Revista do Instituto Geológico, São Paulo, 31 (1/2), 1-21, 2010

NITRATO NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO SISTEMA AQUÍFERO BAURU, ÁREA URBANA DO MUNICÍPIO DE MARÍLIA (SP)

Claudia VARNIER
Mara Akie IRITANI
Maurício VIOTTI
Geraldo Hideo ODA
Luciana Martin Rodrigues FERREIRA

RESUMO

O monitoramento das águas subterrâneas no Estado de São Paulo tem detectado concentrações anômalas de nitrato em amostras de água do Sistema Aquífero Bauru em poços tubulares situados nas áreas urbanas de inúmeros municípios do interior paulista. Diante deste cenário, o Instituto Geológico, juntamente com outras instituições, está desenvolvendo um projeto para avaliar as tendências de distribuição das concentrações desse contaminante nas águas subterrâneas, ao longo do tempo e espaço, frente aos padrões de ocupação urbana. Uma das áreas de estudo compreende a cidade de Marília, onde o Sistema Aquífero Bauru é representado pelos aquíferos Marília (superior) e Adamantina (inferior). As atividades realizadas compreenderam o cadastro de poços, tratamento estatístico dos dados hidroquímicos pré-existentes e avaliação entre possíveis relações das concentrações de nitrato observadas com a expansão urbana ao longo das últimas décadas. Os resultados obtidos indicaram que as maiores concentrações de nitrato (até 16,9 mg/L $N\text{-}NO_3^-$) ocorrem nas áreas com ocupação urbana mais antiga e em poços com profundidades até 150 m. Isto sugere que a contaminação está relacionada aos sistemas de esgotamento sanitário (fossas antigas e vazamentos na rede coletora de esgotos) e ocorre predominantemente no Aquífero Marília. As porções mais profundas deste aquífero são menos permeáveis devido à cimentação carbonática, o que limita a movimentação desse contaminante para o Aquífero Adamantina, evidenciado pela qualidade da água dos poços mais profundos, que apresentaram baixas concentrações de nitrato, em geral, inferiores a 3,0 mg/L $N\text{-}NO_3^-$.

Palavras-chave: Sistema Aquífero Bauru; nitrato; água subterrânea; ocupação urbana.

ABSTRACT

Anomalous nitrate concentrations have been detected in the Bauru Aquifer System by groundwater monitoring wells located at the urban areas of many cities throughout the State of São Paulo. Focusing on this problem, the Geological Institute, together with other institutions, is developing a project to evaluate the trends of nitrate concentration in groundwater over time and space related to urban development. One of the study areas comprises the Marília municipality, where the Bauru Aquifer System is composed of the Marília and Adamantina aquifer units. The activities conducted include: record of drilling wells, statistical treatment of previous hydrochemical data and evaluation of urban expansion over the last decades. The results indicate that the highest nitrate concentrations (up to 16.9 mg/L $N\text{-}NO_3^-$) occur in older urban areas and in drilling wells up to 150 m in depth. This indicates that the contamination is probably related to the sewage system (old septic tanks and sewer network leakage) and that it occurs mainly in the Marília Aquifer. The deepest parts of the aquifer are less permeable due to carbonate cementation, which restricts the percolation of this contaminant into the Adamantina Aquifer. It is evidenced by the groundwater quality of the deepest wells, which showed low nitrate concentrations, in general, lower than 3.0 mg/L $N\text{-}NO_3^-$.

Keywords: Bauru Aquifer System; nitrate; groundwater; urban occupation.

1 INTRODUÇÃO

O nitrato é o contaminante com maior frequência em aquíferos no mundo (REYNOLDS--VARGAS *et al*. 2006). Esse parâmetro é utilizado, mundialmente, como indicador da contaminação das águas subterrâneas devido à sua alta mobilidade, podendo atingir extensas áreas.

Uma das fontes potenciais desse contaminante em áreas urbanas são os sistemas de saneamento, dos quais se destacam as fossas sépticas e negras, bem como os vazamentos das redes coletoras de esgoto.

O monitoramento da qualidade natural da água subterrânea realizado pela CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) tem indicado concentrações anômalas de nitrato, muitas vezes excedendo os valores de potabilidade (10 mg/L $N\text{-}NO_3^-$), em inúmeros poços, especialmente naqueles que explotam o Sistema Aquífero Bauru (CETESB 2010).

Alguns estudos apontaram que as áreas urbanas de diversos municípios do Estado de São Paulo estão convivendo com esse problema, incluindo grandes centros como Bauru (HIRATA 2000, GIAFFERIS & OLIVEIRA 2006), Presidente Prudente (GODOY *et al.* 2004, SANAIOTTI 2005, VARNIER *et al*. 2010, PROCEL 2011), São José do Rio Preto (BARCHA 1980, DAEE/SERVMAR/IG 2011), entre outros.

A partir da década de 1950, essas cidades sofreram um forte processo de urbanização, inicialmente sem instalação de rede de esgoto, cujos efluentes eram comumente dispostos *in natura* no solo. O uso de fossas, nessa época, era prática comum como alternativa à inexistência da rede pública de coleta de esgotos domésticos.

Com a instituição do Plano Nacional de Saneamento (PLANASA) na década de 70, os estados constituíram empresas públicas ou sociedades de economia mista (Companhias Estaduais de Saneamento Básico – CESBs), que passaram a prestar serviço aos municípios e a investir na implantação de redes coletoras de esgotos, o que levou à desativação gradativa das fossas nas áreas urbanas.

Mesmo com a considerável extensão de tais redes implantadas nos municípios paulistas, o nitrogênio remanescente no solo, especialmente nas fossas desativadas, continua em grande volume nas zonas não-saturada e saturada do Sistema Aquífero Bauru. Uma das questões que se coloca para o entendimento desse problema é a relação entre o padrão de urbanização e ocupação do solo e a evolução das concentrações desse contaminante na água subterrânea.

Nesse sentido, o Instituto Geológico, em parceria com a Universidade de São Paulo, Universidade de Waterloo (Canadá), DAEE e prefeituras municipais de Presidente Prudente, Marília e Bauru, iniciou um projeto de pesquisa em 2009 para avaliar as tendências de incremento das concentrações de nitrato nas áreas urbanas de três municípios da região centro-oeste do interior paulista (Bauru, Marília e Presidente Prudente). Tais municípios são parcialmente abastecidos pelas águas do Sistema Aquífero Bauru, considerado a maior unidade hidrogeológica em área exposta do Estado. Esse aquífero, por comportar-se principalmente como livre e possuir grande área de afloramento, é o que apresenta maior vulnerabilidade à contaminação antrópica, atualmente com os mais elevados valores de concentração de nitrato nas águas subterrâneas no Estado de São Paulo (IG/CETESB/DAEE 1997, MODESTO *et al.* 2009, CETESB 2010).

Diante desse cenário, o presente trabalho apresenta os resultados preliminares das avaliações hidrogeológica e hidroquímica para o município de Marília, uma das áreas estudadas no projeto, frente ao padrão de ocupação urbana e da forma que ela evoluiu ao longo das últimas décadas.

2 O NITRATO NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E A URBANIZAÇÃO

O monitoramento da qualidade natural da água dos aquíferos do Estado de São Paulo é realizado pela CETESB desde 1990. Inicialmente, 76 poços tubulares destinados ao abastecimento público passaram a ser monitorados e já indicaram alterações de qualidade para o parâmetro nitrato para amostras de água dos Sistemas Aquíferos Bauru e Guarani, este último denominado na época de Aquífero Botucatu.

Na avaliação das análises de água, entre 1992 e 2007, a CETESB observou uma tendência de aumento das concentrações de nitrato no Sistema Aquífero Bauru (MODESTO *et al*. 2009). Segundo MODESTO *et al*. (2009), durante o período monitorado, cerca de 10% dos poços ultrapassaram a concentração de 10 mg/L $N\text{-}NO_3^-$, que é também considerado o Valor de Intervenção proposto atualmente pela CETESB. Dentre as principais fontes antrópicas relacionadas, destacam-se os efluentes líquidos domésticos dispostos em fossas e as práticas agrícolas adotadas de adubação nitrogenada.

Alguns estudos apontaram a relação direta entre os padrões de concentração de nitrato nas águas subterrâneas e os de ocupação urbana (LOWE *et al.* 2000, CAGNON & HIRATA 2004,

GODOY *et al*. 2004, DRAKE & BAUDER 2005, SANAIOTTI 2005, REYNOLDS-VARGAS *et al.* 2006, XU *et al*. 2007, PROCEL 2011), mediante o uso de diferentes ferramentas.

CAGNON & HIRATA (2004) estabeleceram uma relação entre a contaminação das águas subterrâneas do Sistema Aquífero Bauru por nitrato e os padrões de urbanização no município de Urânia (SP) entre 1950 e 2000. Nessa avaliação, realizou-se um levantamento das principais fontes de contaminação, bem como foi efetuado o estudo do histórico do uso e ocupação do solo por meio de fotografias aéreas de diferentes décadas, imagens de satélite, trabalhos de campo, análises químicas e de $\delta^{15}N_{NO3}$ em amostras de água. Os resultados obtidos mostraram uma contaminação antrópica e multipontual, do tipo fossas negras, instaladas na área urbana do município desde a década de 50. As maiores concentrações de nitrato foram observadas nas porções mais rasas do aquífero, sobretudo a nordeste da cidade, onde há maior densidade dessas fossas.

DRAKE & BAUDER (2005), analisando dados de 1971 a 2003, observaram em Helena, no Estado de Montana (EUA), o aumento nas concentrações do nitrato em áreas com rápido crescimento populacional e concluíram que esse fato estaria associado à alta densidade de fossas e à má construção dos sistemas sépticos. Segundo esses autores, os métodos estatísticos combinados com o uso de sistema de informação geográfica (SIG) podem ser utilizados para avaliar amplas áreas, indicando, tanto visual como matematicamente, a relação entre as mudanças no uso do solo e a concentração de nitrato ao longo do tempo.

GARDNER & VOGEL (2005) buscaram determinar tendências espaciais e temporais nos dados históricos de qualidade da água subterrânea em Nantucket, Massachusetts (EUA), usando modelo estatístico para previsão das concentrações de nitrato frente aos padrões de uso do solo. Os resultados indicaram que a presença desse contaminante na água subterrânea está diretamente relacionada ao uso e ocupação do solo. Dentre os indicadores e/ou fontes, destacam-se o número de sistemas de fossas sépticas, percentagem de florestas e a alta densidade de loteamentos residenciais num raio de aproximadamente 300 m dos poços de abastecimento.

XU *et al*. (2007), em estudo similar ao de DRAKE & BAUDER (2005), verificaram os padrões de concentração de nitrato durante um período de 60 anos, em mais de 200 poços situados em Phoenix e arredores (Arizona, EUA), utilizando SIG. Os resultados mostraram que as áreas com agricultura que se tornaram urbanas tiveram queda nas concentrações desse contaminante. Por outro lado, em áreas não ocupadas que passaram por urbanização a partir de 1975, houve um aumento de nitrato na água subterrânea, o que demonstra o impacto diferenciado por tipo de uso do solo.

REYNOLDS-VARGAS *et al*. (2006) verificaram os padrões de concentração de nitrato bem como sua origem nas águas subterrâneas do Vale Central (Costa Rica) por meio de isótopos estáveis ($^{18}O_{NO3}$ e $^{15}N_{NO3}$) e dados hidrogeoquímicos. A partir deste trabalho, observou-se uma correspondência entre padrões de ocupação urbana e assinatura isotópica do nitrogênio nas águas subterrâneas. Segundo os autores, a urbanização, com a disposição inadequada dos sistemas sépticos, em substituição às plantações de café, é a provável causa do aumento de até 40% nas concentrações de nitrato no aquífero estudado.

No município de Presidente Prudente (SP), PROCEL (2011) avaliou as tendências de distribuição das concentrações de nitrato nas águas subterrâneas ao longo do tempo e espaço, frente aos padrões de ocupação urbana, demonstrando a relação direta entre a contaminação e a densidade e idade da urbanização e os sistemas de saneamento *in situ*. Essa avaliação permitiu dividir a área urbana de Presidente Prudente em três zonas sensíveis à contaminação por nitrato. A primeira, com problemas de contaminação (>10 mg/L $N\text{-}NO_3^-$), está relacionada às porções mais antigas da área urbana, com alta densidade populacional (120 hab/ha) e rede de esgoto instalada apenas a partir da década de 1980. A segunda zona, com possíveis problemas de nitrato, apresenta concentrações entre 5 e 10 mg/L $N\text{-}NO_3^-$ e estende-se por bairros mais novos, com densidade urbana média de 84 hab/ha. A rede de esgoto, neste local, foi instalada somente a partir do ano 2000. A terceira zona abrange bairros novos com baixa densidade de ocupação (20 hab/ha) e concentrações de nitrato inferiores a 5 mg/L $N\text{-}NO_3^-$. Tais bairros foram implantados a partir de 2000, já com a rede coletora de esgoto.

Os estudos indicam que a expansão da ocupação urbana sem sistema adequado de esgotamento sanitário gera uma carga contaminante de nitrato significativa, que atinge os aquíferos e ameaça a qualidade das águas subterrâneas. Por outro lado, ainda são necessários mais estudos para aprofundar o entendimento desta relação frente aos diferentes cenários de ocupação e contexto hidrogeológico, de modo a permitir a regionalização dos resultados, identificação das áreas críticas e implantação de medidas efetivas de remediação e/ou contenção do problema.

3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

O município de Marília, com uma área territorial de 1.170 km^2, localiza-se na porção oeste do Estado de São Paulo, aproximadamente 450 km da capital (Figura 1). O acesso pode ser feito por meio das rodovias Castelo Branco (SP 280) até Botucatu, seguindo pela Orlando Quagliato (SP 327) até Ourinhos e pela Transbrasiliana (BR 153) até a cidade.

Segundo o censo demográfico de 2010, a população total é de 216.684 habitantes, sendo que 95,5% (207.021 habitantes) se concentram na área urbana do município (IBGE 2011).

Parte da captação de água para abastecimento público é proveniente dos mananciais superficiais, dos quais se destacam o Rio do Peixe e as represas do Arrependido, Água do Norte, Cascata e Ribeirão dos Índios. Adicionalmente, ressalta-se o abastecimento de águas subterrâneas provenientes de inúmeros poços tubulares, que explotam os sistemas aquíferos Bauru, Serra Geral e Guarani.

O saneamento básico em Marília é efetuado pelo Departamento de Água e Esgoto de Marília (DAEM). De acordo com os dados apresentados pelo SEADE (2003), os índices de coleta e tratamento de esgoto no município são, respectivamente, 99% e 2%.

3.1 Hidrogeologia

O Sistema Aquífero Bauru ocupa aproximadamente a metade oeste do Estado de São Paulo, com área de 96.880 km^2. Ele é livre em toda sua extensão podendo, localmente, ser semi-confinado a confinado. Apresenta comportamento hidrodinâmico heterogêneo, em razão de sua variedade lito-faciológica (MANCUSO & CAMPOS 2005).

As rochas sedimentares que o compõem estão dispostas sobre os derrames basálticos constituintes do Sistema Aquífero Serra Geral. Localmente, o contato inferior das rochas do Sistema Aquífero Bauru pode ocorrer com as rochas das formações Botucatu e Pirambóia, que compõem o Sistema Aquífero Guarani, como observado na região da cidade de Bauru (PAULA E SILVA & CAVAGUTI 1994).

O Sistema Aquífero Bauru, na área de estudo, é representado pelos aquíferos Marília e Adamantina. O Aquífero Marília ocorre nas porções mais altas (Planalto de Marília), onde se concentra a área urbana do município. Segundo PAULA E SILVA *et al.* (2005), ele é do tipo livre, predominantemente arenoso, podendo atingir cerca de 160 m de espessura. Devido à forte cimentação carbonática, apresenta um comportamento semi-confinado, e tam-

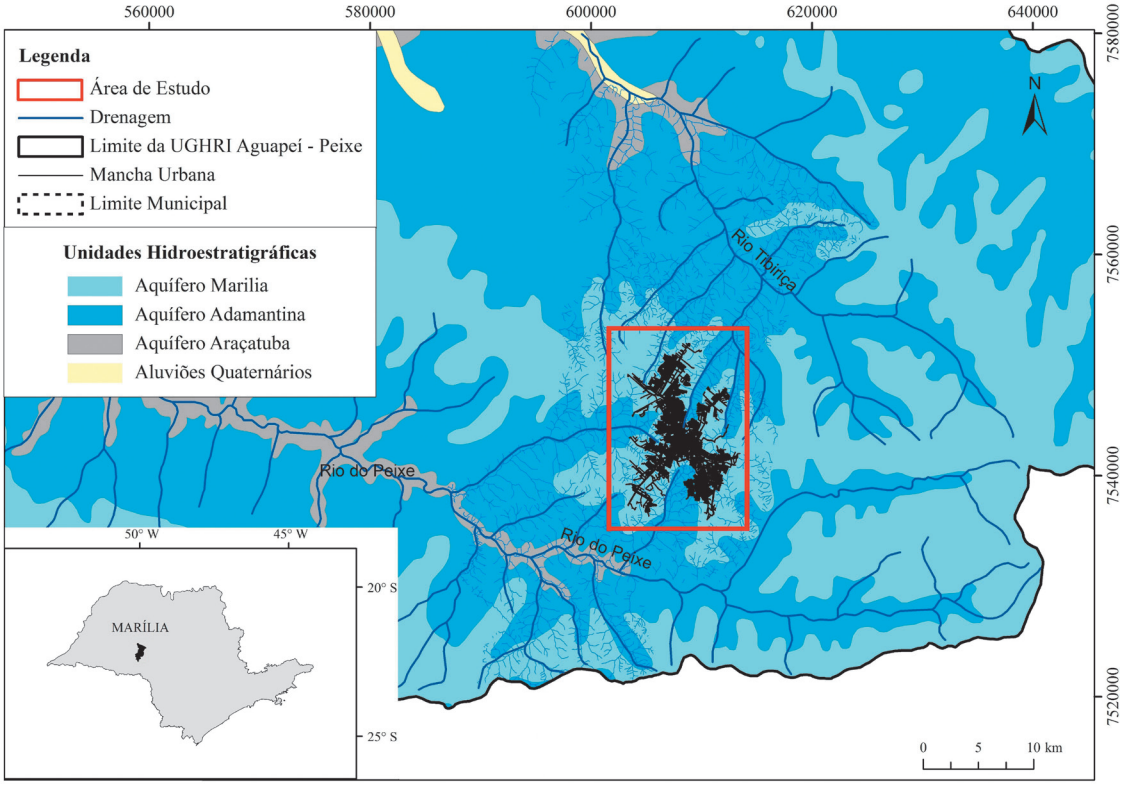

FIGURA 1 – Localização da área de estudo.

bém favorece o surgimento de aquíferos suspensos nas zonas de alteração superficial.

Segundo perfilagens óticas realizadas na cidade por PRANDI (2010), o Aquífero Marília apresenta permeabilidade muito baixa e encontra-se seco nas porções com cimentação carbonática. A ocorrência de água e, consequentemente a produtividade desse aquífero, está relacionada às porções alteradas que alcançam espessuras máximas de 40 m na região.

Essa intensa cimentação carbonática reflete-se na geomorfologia da região, sustentando os platôs em cotas topográficas da ordem dos 600 m, os quais são sulcados por vales profundos, onde afloram os sedimentos arenosos do Aquífero Adamantina. A área urbana repousa sobre essa área de planalto, que representa o limite hidrográfico das bacias de dois importantes rios na região: o Aguapeí, a norte, e o Peixe, a sul.

Estratigraficamente sotoposto ao Marília, o Aquífero Adamantina ocorre em todo município, aflorando nas cotas topográficas mais baixas. Ele é do tipo livre, regionalmente semi-confinado, de porosidade primária. Por apresentar melhor produtividade, é explorado por alguns poços particulares e por captações do sistema público de abastecimento.

Conforme PRANDI (2010), não há conexão hidráulica entre essas duas unidades hidroestratigráficas, comprovada pela diferença dos níveis potenciométricos e por testes de bombeamento. A análise dos dados de poços cadastrados na área urbana de Marília corrobora essa afirmação.

Os níveis d'água dos poços que explotam o Aquífero Marília são mais rasos que os que captam água do Aquífero Adamantina. Dos poços cadastrados, os que possuem profundidades superiores a 150 m explotam o Aquífero Adamantina e mostram profundidade média do nível estático de 109,5 m, enquanto para os poços que captam o Aquífero Marília, a média calculada foi de 27,6 m. O Aquífero Adamantina possui também uma melhor produtividade, com vazão média de 7,9 m^3/h, o dobro da média do Aquífero Marília (Tabela 1).

TABELA 1 – Características dos poços cadastrados na área urbana de Marília que explotam os aquíferos Marília e Adamantina.

Parâmetro	*Poços com profundidade até 150 m*			*Poços com profundidade superior a 150 m*		
	Q (m^3/h)	*Profundidade poço (m)*	*Profundidade nível estático (m)*	*Q (m^3/h)*	*Profundidade poço (m)*	*Profundidade nível estático (m)*
Média	4,0	94,1	27,6	7,9	243,1	109,5
Mediana	3,5	98,5	27,4	6,6	252,0	119,9
Mínimo	0,5	8,0	1,9	1,2	156,0	17,0
Máximo	24,0	150,0	96,0	24,0	410,0	254,8

O fluxo da água subterrânea nos aquíferos Marília e Adamantina segue em direção às drenagens principais, que atuam como áreas de descarga regional. O Planalto de Marília atua como divisor de águas subterrâneas no aquífero homônimo que, por apresentar comportamento livre, apresenta potenciometria bastante influenciada pela topografia do terreno.

O Aquífero Adamantina, quando sotoposto ao Aquífero Marília, apresenta superfície potenciométrica variando entre as cotas de 480 a 540 m, próximas ou pouco acima da base do Aquífero Marília. Considerando as observações de PRANDI (2010), que identificou porções secas do Aquífero Marília onde há cimentação carbonática, considera-se que o Aquífero Adamantina apresenta característica de aquífero livre a semi-confinado.

A superfície potenciométrica indica a existência de um divisor de águas com um eixo E-W na porção sul da área urbana e outro no eixo N-S, concordante com o divisor de águas do Aquífero Marília. Em direção às cotas topográficas mais baixas nas drenagens, o Aquífero Adamantina é aflorante e passa a ter comportamento livre. A figura 2 ilustra os mapas potenciométricos elaborados para a área urbana de Marília, correspondentes aos dois aquíferos supracitados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Cadastro de poços

O cadastro de poços existentes na área de estudo foi realizado por meio da consulta ao ban-

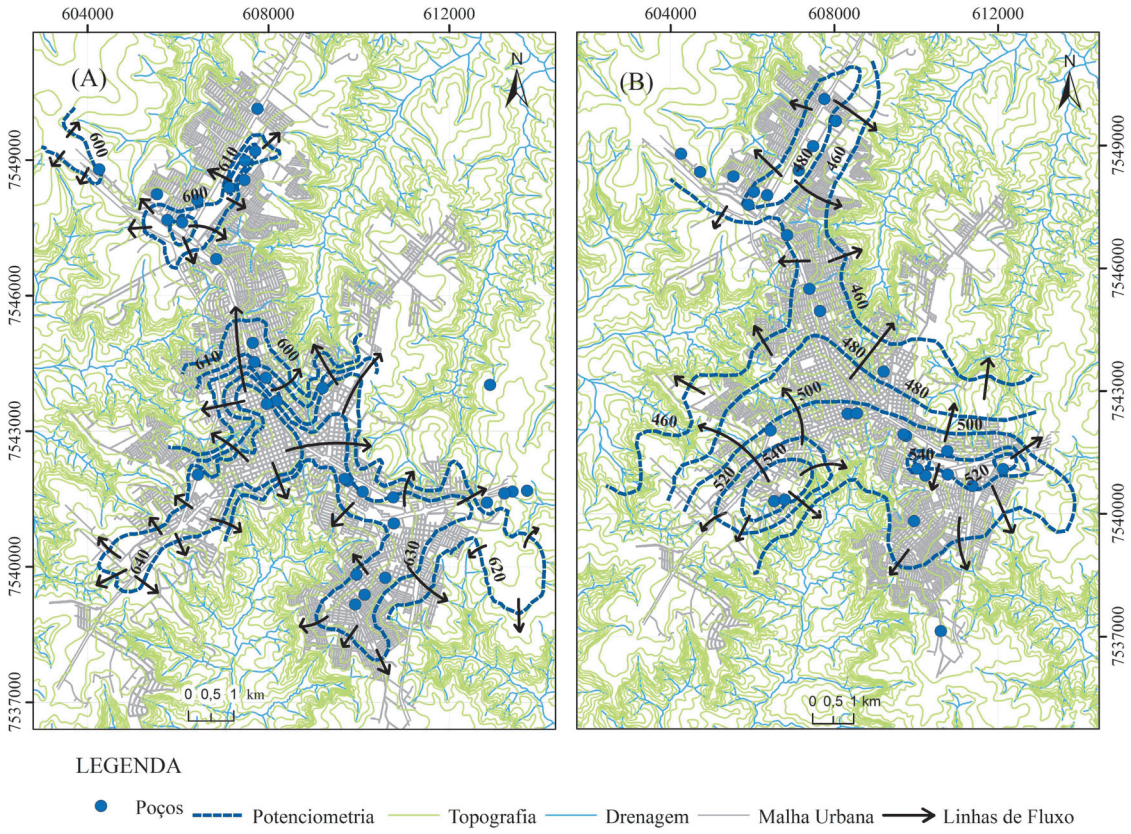

FIGURA 2 – Mapa potenciométrico dos aquíferos Marília (A) e Adamantina (B) na área urbana de Marília.

co de dados do DAEE (Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo) e do DAEM (Departamento de Água e Esgoto de Marília). Todas as informações obtidas foram compiladas em banco de dados utilizando-se o programa Access da Microsoft (Versão 2007), constituindo o cadastro de poços tubulares profundos do Instituto Geológico (IG) da Secretaria de Estado do Meio Ambiente (SMA).

Uma análise criteriosa foi adotada para a interpretação e reavaliação das informações disponíveis, dando-se especial atenção aos poços que explotavam exclusivamente o Sistema Aquífero Bauru e que continham as seguintes informações: coordenadas de localização, cota, dados construtivos, parâmetros hidráulicos, descrição litológica, aquífero explotado e análises pretéritas das concentrações de nitrato. No total, foram obtidos 101 poços, dos quais apenas 74 dispunham do conjunto de informações necessárias (Figura 3).

4.2 Evolução histórica da ocupação urbana e do esgotamento sanitário

A análise da expansão urbana em Marília foi realizada por meio de mapas elaborados pela Prefeitura entre o período de 1952 a 2009, posteriormente corrigidos e organizados utilizando-se o programa *ArcGis* da *ESRI*, versão 10.0. Em todas as imagens foi delimitado o perímetro da área urbana, com o intuito de melhor verificar a distribuição dos poços cadastrados no local e, posteriormente, as concentrações de nitrato nos mesmos.

A cobertura de esgotamento sanitário foi pesquisada, contudo a qualidade das informações é precária, comprometendo a confiabilidade dos dados para identificação dos bairros atendidos pela rede coletora de esgoto.

4.3 Tratamento dos dados pré-existentes e seleção dos poços

A partir dos poços cadastrados, procedeu-se ao tratamento dos dados pré-existentes, correspon-

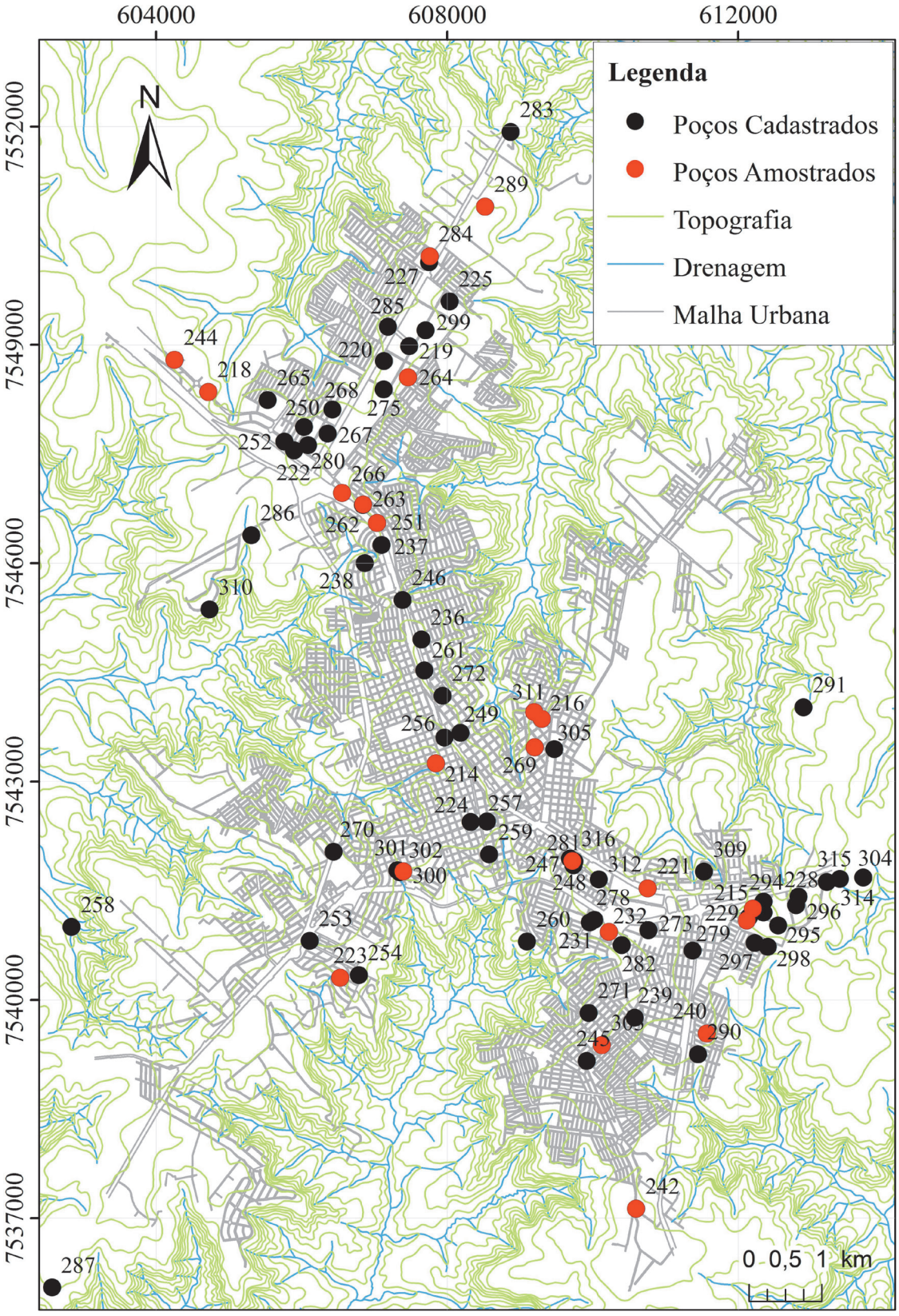

FIGURA 3 – Localização dos poços cadastrados e os selecionados para amostragem de água subterrânea.

dentes aos resultados de análises químicas, com o intuito de obter um primeiro diagnóstico da distribuição sazonal e espacial das concentrações de nitrato na água subterrânea. Os parâmetros químicos foram previamente sistematizados e submetidos à análise estatística clássica (máximo, mínimo, média, mediana e desvio padrão) e confrontados com os dados construtivos dos poços, localização na área urbana e informações sobre uso e ocupação do terreno e esgotamento sanitário.

Com o intuito de facilitar o entendimento das relações entre os parâmetros indicadores de contaminação de origem antrópica e sua distribuição na área urbana, priorizaram-se os poços que apresentaram concentrações de nitrato superior a 3 mg/L $N\text{-}NO_3^-$. Em seguida, os poços foram agrupados em intervalos de acordo com a profundidade, de modo a avaliar possíveis variações espaciais desse contaminante no aquífero. Os intervalos considerados foram ≤150 m e >150 m, com base na distribuição dos valores de vazão em relação à profundidade dos poços, que refletem a produtividade dos aquíferos Marília e Adamantina (Tabela 1). Desta forma, os poços com profundidades inferiores a 150 m apresentam menores vazões e foram associados ao Aquífero Marília, enquanto os mais profundos e com maiores vazões, ao Adamantina.

A partir da pré-seleção e priorização dos poços, efetuaram-se visitas em campo para se averiguar a localização e as condições dos poços para realização de amostragem de água subterrânea.

Os critérios adotados para a seleção dos poços foram os seguintes: (i) obtenção de um conjunto de poços que representasse toda a área urbana, (ii) concentração de nitrato superior a 3 mg/L $N\text{-}NO_3^-$, (iii) aspectos construtivos e facilidade de coleta, quando possível, diretamente na boca do poço e (iv) localização geográfica de acordo com a expansão urbana.

4.4 Amostragem de água subterrânea

Um total de 46 amostras foram coletadas em 21 poços mediante duas campanhas de amostragem, uma durante a estiagem (agosto/2010) e outra no período chuvoso (dezembro de 2010) (Figura 3).

A amostragem foi realizada utilizando-se as próprias bombas instaladas nos poços. Antes da coleta, foi efetuada a purga em cada poço para remoção de água estagnada, equivalente a um volume de poço, conforme os procedimentos descritos por BARCELONA *et al*. (1985). Posteriormente, as amostras foram filtradas em membranas de acetato celulose (0,45 μm), com o auxílio de bomba a vácuo de bancada, conectada a porta-filtros de 500 mL. As amostras foram acondicionadas em frascos de polietileno, algumas foram acidificadas, quando possível, e conservadas em geladeira a 4ºC até o envio ao laboratório.

4.5 Execução de análises físico-químicas

Os parâmetros analisados incluíram os compostos nitrogenados (N_{total}, N_{org}, NH_4^+, NO_2^- e NO_3^-), cátions e ânions (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Si^{4+}, Na^+, Cl^- e SO_4^{2-}). Essas análises foram efetuadas no laboratório de Hidrogeologia e Hidrogeoquímica (H_2L) do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da UNESP, em Rio Claro. Os procedimentos de preservação de amostras, bem como os métodos analíticos, obedeceram aos critérios adotados pela APHA (2005). Além desses parâmetros químicos, foram determinados, *in situ*, pH, condutividade elétrica e temperatura da água utilizando-se equipamentos portáteis. Outro parâmetro determinado em campo foi a alcalinidade (total e parcial), expressa em mg/L de $CaCO_3$. A técnica adotada foi a titulação volumétrica, com ácido sulfúrico (0,10 e 0,01 N), padronizado previamente em laboratório com Na_2CO_3, indicadores misto e fenolftaleína, utilizando-se uma bureta digital, com aproximadamente 0,1% de precisão.

4.6 Tratamento dos dados

Os resultados das análises químicas efetuadas com amostras das duas campanhas de coleta foram submetidos a dois tipos de controle de qualidade: cálculo do balanço iônico e análises laboratoriais em amostras duplicatas.

O balanço iônico foi calculado para todas as amostras coletadas em campo, de modo a se rastrear o erro de análise em termos do limite permitido, adotado como ±10%.

Com o intuito de se caracterizar quimicamente as águas subterrâneas e estabelecer uma evolução hidroquímica da área, utilizou-se o diagrama triangular de Piper a partir do programa *Aquachem*, versão 5.1, da Schlumberger Water Services.

Adicionalmente, realizou-se a análise estatística multivariada dos resultados químicos e físico-químicos utilizando-se os coeficientes de correlação de Pearson. Tal tratamento foi executado para se avaliar o comportamento relativo entre os diferentes compostos presentes na água e suas possíveis correlações. Com o intuito de melhor visualizar essas relações, utilizou-se também um teste de correlação linear, onde foi adotado um nível de significância de 5% (DAVIS 1986).

5 RESULTADOS

5.1 Evolução da ocupação urbana

O processo de ocupação da cidade de Marília iniciou-se entre os anos 1923 e 1935, com o aparecimento dos primeiros bairros situados na região central, como São Miguel, Bassan, Palmital e Alto Cafezal. Foi alçado à categoria de município a partir de 1929 e na década de 40 já era considerado um pólo de desenvolvimento regional.

A partir de 1950, foram estabelecidos novos loteamentos, o que culminou com o início da expansão urbana. Este processo ocorreu a partir dos patrimônios iniciais em direção aos eixos norte e sul da cidade, seguindo os contornos da ferrovia. A partir da década de 1970, os eixos rodoviários em direção a Tupã, Garça, Assis, Lins e Ourinhos passaram a definir os vetores de expansão urbana e também a implantação das novas áreas industriais, que se constituíram em direção aos extremos leste e noroeste do município (NUNES 2007).

Em 1980, outros loteamentos surgiram nas zonas norte e sul da cidade com a implantação de conjuntos habitacionais na área. Nesse período, a cidade possuía 121.236 habitantes e uma taxa de urbanização de 88,11% (SEADE 2010).

Entre 1996 a 2000, Marília atingiu um enorme crescimento populacional, impulsionado pelas novas formas de *habitat* urbano, núcleos habitacionais e por novos loteamentos. Já nos anos 2000, a população urbana atingia 189.357 habitantes, compreendendo uma taxa de urbanização equivalente a 96,14%. Segundo o censo demográfico de 2010, a população total é de 216.684 habitantes, sendo que 95,50% (207.021 habitantes) se concentram na área urbana do município (IBGE 2011).

A figura 4 ilustra a configuração da mancha urbana entre o período de 1952 e 2009, elaborado a partir da compilação dos dados fornecidos pela Prefeitura Municipal (PREFEITURA MUNICIPAL DE MARÍLIA 2010).

A geomorfologia da região impõe restrições à expansão urbana de Marília, que se concentra apenas nos espigões do planalto. Entretanto, observam-se grandes processos de expansão entre as décadas de 60 a 80, principalmente na década de 70, quando houve novo ciclo industrial e a instalação de centros universitários.

5.2 Hidroquímica

5.2.1 Controle de qualidade dos dados

O controle de qualidade dos resultados das análises químicas foi realizado por meio do cálculo do balanço iônico, bem como da utilização do artifício da inclusão de amostras duplicatas.

As porcentagens dos erros obtidos a partir do cálculo do balanço iônico variaram entre 0,03 e 7,41%, com média de 1,87% e desvio padrão de 1,52%. Considerando o módulo do desvio igual a 10% como limite de aceitação das análises, nota-se que os erros observados para todas as amostras apresentaram valores inferiores. Isso demonstra que os resultados podem ser considerados representativos da realidade dos aquíferos estudados e adequados para o estudo hidroquímico pretendido.

As duplicatas foram coletadas da seguinte forma: duas amostras na primeira campanha e duas na segunda, em quatro poços escolhidos aleatoriamente.

Os valores de reprodutibilidade, expressos em porcentagem, foram inferiores a 10% para os parâmetros analisados, com a exceção do alumínio. Esses valores são menores que o admitido por BARCELONA *et al*. (1985) para amostras duplicatas, o que torna essas análises satisfatórias para a avaliação hidroquímica.

5.2.2 Classificação e evolução hidroquímica

Os resultados das análises químicas e físico-químicas das amostras de água dos poços indicam a ocorrência de água ácida a neutra, evidenciada pelos valores de pH entre 4,98 e 7,14. A temperatura natural da água subterrânea foi medida entre 23,5 a 27,8ºC, com média de 25,0ºC. O parâmetro condutividade elétrica é variável, tanto nos poços rasos como nos profundos, desde 25,1 a 277,0 µS/cm.

Há certa tendência de aumento do pH nas águas dos poços mais profundos, que pode estar relacionada ao Aquífero Adamantina. Nos poços com profundidades inferiores a 150 m, os valores deste parâmetro são, de forma geral, inferiores a 6,1 (Figura 5).

A classificação das amostras de água subterrânea pelo Diagrama de Piper (Figura 6) para as duas campanhas de amostragem mostra dois tipos hidroquímicos predominantes. O primeiro é composto por águas cloro-nitratadas cálcicas e coincidem, predominantemente, com os poços menos profundos (≤150m), caracterizando o Aquífero Marília. O segundo tipo corresponde às águas bicarbonatadas cálcicas, localizadas em maior profundidade (>150 m), em concordância com a caracterização da qualidade da água do Sistema Aquífero Bauru realizada por BARISON (2003) e CETESB (2010).

As águas cloro-nitratadas cálcicas são, em geral, ligeiramente ácidas com valores de pH entre 5,18 e 6,10. O cálcio é o cátion predominante, sendo o cloreto e o nitrato, por sua vez, os ânions que predominam (Tabela 2).

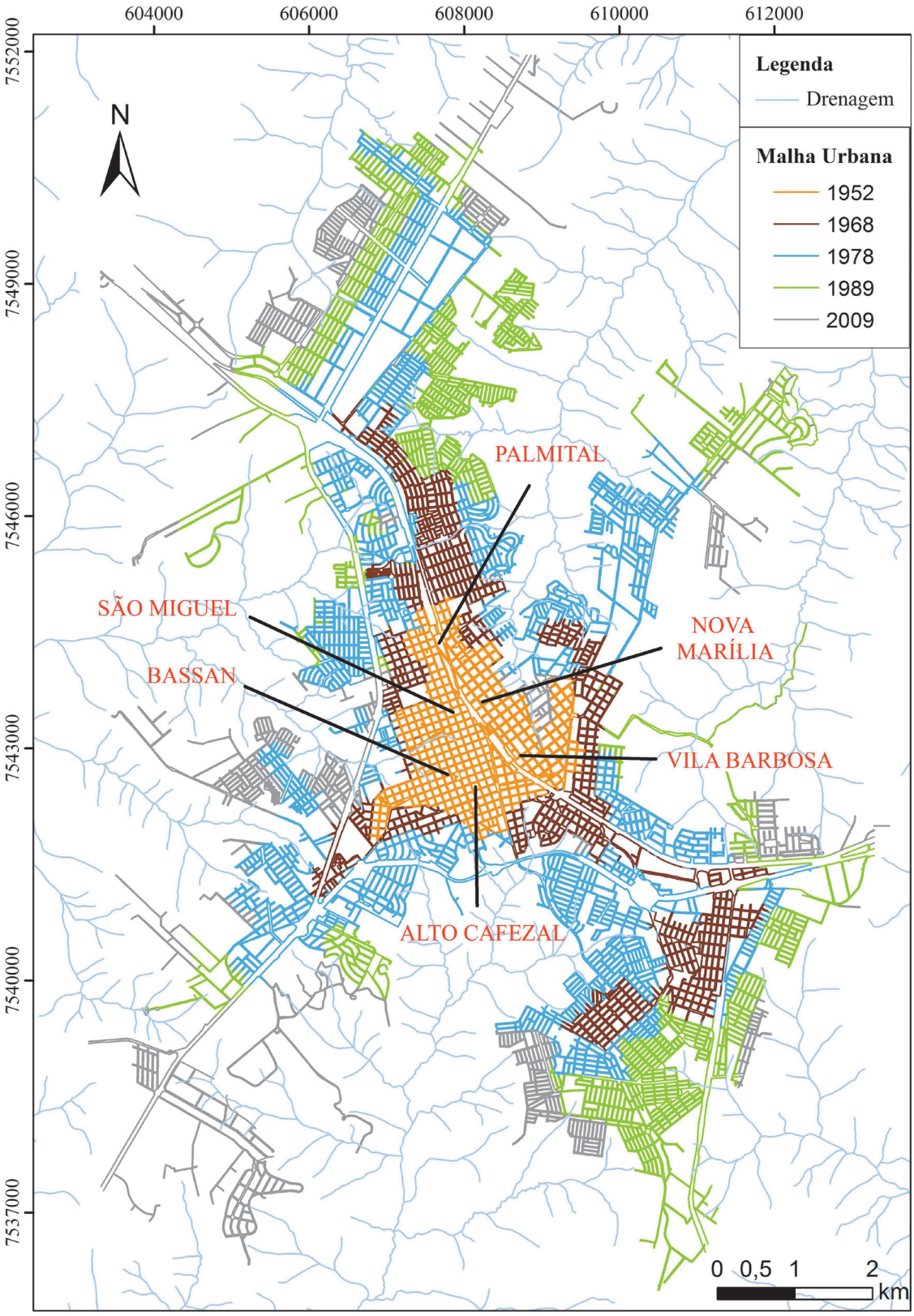

FIGURA 4 – Evolução da malha urbana no município de Marília (adaptado de PREFEITURA MUNICIPAL DE MARÍLIA 2010).

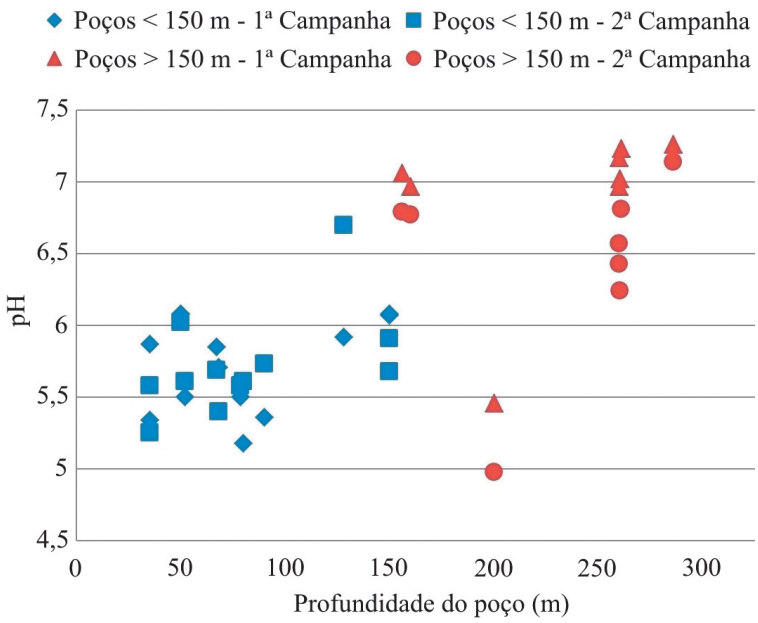

FIGURA 5 – Distribuição dos valores de pH em relação à profundidade dos poços.

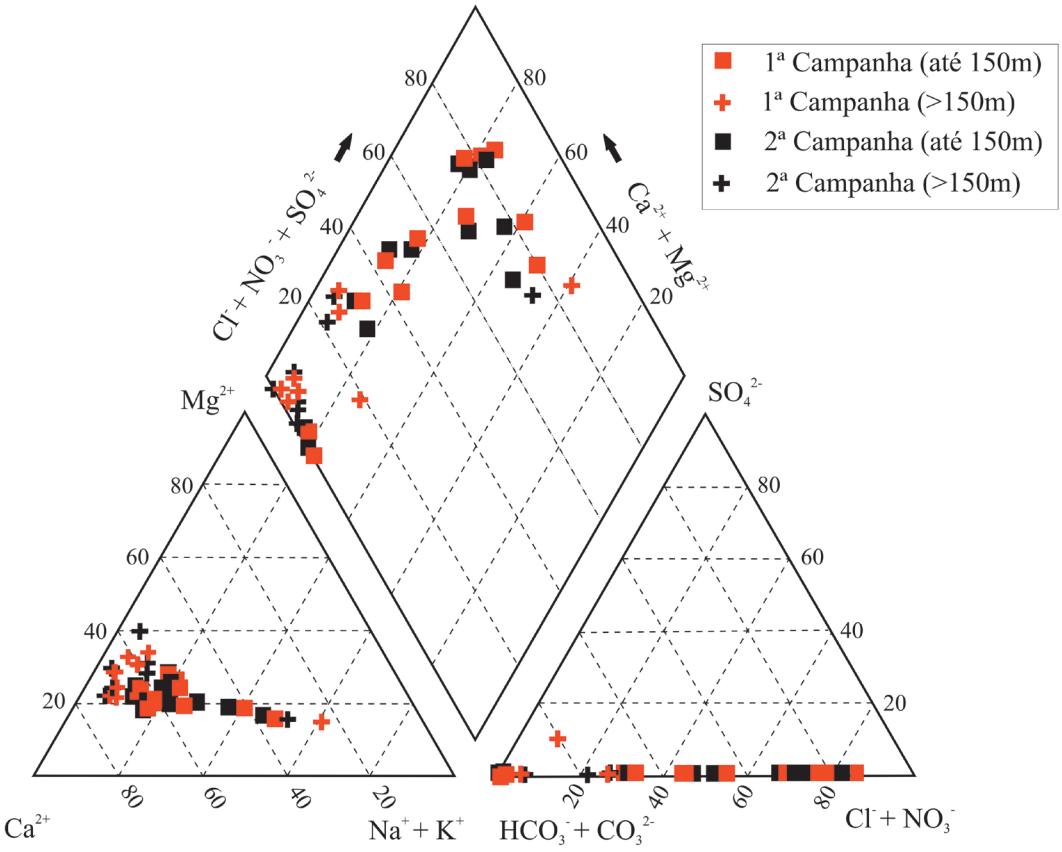

FIGURA 6 – Diagrama de Piper dos poços amostrados na primeira (agosto/2010) e segunda campanhas (dezembro/2010).

TABELA 2 – Dados estatísticos dos cátions e ânions para amostras cloro-nitratadas cálcicas.

1ª campanha (agosto/2010)

Cloro-nitratadas (n=10 amostras)	*pH*	*T (ºC)*	*CE (µS/cm)*	*HCO_3^- (mg/L)*	*Na^+ (mg/L)*	*K^+ (mg/L)*	*Mg^{2+} (mg/L)*	*Ca^{2+} (mg/L)*	*Cl^- (mg/L)*	*NO_3^- (mg/L)*	*SO_4^{2-} (mg/L)*
Máximo	6,10	26,60	255,00	34,41	14,00	6,47	4,74	28,30	21,90	75,20	7,32
Mínimo	5,18	23,80	104,60	15,30	1,79	3,17	1,71	6,41	4,25	24,90	0,08
Média	5,60	25,06	167,14	21,48	6,35	4,13	3,31	14,88	11,17	45,48	0,81
Mediana	5,48	25,00	167,40	20,36	6,06	3,87	3,37	14,00	8,24	42,00	0,08
Desvio padrão	0,33	0,67	48,78	6,23	3,19	1,01	0,99	6,75	6,85	16,37	2,29

2ª campanha (dezembro/2010)

Cloro-nitratadas (n=9 amostras)	*pH*	*T (ºC)*	*CE (µS/cm)*	*HCO_3^- (mg/L)*	*Na^+ (mg/L)*	*K^+ (mg/L)*	*Mg^{2+} (mg/L)*	*Ca^{2+} (mg/L)*	*Cl^- (mg/L)*	*NO_3^- (mg/L)*	*SO_4^{2-} (mg/L)*
Máximo	6,02	27,80	254,00	29,72	14,10	5,10	5,41	27,20	23,80	74,20	0,09
Mínimo	4,98	23,80	100,90	8,01	0,50	2,34	1,53	5,66	0,01	25,50	0,02
Média	5,52	25,58	163,60	16,24	5,82	3,98	3,32	13,34	9,38	47,94	0,04
Mediana	5,58	25,50	151,50	14,35	6,19	4,00	3,14	10,50	6,97	43,60	0,02
Desvio padrão	0,29	1,36	50,91	7,42	4,07	0,82	1,33	6,94	7,41	18,80	0,03

TABELA 3 – Dados estatísticos dos cátions e ânions para amostras bicarbonatadas cálcicas.

1ª campanha (agosto/2010)

Bicarbonatadas (n=12 amostras)	*pH*	*T (ºC)*	*CE (µS/cm)*	*HCO_3^- (mg/L)*	*Na^+ (mg/L)*	*K^+ (mg/L)*	*Mg^{2+} (mg/L)*	*Ca^{2+} (mg/L)*	*Cl^- (mg/L)*	*NO_3^- (mg/L)*	*SO_4^{2-} (mg/L)*
Máximo	7,26	25,00	265,00	122,92	3,75	5,13	7,33	37,60	5,86	33,10	0,51
Mínimo	5,50	22,00	35,90	15,90	0,26	1,34	0,75	2,64	0,01	0,03	0,08
Média	6,59	24,26	152,85	66,96	1,24	2,46	4,12	16,49	1,31	10,56	0,11
Mediana	6,97	24,70	160,25	67,74	0,75	2,33	3,68	15,85	0,25	4,21	0,08
Desvio padrão	0,65	0,97	71,36	37,55	1,03	0,99	2,43	9,92	2,12	12,64	0,13

2ª campanha (dezembro/2010)

Bicarbonatadas (n=13 amostras)	*pH*	*T (ºC)*	*CE (µS/cm)*	*HCO_3^- (mg/L)*	*Na^+ (mg/L)*	*K^+ (mg/L)*	*Mg^{2+} (mg/L)*	*Ca^{2+} (mg/L)*	*Cl^- (mg/L)*	*NO_3^- (mg/L)*	*SO_4^{2-} (mg/L)*
Máximo	7,14	27,80	277,00	134,75	6,22	6,80	8,99	35,70	6,30	68,90	8,19
Mínimo	5,47	23,50	25,10	8,01	0,28	1,44	0,65	2,39	0,01	0,03	0,02
Média	6,33	24,69	140,12	64,00	1,92	3,34	4,02	16,48	2,06	15,37	1,20
Mediana	6,50	24,40	140,00	63,63	0,88	3,10	3,66	16,85	0,49	5,40	0,03
Desvio padrão	0,56	1,21	71,36	39,93	1,96	1,76	2,25	8,77	2,63	20,16	2,88

TABELA 4 – Matriz de correlação das análises químicas das águas cloro-nitratadas cálcicas (agosto/2010). Os valores em itálico indicam correlações com intervalo de significância de 95%, sendo considerados 10 dados de cada parâmetro. CE = condutividade elétrica (µS/cm) e Temp = temperatura (°C).

	pH	*Temp*	*CE*	HCO_3^-	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Ba^{2+}	Si^{4+}
pH	1,00	-0,15	*0,74*	0,46	-0,05	*0,66*	*0,67*	*0,71*	-0,15	*0,92*	0,55	0,30	-0,02
Temp		1,00	0,13	0,02	*0,78*	0,05	-0,01	-0,10	0,23	0,09	-0,03	0,40	-0,42
CE			1,00	0,42	0,05	0,29	*0,87*	*0,95*	*0,46*	*0,92*	0,39	0,34	0,26
HCO_3^-				1,00	-0,21	0,31	0,55	0,52	-0,16	0,50	0,16	0,27	0,26
Na^+					1,00	0,00	-0,33	-0,22	0,30	0,11	-0,08	0,37	*-0,67*
K^+						1,00	0,36	0,22	-0,52	0,52	*0,81*	0,48	-0,48
Mg^{2+}							1,00	*0,91*	0,18	*0,78*	0,36	0,31	0,50
Ca^{2+}								1,00	0,41	*0,85*	0,35	0,23	0,46
Cl^-									1,00	*0,51*	-0,25	0,15	0,26
NO_3^-										1,00	0,51	0,35	0,05
SO_4^{2-}											1,00	0,10	-0,44
Ba^{2+}												1,00	-0,22
Si^{4+}													1,00

TABELA 5 – Matriz de correlação das análises químicas das águas cloro-nitratadas cálcicas (dezembro/2010). Os valores em itálico indicam correlações com intervalo de significância de 95%, sendo considerados 09 dados de cada parâmetro. CE = condutividade elétrica (µS/cm) e Temp = temperatura (°C).

	pH	*Temp*	*CE*	HCO_3^-	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Ba^{2+}	Si^{4+}
pH	1,00	-0,47	0,63	*0,68*	-0,43	-0,09	0,60	*0,83*	0,36	0,45	-0,61	-0,08	*0,86*
Temp		1,00	-0,08	-0,57	0,17	-0,57	0,05	-0,36	-0,25	0,00	-0,16	-0,11	*-0,68*
CE			1,00	0,31	-0,04	-0,06	*0,82*	*0,91*	*0,48*	*0,90*	-0,52	0,43	0,40
HCO_3^-				1,00	-0,26	0,43	0,27	0,57	0,20	0,16	-0,41	0,23	*0,81*
Na^+					1,00	0,40	-0,52	-0,33	0,52	-0,13	0,50	0,38	-0,46
K^+						1,00	-0,26	-0,02	0,19	-0,05	0,50	0,64	0,30
Mg^{2+}							1,00	*0,83*	-0,01	*0,86*	-0,65	0,21	0,46
Ca^{2+}								1,00	0,38	*0,80*	-0,61	0,27	*0,67*
Cl^-									1,00	*0,50*	-0,23	0,41	0,22
NO_3^-										1,00	-0,29	0,36	0,28
SO_4^{2-}											1,00	0,00	-0,40
Ba^{2+}												1,00	0,11
Si^{4+}													1,00

A existência de cloreto e nitrato até 150 m de profundidade e a queda acentuada em suas concentrações em direção às águas mais profundas reforçam a hipótese de origem antrópica para esses íons. Uma vez que os poços amostrados concentram-se na área urbana, a fonte de contaminação pode estar relacionada à infiltração no solo de efluentes domésticos oriundos de vazamentos de esgotos sanitários, atuais ou pretéritos.

As águas bicarbonatadas cálcicas apresentam valores de pH desde 4,98 a 7,26. Dentre os íons predominantes, destacam-se o cálcio e o bicarbonato (Tabela 3).

Ressalta-se ainda, a constatação de correlações positivas entre condutividade elétrica X pH, nitrato X condutividade elétrica, nitrato X cloreto e cloreto X condutividade elétrica para as águas mais rasas (Tabelas 4 e 5).

Salienta-se, ainda, que nas águas mais profundas (bicarbonatadas cálcicas) se observam correlações positivas entre bicarbonato X cálcio, bicarbonato X magnésio e cálcio X magnésio, indicando o aumento relativo da dissolução de minerais carbonáticos presentes na matriz dos sedimentos (Tabelas 6 e 7).

5.3 Evolução temporal e espacial da concentração de nitrato

5.3.1 Avaliação da concentração de nitrato pré-existente

A avaliação da evolução temporal do nitrato baseou-se nas análises químicas pré-existentes, realizadas entre 1983 e 2010, na zona urbana de Marília. A avaliação desses resultados mostra que 82% dos poços cadastrados apresentam concentrações médias de nitrato inferiores a 3 mg/L N-NO_3^-. Salienta-se que apenas 18% possuem valores médios desse contaminante superiores a 3 mg/L N-NO_3^-, o que resultou na utilização desse último valor como critério para seleção de poços para amostragem de água.

A figura 7 apresenta a distribuição dos valores médios da concentração de nitrato na área urbana do município (zonas norte, centro e sul). Observa-se que os poços com concentração média de nitrato, entre 3 e 10 mg/L N-NO_3^-, encontram-se dispersos na cidade, o que não permitiu estabelecer um padrão preliminar de correlação com a expansão urbana. Apenas dois poços, situados nas zonas norte e central de Marília, apresentaram concentrações acima do padrão de potabilidade (respectivamente, 26,3 e 35,7 mg/L N-NO_3^-) estabelecido pela Portaria nº 518/2004 (MINISTÉRIO DA SAÚDE 2004). Dessa forma, para a seleção dos pontos de amostragem de água, optou-se por escolher poços distribuídos por toda a área urbana, com maiores concentrações de nitrato ou locais próximos a eles.

Adicionalmente, notou-se uma tendência de aumento na concentração média desse ânion para o período considerado (Figura 8). Os maiores valores encontram-se na zona central da cidade. Dos 12 poços localizados no centro, apenas um está contaminado (8%), enquanto 58% possuem concentração superior ao Valor de Alerta (5 mg/L N-NO_3^-) estabelecido pela CETESB.

Nas zonas norte e sul de Marília, entre 1983 e 2010, foram detectadas concentrações médias de nitrato de 0,02 a 4,34 e 0,07 a 1,99 mg/L N-NO_3^-, respectivamente (Figura 8).

5.3.2 Concentrações de nitrato observadas em campanhas recentes de amostragem

As análises químicas efetuadas nas amostras das duas campanhas (agosto/2010 e dezembro/2010) indicaram que o nitrato ocorre em altas concentrações, acima do padrão de potabilidade, em 18% das amostras analisadas, atingindo valor máximo de 16,9 mg/L N-NO_3^-.

Ao considerar os parâmetros nitrato e cloreto nas duas campanhas de amostragem, nota-se que as concentrações desses dois ânions apresentam altos picos nos poços 214, 216, 300, 311 e 316 (Figuras 9 e 10).

Tais poços estão distribuídos principalmente na zona central, área mais antiga da cidade, abrangendo, por exemplo, os bairros de São Miguel, Maria Izabel, Cascata e Azaléias. Essas regiões foram as primeiras a receber a rede de esgoto e possuem o maior adensamento urbano, também responsável pela maior carga de nitrogênio ainda presente no aquífero. Os poços 244 e 218, na zona norte da cidade, e o poço 223, no extremo oeste da zona central, também apresentaram altos valores de concentração de nitrato (até 15,6 mg/L N-NO_3^-), mas se localizam em bairros mais novos e afastados do centro.

A concentração de nitrato também mostra relação com a profundidade, cujos valores são maiores nos poços mais rasos do que nos profundos (Figura 11).

A grande diferença de qualidade da água entre as porções menos profunda (≤150 m) e profunda (>150 m) indica que a contaminação está mais presente na parte superior do Sistema Aquífero Bauru, com maior ocorrência no Aquífero Marília.

TABELA 6 – Matriz de correlação das análises químicas das águas bicarbonatadas cálcicas (agosto/2010). Os valores em itálico indicam correlações com intervalo de significância de 95%, sendo considerados 12 dados de cada parâmetro. CE = condutividade elétrica (µS/cm) e Temp = temperatura (°C).

	pH	*Temp*	*CE*	HCO_3^-	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Ba^{2+}	Si^{4+}
pH	1,00	*-0,58*	0,23	*0,74*	0,13	-0,14	*0,66*	0,53	-0,08	-0,20	0,23	0,06	-0,07
Temp		1,00	-0,40	-0,51	-0,12	-0,21	-0,50	*-0,65*	-0,52	-0,37	*-0,74*	-0,09	-0,16
CE			1,00	0,50	0,30	0,31	0,53	0,57	0,52	0,33	0,49	0,45	0,09
HCO_3^-				1,00	0,54	0,35	*0,96*	*0,87*	0,36	0,16	0,39	*0,64*	0,21
Na^+					1,00	0,47	0,55	0,53	0,46	0,36	0,28	*0,91*	0,35
K^+						1,00	0,46	0,55	*0,76*	*0,68*	0,10	*0,64*	0,37
Mg^{2+}							1,00	*0,85*	0,41	0,24	0,36	*0,67*	0,24
Ca^{2+}								1,00	*0,72*	*0,59*	*0,67*	*0,62*	0,50
Cl^-									1,00	*0,87*	*0,68*	0,57	0,51
NO_3^-										1,00	0,56	0,40	*0,73*
SO_4^{2-}											1,00	0,26	0,40
Ba^{2+}												1,00	0,28
Si^{4+}													1,00

TABELA 7 – Matriz de correlação das análises químicas das águas bicarbonatadas cálcicas (dezembro/2010). Os valores em itálico indicam correlações com intervalo de significância de 95%, sendo considerados 13 dados de cada parâmetro. CE = condutividade elétrica (µS/cm) e Temp = temperatura (°C).

	pH	*Temp*	*CE*	HCO_3^-	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Ba^{2+}	Si^{4+}
pH	1,00	0,22	0,30	*0,58*	0,12	-0,08	0,40	0,39	-0,16	-0,38	-0,30	0,00	-0,33
Temp		1,00	0,11	0,28	0,27	0,00	0,39	0,01	0,02	-0,24	-0,16	*0,58*	-0,12
CE			1,00	*0,87*	0,44	0,41	*0,90*	*0,99*	*-0,59*	*0,58*	*-0,61*	*0,72*	0,45
HCO_3^-				1,00	0,46	0,33	*0,95*	*0,87*	-0,51	0,11	*-0,58*	*0,68*	0,12
Na^+					1,00	*0,83*	0,40	0,41	-0,45	0,12	-0,49	*0,60*	-0,01
K^+						1,00	0,28	0,39	-0,38	0,28	-0,34	0,45	-0,06
Mg^{2+}							1,00	*0,85*	-0,53	0,24	*-0,56*	*0,80*	0,24
Ca^{2+}								1,00	*-0,58*	0,55	*-0,61*	*0,61*	0,43
Cl^-									1,00	-0,36	0,48	-0,47	-0,05
NO_3^-										1,00	-0,23	0,32	*0,74*
SO_4^{2-}											1,00	-0,48	-0,23
Ba^{2+}												1,00	0,21
Si^{4+}													1,00

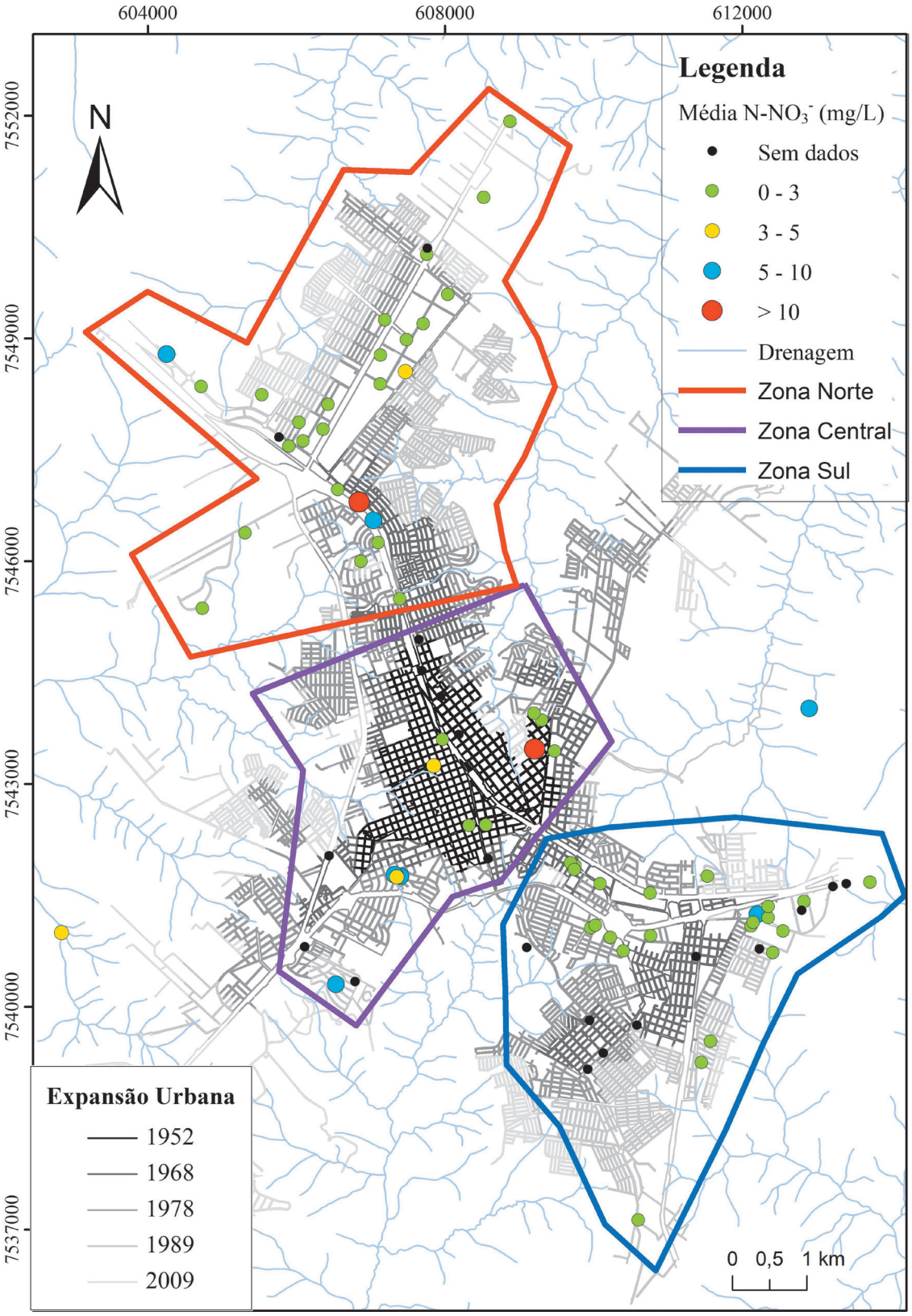

FIGURA 7 – Localização das zonas urbanas e valor da concentração média de nitrato dos poços, calculada a partir de análises químicas pré-existentes (1983-2010).

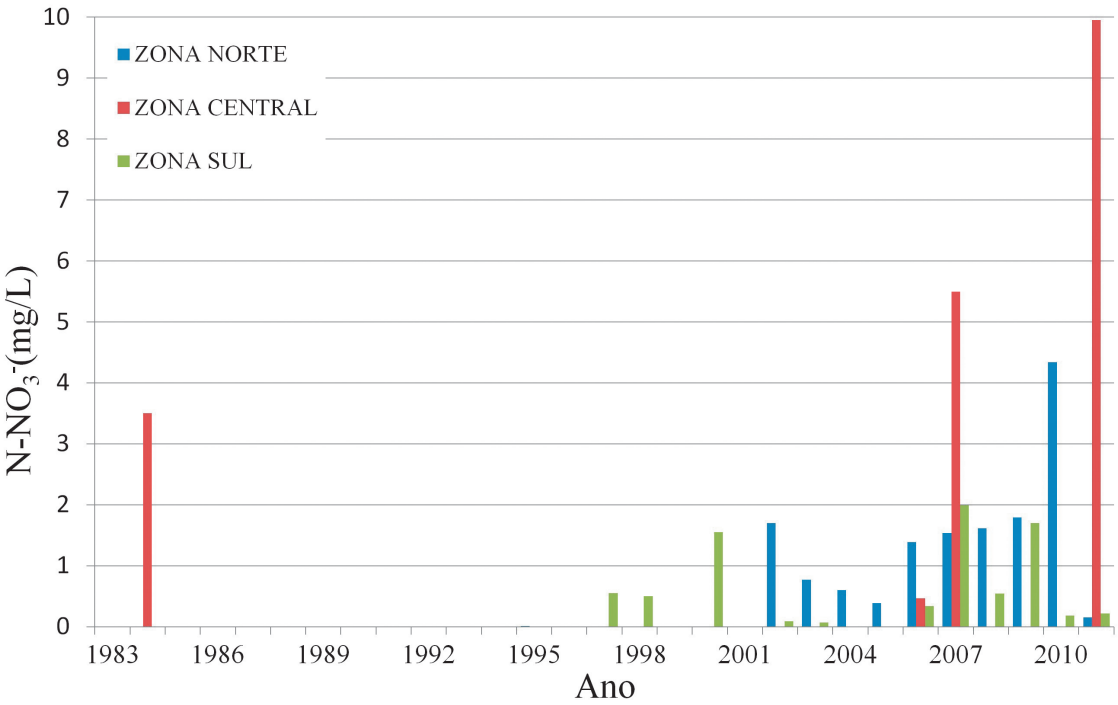

FIGURA 8 – Variação do valor de concentração de nitrato ao longo do tempo (1983-2010).

Tal evidência pode ser indício da baixa conectividade hidráulica entre essa unidade hidroestratigráfica com o Aquífero Adamantina, subjacente, conforme apontado por PRANDI (2010).

A diferença nas cargas potenciométricas entre esses dois aquíferos (Figura 2) indica um fluxo potencial descendente. Assim, apesar de PRANDI (2010) afirmar que o Aquífero Marília não alterado muitas vezes se comporta como um aquiclude, poços mal construídos podem promover a conexão hidráulica entre os diferentes níveis e também contaminar, localmente, o Aquífero Adamantina.

Quanto aos demais compostos da série nitrogenada (nitrogênio orgânico, amônio, nitrito), muitos estiveram abaixo do limite de detecção, denotando um ambiente oxidante para toda a área de estudo, o que propicia a existência de nitrato de forma abundante e estável.

6 CONCLUSÕES

Na área de estudo, o Sistema Aquífero Bauru é representado pelos aquíferos Marília (porção superior) e Adamantina (porção inferior). O Aquífero Marília possui cerca de 160 m de espessura e baixa permeabilidade, devido à forte cimentação carbonática, que imprime condições locais de semi-confinamento ao Aquífero Adamantina, sotoposto.

A potenciometria indica ocorrência de grandes diferenças de carga hidráulica entre as unidades hidroestratigráficas. As cargas hidráulicas do Aquífero Marília são mais elevadas, indicando um fluxo potencial descendente para o Aquífero Adamantina.

O estudo da hidroquímica das águas subterrâneas mostra que muitos poços distribuídos na área urbana de Marília apresentam concentração de nitrato acima do Valor de Alerta (5 mg/L N-NO_3^-) estabelecido pela CETESB e alguns, acima do padrão de potabilidade (até 16,9 mg/L N-NO_3^-). As maiores concentrações deste contaminante foram observadas, principalmente, nos bairros mais antigos da cidade (zona central), com maior adensamento urbano. Isso sugere a vinculação entre o processo de urbanização e a carga de nitrato presente no aquífero, cuja origem provavelmente está associada às antigas fossas e vazamentos das redes coletoras de esgoto.

Tais concentrações estão ainda restritas aos poços menos profundos (≤150 m), indicando a ocorrência do contaminante no Aquífero Marília. As porções mais profundas deste aquífero, menos permeáveis devido à cimentação carbonática,

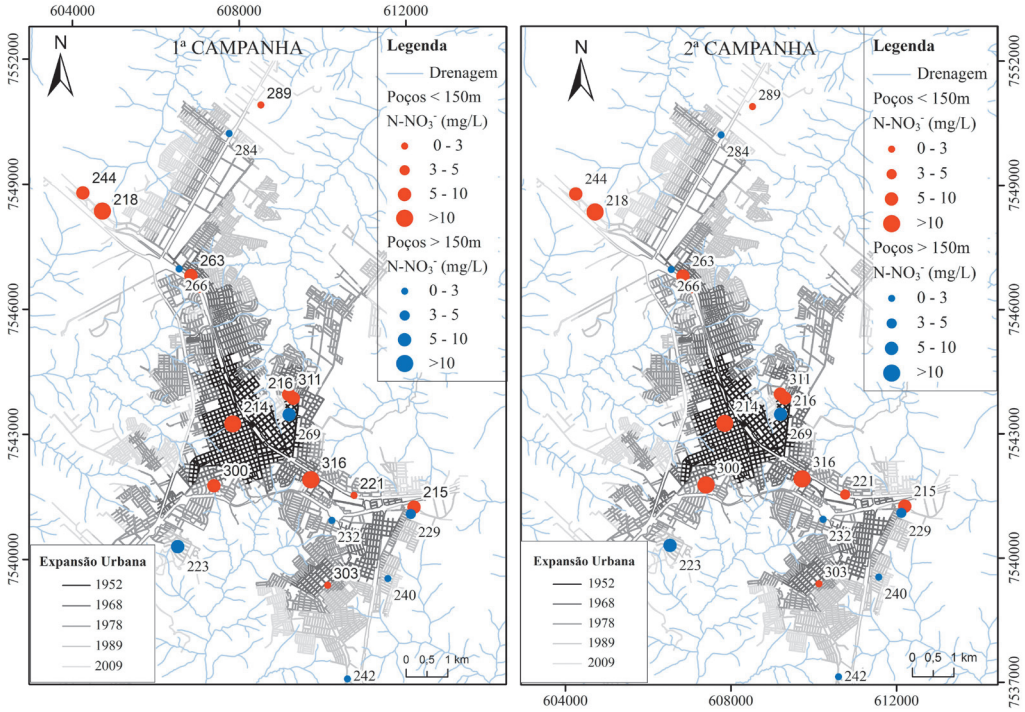

FIGURA 9 – Distribuição do valor da concentração de nitrato (mg/L N-NO_3^-) para as duas campanhas de amostragem.

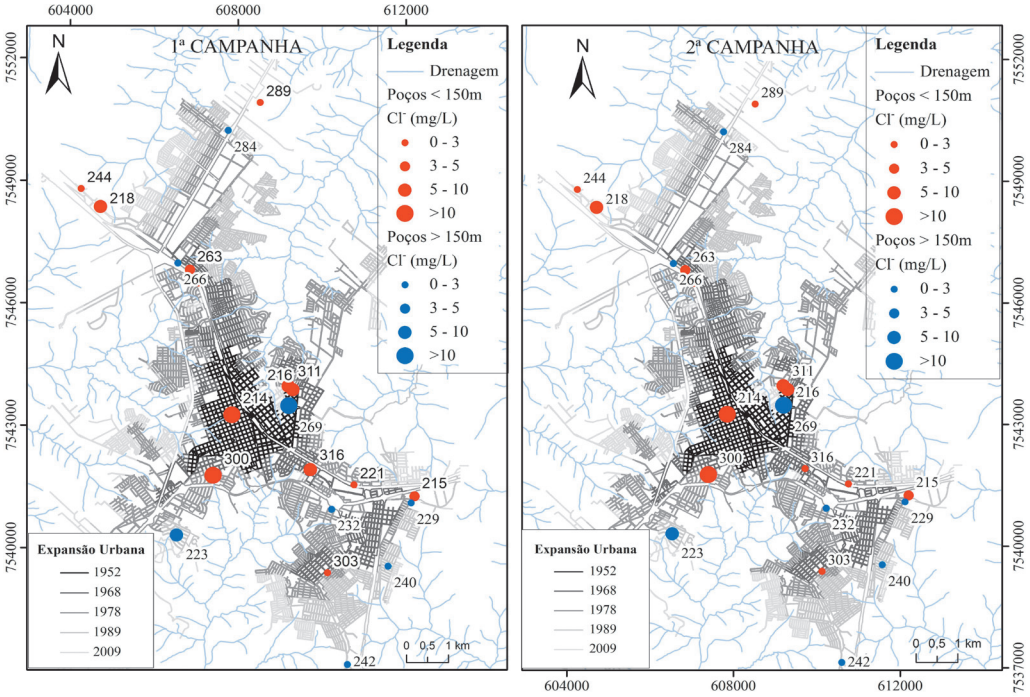

FIGURA 10 – Distribuição do valor da concentração de cloreto (mg/L Cl^-) para as duas campanhas de amostragem.

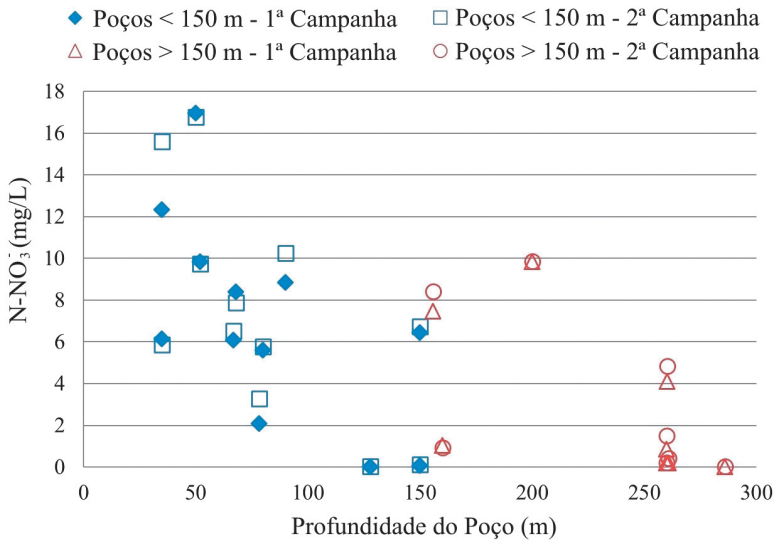

FIGURA 11 – Distribuição do valor da concentração de nitrato em relação à profundidade dos poços.

limitam a movimentação de nitrato para o Aquífero Adamantina, evidenciado pela qualidade da água dos poços mais profundos, que apresentaram baixas concentrações, em média, inferiores a 3 mg/L N-NO_3^-.

De acordo com os resultados aqui apresentados, é necessário um controle e fiscalização para evitar poços mal construídos e/ou mal conservados, que possam carrear a contaminação para unidades hidrogeológicas mais profundas.

Dar-se-á continuidade aos estudos sobre o nitrato nas áreas urbanas para aprofundar os conhecimentos sobre o assunto, de forma a se definir ações para mitigação desse problema que atinge o Sistema Aquífero Bauru no Estado de São Paulo.

7 AGRADECIMENTOS

Os autores expressam seus agradecimentos à FAPESP (Processo 09/05840-1) pelo financiamento do projeto; ao DAEE, DAEM e à Prefeitura de Marília pelo fornecimento de dados e apoio logístico; à Carla Veiga da Silva; aos técnicos de apoio de campo e de laboratório, bem como às estagiárias Diana Mayumi Takeuchi, Mirella Rosemberg Jesus e Vitória L. L. D. dos Santos, do Instituto Geológico.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington DC, American Water Works Association and Water Environment Federation, 21 ed., 1600 p.

BARCELONA, M.J.; GIBB, M.J.; HELFRICH, J.A.; GARSKE, E.E. 1985. Practical guide for groundwater sampling. Illinois State Water Survey, 94 p. (Contract Report, 374) URL: http://www.epa.gov/swerust1/cat/pracgw.pdf.

BARCHA, S.F. 1980. Aspectos geológicos e províncias hidrogeológicas da Formação Bauru na região norte-ocidental do Estado de São Paulo. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, Tese de Livre Docência, 209 p.

BARISON, M.R. 2003. Estudo hidrogeoquímico da porção meridional do Sistema Aquífero Bauru no Estado de São Paulo. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, Dissertação de Mestrado, 153 p.

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).

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. 2010. Relatório de qualidade das águas subterrâneas do

Estado de São Paulo: 2007-2009. CETESB, São Paulo, 258 p.

DAEE/SERVMAR/IG - DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA/SERVMAR/INSTITUTO GEOLÓGICO. 2011. Projeto São José do Rio Preto. Restrição e controle de uso de água subterrânea. São Paulo, SMA/SSRH, 126 p. (Cadernos do Projeto Ambiental Estratégico Aquíferos, 4).

DAVIS, J.C. 1986. Statistics and data analysis in geology. John Wiley & Sons, New York, 646 p.

DRAKE, V.M.; BAUDER, J.W. 2005. Groundwater nitrate-nitrogen trends in relation to urban development, Helena, Montana, 1971-2003. *Groundwater Monitoring and Remediation*, 25(2): 118-130.

GARDNER, K.K.; VOGEL, R.M. 2005. Predicting groundwater nitrate concentration from land use. *Groundwater*, 43(3): 343-352.

GIAFFERIS, G.P.; OLIVEIRA, E.L. 2006. Investigação da qualidade das águas subterrâneas do município de Bauru. *In*: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 14, Curitiba, *Anais*, 10 p.

GODOY, M.T.F; BOIN, M.; SANAIOTTI, D.; SILVA, J. 2004. Contaminação das águas subterrâneas por nitrato em Presidente Prudente – SP, Brasil. *Revista Instituto Adolfo Lutz*, 63(2): 208-214.

HIRATA, R. 2000. Estudo da contaminação por nitrato no Distrito de Tibiriçá, Bauru. São Paulo, DAE/IGc-USP. 2v. (Relatório técnico).

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. 2011. Sinopse do censo demográfico 2010. IBGE, Rio de Janeiro, 261 p. (texto e CD-ROM).

IG/CETESB/DAEE - INSTITUTO GEOLÓGICO/ COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL/ DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA. 1997. Mapeamento da vulnerabilidade e risco de poluição das águas subterrâneas no Estado de São Paulo. IG, CETESB, DAEE. São Paulo, 2 v.

LOWE, M.; WALLACE, J.; BISHOP, C.E. 2000. Analysis of septic tank density for three areas in Cedar Valley, Iron County, Utah - A case study for evaluations of proposed subdivisions in Cedar Valley. Salt Lake City. Utah Geological Survey, 66 p. (Water Resource Bulletin, 27).

MANCUSO, M.A.; CAMPOS, J.E. 2005. Aquífero Bauru. *In*: G. Rocha (coord.) Mapa de Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo. São Paulo, DAEE/IG/IPT/CPRM, p. 30-38.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. 2004. Portaria n. 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Brasília, Ministério da Saúde.

MODESTO, R.P.; DIAS, C.L.; TOFFOLI, F.F.; VALE, F.R.C. 2009. Evolução das concentrações de nitrato no Sistema Aquífero Bauru no Estado de São Paulo – 1992 a 2007. *In*: ABAS, CONGRESSO INTERNACIONAL DE MEIO AMBIENTE SUBTERRÂNEO, 1, São Paulo, *Anais*, 11 p.

NUNES, M. 2007. Produção do espaço urbano e exclusão social em Marília – SP. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, Dissertação de Mestrado, 173 p.

PAULA E SILVA, F.; CAVAGUTI, N. 1994. Nova caracterização estratigráfica e tectônica do Mesozóico na cidade de Bauru – SP. *Revista Geociências*, 13(1): 83-99.

PAULA E SILVA, F.; KIANG, C.H.; CAETANO-CHANG, M. R. 2005. Hidroestratigrafia do Grupo Bauru (K) no Estado de São Paulo. *Águas Subterrâneas*, 19(2): 19-36.

PRANDI, E. 2010. Gestão integrada das águas do Sistema Aquífero Bauru nas Bacias Hidrográficas dos rios Aguapeí e Peixe/SP. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, Tese de Doutorado, 142 p. e anexos.

PREFEITURA MUNICIPAL DE MARÍLIA. 2010. Planta Planialtimétrica – Perímetro urbano.

PROCEL, S. 2011. Contaminação por nitrato e sua relação com o crescimento urbano no

Sistema Aquífero Bauru em Presidente Prudente (SP). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Dissertação de Mestrado, 146 p.

REYNOLDS-VARGAS, J.; FRAILE-MERINO, J.; HIRATA, R. 2006. Trends in nitrate concentrations and determination of their origin using stable isotopes (^{18}O and ^{15}N) in groundwater of the western Central Valley, Costa Rica. *Ambio: A Journal of the Human Environment*, 35(5): 229–236.

SANAIOTTI, D.C. 2005. Contaminação por nitrato das águas subterrâneas em Presidente Prudente – São Paulo – Brasil. *In*: ENCONTRO DE GEÓGRAFOS DA AMÉRICA LATINA, 10, São Paulo, *Anais*, 13263-13276.

SEADE - FUNDAÇÃO SISTEMA ESTADUAL DE ANÁLISE DE DADOS. 2003. Estimativa do percentual de domicílios servidos com rede pública de coleta de esgotos para a zona urbana, realizada pelo órgão operador do sistema. URL http://www.seade.gov.br/produtos/imp/index.php?page=tabela – acesso em 21/09/2011.

SEADE - FUNDAÇÃO SISTEMA ESTADUAL DE ANÁLISE DE DADOS. 2010. Índice dos municípios paulistas – IMP. URL: http://www.seade.gov.br – acesso em 25/08/2011.

VARNIER, C.L.; GUERRA, S.P.; HIRATA, R.C.A.; VEIGA, C.; VIOTTI, M. 2010. Contaminação das águas subterrâneas por nitrato e a expansão urbana em Presidente Prudente (SP). *In*: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 16, São Luís, *Anais*, 13 p.

XU, Y.; BAKER, L.A.; JOHNSON, P.C. 2007. Trends in ground water nitrate contamination in the Phoenix, Arizona Region. *Groundwater Monitoring and Remediation*, 27(2): 49-56.

Endereço dos autores:

Claudia Varnier, Mara Akie Iritani, Maurício Viotti, Geraldo Hideo Oda e Luciana Martin Rodrigues Ferreira – Instituto Geológico – Secretaria de Estado do Meio Ambiente de São Paulo. Av. Miguel Stéfano, 3900 – Água Funda, CEP: 04301-903, São Paulo, SP. E-mails: claudia.varnier@igeologico.sp.gov.br; mara.iritani@igeologico.sp.gov.br; mauricioviotti@gmail.com; ghoda@igeologico.sp.gov.br; lumartin@igeologico.sp.gov.br