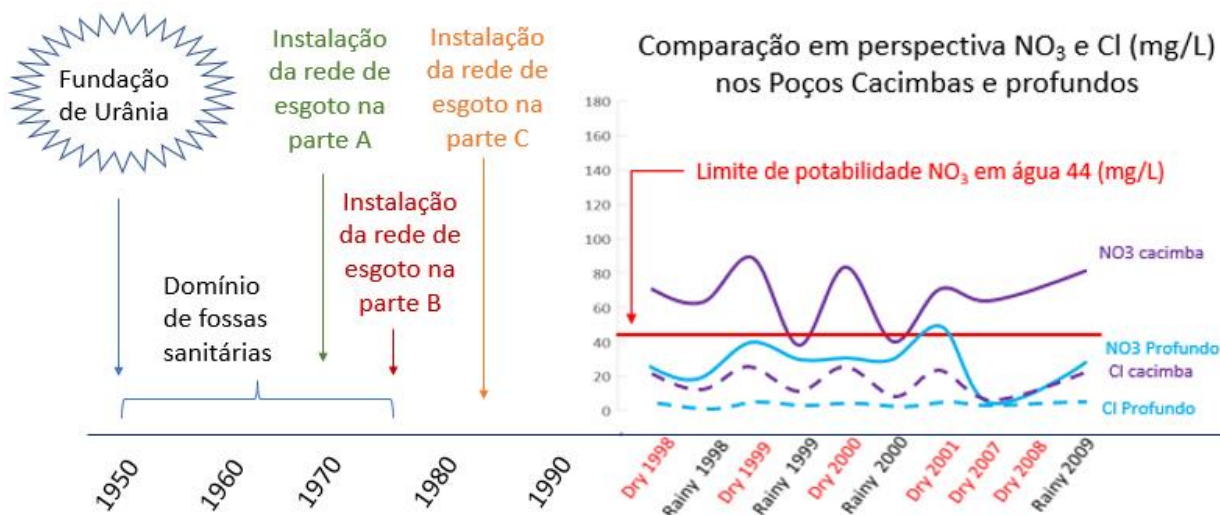


Figura 31: Variação histórica média das concentrações de nitrato e cloreto.

Na ZR, as concentrações de nitrato são maiores nos arredores do Córrego Comprido, onde atingem concentrações acima de 90 mg/L-NO₃ e, na região hachurada em verde, também há a presença de nitrogênio orgânico em concentrações até 10mg/L-N. Isso corrobora com o fato deste setor ter sido o último a receber a rede de saneamento e, por isso, preservou suas fossas. O que chama a atenção é que essas concentrações elevadas se associam ao fluxo raso e intermediário, pois os níveis mais profundos (ZP) tem baixas concentrações de nitrato (<2 mg/L-NO₃⁻), indicando que esta contaminação superficial é descarregada no córrego Comprido, que está dentro da área de descarga local.

Considerando a posição da ETE e a topografia, esse local pode ser onde passam os principais interceptores para onde convergem todos os coletores, portanto com maior vazão de veiculação de esgotos. Pode ser que seja local com maiores vazamentos de esgotos, que também faz sentido com contaminação rasa. Embora a observação em campo aponte para essa configuração, esta situação não foi possível de ser identificada ao longo do trabalho e nem no projeto construtivo.

Nota-se também que a região mais nova, setor B ao sul, atualmente apresenta poucos poços cacimbas e as concentrações de nitrato são as mais baixas da área, comparativamente às outras, provavelmente isso ocorra devido à urbanização ter sido concomitante com o prolongamento da rede de esgoto. Valores pontuais elevados são atribuídos às fossas ou fontes pontuais, como no caso do poço PT-15, que apresenta concentração de 76,2 mg/L-NO₃⁻.

O mapa da ZP mostra que as concentrações não ultrapassam a faixa de 60-70m de profundidade.

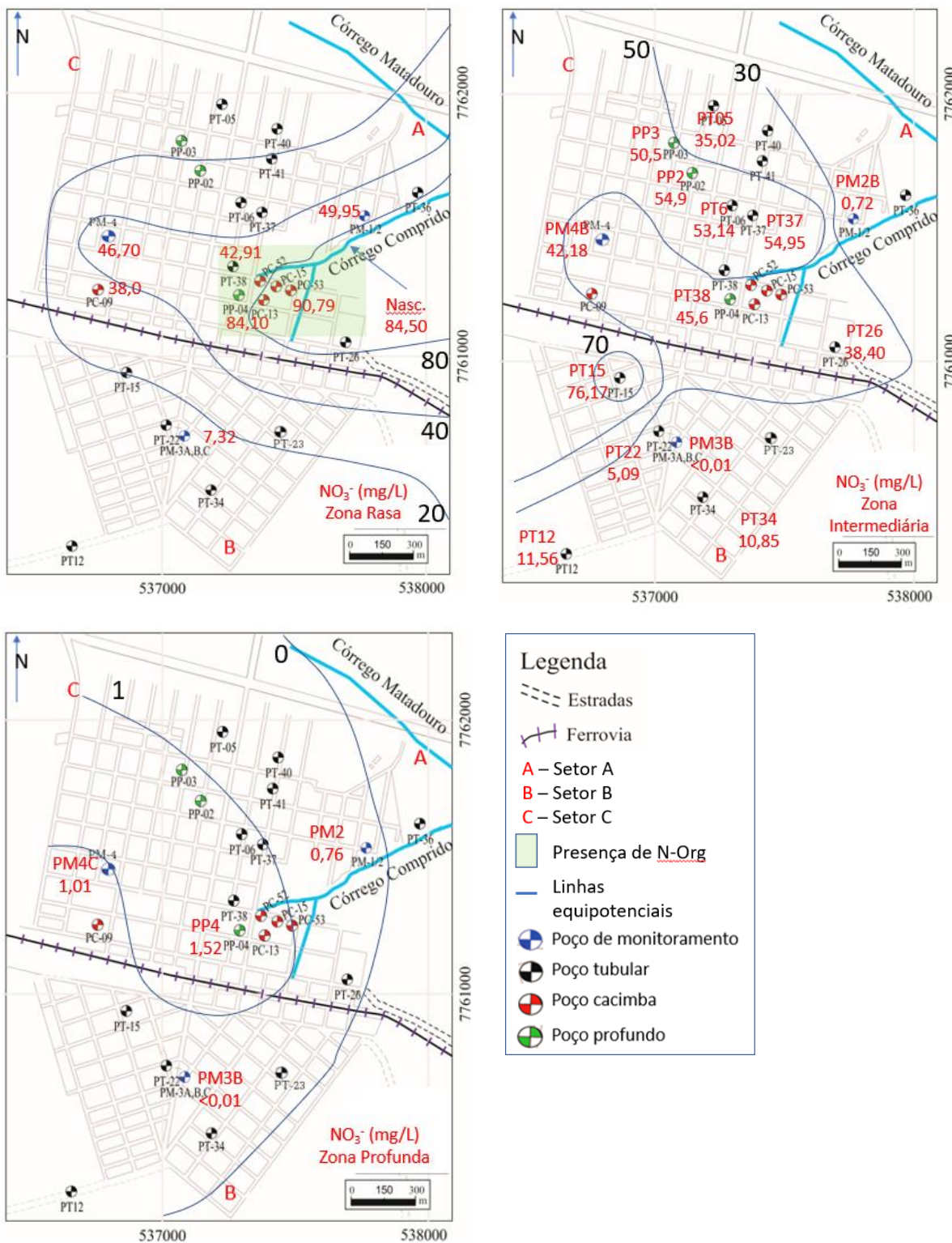


Figura 32: Mapa de distribuição das concentrações de nitrato (mg/L NO₃⁻) nas zonas rasa, intermediária e profunda do Aquífero Adamantina da cidade de Urânia

O diagrama de Piper (Figura 33) construído com amostras de poços cacimbas e tubulares de agosto/2000 e fevereiro/2001 mostra a variação das concentrações entre o período seco (agosto) e úmido (fevereiro). Observa-se que existe uma diferença entre os tipos de água, sobretudo nos poços cacimbas, que apresentam água cloretada-sulfatada no período seco, mudando para bicarbonatada no período úmido.

Nota-se que a variação dos cátions foi muito baixa, mostrando que a entrada de água da chuva aumenta o teor de bicarbonato, seja pelo aumento da oxidação da matéria orgânica provocada pela reação com o OD; seja pela dissolução de material carbonático; ou pela respiração das raízes das plantas.

A dissolução de aluminossilicatos não ficou evidente na evolução das características químicas das águas na ZR, mas quando se observa a diferença entre o grupo dos poços cacimbas para os tubulares, as águas passam para cálcica-magnésiana em profundidade e o bicarbonato predomina. O enriquecimento de cálcio e magnésio juntamente com o aumento da concentração de bicarbonato são evidências de dissolução de material carbonático que deve ocorrer em até a ZI.

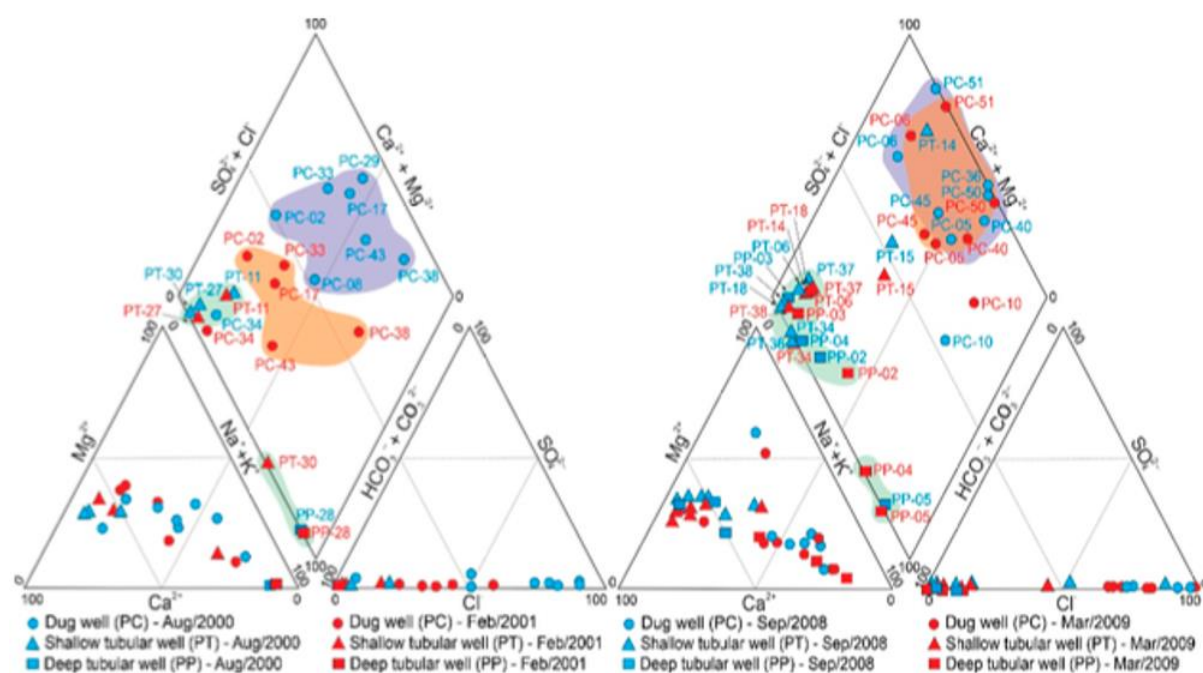


Figura 33: Diagrama de Piper de 2000/2001 e 2008/2009

Com relação à ZP, as águas apresentam uma mudança no perfil de cátions, mantendo características bicarbonatadas, mas aumentando sódio e potássio. O pH medido nessa profundidade apresenta valores que podem ultrapassar de 10, o que de aumenta o índice de saturação da calcita que precipita cálcio que, juntamente com o aumento da concentração de sódio é evidência de que também ocorre troca catiônica.

Já, o segundo diagrama de Piper à direita, mostra que a ZR em setembro/2008 não apresentou alterações significativas quando confrontadas com amostras de períodos chuvosos de março/2009. No

entanto, quando comparados com a ZR de 2000/2001, percebe-se um aumento nas proporções de cálcio e magnésio, em ambos períodos.

O provável motivo do agrupamento de poços cacimbas numa mesma região é a grande oferta de águas do vazamento, que pode estar também na forma de esgoto que aporta grandes quantidades de íons cloreto, sulfato, bicarbonato, nitrato e matéria orgânica, (estes últimos não contemplados no Piper), fazendo com que a água perca sua assinatura hidroquímica referente aos períodos de chuva e seca. Mais do que unificar as concentrações, o aporte de águas ácidas promovem uma intensa desmineralização do material geológico evidenciado pelas altas porcentagens de cálcio e magnésio.

Poços na ZI e ZP apresentaram uma constância no tempo. Pequena variação podem aparecer com presença dos poços PP cujos filtros instalados por toda a tubulação, ou não tem tubulação; e acabam capitando água de todo perfil e assim, refletem as características de poços tubulares.

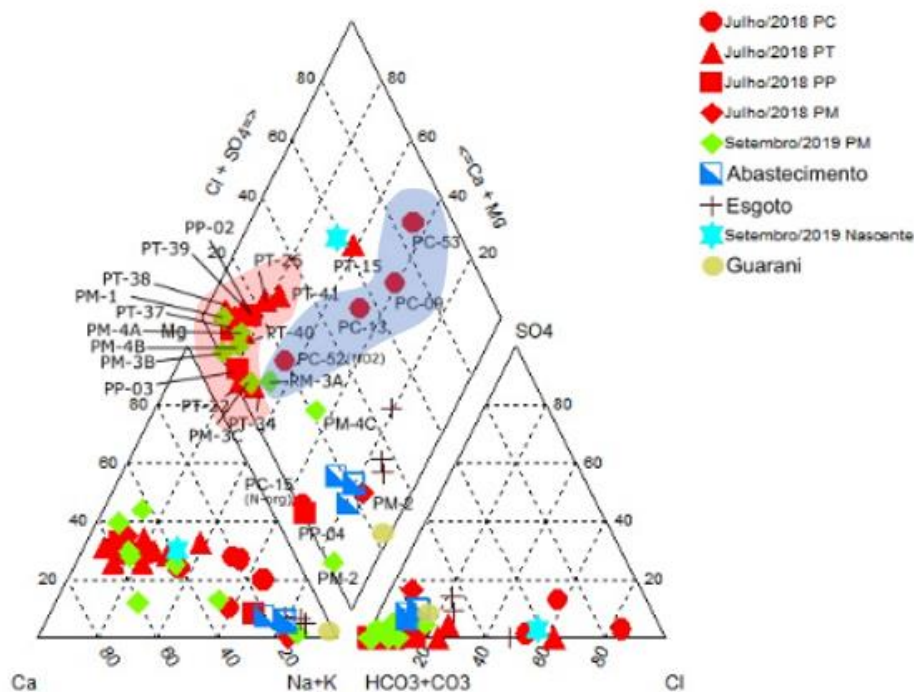


Figura 34: Diagrama de Piper de 2018 incluindo águas de abastecimento e saneamento

O Piper também foi utilizado para entender a tendência das águas a partir dos dados de amostras somente do período seco de 2018.

Iniciando-se pelos poços cacimbas, a variação das composições dos ânions dentro do espectro $\text{Cl-SO}_4 / \text{HCO}_3$ não apresentam tendência claras. Enquanto o PC-53, PC-09, PC-13 possuem percentuais de cloreto e sulfato mais altas, os poços PC-15 e PC-52 apresentam incremento de bicarbonato. Isso pode ter relação com os incrementos de esgoto que vazam, determinando as interações químicas do meio.

O PC-53, o alto percentual de Cl/SO_4 apresentado neste poço implica em baixa concentração relativa do bicarbonato, ou seja, processos formadores de bicarbonato não estão favorecidos neste momento. O fato de apresentar N-org na sua composição junto com Eh 0,350 e OD 1,91, sugere que a

infiltração de esgoto é recente, e o conjunto encontra-se em desequilíbrio e tendendo aos produtos, ou seja, a matéria orgânica está sendo oxidada pelo OD (que já se encontra baixo), ainda formando $\text{CO}_{2(g)}$. O bicarbonato deve estar em processo de formação, pois o $\text{CO}_{2(g)}$ está reagindo com a água, mas ainda não está suficientemente saturado, mostrado pelo pH 5,3. Portanto, o ácido carbônico domina e o bicarbonato ainda não existe, fazendo com que o percentual da concentração do Cl/SO_4 predomine nesta amostra. O PC-09 apresenta situação semelhante, mas um pouco mais avançada, mostrado pelo pH ligeiramente mais alto.

Já no PC13, as concentrações de Cl/SO_4 são semelhantes à de HCO_3 , o que explica o posicionamento no centro do diagrama de Piper. Isso também ocorre para os cátions, onde principalmente o Ca^{2+} e o Na^+ estão em concentrações equivalentes.

PC15 e PC52 são os poços mais rasos de todos, apresentando nível d'água de 2,9 e 1,2 m em relação ao solo, respectivamente. Não por coincidência, apresentaram as maiores concentrações N-orgânico, o que mostra que o esgoto ainda se mostra presente próximo aos poços, aumentando a demanda bioquímica por oxigênio, o que explica a diminuição de OD e aumento de bicarbonato nos dois poços. Especificamente no poço PC-52 foi detectada concentração de $\text{NO}_{2(aq)}$, $E_h=0,183V$, $\text{pH}=6,78$, que são evidências de redução do NO_3 , o que gera mais gás carbônico que, em contato com a água, gera bicarbonato explicando a maior concentração de bicarbonato da série.

Com relação aos poços tubulares, incluindo os de monitoramentos, os dados mostram uma coerência temporal no posicionamento no diagrama de Piper. Assim, os poços tubulares apresentam águas bicarbonatadas cálcica foi notado que permaneceram uniformes durante os anos.

Os poços que representam a zona profunda, PM2, PM4C e PP4, encontram-se na parte de baixo do diagrama de Piper e apresentam águas bicarbonatadas sódicas, como já previsto por Bourrote et al (2009), com o sequestro do cálcio por mineralização da calcita e por troca catiônica com sódio.

O esgoto certamente apresenta uma massa total de dissolvidos maior que a água de abastecimento, o que não é refletida no diagrama de Piper, que por sua vez, classifica em termos percentuais. Águas residuais são normalmente compostas, segundo Metcalf & Eddi (1991), por 99,9% de água e os 0,1% são outras substâncias. Assim, a representação gráfica encobre as informações de concentrações brutas e mostram apenas as relativas, o que resulta em uma proporção iônica com classificação do esgoto próximos às de águas de abastecimento.

Sabendo da existência de vazamentos da rede de esgoto e da presença histórica de fossas rudimentares, pode-se entender que a água de abastecimento e a água de recarga do excedente hídrico são o ponto inicial do ciclo d'água urbano. O Aquífero Adamantina tem concentrações altas de nitrato que são diluídas pelas fugas de águas da rede pública com águas com baixo nitrato.

Portanto, ao acompanhar o desenvolvimento das concentrações dos anos de 2000, 2008 e 2018 com auxílio dos diagramas de Piper, é possível identificar que as ZI e ZP apresentam perfis mais consistentes no tempo, sendo pouco alterada pela introdução de águas com características químicas distintas.

Por outro lado, as águas da ZR apresentam-se mais sensíveis e susceptíveis aos impactos gerados pela introdução de águas de diferentes origens, não só devido ao desenvolvimento de mistura e reações químicas, mas também considerando a aceleração de processos de dissolução, desmobilização, trocas iônicas, entre outros tipos de reações com o material do arcabouço geológico que aumenta concentrações ou transforma substâncias outrora encontradas naturalmente.

De modo geral, enquanto em 2000/2001 era possível detectar a sazonalidade das estações úmida e seca, em 2008/2009 e seus efeitos na concentração de contaminantes, essa diferença foi suprimida e as concentrações foram alteradas pelas dissoluções provocadas por águas de esgoto. Em 2018, observa-se a intensificação do processo de vazamento, uma vez que algum nível de concentração de N-orgânico é frequentemente encontrado nas amostras.

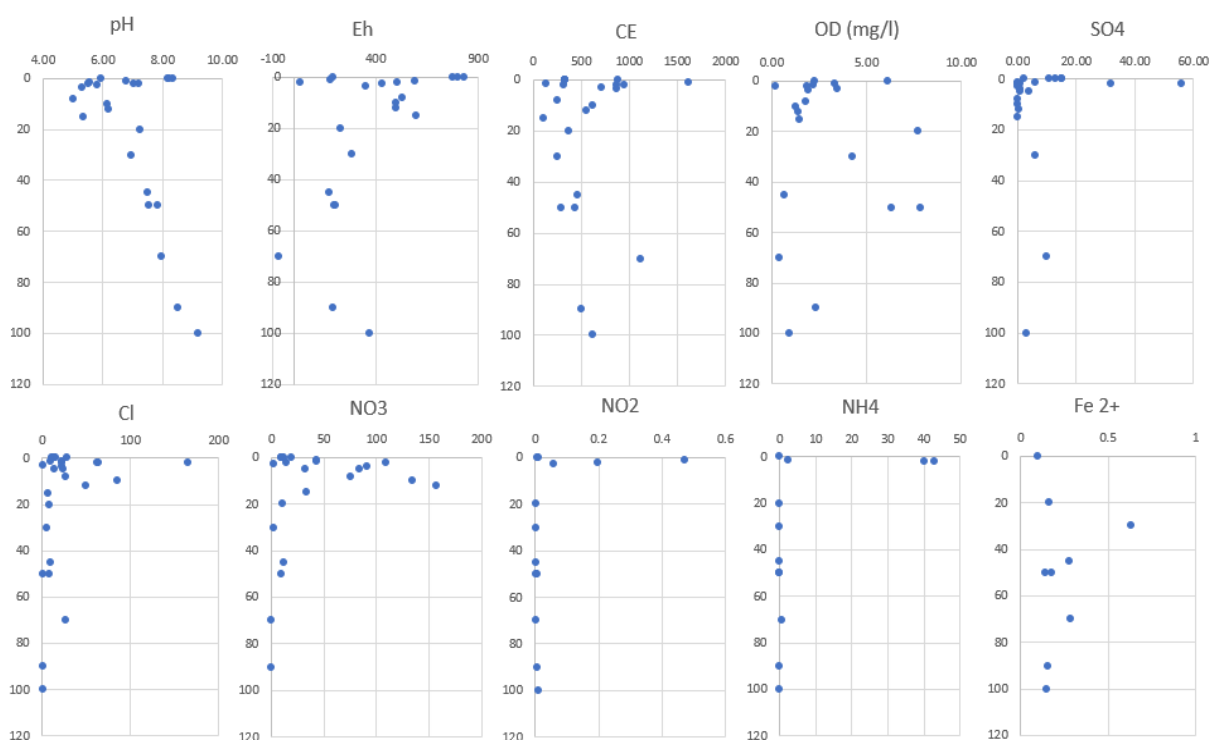


Figura 35: Concentração dos parâmetros físico-químicos na zona saturada e sua distribuição em profundidade mostra que a parte rasa do aquífero reflete as atividades da superfície com valores mais altos dos parâmetros físico-químicos em comparação com as concentrações em profundidade.

O perfil da distribuição dos parâmetros físico-químicos na zona saturada reflete a influência da dinâmica da superfície (Fig 35). A CE apresentou uma faixa abrangente, entre 100 e 1000 uS/cm com uma anormalidade em 1600 uS/cm, mostrando que espécies iônicas estão presentes em quantidades altas no aquífero e que valores acima de 500 uS/cm estão distribuídos principalmente na zona rasa. Assim também ocorre com Eh, mostrando que o caráter oxidante é predominante.

Este é em ambiente propício para estabilidade de espécies oxidadas como o nitrato. Observa-se que as maiores concentrações de nitrato estão distribuídas na parte rasa do aquífero, até 20m e abaixo disso, predominam concentrações baixas. O cloreto também apresenta perfil semelhante.

Olhando para os compostos nitrogenados, observa-se que o nitrato apresenta concentrações com ordem de grandezas superiores aos outros compostos de nitrogênio, principalmente até 20 m de profundidade, o que, juntamente com o cloreto, pode ser um do principal responsável pelos altos valores de CE.

O abaixamento de pH na zona rasa junto com a presença de NO_2^- , baixo OD e presença de Fe^{2+} , além da própria queda em sua concentração, são sinais complementares que tenha ocorrido desnitrificação. Já o aumento do pH, principalmente abaixo de 60 m já foi identificado por Gutierrez (2003), Bourrotte et al. (2009) e Bertolo et al. (2009), e é observado como característica geral do Aquífero Bauru e não tem relação com desnitrificação

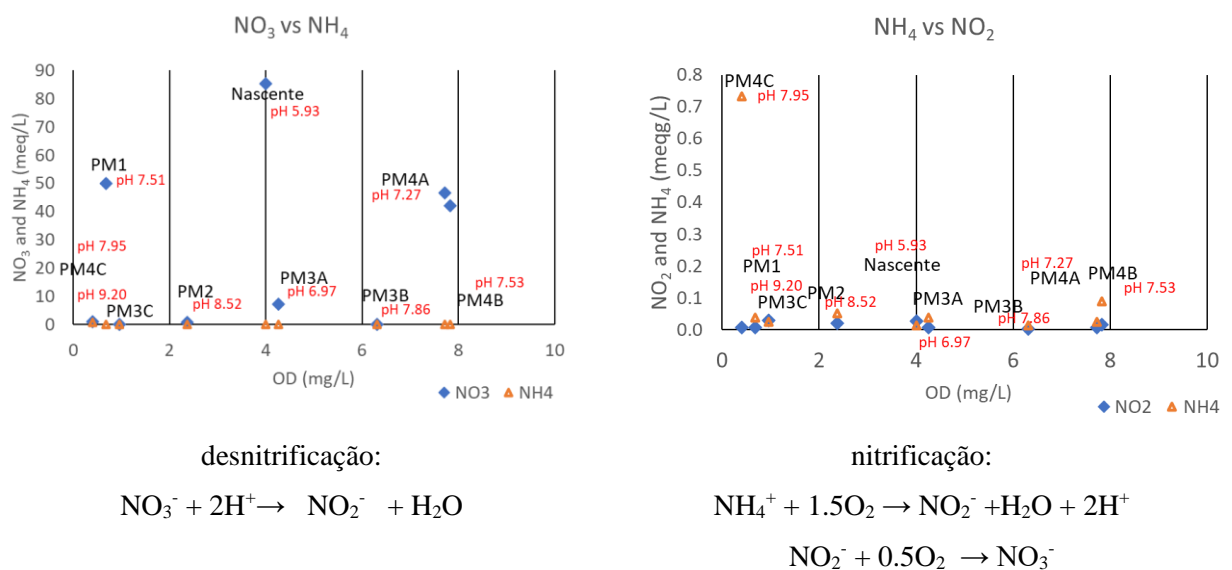


Figura 36: Caracterização do aquífero mediante a espécie de nitrogênio dominante. NO_3^- vs NH_4^+ vs NO_2^-

Os poços na zona rasa e intermediária apresentam ambiente oxidante (presença de oxigênio), o que pode inibir a desnitrificação como um processo dominante. Assim, o NO_2^- pode ser oriundo da oxidação do NH_4^+ ao invés da desnitrificação. Nesse caso, observa-se também a variação de outros parâmetros, como pH, que tende a ser menor que 7, no caso da nitrificação e maior que 7, no caso da desnitrificação, segundo a equação acima.

Assim, ao analisar os poços de monitoramento separadamente, nota-se que os grupos Nascente/PM1, 2; PM3A, B, C; e PM4A, B, C apresentam variações semelhantes entre si: aumento de pH com a profundidade, diminuição da concentração de NO_3^- e queda do Eh. De modo geral a concentração NO_2^- é baixa, mas ainda acima do limite de quantificação. Assim, outro parâmetro importante é o Cl⁻. Caso haja um decréscimo da proporção da concentração de nitrato em relação ao cloreto, pode-se afirmar que há transformação do nitrato. Caso variem juntos, seria apenas uma diluição.



Figura 37: Comparação entre Ntotal e cloreto separado por setores da cidade.

Já, o setor B, o mais novo, apresenta problemas pontuais de contaminação que pode provocar um ponto de discordância na interpretação do mapa. Contudo, o mapa aponta que esta área apresenta menor contaminação em profundidade e maior na zona rasa, o pode estar relacionado ao fato da ocupação ocorrer junto com a instalação da rede de coleta de esgoto.

E por último, o setor C, onde os valores são relativamente altos, tanto para cacimbas quanto para tubulares, sugerem que o vazamento inicial promovido pelas fossas teve bastante tempo para atingir maior profundidade, sugerindo que deu tempo para a contaminação se distribuir na zona saturada e as baixas concentrações provavelmente consumidas, diluídas ou transportadas.

Em termos globais, a sequência de evolução desses gráficos pode representam a sequência de eventos da contaminação durante os tempos. No início, a pluma se concentrava basicamente na zona rasa horizontalmente dispersa e as altas concentrações avançaram muito pouco em profundidade. A instalação de um sistema de coleta de esgoto entre 1970 e 1985 reduz drasticamente a carga de esgoto que chega ao aquífero, embora o vazamento pela falta de manutenção seguiu provocando a contaminação e a preservação da pluma.

Há de se fazer uma referência que as fontes pontuais e contínuas se transformaram em fontes lineares e contínuas. Os 57 km atuais de tubulação de esgoto estão dispostos no meio das ruas dos bairros e assim, a rede de esgoto não só modificou a forma de injeção, mas também diminuiu a massa contaminante.

Sabendo-se que a rede de esgoto foi instalada em 1970, 1977 e 1985, nos setores C, A e B, respectivamente; e que os dados de 1999, 2000, 2003, 2007, 2018 e 2019 apresentaram concentrações com tendências semelhantes nos valores das concentrações, mostrando que os vazamentos, por si só, são capazes de manter a pluma contaminante como se observa hoje.

Tabela 36: Análises químicas das amostras das águas subterrâneas da área de estudos

	OD	COD	CT	HCO ₃	CO ₃	N amoniacoal	Nitrato	Fe total	Fe ²⁺	Mn ²⁺	SO ₄ ²⁻	Eh	pH	Desnit	obs
	(mg/L)	mg/L	mg/L	(mg/L)	(mg/L)	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	ug/L	mg/L	(mV)			
PC-09	1,59	<1.00	1,66	11,65	-	<0.06	32,77	0,288	<0.150	8,61	4,03	0,413	5,95	não	alto Eh, OD
PC-13 (54)	2,32	<1.00	<1.00	34,96	-	<0.06	84,14	<0.03	<0.15	59,9	0,75	0,346	5,39	não	Nesse Eh, o Carbono limita
PC-15	3,48	<1.00	<1.00	58,26	-	<0.06	2,71	<0.03	<0.15	105	0,035	0,430	5,84	não	alto Eh
PC-52	3,33	3,46	3,99	180,62	-	2,51	42,91	0,861	<0.15	160	6,05	0,183	6,78	sim	Eh baixo, Desnitrific deve ocorrer
PC-53	1,91	<1.00	<1.00	5,83	-	<0.06	90,79	0,108	<0.15	180	1,02	0,350	5,3	não	alto Eh, Consumindo OD
PM-1	1,36	<1.00	2,33	174,79	-	<0.06	45,61	<0.03	<0.15		0,251	0,276	7,65	parcial	Médio Eh, Consumo de OD e indo para redutor
PM-2	2,43	<1.00	<1.00	0	28,65	0,065	16,83	<0.03	<0.15	<LQ	9,92	0,612	10,33	não	alto Eh, Consumindo OD
PP-02	4,31	<1.00	<1.00	104,88	-	<0.06	54,91	<0.03	<0.15	<LQ	0,036	0,448	7,02	não	alto Eh, Consumindo OD
PP-03	2,65	<1.00	<1.00	116,53	-	<0.06	50,49	0,074	<0.15	<LQ	<0.03	0,427	7,12	não	alto Eh, Consumindo OD
PP-04	2,71	<1.00	<1.00	93,22	5,73	<0.06	1,52	<0.03	<0.15	<LQ	0,035	0,382	8,56	não	alto Eh, Consumindo OD
PT-05	2,9	<1.00	<1.00	99,05	-	<0.06	35,21	<0.03	<0.15	<LQ	<0.03	0,224	6,86	lenta	Eh baixo, desnitr. lenta
PT-06	3,14	<1.00	<1.00	171,88	-	<0.06	53,14	<0.03	<0.015	<LQ	0,072	0,433	7,33	não	alto Eh, Consumindo OD
PT-12	4,49	<1.00	<1.00	72,83	-	<0.06	11,56	<0.03	<0.15	<LQ	0,037	0,272	7,00	lenta	Eh baixo, Desnitrificação
PT-15	3,62	<1.00	<1.00	11,65	-	<0.06	76,17	<0.03	<0.15	<LQ	0,037	0,397	5,92	não	alto Eh, Consumindo OD
PT-22	3,42	<1.00	<1.00	99,05	-	<0.06	5,09	<0.03	<0.15	<LQ	<0.03	0,401	6,84	não	alto Eh, Consumindo OD
PT-26	6,91	<1.00	<1.00	87,4	-	<0.06	38,4	0,158	<0.15	<LQ	<0.03	0,231	6,97	lenta	Eh baixo, Consumindo OD
PT-34	3,06	<1.00	<1.00	186,45	-	<0.06	10,85	<0.03	<0.15	<LQ	2780	0,590	7,72	não	alto Eh, Consumindo OD
PT-37	3,52	<1.00	<1.00	186,45	-	<0.06	54,91	<0.03	<0.15	<LQ	0,416	0,249	7,66	lenta	Eh baixo, Consumindo OD
PT-38	3,61	<1.00	<1.00	186,45	-	<0.06	45,61	1590	<0.15	<LQ	0,083	0,275	7,24	lenta	Eh baixo, Consumindo OD
PT-39	2,4	<1.00	<1.00	180,62	-	<0.06	31,62	<0.03	<0.15	<LQ	0,654	0,448	7,36	não	alto Eh
PT-40	3,43	<1.00	<1.00	64,09	-	<0.06	38,04	<0.03	<0.15	<LQ	0,487	0,548	6,56	não	alto Eh
PT-41	4,31	<1.00	<1.00	69,92	-	<0.06	59,34	<0.03	<0.15	<LQ	3540	0,465	6,62	não	alto Eh
Nasc	0,0	3,44	13,50	35,54		0,013	85,38	0,37	0,102	<LD	2,00	0,191	5,93	sim	Eh baixo, possível desnitrificação
PM1	0,7	4,28	18,84	213,25		0,039	49,95	3,60	0,278	0,04	<LD	0,176	7,51	sim	Eh baixo, possível desnitrificação
PM2	2,4	2,61	7,77	103,07	3,5	0,051	0,76	0,63	0,156	<LD	<LD	0,191	8,52	não	baixo [NO ₃]

	OD	COD	CT	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	N amoniaco	Nitrato	Fe total	Fe ²⁺	Mn ²⁺	SO ₄ ²⁻	Eh	pH	Desnit	obs
PM3A	4,3	3,92	22,47	127,95		0,039	7,32	6,48	0,635	0,04	6,00	0,284	6,97	não	baixo [NO ₃]
PM3B	6,3	4,37	32,93	179,13		0,013	<0,01	0,64	0,141	<LD	<LD	0,207	7,86	não	baixo [NO ₃]
PM3C	1,0	2,27	8,65	99,52	6,99	0,026	<0,01	0,71	0,151	<LD	3,00	0,370	9,20	não	baixo [NO ₃]
PM4A	7,7	2,15	10,77	120,84		0,026	46,70	0,82	0,161	<LD	<LD	0,230	7,27	não	OD alto
PM4B	7,8	2,51	11,94	188,37		0,090	42,18	3,71	0,175	0,04	<LD	0,201	7,53	não	OD alto
PM4C	0,4	14,62	24,67	209,7		0,733	1,01	0,97	0,288	0,06	10,00	-0,072	7,95	não	baixo [NO ₃]

*PT, PC: análise em 2018; ** Nascente e PM: análise em 2019; ***CT = CIT + COT; OD (mg/L); COD (mg/L); CT (mg/L); HCO₃⁻(mg/L); CO₃²⁻ (mg/L); N-amoniaco (mg/L); NO₃⁻(mg/L); Fe total (mg/L); Fe²⁺ (mg/L); Mn²⁺ (mg/L); SO₄²⁻ (mg/L); Eh (V), pH (adimensional)

Todas as amostras de poços tubulares e PC-13, 15 e 53 apresentam concentrações de COD, CT e $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ abaixo do limite de detecção, e concentrações de OD acima em níveis médios de $2\text{mg}/\text{LO}_2$. Já nos poços PC-9, PC-52 e os PM1, 2, PM3A, B, C e PM4A, B, C, as concentrações de COD, CT e NO_3 são altas, assim como o OD está presente em altas concentrações. Altas quantidades de nitrato provoca um looping que inibe a atividade das bactérias, devido ao aumento da toxicidade relativa ao nitrito que acumula, especificamente os não ionizados, como apontado por Seitzinger et (2006).

Portanto, as análises químicas não trazem evidências de que a desnitrificação seja o processo de obtenção de energia preferencial dos microorganismos, pois as concentrações abaixo do limite de detecção de COD e CT juntamente com presença de OD e condições intermediárias de oxirredução.

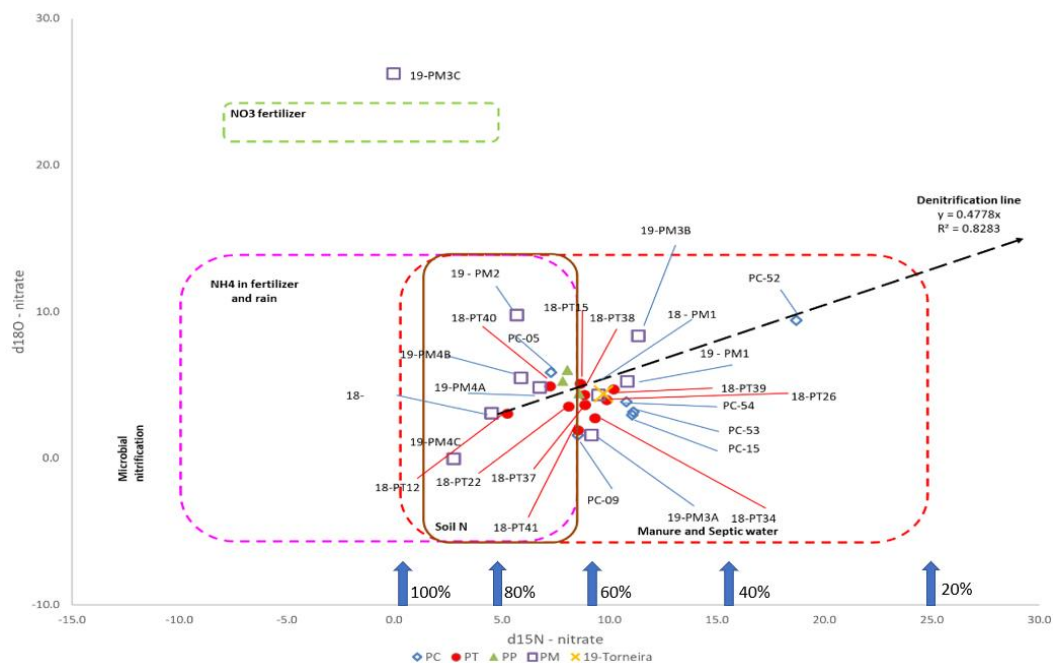


Figura 38: Relação entre $\delta^{15}\text{N}$ VS $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ mostra que ^{15}N não ultrapassa 12‰, indicando que não há evidências suficientes para sugerir que está ocorrendo processo de desnitrificação nas amostras tanto na porção rasa como nas porções intermediárias e profundas.

Isótopos de $^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ foram utilizados para detectar evidências de enriquecimento de $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ nas águas subterrâneas a partir da verificação da existência de um sistemático incremento em $\delta^{18}\text{O}$ com incremento de $\delta^{15}\text{N}$ e diminuição NO_3 .

O gráfico mostra que o limite dos dados de todos os poços de monitoramentos, tubulares, profundos, monitoramento e cacimbas ficaram agrupados entre $[0,1; 11,1]$ ‰ $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ e $[1,6; 9,8]$ ‰ $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$, alinhados com a reta de desnitrificação com valores que relacionam suas origens aos efluentes sanitários.

O PC-52 (setor A) foi o único a apresentar enriquecimento de $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ e $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ $[18,7; 9,4]$ ‰, que está acima de 15‰ $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$, e se encaixa no perfil da desnitrificação. O poço está localizado no setor A, onde existe a maior concentração de poços cacimbas em atividade e onde o

nível d'água está raso e próximo do sistema de coleta de esgoto, assim, o vazamento carrega material orgânico direto para a zona saturada, como foi devidamente detectado nas análises químicas. A presença de material orgânico aumenta a demanda química e bioquímica por oxigênio, que diminui em decorrência desta reação, favorecendo o ambiente anaeróbio. Por consequência, favorecendo a desnitrificação.

Ao analisar os dados dos outros poços do mesmo setor (PC15, PC-53, PC-54), eles apresentam condições semelhantes e mostram valores menos enriquecidos das amostras em $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ e $\delta^{18}\text{O-NO}_3$, sugerindo que não há desnitrificação, ou esse processo ocorre de maneira lenta. Assim como PM3A, PM3B que estão entre [9,2; 1,6] e [11,3; 8,4], respectivamente. Por outro lado, poços de monitoramento PM3C e PM4A, B e C apresentaram enriquecimento entre 1 e 8‰ de maneira que não apresentam provas de desnitrificação.

O gráfico 38 OD vs $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ mostra o enriquecimento das amostras de acordo com as condições de disponibilidade de oxigênio dissolvido. Desimore e Howes (1998) sugerem que OD na faixa entre 2-6 mg/L fornece ambiente de desnitrificação de moderada a lenta. Assim, PC-52 é a única amostra que apresenta desnitrificação em ambiente moderado. Este poço está localizado no setor A, na zona de descarga e com solo raso.

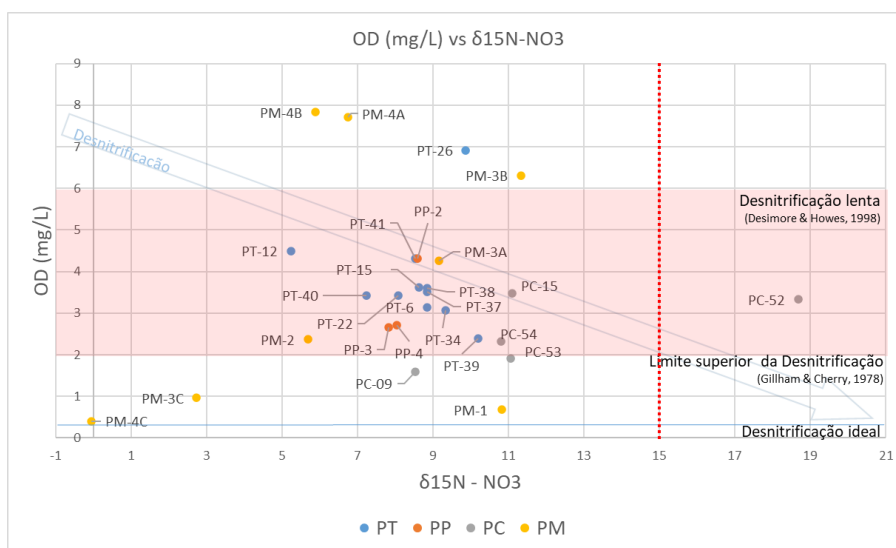


Figura 39: OD vs $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ mostrando as condições do meio para a desnitrificação.

Portanto, mesmo que a reação de desnitrificação seja espontânea e a cineticamente favorável, ela não foi detectada nos poços, portanto no aquífero, devido à grande oferta de oxigênio dissolvido, que fornece mais energia para as bactérias do que o nitrato.

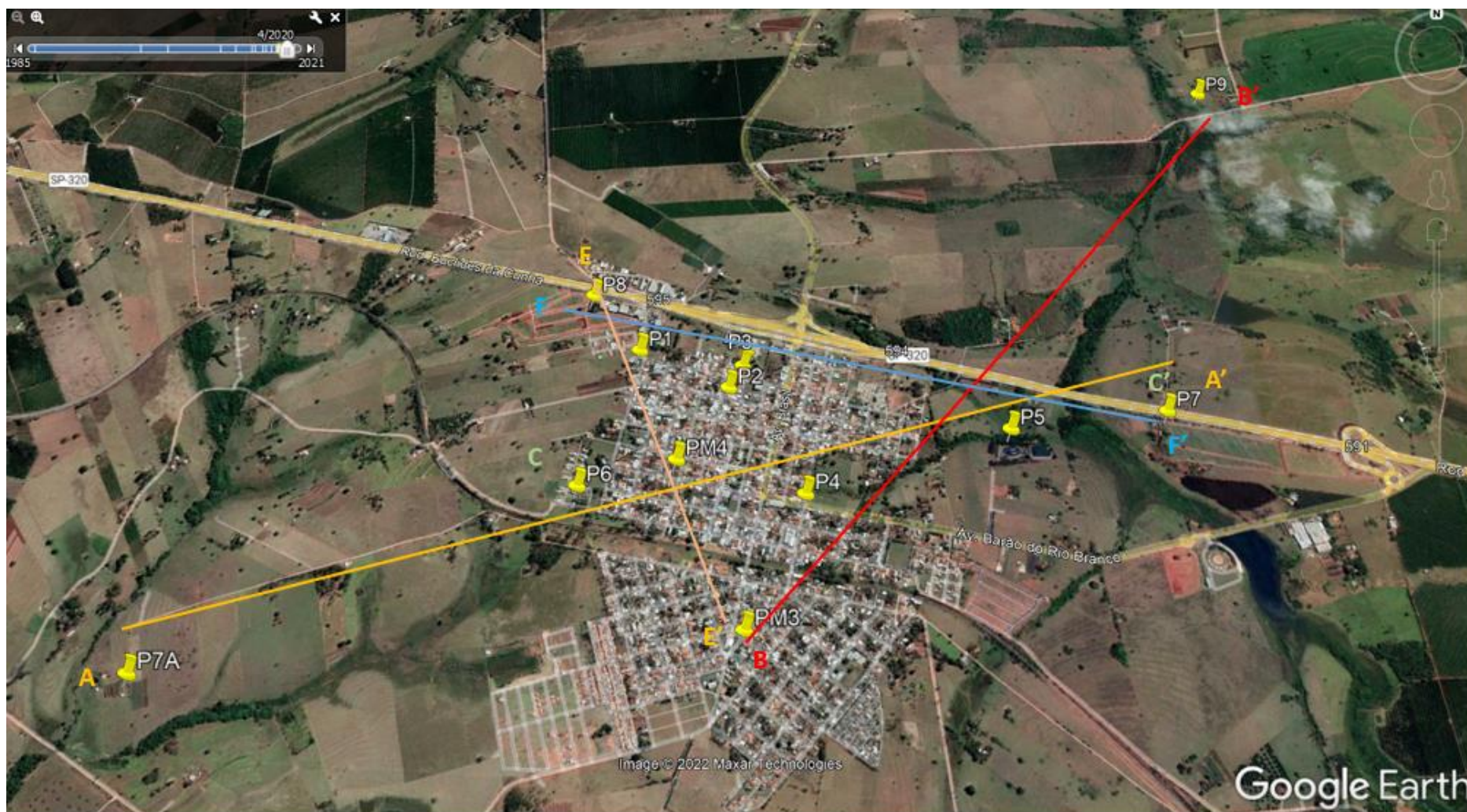


Figura 40. Seções hidrogeológicas. A descrição da seção A-A'.

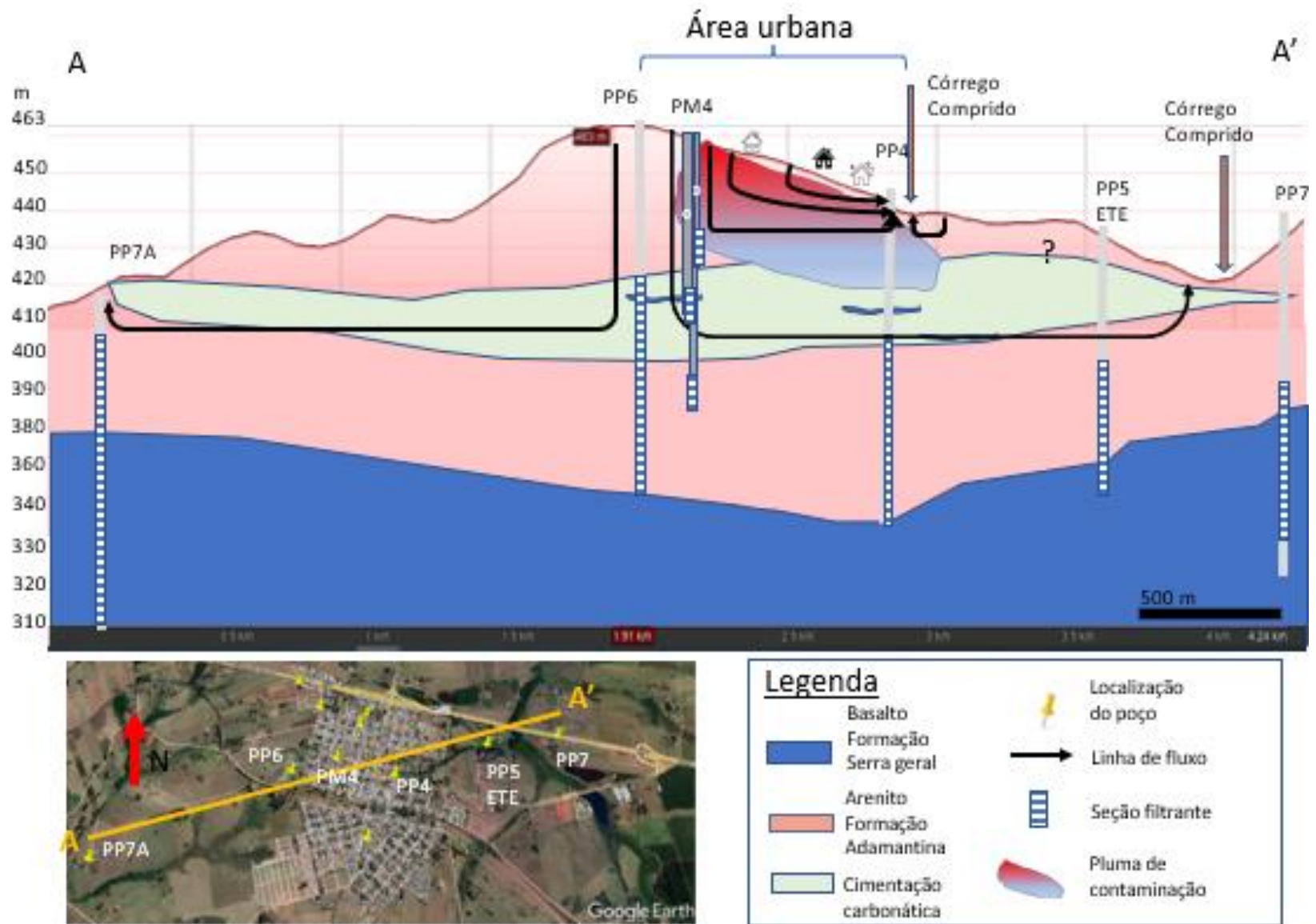


Figura 41: Modelo concentual da pluma de contaminação utilizando a seção A-A' em corte Leste-Oeste.

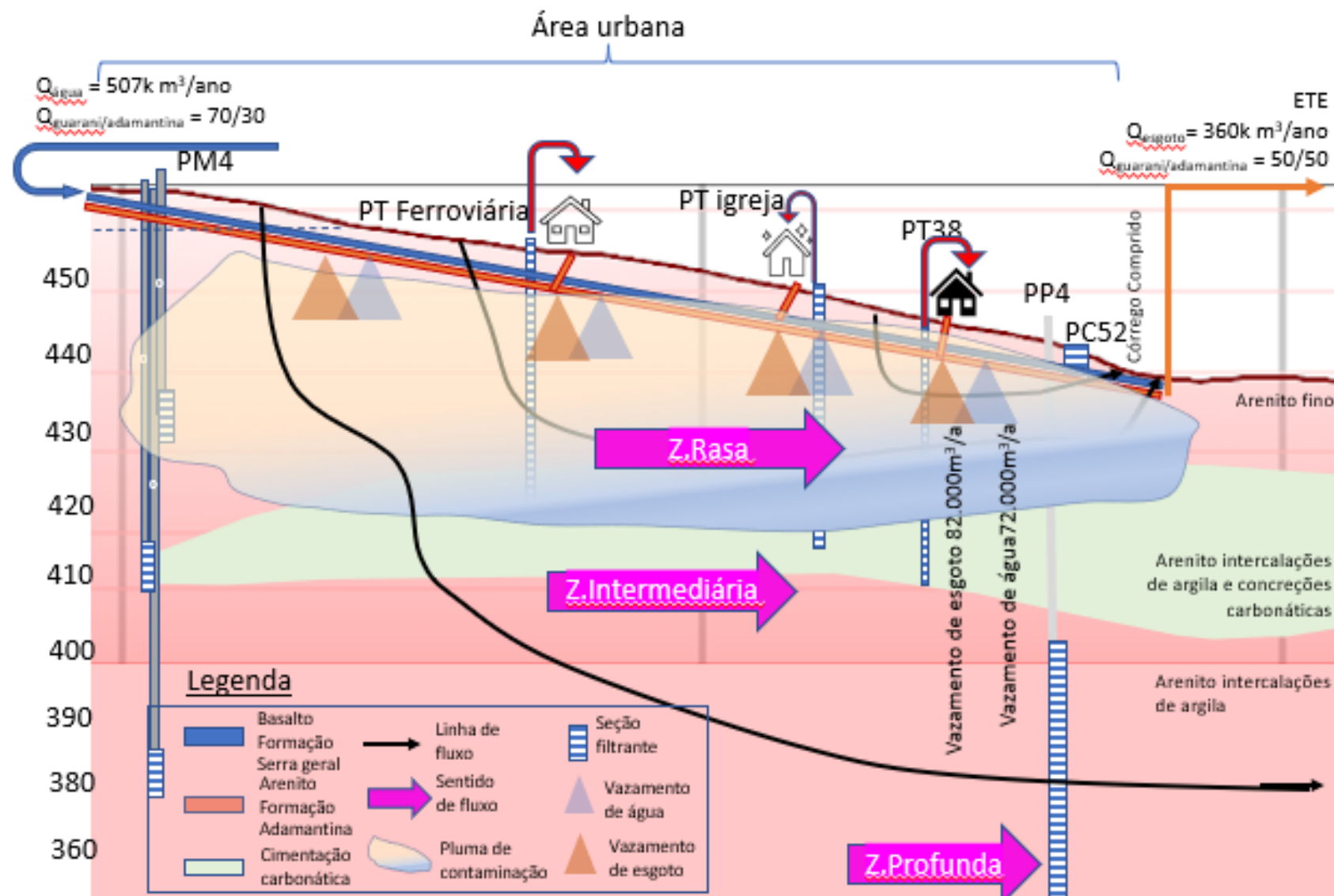


Figura 42: Modelo conceitual hidráulico do Aquífero Adamantina. Corte feito priorizando a região urbanizada

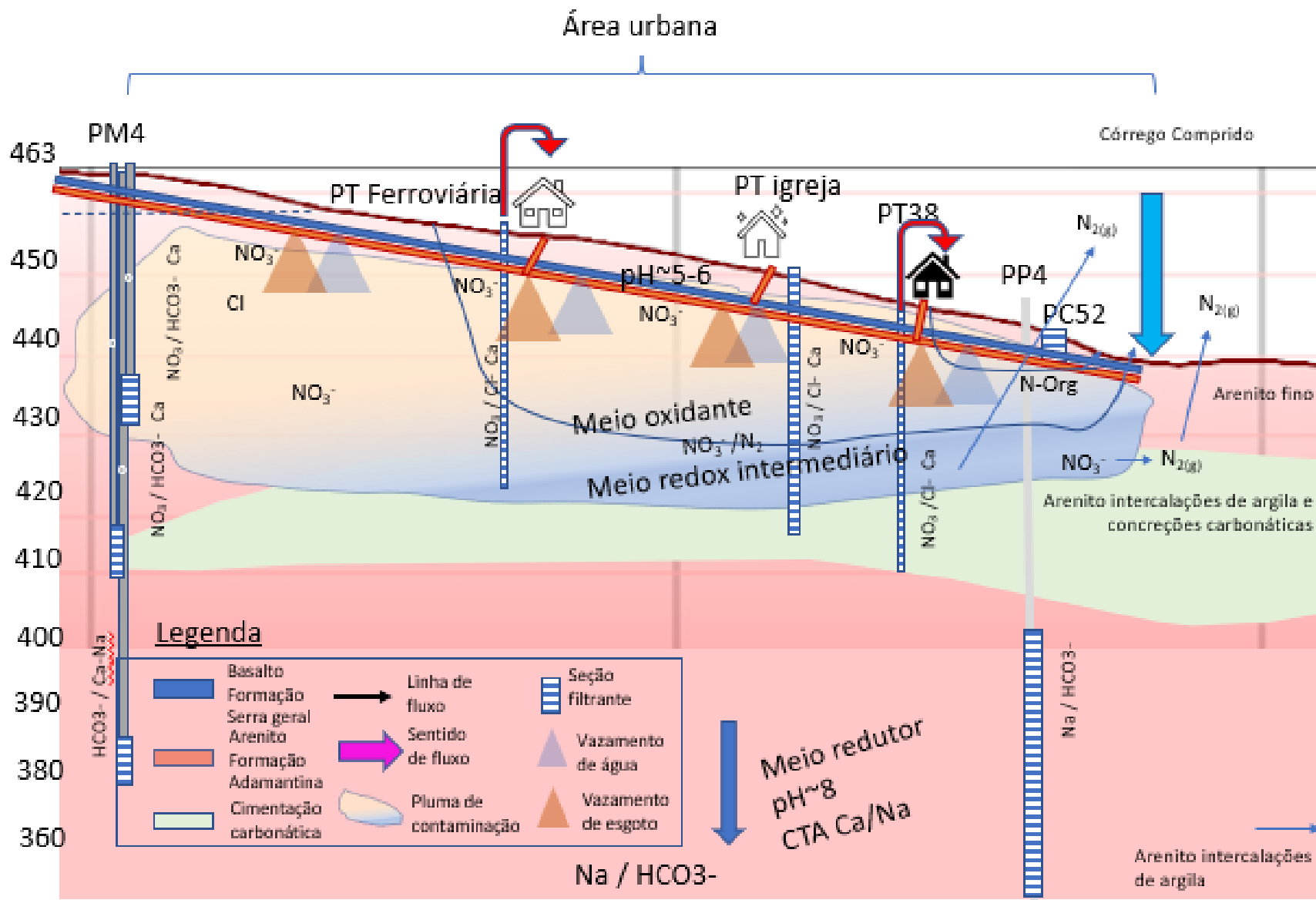


Figura 43: Modelo conceitual hidrogeoquímico do Aquífero Adamantina . Corte feito priorizando a região urbanizada

7. CONCLUSÃO

A contaminação do Aquífero Adamantina sob a cidade de Urânia pode ser explicada pela ocupação antrópica que ocorreu desde a sua fundação na década de 1950. O lançamento de efluentes domésticos em fossas rudimentares foi reduzido pela instalação de uma rede de esgoto a partir dos anos 1970. A falta de manutenção desta rede, entretanto, está sendo responsável pela manutenção de uma pluma contaminante de nitrato que se mantém estável nas últimas décadas. Muito embora a fonte de contaminação ainda exista, o impacto tem se restringido às zonas mais rasa (ZR, até 30 m) e intermediária (ZI, 30 m - 70 m) do aquífero. A zona profunda não apresenta contaminação.

As concentrações abaixo do limite de detecção de COD e CT juntamente com baixos níveis de enriquecimentos de $\delta^{15}\text{N-NO}_3$, entre 8 e 12‰, presença de OD e condições intermediárias de oxirredução, descartam que o processo de desnitrificação esteja ocorrendo de maneira generalizada no aquífero. Adicionalmente, a estratigrafia mostra que há uma camada (abaixo de 50 m) de arenitos mais lamíticos e com cimentação carbonática, com baixa condutividade hidráulica. Tal feição reduz o fluxo vertical o que impõe que o fluxo mais superficial do aquífero tenha uma direção preferencialmente horizontal com sentido ao Córrego Comprido. Portanto, a ausência de concentrações de nitrato em profundidade é evidência de que a não presença de uma pluma em profundidade se deve a fatores mais hidráulicos que biogeoquímicos.

O padrão de concentrações de nitrato na cidade também pode ser entendido a partir do histórico da ocupação urbana. O setor mais antigo (C) apresenta uma distribuição de concentrações de nitrato semelhantes entre ZR e ZI, indicando que o tempo e a persistência da geração da carga contaminante são importantes para modelar a pluma contaminante em subsuperfície. No setor mais novo (B), por outro lado, as concentrações são mais erráticas e restritas à ZR. Isso decorre de a ocupação urbana ter sido acompanhada pela construção de uma rede de saneamento moderna empregando-se material plástico com menos riscos de vazamentos. Já as maiores concentrações são observadas no setor A, junto ao Córrego Comprido, que é a área de descarga do aquífero. Este local foi que recebeu a rede de esgoto mais tardiamente em relação à urbanização. Por ser área de descarga somente a ZR está contaminada.

O coeficiente de fuga de esgoto foi estimado entre 8% e 12%. O valor médio para a recarga urbana foi $129.000 \text{ m}^3/\text{ano}$ ($0,044 \text{ mm/a}$), composto por $66.000 \text{ m}^3/\text{ano}$ proveniente das perdas físicas da rede de abastecimento de água e $63.000 \text{ m}^3/\text{ano}$ do vazamento de esgoto. Já as recargas naturais em diferentes configurações de uso do solo acrescentam outros $48.000 \text{ m}^3/\text{ano}$, portanto, a recarga urbana antrópica é estimada em 3x à recarga natural.

Com relação ao vazamento do sistema de esgoto, este gerou uma carga de 7,3 a 19,3 ton./ano de nitrato equivalente ao lançado no aquífero. Esta carga tem sido suficiente para manter a pluma

contaminante de nitrato estável nas últimas décadas, pelo menos desde o início dos estudos em Urânia. A comparação das assinaturas isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ e δD da água da rede pública e do esgoto indicou ademais que o uso dos poços privados que extraem água do Aquífero Adamantina é ainda significativo para o atendimento da demanda.

8. REFERÊNCIAS

- Allison, J. D., & Brown, D. S. Novo-Gradac, KJ (1991), " Miteqa2/Prodefa2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual. *Environmental Research Laboratory. Office of Research and Development. US Environmental Protection Agency.*
- Almodovar, M.L.N. A Origem Natural da Poluição por Cromo no Aquífero Adamantina, Município de Urânia (SP). 2000. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- Appelo, C.A.J.; Postma, D. (1994). *Geochemistry, groundwater and pollution*. Rotterdam, A. Baalkema, 536 p.
- Azzelino, A.; Colombo, L.; Lombi, S.; Marchesi, V.; Piana, A. Andrea, M.; Alberti, L. 2019. Groundwater diffuse pollution in functional urban áreas: The need to define anthropogenic diffuse pollution background levels *Science of the total environment* 656 (2019) 1207-1222.
- Ball, J. W., & Nordstrom, D. K. (1991). User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters.
- Barnes, K.K.; Kolpin, D.W.; Edward T. Furlong, E.T.; Zaugg, S.D.; Meyer, M.T.; Barber, L.B. (2008). A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — I) Groundwater. *SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT* 402 (2008) 192 – 200.
- Baudic, A.; Gros, V.; Sauvage, S.; Locoge, N.; Sanchez, O.; Sarda-Estève, R.; Kalogridis, C., Petit, J.E.; Bonnaire, N; Baisnée, D.; Favez, O.; Albinet, A.; Sciare, J.; Bonsang, B. (2016). Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France) *tmos. Chem. Phys.*, 16, 11961-11989, 2016.
- Bear, J. (1972) *Dynamics of fluids in porous media*. New York: Dover Publications, 764 p.
- Beauchamp, E. G., Trevors, J. T., e Paul, J. W. (1989). Carbon sources for bacterial denitrification. In *Advances in soil science* (pp. 113-142). Springer, New York, NY
- Bertolo, R.A. (2001). Hidrodinâmica e hidrogeoquímica da zona não saturada do aquífero Adamantina em Urânia (SP). São Paulo, 218p. (Tese-Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São
- Bertolo, R.A., Hirata, R., & Sracek, O. (2006). Geochemistry and geochemical modeling of unsaturated zone in a tropical region in Urania, Sao Paulo state, Brazil. *Journal of hydrology*, 329(1-2), 49-62.
- Bertolo, R.A; Marcolan, L.N.O.; Bourotte, C.L.M, (2009). Water-Rock Interaction and the Hydrogeochemistry of Chromium in Groundwater from Multilevels Monitoring Wells in Urania, SP, Brazil. *Revista do Instituto de Geociências – USP. Geol. USP, Sér. cient.*, São Paulo, v. 9, n. 2, p. 47-62, junho 2009
- Bin Ji, Kai Yang, Lei Zhu, Yu Jiang, Hongyu Wang, Jun Zhou, and Huining Zhang (2015). Aerobic Denitrification: A Review of Important Advances of the Last 30 Years. *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 20: 643-651 (2015) DOI 10.1007/s12257-015-0009-0

- Bhaskar, A. S., e Welty, C. (2012). Water balances along an urban-to-rural gradient of metropolitan Baltimore, 2001–2009. *Environmental e Engineering Geoscience*, 18(1), 37-50.
- Bishop, P. L., e Yu, T. (1999). A microelectrode study of redox potential change in biofilms. *Water science and technology*, 39(7), 179-185.
- Boisson, A., de Anna, P., Bour, O., Le Borgne, T., Labasque, T., & Aquilina, L. (2013). Reaction chain modeling of denitrification reactions during a push–pull test. *Journal of Contaminant Hydrology*, 148, 1–11. doi:10.1016/j.jconhyd.2013.02.006
- Bourotte, C.; Bertolo, R.; Almodovar, M.; Hirata, R. Natural occurrence of hexavalent chromium in a sedimentary aquifer in the State of São Paulo, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciência*, v. 81, 2009.
- Brady, N. C., e Weil, R. R. (2002). The nature and properties of soils, Upper Saddle River. *New Jersey*.
- Brasil (2017). Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria de Consolidação nº5, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Diário Oficial da União, Brasília, DF.
- Bueno, R.F. 2011. Nitrificação e desnitrificação simultânea em reator com biomassa em suspensão e fluxo contínuo de esgoto. 2011. 115p. Dissertação [Mestrado] – Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- Cagnon, F. A. (2003). Origem e hidroquímica do nitrato nas águas subterrâneas do aquífero adamantina em Urânia, SP. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, SP. 148p.
- Cagnon, F.; Hirata, R. 2004. Source of nitrate in the groundwater of Adamantina Aquifer in Urania, SP – Brazil. In: IAH, INTERNATIONAL ASSOCIATION OF HYDROGEOLOGIST CONGRESS, 33, Zacatecas, Atas, 7 p. (CD-ROM).
- Camargo, A.P. 1962. Contribuição para a determinação da evapotranspiração potencial no Estado de São Paulo. *Bragantia*, Campinas. V.21, p.163-2-3, 1962.
- Canfield, D. E., Glazer, A. N., e Falkowski, P. G. (2010). The evolution and future of Earth's nitrogen cycle. *Science*, 330(6001), 192-196.
- Casciotti K.L. 2009., Inverse kinetic isotope fractionation during bacterial nitrite oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 2061–2076
- Chambers, L. G.; Chin, Y.P., Filippelli, G. M.; Gardner, C. B., Herndon, E. M., Long, D.T., Lyons, W. Berry; Macpherson, G.L.; McElmurry, S. P.; McLean, C. E.; Moore, J.; Moyer, R.P.; Neumann K.; Nezat, C.A.; Soderberg, K.; Teutsch, N.; Widom, E. (2016). Developing the scientific framework for urban geochemistry. *Applied Geochemistry* 67 (2016) 1-20.
- Christensen, T. H., Bjerg, P. L., Banwart, S. A., Jakobsen, R., Heron, G., e Albrechtsen, H. J. (2000). Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *Journal of Contaminant Hydrology*, 45(3-4), 165-241.

- Clague, J.C., Stenger, R., Clough, T.J., 2015. Evaluation of the stable isotope signatures of nitrate to detect denitrification in a shallow groundwater system in New Zealand. *Agric. Ecosyst. Environ.* 202, 188–197. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2015.01.011>.
- Clark, I., e Fritz, P. (1997). The environmental isotopes. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, CRC Press, 2-34.. 328p
- Coêlho, A.C., (2001), Manual de Economia de Água (Conservação de Água). Comunigraf, Recife.
- Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133(3465), 1702-1703.
- Custodio, E., & Llamas, M. R. (1976). *Hidrología subterránea*(Vol. 1). Barcelona: Omega.
- Cheng, D., Liu, M., Chen, H., He, J., He, G., & Lin, J. (2010). Estimation Method of Denitrification Rate Constant in Aquifer. 2010 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering. doi:10.1109/icbbe.2010.5517951
- DECKER, I. AND DOHMANN, M. Investigations into the quantitative and qualitative load on subsurface groundwater and surface drains through leaking sewers. In Proc. 4th Int. Conf. on Pipeline Construction, Hamburg, October 1994
- Delwiche C.C. e Steyn P.L., 1970. Nitrogen isotope fractionation in soils and microbial reactions. *Environmental Science and Technology*, 4, 929–935.
- Departamento de Águas e Energia do Estado de São Paulo (1976). *Estudo de águas subterrâneas; regiões administrativas 7, 8 e 9 (Bauru, São José do Rio Preto e Araçatuba)* São Paulo, ENCO. 4v.
- Departamento de Águas e Energia do Estado de São Paulo (1979). *Estudo de águas subterrâneas; regiões administrativas 10 e 11 (Presidente Prudente e Marília)*. São Paulo. 3v.
- Desimone, LA; Howes, BL. 1998. Nitrogen transport and transformations in a shallow aquifer receiving wastewater discharge: A mass balance approach *Water Resources Research* ISSN: 0043-1397 EISSN: 1944-7973 p. 271-285.
- Divers, M. T., Elliott, E. M., e Bain, D. J. (2013). Constraining nitrogen inputs to urban streams from leaking sewers using inverse modeling: implications for dissolved inorganic nitrogen (DIN) retention in urban environments. *Environmental science e technology*, 47(4), 1816-1823.
- Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2022. Nota técnica. Disponível em <https://www.embrapa.br/tema-fixacao-biologica-de-nitrogenio/nota-tecnica>. Acesso em 10/07/2022
- Fernandes, L. A. (1998). *Estratigrafia e evolução geológica da parte oriental da Bacia Bauru (Ks, Brasil)*. (Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo). 216p.
- Fernandes, L. A., e Coimbra, A. M. (2000). Revisão Estratigráfica da parte Oriental da Bacia Bauru (Neocretaceo). *Revista Brasileira de Geociências*, 30(4), 717-728.
- Firestone, M. K. (1982). Biological denitrification. *Nitrogen in agricultural soils*, (nitrogeninagrics), 289-326.
- FIDDES, D. AND SIMMONDS, N. Infiltration - do we have to live with it? *Pub. Hlth. Engr*, 1981, 9, (1), 11.

- Foster SSD, Lawrence AR, Morris BL (1998) Groundwater in urban development – Assessing management needs and formulating policy strategies. World Bank Technical Paper 390, Washington, DC, 55 pp
- Foster, S., Hirata, R. (1988). Groundwater pollution risk assessment: a methodology using available data. WHO-PAHO-HPE CEPIS. Technical Manual. Lima (Peru).
- Francis, A. J., Slater, J. M., e Dodge, C. J. (1989). Denitrification in deep subsurface sediments. *Geomicrobiology journal*, 7(1-2), 103-116.
- Foster, S. S. D., Morris, B. L., Lawrence, A. R., 1994, Effects of urbanization on groundwater recharge: In Groundwater problems in urban areas: Proceedings of the International Conference organized by the Institution of Civil Engineers and held in London, 2–3, p. 43-63.
- FUNASA, 2006. Manual de saneamento 3 ed. Ver.Braília: FUNASA, 373p. 2006.
- García-Gila, A.; Epting, J.; Garrido, E. ; Suñé, E.V.; Lázaro, J.M.; Navarro, J.A.S.; Huggenberger, P.; Calvo, M.A.M. (2016). A city scale study on the effects of intensive groundwater heat pump systems on heavy metal contents in groundwater. *Science of The Total Environment*. Volume 572, 1 December 2016, Pages 1047–1058.
- Gat, J. R. (1971). Comments on the stable isotope method in regional groundwater investigations. *Water Resources Research*, 7(4), 980-993.
- Gebus, B.; Halas, S. 2015. Isotopic studies of nitrates – A short review. *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska Lublin – Polonia*. Vol LXX, Sectio AAA. *Annales UMCS, Physica*, January 2015
- Ghidetti, A. J. (2013). Eficácia do método das vazões mínimas noturnas para diagnosticar as perdas de água.
- Glass, C., e Silverstein, J. (1998). Denitrification kinetics of high nitrate concentration water: pH effect on inhibition and nitrite accumulation. *Water Research*, 32(3), 831-839.
- G. K. Luk, W. C. Au-Yeung, “Experimental investigation on the chemical reduction of nitrate from groundwater,” *Advances in Environmental Research*, Volume 6, Issue 4, October 2002, pp. 441-453 .
- Groffman, P.M., Altabet, M.A., Böhlke, J.K., Butterbach-Bahl, K., David, M.B., Firestone, M.K., Giblin, A.E., Kana, T.M., Nielsen, L.P., Voytek, M.A., 2006. Methods for measuring denitrification: diverse approaches to a difficult problem. *Ecol. Appl.* 16, 2091–2122.
- utierrez, A. S. (2003). *Modelo hidrogeoquímico do Aquífero Adamantina em Urânia-SP*. (Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo). 151p.
- Haase, D. (2009). Effects of urbanisation on the water balance—A long-term trajectory. *Environmental impact assessment review*, 29(4), 211-219.
- Healy, R. W., e Cook, P. G. (2002). Using groundwater levels to estimate recharge. *Hydrogeology journal*, 10(1), 91-109.
- Hirata, R., Suhogusoff, A. V., Marcellini, S. S., Villar, P. C., & Marcellini, L. (2019). A revolução silenciosa das águas subterrâneas no Brasil: uma análise da importância do recurso e os riscos pela falta de saneamento. [São Paulo]: Instituto Trata Brasil.

- Hirata, R., Foster, S., e Oliveira, F. (2015). *Águas subterrâneas urbanas no Brasil: uma avaliação crítica para o desenvolvimento de políticas sustentáveis de gestão*. São Paulo, IGC USP. 112p.
- Hirata, R.; Bastos, C.; Rocha, G. (1997). *Mapeamento da vulnerabilidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo*. São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. 95p.
- Hirata R, Cagnon F, Bernice A, Maldaner CH, Galvão P, Marques C, Terada R, Varnier C, Ryan MC, Bertolo R. Nitrate Contamination in Brazilian Urban Aquifers: A Tenacious Problem. *Water*. 2020; 12(10):2709. <https://doi.org/10.3390/w12102709>
- Hoogsteen, K. J., (1999), “Manutenção básica do sistema de distribuição, em AWWA, Conferência Anual e Exposição, Chicago”
- Hosono, T., Tokunaga, T., Kagabu, M., Nakata, H., Orishikida, T., Lin, I. T., e Shimada, J. (2013). The use of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ tracers with an understanding of groundwater flow dynamics for evaluating the origins and attenuation mechanisms of nitrate pollution. *Water research*, 47(8), 2661-2675.
- IANAS e UNESCO, (2015). *Urban Water – Challenges in the Americas. A perspective from the Academies of Sciences*. IANAS and UNESCO 2015. ISBN: 978-607-8379-12-5. Mexico.
- IBGE, I. (2017). Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Dados disponíveis em: <http://www.imp.seade.gov.br>
- Jakóbczyk-Karpierz, S.; Sitek, A.; Jakobsen, R.; Kowalczyk, A. (2017). Geochemical and isotopic study to determine source and processes affecting nitrate and sulfate in groundwater influenced by intense human activity – carbonate aquifer Gliwice (Southern Poland). *Applied Geochemistry* 76 (2017) 168-181. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.12.005>
- Janža, M., Prestor, J., Pestotnik, S., Jamnik, B., 2020, Nitrogen Mass Balance and Pressure Impact Model Applied to an Urban Aquifer: *Water*, v. 12, no. 4, p. 1171, doi: 10.3390/w12041171.
- Jan *et al.* (2018). Application: Nitrate reduction processes. In book: *OpenGeoSys Tutorial*. SpringerBriefs in Earth Sciences. DOI: 10.1007/978-3-319-6753-6_6
- Johnson, J. W., Oelkers, E. H., & Helgeson, H. C. (1992). SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 C. *Computers & Geosciences*, 18(7), 899-947.
- Joo Y.J., Li D.D. e Lerman A., 2013. Global Nitrogen Cycle: Pre-Anthropocene Mass and Isotope Fluxes and the Effects of Human Perturbations, *Aquatic Geochemistry*, 19, 477–500
- Kazimoto, E.O.; Messo, C.; Filbeta Magidanga, F.; Bundala, E. (2017). The use of portable X-ray spectrometer in monitoring anthropogenic toxic metals pollution in soils and sediments of urban environment of Dar es Salaam Tanzania. *Journal of Geochemical Exploration* 186 (2018) 100–113 <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.11.016>
- Kendall, C., 1998. In: Kendall, C., McDonnell, J.J. (Eds.), *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier Science B.V., pp. 519–576.

- Knapik, H. G. 2015. O sistema de esgoto sanitário: cálculo de vazões e dimensionamento. Notas de aula disciplina Saneamento Ambiental I. Universidade Federal do Paraná. Acesso 02/03/2019. Disponível em: https://docs.ufpr.br/~heloise.dhs/saneamento%20ambiental%20I/Aula22_TH018_2015.pdf
- LAMBERT, A.; HIRNER, W.,(2000), “Perdas dos sistemas de abastecimento de água: terminologia padrão e Medidas de Desempenho Recomendado. IWA (International Water Association)”.
- Lapwortha, D.J.; Das, P.; Shaw, A.; Mukherjee, A.; Civil, W; Petersen, J.O. Gooddy, D.C.; Wakefield, O.; Finlayson, A.; Krishan, G. ; Sengupta, P.; MacDonald, A.M. (2018) Deep urban groundwater vulnerability in India revealed through the use of emerging organic contaminants and residence time tracers. *Environmental Pollution* Volume 240, September 2018, Pages 938-949
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.053>
- Lerner, D. (1988). Unaccounted-for Water- A Groundwater Resource(L'eau non Compatibilisee- Une Source d'eaux Souterraines). *Aqua AQUAAA*, (1).
- Lerner, D. N. (1990). Groundwater recharge in urban areas. *Atmospheric Environment. Part B. Urban Atmosphere*, 24(1), 29-33.
- Lerner, D. N. (1997). Too much or too little: recharge in urban areas. *Groundwater in the urban environment*, 1, 41-47.
- Lerner, D. N. (2002). Identifying and quantifying urban recharge: a review. *Hydrogeology journal*, 10(1), 143-152.
- Lerner, D. N.; Yang, Y.; Barrett, M. H.; Tellam, J. H (1990). Groundwater recharge in urban areas. Hydrological processes and water management in urban areas (proceedings of the duisberg symposium, april 1988). Iahs publ. No. 198.. Loading of non-agricultural nitrogen in urban groundwater, iahs-aish publication. 259; 117-123. 1999.
- Lyons, W.B.; Harmon, R.S. (2012). Why urban geochemistry? *Elements* 8, 417-422.
- Maldaner, Carlos Henrique, (2010). Recarga de aquífero em área urbana: estudo de caso de Urânia (SP). Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. DOI: 10.11606/D.44.2010.tde-08012011-201628
- Marcolan, L. N. O. (2009). *Investigação hidrogeoquímica do cromo no aquífero Adamantina no município de Urânia-SP*. (Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo). 148p.
- Marques, C.H.G. (2018). A contaminação por nitrato no aquífero urbano de Urânia (SP) (Monografia de Trabalho de Formatura, Universidade de São Paulo). 75 p.
- Martinez, S. E., Escolero, O., e Wolf, L. (2011). Total urban water cycle models in semiarid environments— Quantitative scenario analysis at the area of San Luis Potosi, Mexico. *Water Resources Management*, 25(1), 239-263.
- Matiatos, I. (2016). Nitrate source identification in groundwater of multiple land-use areas by combining isotopes and multivariate statistical analysis: A case study of Asopos basin (Central Greece). *Science of the Total Environment*, 541, 802-814.

- Mazor, E. (1990). Applied chemical and isotopic groundwater hydrology.
- MERKLE, G., GROSSMAN, J. AND UDLUFT, P. Effect of urbanisation on a shallow quaternary aquifer. In Proc. Int. Symp. on Hydrological Processes and Water Management in Urban Areas, Paris, 1988.
- Merkel, B. J.; Planner-Friedrich, B. (2012). Geoquímica de águas subterrâneas: um guia prático de modelagem de sistemas aquáticos naturais e contaminados. Darrell Kirk Nordstrom (org.); tradutor: Jacinta Enzweiler - Campinas, SP:: Editora da Unicamp, 2012.
- METCALF e EDDY, "Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse". Mc Graw-Hill International Editions, 3rd ed. 1991.
- Michael, T. M., John, M. M., & Jack, P. (2006). Brock biology of microorganisms.
- Minnig, M., Moeck, C., Radny, D., Schirmer, M., 2018, Impact of urbanization on groundwater recharge rates in Dübendorf, Switzerland: Journal of Hydrology, v. 563, p. 1135-1146, doi: 10.1016/j.jhydrol.2017.09.058.
- Miotliński, K. (2008). Coupled reactive transport modeling of redox processes in a nitrate-polluted sandy aquifer. *Aquatic Geochemistry*, 14(2), 117-131.
- Mitchell, V. G., McMahon, T. A., e Mein, R. G. (2003). Components of the total water balance of an urban catchment. *Environmental Management*, 32(6), 735-746.
- Mondin, M. (2005). *Avaliação e quantificação do processo de recarga do aquífero livre e raso no Parque Ecológico do Tiête-SP* (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).
- Mook, W., e Rozanski, K. (2000). Environmental isotopes in the hydrological cycle. *IAEA Publish*, 39.
- Morais, D.C.; Cavalcante, C.A.V.; Almeida, A.T. 2010. Priorização de áreas de controle de perdas em redes de distribuição de água. *Pesqui. Oper.* vol.30 no.1 Rio de Janeiro Jan./Apr. 2010 <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-74382010000100002>
- Morris, J. T., Whiting, G. J., e Chapelle, F. H. (1988). Potential denitrification rates in deep sediments from the southeastern coastal plain. *Environmental science e technology*, 22(7), 832-836.
- MULL, R., HARIG, F. AND PIEKLE, M. Groundwater management in urban areas of Munich. *J. fnstn. Wat. & Envi Mangt.*, 1992, 6, (21), 199.
- Nakada, N.; Kiri, K.; Shinohada, H.; Harada, A.; Kuroda, K.; Takizawa, S.; Takada, H. (2008). Evaluation of Pharmaceuticals and Personal Care Products as Water-soluble Molecular Markers of Sewage. *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 6347–6353.
- Nielsen, M. E., Fisk, M. R., Istok, J. D., e Pedersen, K. (2006). Microbial nitrate respiration of lactate at in situ conditions in ground water from a granitic aquifer situated 450 m underground. *Geobiology*, 4(1), 43-52.
- Nikolenko, O., Jurado, A., Borges, A. V., Knöller, K., e Brouyère, S. (2017). Isotopic composition of nitrogen species in groundwater under agricultural areas: A review. *Science of the Total Environment*, 621, 1415-1432.

- Norzaura Abd Rahman, Nur Shazwani Muhammad & Wan Hanna Melini Wan Mohtar (2018) Evolution of research on water leakage control strategies: where are we now?, *Urban Water Journal*, 15:8, 812-826, DOI: [10.1080/1573062X.2018.1547773](https://doi.org/10.1080/1573062X.2018.1547773)
- PAULA e SILVA, F.; CHANG, H.K.; CAETANO- CHANG, M.R. - (2004) - Estratigrafia de subsuperfície do Grupo Bauru (K) no Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*
- Parkhurst, D. L. ; Plummer, L. N. e Thorstenson, D.C. “PHREEQC - A computer program for geochemical calculations”, U. S. Geological Survey Water-Resources Investigation Report, 80-96, 1980
- Parkhurst, D. L. “user’s guide to PHREEQC - A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations”, U. S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report, 95-4.227, 1995.
- Parkhurst, D. L.; Appelo, A. A. J. User’s guide do PHREEQC (version 2) - a computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport and inverse geochemical calculations. Lakewood, Co: U.S. Geological Survey, 1999. (Water-resources investigations report- 95-4227).
- Parkhurst, D. L.; KIPP, K. L.; ENGESGAARD, P. e Charlton, S. R. “PHAST - A program for simulating ground-water flow, solute transport, and multicomponent geochemical reactions”, U. S. Geological Survey Techniques and Methods, 6-A8, 2004, p. 154.
- Paula e Silva, F. D. (2003). *Geologia de subsuperfície e hidroestratigrafia do Grupo Bauru no Estado de São Paulo*. (Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista). 184p.
- Paula e Silva, F. D., E., Kiang, C. H., e Caetano-Chang, M. R. (2003). Perfis de referência do Grupo Bauru (K) no estado de São Paulo. *Geociências*, 22(1), 127-139.
- Paula e Silva, F., Kiang, C.H., Caetano-Chang, M.R. (2005). HIDROESTRATIGRAFIA DO GRUPO BAURU (K) NO ESTADO DE SÃO PAULO/HYDROSTRATIGRAPHY OF THE BAURU GROUP IN SÃO PAULO STATE, BRAZIL. *Águas Subterrâneas*, v.19, n.2, p.19-36, 2005
- Pitzer, K. S. (1973). Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *The Journal of Physical Chemistry*, 77(2), 268-277.
- PIVELI, ROQUE PASSOS e KATO, MARIO TAKAYUKI. Qualidades das águas e poluição: aspectos físico-químicos. ABES, 2015, 285páginas.
- Plummer, L. N.; Parkhurst, D. L.; Fleming, G. W. e Dunkle, S. A. “A computer program incorporating Pitzer’s equation for calculation of geochemical reactions in brines”, U. S. Geological Survey Water-Resources Investigation Report, 88-4.153, 1988.
- Postma, D.; Pham, T.K.T.; Sørensen, H.S.; Hoang, V.H.; Vi, M.L.; Nguyen, T.T.; Larsen, F. Pham, H.V.; Jakobsen, R. (2016) A model for the evolution in water chemistry of an arsenic contaminated aquifer over the last 6000 years, Red River floodplain, Vietnam. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Volume 195, 15 December 2016, Pages 277–292.

- Price, M., e Reed, D. W. (1989). THE INFLUENCE OF MAINS LEAKAGE AND URBAN DRAINAGE ON GROUNDWATER LEVELS BENEATH CON URBATIONS IN THE UK. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers*, 86(1), 31-39.
- Procel (2011), S. T. *Contaminação por nitrato e sua relação com o crescimento urbano no Sistema Aquífero Bauru em Presidente Prudente (SP)* (Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo). 132p.
- R. W. Gillham, J. A. Cherry, "Field evidence of denitrification in shallow groundwater flows system," *Water Pollut Res*, Vol. 13, Issue 1, January 1978, pp. 53–71.
- Reginaldo Antonio Bertolo, Leonardo Nobuo Oshima Marcolan, Christine Laure Marie Bourotte Relações Água-Rocha e a Hidrogeoquímica do Cromo na Água Subterrânea de Poços de Monitoramento Multiníveis de Urânia, SP, Brasil (2009). *Revista do Instituto de Geociências – USP Geol. USP, Sér. cient.*, São Paulo, v. 9, n. 2, p. 47-62, junho 2009
- Reynolds, J. H., and M. H. Barrett. "A review of the effects of sewer leakage on groundwater quality." *Water and Environment Journal* 17.1 (2003): 34-39.
- Rivett, M.O., Smith J.W.N., Buss S.R., Morgan, P. (2007). Nitrate occurrence and attenuation in the major aquifers of England and Wales. *Q. J. Eng. Geol. Hydroge* 2007; 40:335-52.
- Robertson, L. A., R. Cornelisse, P. De Vos, R. Hadjioetomo, and J. G. Kuenen (1989) Aerobic denitrification in various heterotrophic nitrifiers. *Antonie Van Leeuwenhoek* 56: 289-299.
- Robertson, W. D., Schiff, S. L., e Ptacek, C. J. (1998). Review of phosphate mobility and persistence in 10 septic system plumes. *Groundwater*, 36(6), 1000-1010.
- Rozanski, K., Araguás-Araguás, L., e Gonfiantini, R. (1993). Isotopic patterns in modern global precipitation. *Climate change in continental isotopic records*, 78, 1-36.
- Russell K.M., Galloway J.M., Macko S.A., Moody J.L., Scudlark J.R., 1998. Sources of nitrogen in wet deposition to the Chesapeake Bay region. *Atmospheric Environment*, 32 (14/15): 2453–2465
- Rust, C. M., Aelion, C. M., e Flora, J. R. (2000). Control of pH during denitrification in subsurface sediment microcosms using encapsulated phosphate buffer. *Water Research*, 34(5), 1447-1454.
- SANTOS, Erick Rafael Caracterização química e microbiológica do lodo de esgoto para fins de fertilização / Erick Rafael dos Santos. Fundação Educacional do Município de Assis - FEMA -- Assis, 2011. 59p.
- Scanlon, B. R., Healy, R. W., e Cook, P. G. (2002). Choosing appropriate techniques for quantifying groundwater recharge. *Hydrogeology journal*, 10(1), 18-39.
- SCHEYER, R., MIDE, G. AND MILDE, K. Development of aquifer protection policy in Germany. In Proc. IWEM Annual Symp. on Groundwater Pollution and Aquifer Protection in Europe, Paris, October 1991.
- Seitzinger, S., Harrison, J. A., Böhlke, J. K., Bouwman, A. F., Lowrance, R., Peterson, B., ... e Drecht, G. V. (2006). Denitrification across landscapes and waterscapes: a synthesis. *Ecological applications*, 16(6), 2064-2090.

- Semádeni-Davies, A. F., e Bengtsson, L. (1999). The water balance of a sub-Arctic town. *Hydrological Processes*, 13(12-13), 1871-1885.
- SIAGAS, Sistema de Informações de Águas Subterrâneas. Serviço Geológico do Brasil. Acesso em 01/11/2021 Disponível no site: http://siagasweb.cprm.gov.br/layout/pesquisa_complexa.php
- Sigman, D. M. ; Robinson, R.; Knapp, A. N.; van Geen, A.; McCorkle, D. C. ; Brandes, J. A. ; Thunell, R. C. (2003). Distinguishing between water column and sedimentary denitrification in the Santa Barbara Basin using the stable isotopes of nitrate Volume 4, Number 5 2 May 2003 1040, doi:10.1029/2002GC000384 ISSN: 1525-2027
- Smart Water Network (SWAN). 2011. Accessed 28 September 2018. https://www.swan-forum.com/wp-content/uploads/sites/218/2016/05/stated_nrw_rates_in_urban_networks_-_swan_research_-_august_2011.pdf?x12236
- Soares, A. K.; Cheung, P.B.; Reis, L.F.R.; Sandim, M.P. 2004. Avaliação das perdas físicas de um setor da rede de abastecimento da água de Campo Grande – MS via modelo inverso. *Eng. sanit. ambient.* Vol. 9 - Nº 4 - out/dez 2004, 312-321
- Soares, P. C., Landim, P. M. B., Fulfaro, V. J., e Neto, A. S. (1980). Ensaio de caracterização estratigráfica do Cretáceo no estado de São Paulo: Grupo Bauru. *Brazilian Journal of Geology*, 10(3), 177-185.
- Stenger, R., Clague, J.C., Morgenstern, U., Clough, T.J., 2018. Vertical stratification of redox conditions, denitrification and recharge in shallow groundwater on a volcanic hillslope containing relict organic matter. *Sci. Total Environ.* 639, 1205–1219. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.122>.
- Stevenson, F. J. 1982, Nitrogen in agricultural soils.
- Tabau, I.; Vázquez-Suñé, E.; Carrera, J.; Valhondo, C.; Criollo, R. 2017. Quantification of groundwater recharge in urban environments. *Science of the total environment.* Vol. 592, 15 August 2017, pg 491-402. Doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.118
- Terada, R. (2015). Descrição de um comportamento hidrológico não usual de uma lagoa na Formação Rio Claro, São Paulo. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. DOI: 10.11606/D.44.2016.tde-04052016-082924
- Tesoriero, A. J., Liebscher, H., e Cox, S. E. (2000). Mechanism and rate of denitrification in an agricultural watershed: Electron and mass balance along groundwater flow paths. *Water Resources Research*, 36(6), 1545-1559.
- Thamdrup, B. (2012). New pathways and processes in the global nitrogen cycle. *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics*, 43, 407-428.
- Thorntwaite, C. W. (1948). *An approach toward a rational classification of climate* (Vol. 66, No. 1, p. 77). LWW.
- Thorntwaite, C. W., e Mather, J. R. (1955). Publications in climatology. *The water balance*, 8, 1-104.

- Thornton, I. 1991. Metal contamination of soil in urban areas. In: Bullock, P., Gregory, P.J. (Eds.), *Soil in the Urban Environment*. British Society of Soil. Science. Blackwell Scientific Publication, Oxford.
- Unda-Calvo, J.; Ruiz-Romera, E.; Vallejuelo, S.F.O.; Martínez-Santos, M.; Gredillac, A. 2019 Evaluating the role of particle size on urban environmental geochemistry of metals in surface sediments. *Science of The Total Environment* Volume 646, 1 January 2019, Pages 121-133
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.172>
- United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2015). *World Urbanization Prospects: The 2014 Revision*, (ST/ESA/SER.A/366).
- USEPA (1993). *Manual. Nitrogen Control*. Report EPA/625/R-93/010. US Environmental Protection Agency, Castle Rd 3219 Washington DC. 311p.
- USEPA (1995). *Ground Water Sampling Workshop -- A Workshop Summary*, Dallas, TX, November 30 - December 2, 1993. EPA/600/R-94/205, 126 pp.
- Varnier, C. 2007. Avaliação da contaminação de uma fossa negra desativa na zona não-saturada do aquífero Adamantina em Urânia (SP). Tese de Doutorado. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.
- Varnier, C. Hirata, R. (2002) CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA POR NITRATO NO PARQUE ECOLOGICO DO TIETÊ - SÃO PAULO, BRASIL Rev. Águas Subterrâneas no16/ Maio 2002
- VARNIER, Claudia; HIRATA, Ricardo; ARAVENA, Ramon. Examining nitrogen dynamics in the unsaturated zone under an inactive cesspit using chemical tracers and environmental isotopes. *Applied geochemistry*, v. 78, p. 129-138, 2017.
- Vasconcelos, S.M.S., 1996. Estimativa de recarga subterrânea a partir do balanço hídrico – Exemplo Fortaleza, CE. *Revista de Geologia*, V.7, Imp. Uni. UFC, Fortaleza, 27-34p.
- Vivian, C.M.; Cabello, P.; Luque, M.M.; Blasco, R.; Castillo, F. 1999. Prokaryotic nitrate reduction: Molecular properties and functional distinction among bacterial nitrate reductases. *Journal of Bacteriology*, v.181, n21, p.6573-6584
- Viviani-Lima, J. B. (2007). *Estimativa de recarga em áreas urbanizadas: estudo de caso na bacia do Alto Tietê (SP)* (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).
- WAHNFRIED, I. e Hirata, R., 2005 – Comparação dos Métodos de Estimativa de Recarga de Aquíferos em uma Planície Aluvionar na Bacia Hidrográfica do Alto Tietê (São Paulo). In: ABRH – Revista Brasileira dos Recursos Hídricos. 15 – 25 p
- Wells, N. S., Hakoun, V., Brouyere, S., Knöller, K. (2016). Multi-species measurements of nitrogen isotopic composition reveal the spatial constraints and biological drivers of ammonium attenuation across a highly contaminated groundwater system. *Water Research* 98 (2016) 363e375
- Wakida, F.T. and Lerner, D.N. (2005): Non-agricultural sources of groundwater nitrate: a review and case study. *Water Research*, 39, 3-16

- Wakode, H. B., Baier, K., Jha, R., Azzam, R., 2018, Impact of urbanization on groundwater recharge and urban water balance for the city of Hyderabad, India: International Soil and Water Conservation Research, v. 6, no.1, p. 51-62, doi: /10.1016/j.iswcr.2017.10.003.
- WHITE, M., JOHNSON, H., ANDERSON, G. AND MISSTEAR, B. Control Of Infiltration to Sewers. Construction Industry Research and Information Association. Project Report 175, 1997
- Whitehead, E., Hiscock, K., e Dennis, P. A. U. L. (1999). Evidence for sewage contamination of the Sherwood Sandstone aquifer beneath Liverpool, UK. *IAHS PUBLICATION*, 179-186.
- Wolery, T. J. (1992a). EQ3/6, a software package for geochemical modeling of aqueous systems: package overview and installation guide (version 7.0).
- Wolf, L., Eiswirth, M., Hötzl, H., 2006, Assessing sewer-groundwater interaction at the city scale based on individual sewer defects and marker species distributions: Environmental Geology, v. 49, no. 6, v. 849-857. doi: 10.1007/s00254-006-0180-x.
- Wolery, T. J. (1992b). *EQBNR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: theoretical manual user's guide and related documentation (version 7.0)*.
- Wolman, A. (1965). The metabolism of cities. Scientific American 213, 179-190.
- Wong, C.I., Sharp Jr., John M., Hauwert, Nico; Landrum, J. and White, K.M. 2012 Impact of Urban Development on Physical and Chemical Hydrogeology. Elements Magazine. Volume 8, Number 6 • December 2012
- World Health Organisation (2003). Environmental health information. URL <http://www.who.org>
- Wu, Ya; Luo, Zhaohui; Luo, Wei; Ma, Teng; Wang, Yanxin (2018). Multiple isotope geochemistry and hydrochemical monitoring of karst water in a rapidly urbanized region. Journal of Contaminant Hydrology 218 (2018) 44–58 Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2018.10.009>
- Yang, Y., Lerner, D. N., Barrett, M. H., & Tellam, J. H., 1999, Quantification of groundwater recharge in the city of Nottingham, UK: Environmental Geology, v. 38, no. 3, p. 183-198, doi: 10.1007/s002540050414.
- Yu, S.; Lee, P.K.; Hwang, S. (2015). Groundwater contamination with volatile organic compounds in urban and industrial areas: analysis of co-occurrence and land use effects. Environmental Earth Sciences. August 2015, Volume 74, Issue 4, pp 3661–3677.
- ZILBERBRAND, M.; ROSENTHAL, E.; SHACHNAI, E. Impact of urbanization on hydrochemical evolution of groundwater and on unsaturated-zone gas composition in the coastal city of Tel Aviv, Israel. Journal of Contaminant Hydrology. 50; 3-4: 175-208. 2001.

1. Anexos

Anexo: descrição estratigráfica dos poços do cadastro SIAGAS

Cadastro SIAGAS

					filtro		Formação													
	lat	long	cota (m)	prof. (m)	início	final	início	base	Nome da Formação	nível din	nível estático	n.a	vazão específica	limite superior	limite inferior	litologia	geologia			
P1-AV SAUDADE/PROX CX D'AGUA	201424	503856	480	158			0	158	Bauru	110,72	40	8	0,13			siltito	Rocha sedimentar			
P2-RUA FORTALEZA X SANTOS	201432	503844	469	142			0	142	Bauru	83,82	50	15	0,44			siltito	Rocha sedimentar			
P3-RUA DA SAUDADE	201429	503842	470	165				165		90,2	32	7,82	0,13	0	30	Arenito médio	ARENITO			
															30	164	Siltito	ROCHA SEDIMENTAR		
																	164	165	Arenito argiloso	ARENITO ARGILOSO
P4-NASCENTE CORR. COMPRIDO	201442	503827	450	109,21	31.16	33.20	0.00	102.60	Bauru	69,84	24,27	18,8	0,41	0	8	Arenito argiloso	ARENITO AVERM. CZ CL M.FI-NO SUBARR.SEMI-FRIAVEL,LIMPO ARGILOSO			
					40.98	47.11	102.60	109.21	Serra Geral					8	20	Arenito calcífero argiloso	AREN.MARROM ACINZ.M.FINO SUBARR/SUBNAG.MAL SEL.FRIAVEL/DURO ARGILO-CARBONAT.			
					51.07	53.13											20	24	Arenito calcífero argiloso	ARENITO COMO O ANT.MULTI COLORIDO
					64.89	74.11											24	67	Arenito calcífero argiloso	ARENITO AVERM.M.FINO/FINO SUBARR.AFRIAVEL, REG.SEL. ARGILO-CARBONAT.
					77.09	79.13											67	70	Arenito muito fino	AREN.CZ ESC (TRET) M.FINOLIMPO
				80.03	85.14								70	102.6	Arenito calcífero argiloso	AREN.AVERM.M.FINO/FINO,SUBARR.AFRIAVEL, DURO, REG.SELARGILO-CARBONAT.				

					filtro		Formaçã o											
	lat	long	cota (m)	prof. (m)	início	final	início	base	Nome da Formação	nível din	nível estático	n.a	vazão específic a	limite superio r	limite inferio r	litologi a	geologia	
					90.14	104.4 3								102.6	109.2 1	Basalto	BASALTO CZ DURO C/ POUCAS VESICULAS AMIGDALOIDAIS	
P5- PROX LAGOA TRATAMENTO SABESP	20143 7	503803	430	75			0	66	Bauru Serra Geral			13		0	24	Arenito fino	ARENITO LAMITICO CARBONAT	
					44,2	65,9	66	75				16,6 5		24	34	Arenito fino	ARENITO FINO A MEDIO CARBONATICO	
														34	55	Arenito calcifer o	ARENITO CARBONATICO	
														55	66	Arenito fino	ARENITO FINO A MEDIO	
														66	75	Basalto	BASALTO	
P6-PROX HORTA COMUNITARIA	20144 3	503901	46 0	120	59.81	64.58	0	117.0 0	Bauru	96,4	10,2	17,2 1	0,2	0	8	Arenito fino	ARENITO M.FINO ROSEO CL FRIAVEL SUBARR. BEM SEL. POUCO ARGILOSO	
					69.37	74.17	117	120.00	Serra geral					8	60	Arenito fino	ARENITO M.FINO/FINO CAST. CL SUBANG./SUBARR. CARBON.SEMI-FRIAVEL MAL SEL.	
					77.75	80.15								60	117	Arenito médio	ARENITO CAST ESC M.CARBON.SUBANG./SUBARR.MAL SEL. SEMI FRIAVEL	
					86.21	93.41								117	120	Basalto	BASALTO CZ CL COMPACTO DU-RO	
					95.07	97.47												
					102.93	112.5 3												
P7-SEDE	20143 0	503754	430	150			0.00	60.00	Bauru					0	14	Areia fina	AREIA FINA SUBANG.ESBRANQ	
							60.00	150.0 0	Serra Geral					14	32	Arenito muito fino	AREN.FINO A M.FINO MZ LAMITICA C/NIVEIS DE AREN.FINOCARBON.+COMPACTO AP DE 23M	
														32	60	Arenito calcifer o	AREN.FINO ROSEO ACAST. MZ LAMITICA CARBONAT.	
														60	102	Basalto	BASALTO SAO TEXTURA AFANI-TICA CZ ESV	
														102	123	Basalto	BAS.MARRROM AVERM. DURO AFANTICO AMIGDAL.VESICULAS PREENCH POR CALC.E ZEOLITA	

					filtro		Formaçã o												
	lat	long	cota (m)	prof. (m)	início	final	início	base	Nome da Formação	nível din	nível estático	n.a	vazão específic a	limite superio r	limite inferio r	litologi a	geologia		
														123	150	Basalto	BAS.SAO TEXTURA AFANITICA CZ ESV POUCO OXIDADO		
P7A-SEDE	20151 1	504007	410	150			0.00	67.00	Bauru					0	11	Solo arenoso	ALUVIAO CZ ESC ATE 7M MAISARENOSO ATE OS 11M ARGILO-SO		
							67.00	150.0 0	Serra Geral					11	67	Arenito calcifer o argiloso	AREN.FINO A M.FINO, ARGILOSO, MARROM AVERM. CARBONAT		
														67	84	Basalto	BAS.SAO DURO CZ ESV POUCO OXIDADO		
														84	136	Basalto	BAS.MARROM AV.VESICULAR A-MIGDALAS PREENCH.POR.CAL-CITA E ZEOLITAS		
														136	149	Basalto	BAS.SAO AFANITICO CZ ESV		
														149	150	Basalto	BASALTO MARROM AVERM. AFA-NITICO		
P8-ROD EUCLIDES DA CUNHA	20141 3	503910	480	145	72.30	76.50	0.00	138.0 0	Bauru	122,7	23,37	8,8	0,09	0	12	Arenito argiloso	AREN.FINO ARGILOSO CIMENTOCALCIFERO FRIAVEL CZ PARDO		
					79.30	83.50	138.00	145.0 0	Serra Geral					12	28	Arenito fino	AREN.FINO MENOS ARGILOSO FRIAVEL MARROM ACAST.		
					87.90	93.10								28	70	Arenito fino	ARENITO FINO A M.FINO ARGILOSO SEMI- DURO MARROM AVER.		
					95.55	98.65								70	92	Argilit o	ARGILA ARENOSA SEMI-DURA MARROM AVERM.		
					99.60	102.7 0								92	106	Arenito argiloso	ARENITO ARGILOSO SEMI-DUROGRAOS DE SILEX E CONCREC. SILICIF.MARROM ACAST.		
					112.90	118.1 0								106	122	Arenito fino	ARENITO FINO ARGILOSO SEMIDURO MARROM ACAST.		
					122.0 0	128.0 0								122	138	Arenito calcifer o argiloso	AREN.MENOS ARGILOSO FINO AM.FINO CARBONAT. SEMI-DUROMARROM ACAST.		
					129.0 0	133.2 0								138	145	Basalto	BAS.ALT.CZ MEDIO		
					134.00	138.2 0													
P9-MD CORR COMPRIDO	20133 5	503727	420	270	0,5		0	67,6	Bauru					0	6	Argila arenosa	SEDIMENTO ALUVIONAR ARENO-SA C/ MZ ARGILOSA ACINZ.		

					filtro		Formaçã o										
	lat	long	cota (m)	prof. (m)	início	final	início	base	Nome da Formação	nível din	nível estático	n.a	vazão específic a	limite superio r	limite inferio r	litologi a	geologia
PROLONGAMENT O DA AVENIDA BRASIL S/N.ASPASIA	20092 4	504042		72										0	52	Arenito fino	ARENITO FINO A MUITO FINO, HOMOGENIO, ROSEO AVERMELHADO, SEMI FRIAVEL, SUBGULAR, SUBARREDONDADO, POUCO ARGLOSO, CARBONATICO, MAL SELECIONADO
														52	62	Arenito fino	ARENITO FINO A MUITO FINO, HOMOGENIO, ROSEO AVERMELHADO, SEMI FRIAVEL, SUBGULAR, SUBARREDONDADO, POUCO ARGLOSO, CARBONATICO, MAL SELECIONADO
														62	72	Basalto	BASALTO CINZA ESCURO, DURO, COMPACTO INALTERADO
SITIO ESTRELA 2 - URANIA_RURAL	20133 7	503955		100										0	12	Arenito médio	SEDIMENTOS QUATERNARIOS
														12	100	Arenito médio	FORMACAO ADAMANTINA